



# TRABAJO DE DIPLOMA PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE INGENIERO GEÓLOGO

**Título:** Uso de una metodología integral para la cuantificación de fases minerales en depósitos de arcilla de Cuba oriental por el método Rietveld con uso de patrón interno

**Autor:** Armando Miguel Serrano Romero

**Tutores:** Prof. Ing. Luis Alberto Pérez García

Prof. Ing. Livan García Obregón

Prof. Dr. C. Adrián Alujas Diaz

Moa, 2022

## DEDICATORIA

*A mi madre, por ser ejemplo y la mejor madre del mundo, que por su dedicación, sacrificio y amor me he convertido en lo que soy.*

*A mi padre, por estar en cada momento de mi vida y apoyarme en las decisiones que siempre he tomado.*

*A mi hermano por apoyarme en todo lo necesario y siempre estar a mi lado.*

*A mi tutor Luis Alberto que, aunque no ha podido estar junto a mí presencialmente en esta etapa tan decisiva de mi formación siempre estuvo al alcance de un chat y me brindó más tiempo del que me pertenecía.*

*A mi tutor Livan por siempre preocuparse y ayudarme en todo momento. Por ofrecerme siempre sus invaluable consejos y su experiencia.*

*A todos lo que de una manera u otra estuvieron involucrados y que sin su invaluable apoyo no hubiera podido concebir este trabajo y que por la brevedad no he podido mencionar.*

*A toda mi familia.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi madre que, aunque en la actualidad la vida no permitió que estuviera conmigo en este momento en el que me realizo como ingeniero geólogo, este fue uno de sus mayores anhelos y siempre me apoyó en todos mis pasos.

A mi papá por su apoyo y guía, siendo siempre un ejemplo a seguir para mí.

A mi hermano por estar siempre a mi lado, aun cuando me he encontrado lejos y por siempre tener esa visión del futuro tan prodigiosa que le permite tener siempre un consejo certero.

A todo el colectivo del grupo de Geotecnología de los Materiales:

- Ángel Eduardo Espinosa Borges
- Livan García Obregón
- Carlos Herrera Sánchez
- Alfredo Hidalgo Suárez
- Yosvany Cruz Ramírez.

Al colectivo de profesores de la facultad principalmente a:

- A mis tutores de tesis: Luis Alberto Pérez García y Livan García Obregón
- Marianela Crespo Lambert
- Yurisley Valdés Mariño

## PENSAMIENTO

*“La verdadera grandeza de la ciencia acaba valorándose por su utilidad”.*

*Gregorio Marañón*

## RESUMEN

El presente trabajo parte de la aplicación de una metodología integral para la caracterización y cuantificación de fases minerales arcillosas a partir de la utilización del método Rietveld y el uso de patrón interno. Se tomaron dos depósitos de arcilla de diferente génesis geológica, correspondientes con cortezas de meteorización con avanzado desorden estructural y uno de origen hidrotermal con una marcada pureza y cristalinidad. Se caracterizaron las muestras por difracción de rayos X, usando además técnica de análisis de la fracción arcillosa. Se caracterizaron además con fluorescencia de rayos X, y análisis térmicos simultáneos. Se establecieron paragénesis dominadas por caolinita como fase arcillosa principal, anatasa, goethita, hematita, moscovita, cloritoide de magnesio, ferrierita y birnessita como minerales acompañantes, para el caso de Cayo Guam y caolinita, dickita, cuarzo, illita, jarosita, montmorillonita, gibbsita, anatasa, cristobalita, hematita, sanidina en Dumañuecos. Se estableció diferencias estructurales y de tamaño de partícula que afectan la correcta cuantificación, en lo general relacionados con el grado de meteorización. Se logró aplicar un método integral de cuantificación de fases minerales arcillosas, utilizando la combinación del método Rietveld con patrón interno en depósitos de arcilla de diferente génesis geológica.

## **ABSTRACT**

The present work is based on the application of an integral methodology for the characterization and quantification of clayey mineral phases from the use of the Rietveld method and the use of internal standard. Two clay deposits of different geological genesis were taken, corresponding to weathering crusts with advanced structural disorder and one of hydrothermal origin with marked purity and crystallinity. The samples were characterized by X-ray diffraction, also using the clayey fraction analysis technique. They were further characterized with X-ray fluorescence, and simultaneous thermal analyses. Paragenesis dominated by kaolinite as the main clay phase, anatase, goethite, hematite, muscovite, magnesium chloritoid, ferrierite and birnessite as accompanying minerals were established, in the case of Cayo Guam and kaolinite, dickite, quartz, illite, jarosite, montmorillonite, gibbsite, anatase, cristobalite, hematite, sanidine in Dumañuecos. Structural and particle size differences were established that affect the correct quantification, generally related to the degree of weathering. It was possible to apply an integral method for the quantification of clayey mineral phases, using the combination of the Rietveld method with an internal standard in clay deposits of different geological genesis.

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	8
<b>Objetivo:</b> .....	10
<b>Hipótesis:</b> .....	10
<b>Objetivos específicos:</b> .....	10
<b>MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL</b> .....	12
<b>CAPÍTULO I: CARACTERÍSTICAS FÍSICO - GEOGRÁFICAS Y GEOLÓGICAS DE LAS ÁREAS DE ESTUDIO</b> .....	34
<b>1.1. Características físico – geográficas y geológicas del depósito Cayo Guam</b> <sup>34</sup>	
<b>1.1.1. Situación geográfica</b> .....	34
<b>1.1.2. Características geológicas</b> .....	38
<b>1.2. Características físico – geográficas y geológicas del depósito Dumañuecos</b> .....	40
<b>1.2.1. Situación geográfica</b> .....	40
<b>1.2.2. Características geológicas</b> .....	44
<b>CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	47
<b>2.1. Búsqueda de antecedentes</b> .....	47
<b>2.2. Trabajos de campo</b> .....	49
<b>2.3. Laboratorio</b> .....	54
<b>2.3.1. Elección del patrón interno</b> .....	55
<b>2.3.2. Preparación de las muestras para Difracción de Rayos X y adición de un patrón interno</b> .....	55
<b>2.3.3. Análisis por Difracción de Rayos X</b> .....	56
<b>2.3.4. Análisis por fluorescencia</b> .....	57
<b>2.3.5. Preparación de las muestras para Análisis Térmico Simultáneo</b> .....	57
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	58
<b>3.1. Análisis químico y mineralógico</b> .....	58
<b>3.2. Caracterización de la fracción arcillosa</b> .....	63
<b>3.3. Cuantificación y caracterización del amorfo</b> .....	65
<b>3.4. Propuesta de una metodología integral para la caracterización de fases minerales en depósitos de arcilla</b> .....	68
<b>CONCLUSIONES</b> .....	71
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	72

## INTRODUCCIÓN

La Difracción de Rayos X (DRX) de muestras policristalinas ha sido, durante más de 50 años, la técnica preferente en los análisis cualitativos y cuantitativos de fases, estos basados en la relación existente entre las intensidades de los picos de difracción de una fase concreta, con la abundancia de dicha fase en una mezcla. Un considerable avance en el campo del análisis cuantitativo de fases por DRX, surgió cuando se dio a conocer el hecho de que el método de Rietveld en 1967, además de ser utilizado para el refinamiento de estructuras, podía ser empleado para realizar análisis cuantitativos, ya que existe una sencilla relación entre el factor de escala refinado de cada fase y su fracción de peso en mezcla de multifases. Dicha relación dio origen, a lo que hoy en día se conoce, como análisis cuantitativo por el método de Rietveld (Bish & Howard, 1988; R. J. Hill & Howard, 1987; Ramírez, 2016).

Este método hace uso eficiente de toda la información contenida en el difractograma y lo convierte en un efectivo procedimiento de análisis sin estándares, debido a que se efectúa sobre los datos recogidos de difracción, sin la adición de un patrón interno y sin la necesidad de curvas de calibrado. El único requisito a tener en cuenta es que debe existir un modelo estructural confiable de cada una de las fases a ser cuantificadas. Además, si el proceso de análisis por el método de Rietveld se hace correctamente sobre datos de difracción de alta calidad, puede ser utilizado para cuantificar fases cristalinas cuyo porcentaje en peso sea inferior al 1,0%, y aun, puede ser utilizado para determinar material amorfo presente en una mezcla de multifases, en cuyo caso, se requiere agregar una cantidad conocida de un estándar interno a la muestra y cuantificar correctamente dicho material (Gualtieri, 1999; Ramírez, 2016).

Cuando el número de fases a cuantificar en una muestra aumenta, el análisis se va haciendo cada vez más complejo, pero no solo el número mayor de fases dificulta la cuantificación, también lo hace el origen y naturaleza de la muestra. Un ejemplo típico de una muestra en la cual se puede observar claramente la influencia de su naturaleza en los análisis por DRX son las arcillas.

Las arcillas son rocas sedimentarias formadas por silicatos de aluminio con diferentes grados de hidratación, que se pueden clasificar en función de múltiples

factores: composición, estructura, factor geológico que las originó, etc. Por su parte, los minerales de la arcilla se suelen dividir en grupos atendiendo a la cantidad de SiO<sub>2</sub> presente: grupos de la caolinita, serpentinas, esmectitas, illita y clorita. Desde el punto de vista mineralógico son filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, inferior a 2 μm. Determinar exactamente las cantidades de los diferentes minerales arcillosos presentes en una muestra es una tarea difícil de llevar a cabo, debido a las dificultades inherentes al análisis cuantitativo de estos materiales, tales como composición, grado de variación del orden estructural y su tendencia a orientarse preferentemente. Muchas de estas dificultades además de provenir de la naturaleza del mineral arcilloso pueden ser debido a la escasez del contenido a cuantificar respecto al total de la muestra que se enmascara por la presencia de otras fases (Moore and Reynolds 1997; Brindley 2015; Merendón Barcina, 2016; Fernández, 2016).

En Cuba la técnica de Difracción de Rayos X se ha utilizado históricamente para cuantificación de fases minerales, sin embargo, en la literatura publicada, la descripción de los protocolos de identificación y cuantificación han sido pobremente abordados. Por otro lado, es común el utilizar rutinas subprogramas para la identificación de fases, y en no poco casos, los operarios de la técnica de DRX no son conocedores de la materia cristalina con la que se trabaja. También es de hacer notar, que la mayoría de los estudios publicados se centran en el análisis cualitativo de las muestras, y no es su adecuada cuantificación. Estos estudios se hacen aún más escasos en el campo de las arcillas.

Se ha identificado que quizás el mayor problema existente en los análisis de identificación de minerales por difracción, pasa por la no existencia de una adecuada metodología de cuantificación, que tenga en cuenta, desde el proceso de muestreo, pasando por la preparación de la muestra, hasta llegar a la configuración instrumental del equipo de difracción. Sin ánimo de menospreciar la experticia de quien interpreta los resultados.

La presente investigación se adentra en la identificación de fases arcillosas desarrolladas en diferentes ambientes geológicos, y para ello se seleccionaron dos depósitos de muy variada génesis geológica, ya que se pretende observar

las características mineralógicas y las variaciones de desorden estructural en función del origen geológico. Con base a lo anterior, se escogió el depósito Cayo Guam, el cual está formado por potentes cortezas originadas por la meteorización de gabros, donde las arcillas tienen una estructura cristalina desordenada y el depósito Dumañuecos, formado por procesos hidrotermales de baja sulfuración, que han dado al traste con la existencia de arcillas que poseen una estructura cristalina ordenada.

Para dar respuesta el presente trabajo se ha desarrollado el siguiente **problema científico**: la necesidad de aplicar un análisis integral como metodología en la cuantificación de fases arcillosas de diferente génesis geológica por el método de Rietveld, utilizando además un patrón interno.

### **Objetivo**

Aplicar una metodología integral de cuantificación de fases arcillosas en depósitos de diferente génesis geológica por el método de Rietveld utilizando un patrón interno.

### **Hipótesis**

Si se aplica el método Rietveld de cuantificación, combinado con el uso de patrón interno, en arcillas de variada génesis geológica, donde se preste atención a factores como el muestreo, la preparación de muestras, la composición química y la configuración instrumental se estará avanzando en la dirección de lograr una metodología integral de análisis mineralógico en el campo de estos materiales.

### **Objetivos específicos**

- Actualizar del estado del arte referente al estudio mineralógico de las arcillas y aplicación de métodos de cuantificación de fases minerales.
- Realizar un muestreo de los diferentes depósitos objeto de estudio
- Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos X.
- Caracterización química por Fluorescencia de Rayos X.
- Cuantificación de fases mineralógica y contenido amorfo mediante el uso de DRX y ATD.

## **Tareas específicas**

- Revisión bibliográfica nacional e internacional sobre el estudio por Difracción de Rayos X en arcillas y aplicación del método de Rietveld y patrón interno en la cuantificación de fases minerales y material amorfo.
- Muestreo y selección de muestras de los diferentes depósitos seleccionados para analítica.
- Preparación de las muestras para DRX y adición del patrón interno.
- Aplicar el método de Rietveld con patrón interno para cuantificación de fases minerales y contenido amorfo.
- Correlación de los resultados con Análisis Térmicos Diferenciales.

## MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

### Difracción de Rayos X

La difracción es un fenómeno netamente ondulatorio que conlleva la generación de interferencias constructivas entre las ondas dispersadas por un medio luego de producirse la interacción de las ondas incidentes con ese medio. La interacción puede ocurrir a través de dos procesos diferentes: el primero, es cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo y sus electrones son puestos a oscilar alrededor del núcleo como resultado de la perturbación ocasionada por el campo eléctrico oscilante de los rayos X. El dipolo formado por la oscilación de los electrones actúa, en acuerdo con la teoría electromagnética, como fuente de radiación de la misma frecuencia que la radiación incidente. A este tipo de dispersión se le llama comúnmente dispersión coherente ya que la radiación al chocar con la materia, se desvía sin pérdida de energía. Un caso particular de dispersión coherente es precisamente la difracción, fenómeno en el que se funda la difracción de rayos X. En la Figura 1 se puede observar este tipo de fenómeno, en el cual, la diferencia entre los vectores del haz incidente ( $S_0$ ) y difractado ( $S$ ) se conoce como vector de dispersión ( $S - S_0$ ).

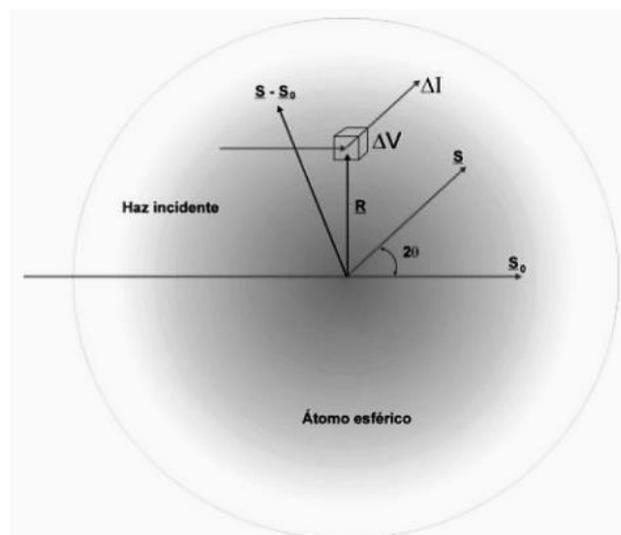


Figura 1: Dispersión de la radiación por un átomo (Jaramillo Raquejo, 2015).

El vector de dispersión tiene una importancia trascendente en difracción de rayos X ya que representa el cambio de dirección que experimenta el rayo incidente sobre el cristal al producirse el fenómeno. Ahora, si hay pérdida de energía durante la interacción rayos X-materia y un cambio en la longitud de onda de la

radiación, al fenómeno se conoce como dispersión incoherente, dentro de esta categoría de fenómeno se encuentra la dispersión de Compton. El segundo proceso de interacción entre un medio y ondas incidentes, es la absorción de la radiación, los fotones son absorbidos por los átomos y aumentan su temperatura. Las discontinuidades que se observan en las curvas de absorción, son atribuidas al fenómeno fotoeléctrico mediante el cual el fotón absorbido remueve uno de los electrones internos del elemento absorbente (Castellan, 1998).

### **Técnica de difracción de rayos X**

La técnica de difracción de rayos X se funda en el hecho de que algunos rayos X tienen longitudes de onda aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos en los sólidos cristalinos, de 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å) y que pueden generarse picos de difracción reforzados de intensidad variable debida a la interferencia constructiva cuando un haz de rayos X choca con un sólido cristalino. Para describir las condiciones geométricas necesarias para que se produzcan rayos difractados o reforzados de los rayos X reflejados, considérese un haz de rayos X monocromático que incide en un cristal (Figura 2). Para simplificar, se sustituyen los planos cristalinos de los centros atómicos de dispersión por los planos cristalinos que actúan como espejos reflejando el haz incidente de rayos X. En la Figura 2 las líneas horizontales representan un conjunto de planos cristalinos paralelos con índices de Miller ( $hkl$ ). Cuando un haz de rayos X monocromático de longitud de onda  $\lambda$  incide en este conjunto de planos con un ángulo tal que las trayectorias de las ondas que abandonan los diferentes planos no están en fase, no se producirá reforzamiento del haz (Figura 2.a), debido a la interferencia destructiva que tiene lugar. Si las trayectorias de las ondas reflejadas por los diferentes planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento del haz o bien se da una interferencia constructiva (Figura 2.b).

Considere ahora los rayos X incidentes 1 y 2 como se indica en la Figura 2.c. Para que estos rayos estén en fase, la distancia adicional recorrida por el rayo 2 que es igual a  $MP + PN$ , debe ser igual a un número entero de longitudes de onda  $\lambda$ . Así:

$$n\lambda = MP + PN \quad (1)$$

Donde  $n = 1, 2, 3, \dots$  y se llama orden de difracción. Dado que MP y PN son equivalentes.

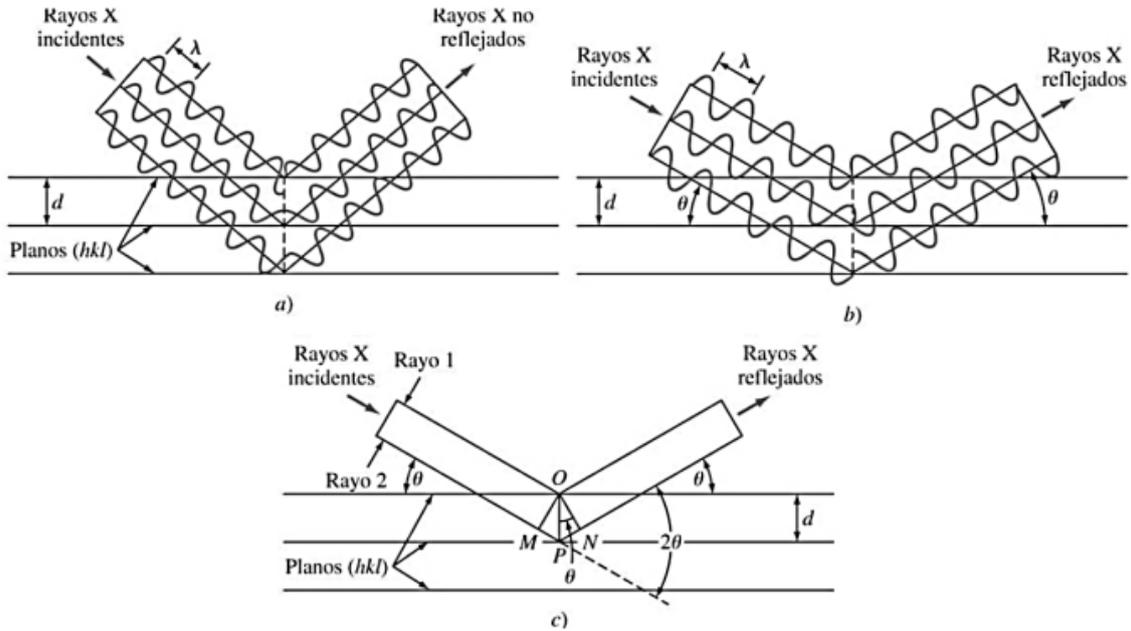


Figura 2: Reflexión de un haz de rayos X por los planos  $(hkl)$  de un cristal (Jaramillo Raquejo, 2015).

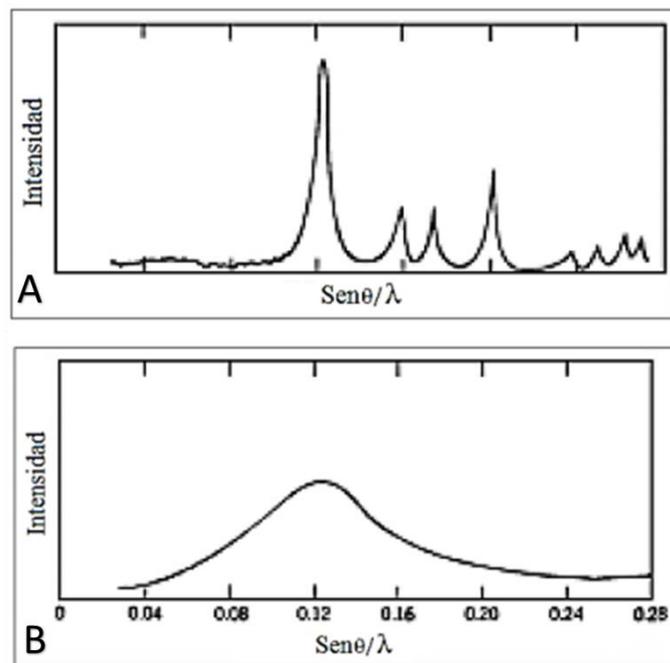


Figura 3: Difractograma de rayos X A: de un sólido cristalino; B: de un sólido amorfo (Jaramillo Raquejo, 2015).

a  $d_{hkl} \cdot \sin\theta$ , donde  $d_{hkl}$  es el espaciado interplanar o distancia entre los planos del cristal de índices (hkl), la condición para la generación de interferencia constructiva o pico de difracción de radiación intensa debe ser:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

Esta ecuación, conocida como la ley de Bragg, da la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en función de la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación de rayos X incidente y del espaciado interplanar  $d_{hkl}$  de los planos cristalinos.

La Figura 3 expone un diagrama de rayos X de un polvo cristalino, presenta líneas nítidas, cada una corresponde a un plano cristalográfico. La Figura 3 corresponde a un material amorfo y muestra solamente una curva difusa, indicando la ausencia de planos cristalográficos. En ocasiones aparecen dos o tres protuberancias difusas en el gráfico, lo que es evidencia de ordenamiento

### **Método de análisis de polvo por difracción de rayos X**

El método de análisis por difracción de rayos X más difundido es el método del difractómetro o goniómetro. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de rayos X para que cumplan las condiciones de difracción de la ley de Bragg. En los análisis modernos de cristales se utiliza un difractómetro rayos X de geometría Bragg - Brentano como el de la Figura 4, el cual tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro circular (Figura 5) que está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores  $2\theta$ .

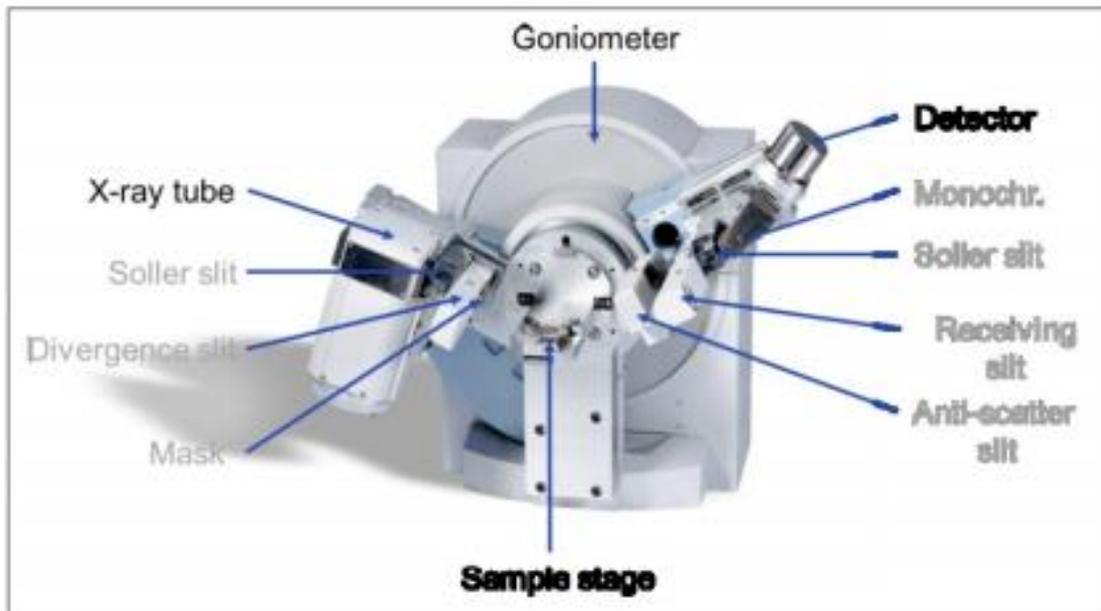


Figura 4: Un difractómetro de rayos X, al que se le han retirado los escudos contra la radiación X (Jaramillo Raquejo, 2015).

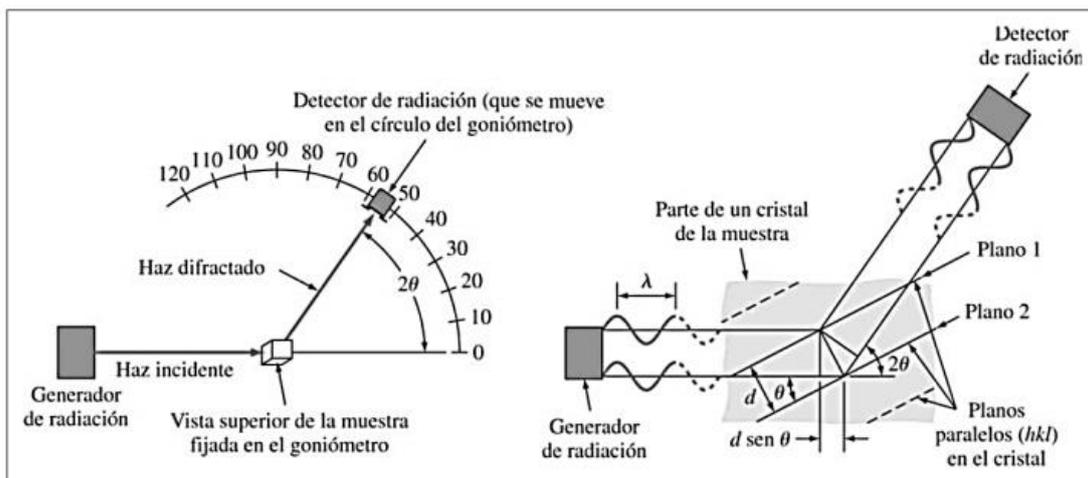


Figura 5: Esquema del método de difracción de rayos X y de las condiciones necesarias para la difracción (Jaramillo Raquejo, 2015).

### Cuantificación de fases

Los métodos de cuantificación de fases cristalinas pueden clasificarse en dos grupos, los métodos indirectos y los directos. Los métodos indirectos consisten en métodos de cuantificación basados en datos químicos, exigiendo un conocimiento previo de algunas de las características de la muestra, entre estos se encuentran los denominados métodos racionales o métodos de estimativa mineral y en específico entre estos, el método del cálculo de los potenciales de

Bogue, creado específicamente en la industria del cemento Portland, para obtener las composiciones de las fases del clínker.

Los métodos directos se basan en la medida de propiedades inherentes de las fases, entre estos se encuentran: los métodos magnéticos, que utilizan el ferri o ferromagnetismo de algunas de las fases del material y su susceptibilidad magnética para determinar su abundancia; el método denominado de disolución selectiva, que para cuantificar usa la velocidad de disolución de las fases en ácidos o bases; el método de medidas de densidad, que separa físicamente las fases en una muestra para cuantificarlas y además permite hacer medidas sobre la cristalinidad; los métodos que hacen uso de la microscopía óptica y los que hacen uso de la microscopía electrónica de barrido; los métodos basados en análisis térmicos, que analizan las transiciones que se dan en el calentamiento y son específicas de cada fase y los métodos que hacen uso de los difractogramas de rayos X de la muestra, que basa sus medidas directamente sobre la estructura cristalina de las fases presentes y entrega picos de difracción que se relacionan con la abundancia de la fase en la muestra (Sonneveld & Visser, 1975).

De lo anterior, se tiene que la difracción de rayos X de muestras en polvo es la técnica analítica más directa, la única verdaderamente sensible a las fases y la más usada para la cuantificación de fases en muestras. Los métodos basados en esta técnica pueden ser de dos tipos. En el primer grupo, los métodos hacen uso de las relaciones de intensidad de los picos y áreas del difractograma, dentro de estos se encuentran: el método de difracción-absorción, el método RIR (Relación de intensidad de Referencia) y los métodos basados en curvas de calibración: método de adición de estándar, del estándar interno y el método del estándar externo. En el segundo grupo, se hace un modelamiento del patrón de difracción en su totalidad, mediante la implementación de programas analíticos especializados, el método de este tipo más difundido es el método de refinamiento de Rietveld (Albinati & Willis, 1982; Castellan, 1998).

### **Cuantificación de amorfos**

Métodos de cuantificación como el método de refinamiento de Rietveld, se vuelven inaplicables cuando la muestra a estudiar tiene contenido de amorfos

considerable, o en el mejor de los casos, la precisión de estos métodos se ve reducida. Pero conocer las fracciones en peso absolutas de un espécimen, es decir, la proporción de amorfos y fases cristalinas, es crítico en industrias como la farmacéutica, de polímeros y cementos. Es por esto, que se han desarrollado métodos específicos para la cuantificación de amorfos, basados en diferentes aproximaciones y técnicas, dentro de estas se encuentran: la técnica de difracción de rayos X (DRX), la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la resistividad eléctrica y susceptibilidad, análisis de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS) y análisis térmicos (TA). La difracción de rayos X, según se mencionó más atrás, es la técnica analítica más directa, la única verdaderamente sensible a las fases y además, más utilizada para el análisis cuantitativo de fases, pero también, es la más utilizada para la determinación del contenido de amorfos en muestras semicristalinas. Los métodos de cuantificación de amorfos basados en esta técnica están clasificados en dos categorías, los métodos indirectos y los métodos directos. Se presenta en la Tabla 1 un resumen acerca de las propiedades más importantes de estos los métodos.

Los métodos directos proveen una medida del componente amorfo mediante análisis de la contribución en intensidad del amorfo al patrón de difracción. Fases individuales no identificadas y el material amorfo pueden ser distinguidas y algunas aproximaciones permiten la cuantificación de más de un material amorfo si la calidad de los datos es suficiente. Los métodos indirectos están basados en el uso de estándares internos o externos. Solo los componentes cristalinos son analizados y subsecuentemente puestos en una escala absoluta. La fracción de amorfos es entonces calculada por la diferencia, eso es indirectamente. Algo importante acerca de estos métodos es que las fases indefinidas y el material amorfo no pueden ser distinguidas, solo la suma de ambos puede ser estimada. Los métodos que pertenecen a esta clasificación son: i) el método del estándar externo, el cual es diferente al tipo de estándar externo usado en el método de difracción – absorción y ii) el método del estándar interno; este último es método de cuantificación de fases en el que se basa el protocolo de cuantificación de amorfos del este trabajo, por lo que se presentan sus principios y modelos más adelante (Jaramillo Raquejo, 2015).

Tabla 1: Algunas propiedades de los métodos de cuantificación de amorfos (Jaramillo Raquejo, 2015)

<b>Método</b>	<b>Tipo de calculo</b>	<b>Requiere grupo de calibración o estándar</b>	<b>Puede corregir micro-absorción</b>	<b>Diferencia entre fases amorfas</b>
Método de un solo pico	Directo	Grupo de calibración	Si	Si
Método de Rietveld	Directo	No	Si	Si
Estándar interno	Indirecto	Estándar interno	No	No
Estándar externo	Indirecto	Estándar interno	No	No
PONKCS	Directo	Solo una mezcla	Si	Si
LCM	Directo	Grupo de calibración	Si	Si
DOC	Directo	Caso dependiente	Si	Si

### **Análisis cuantitativo por difracción de rayos x**

El análisis cuantitativo por DRX normalmente se refiere a la determinación de las proporciones de las fases con una precisión numérica confiable a partir de los

datos experimentales en muestras de multifases. Una precisa y exacta determinación del patrón de difracción de la muestra se realiza en términos de las posiciones e intensidades de los picos, pero la mayor parte del éxito de un análisis cuantitativo involucra una cuidadosa preparación de la muestra, una buena calidad de los datos, una completa información del material de trabajo y de las posibles fuentes de error en los experimentos (Westphal et al., 2009).

### **Método de Rietveld**

La forma tradicional de refinar datos de difracción de rayos X de muestras en polvo, ha sido la reducción del perfil de difracción a un conjunto de intensidades integradas, las cuales se comparan con los cuadrados de los factores de estructura que se obtienen de un modelo inicial propuesto. Un problema serio lo constituye la pérdida de información debida a la superposición de reflexiones cercanas en el perfil de difracción, aun cuando es posible incluir en los programas computacionales algoritmos que den cuenta del grupo de reflexiones superpuestas. Para estructuras con simetría baja, sin embargo, las superposiciones de reflexiones aumentan rápidamente y el refinamiento se vuelve impracticable. Es por ello, que en 1969 Rietveld, introduce la técnica de "Refinamiento de Perfiles". La idea de Rietveld fue ajustar los parámetros estructurales obtenidos a partir de un modelo, al perfil completo de difracción observado, suponiendo que éste es la suma de un número de reflexiones de Bragg que tienen un perfil Gaussiano, centradas en sus posiciones angulares de Bragg respectivas. El ajuste es llevado a cabo punto a punto en todo el perfil de difracción mediante un refinamiento por el método de mínimos cuadrados de las cuentas de intensidad. De esta forma se obtiene una representación más precisa de los datos de intensidad y además, permite una recuperación de la información contenida en las reflexiones superpuestas en el perfil. Con estas fundamentaciones introducidas por Rietveld, se hizo posible la extracción de información estructural tridimensional a partir de los patrones de difracción unidimensionales obtenidos experimentalmente. Este formulismo, generó un extraordinario interés en las técnicas de difracción en muestras policristalinas al hacer posible la caracterización estructural de materiales que difícilmente pueden ser obtenidos en forma de monocristal e igualmente contribuyó al

desarrollo de una metodología para el análisis cuantitativo de multifases (Castellan, 1998).

### El modelo

El método de Rietveld propone representar las intensidades observadas de las reflexiones en un perfil de difracción, mediante un modelo teórico que pretende incluir todos los efectos que influyen en la obtención de dicho perfil, cuyos constituyentes son la posición, intensidad y forma de los máximos de difracción del perfil, dejando el modelado del ruido de fondo a una función de ajuste empírico. Considerando que se tiene un conjunto de datos  $(2\theta_i, y_{oi})$  donde  $2\theta_i$  representa la posición en unidades de  $2\theta$ ,  $\theta$ , etc., el modelo matemático que se implementa para determinar la intensidad calculada ( $y_{ci}$ ) es:

$$y_{ci} = s \sum_l L_{(hkl)} |F_{(hkl)}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) T_{(hkl)} A + y_{bi} \quad (3)$$

Donde  $(hkl)$  representa a los índices de Miller  $hkl$  correspondientes al vector de dispersión  $s$ ,  $y_{bi}$  la intensidad del background en el punto  $2\theta_i$ ,  $S$  es el factor de escala,  $L_{(hkl)}$  contiene los factores de corrección de Lorentz, Polarización y Multiplicidad,  $\phi(2\theta - 2\theta_{(hkl)})$  es la función que representa la forma del pico,  $T_{(hkl)}$  es la función de orientación preferencial de la muestra,  $A$  es el factor de absorción y fenómenos asociados y  $F_{(hkl)}$  es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión  $s$ . Usualmente expresado como:

$$F_{(hkl)} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i h_r r_j] \exp[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2] \quad (4)$$

Donde  $h_r$  es una matriz representando los índices de Miller,  $r$  es una matriz representando las coordenadas atómicas fraccionales del  $j$ -ésimo átomo en el modelo,  $N$  es el multiplicador del factor de ocupación (considera a los átomos en sus posiciones especiales, desorden atómico, o los dos),  $f$  es el factor de dispersión atómica (corregido para términos reales e imaginarios) del  $j$ -ésimo átomo y  $B$  es una matriz con los parámetros de temperatura atómica del  $j$ -ésimo átomo. Cada uno de los términos de la ecuación 7 podrá contener dentro de si uno o más parámetros ajustables  $x_j$  ( $j=1, \dots, m$ ), como son las posiciones

atómicas  $r_j$  en  $F_{(hkl)}$  o los anchos de pico  $H_{(hkl)}$  en  $\phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ , los cuales están organizados en matrices.

En el método de Rietveld se ajustan intensidades calculadas, a partir del modelo, al patrón de difracción de la muestra y con base en esto se determina el contenido de las fases en la muestra. El primer paso consiste entonces en encontrar el conjunto de  $m$  parámetros  $(x_1, \dots, x_m)$  que permitan ajustar los  $y_{ci}$  a los  $y_{oi}$  para todo  $i$ . Este problema carece en general de una solución exacta, debido a que los valores experimentales  $y_{oi}$  están afectados de errores aleatorios. Uno de los métodos más utilizados para resolver este problema es el de Mínimos Cuadrados Lineal. Empleando este método se minimiza la función:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (5)$$

Mediante procesos de iteración, en donde se hace necesario incluir valores de  $x_j$  de partida para toda  $j$ . Si los valores de partida  $(x_1, \dots, x_m)_0$  no son próximos a los valores finales, el proceso de refinamiento puede converger hacia un mínimo relativo, o directamente no converger en absoluto. Por lo tanto, dado a que los valores de partida no pueden tomarse a partir de los valores observados, se hace uso de distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, tomados de diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la ICSD (International Centre Structural Database) o la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (The Cambridge Structural Database System).

Antes de realizar ajustes y comparaciones teniendo en cuenta todos los parámetros que definen las intensidades, las intensidades calculadas, tomadas de las bases de datos, las cuales están normalizadas a la dispersión de un solo átomo, son escaladas en intensidad respecto a las intensidades observadas, obteniéndose las primeras estimaciones de los denominados factores de escala.

Procediendo según el método de mínimos cuadrados con el objetivo de alcanzar los mejores valores de los parámetros  $(x_1, \dots, x_m)$ , que hacen parte de cada uno de los factores de la ecuación de  $y_{ci}$ , de forma que se ajusten las intensidades calculadas y observadas, se llega a que la solución del problema requiere de la

inversión de una matriz de  $m \times m$  elementos, llamada matriz normal que tiene la forma:

$$M_{jk} = - \sum_i 2w_i \left[ (y_{oi} - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \cdot \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (6)$$

La complejidad de la matriz normal, es pues, mayor a medida que el modelo incluye un número mayor de variables ya sean del mismo (más parámetros atómicos) o de distinto tipo (funciones de pico más complejas con más parámetros ajustables). Para simplificar en algo el cálculo de la matriz normal (y hacer posible su programación), se asume que el primer término dentro de los corchetes es nulo. Este término solo se anula si la relación  $y_{ci}$  y cada uno de los  $x_j$  es lineal. Esto no sucede ni siquiera en los modelos estructurales más sencillos ya que la relación entre  $F_{(hkl)}$  y el vector  $r_j$  que está inevitablemente presente en la parte estructural del modelo, es de tipo exponencial. Pero es esta simplificación la que permite realizar el cálculo. Al linealizar el sistema, invirtiendo la matriz normal es posible determinar los cambios en  $x_j$  según:

$$\Delta x_j = \sum_k M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (7)$$

El proceso de cálculo de  $M_{jk}$  con los nuevos valores  $x_j = x_{j0} + \Delta x_j$ , la inversión de  $M$  y el cálculo de  $\Delta x_j$  se repite varias veces hasta alcanzar un conjunto de valores  $x_j$  que no cambien de un ciclo al siguiente, es decir representen un mínimo de la función  $S_y$ . (Nótese que  $M_{jk}^{-1}$  no es el inverso de  $M_{jk}$  sino el elemento  $jk$  de la matriz inversa de  $M$ ). Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cuya complejidad se aumenta gradualmente, donde una serie de valores razonables  $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$  de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto  $(x_{m-n+1}, \dots, x_m)$  variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable (Albinati & Willis, 1982; Castellan, 1998).

## Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros ( $x_1, \dots, x_m$ ) incorrectos. Sin embargo, aun contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas ( $y_{oi}$ ) y las calculadas ( $y_{ci}$ ). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento y se calculan a partir de los valores residuales  $R_p$  (R-patrón),  $R_{wp}$  (R-patrón pesado),  $R_e$  (R-esperado) y el  $\chi^2$  o GOF cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum |y_{oi}|} \quad (8)$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (9)$$

$$R_e = \left[ \frac{(N - P)}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (10)$$

$$\chi^2 = GOF = \left[ \frac{S_y}{(N - P)} \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (11)$$

El R-patrón representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el background como en los

máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar ponderado suele representar más al background.

El R-patrón pesado es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del  $R_p$  incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el background). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados ya que da un indicio de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

El R-esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema, la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P) y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de  $R_{wp}$  cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

$\chi^2$  es el parámetro utilizado para realizar el test de bondad de ajuste (GOF: goodness of fit). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de  $S_y$  dividido entre los grados de libertad del sistema. Su expresión está relacionada con los parámetros  $R_{wp}$  y  $R_e$ . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar.

Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el RB (Factor R-Bragg) y el RF (Factor R-estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas  $I_c$  (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas  $I_o$  (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (12)$$

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|} \quad (13)$$

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva  $y_{oi}$  vs.  $2\theta$  cuando es representada junto con la curva  $y_{ci}$  vs.  $2\theta$ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar además en la misma figura, la curva de diferencia de intensidades ( $y_{oi} - y_{ci}$ ) vs.  $2\theta$ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc.; en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.

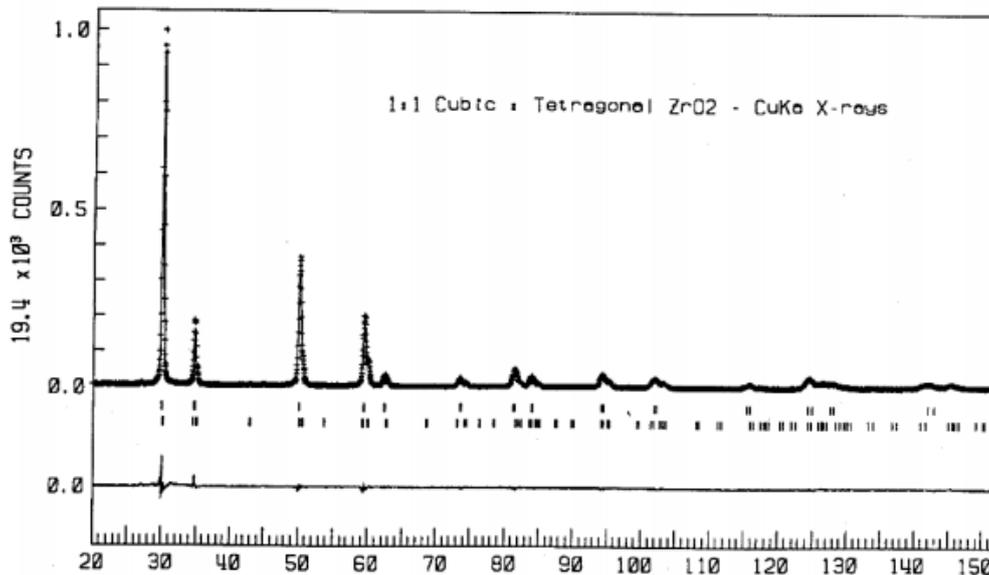


Figura 6: Patrón de difracción observado, calculado y su diferencia de una mezcla de circonio cubica y tetragonal (Albinati & Willis, 1982).

En la Figura 6 se expone el resultado del refinamiento de una mezcla de circonio cubico y tetragonal, utilizando el método de Rietveld. Las intensidades  $y_{oi}$  observadas se grafican como guiones, las intensidades calculadas  $y_{ci}$  representan como una línea continua, la posición  $2\theta$  calculada para los máximos del circonio cubico (arriba) y del tetragonal (abajo) se muestran mediante

pequeñas líneas debajo del patrón y la diferencia entre el patrón calculado y observado se muestra en la parte inferior de la Figura 6 (Albinati & Willis, 1982; Castellan, 1998).

### **Análisis cuantitativo por el método de Rietveld**

El principio básico del método de Rietveld se basa en que las intensidades calculadas a partir de los datos cristalográficos, las cuales están normalizadas al contenido de una sola celda unidad de cada fase, son escaladas, para que concuerden con las correspondientes intensidades observadas, mediante los factores de escala de cada fase. Así, los factores de escala de las fases individuales son representativos del número total de celdas unidad de cada fase presente en el volumen irradiado de la muestra, por lo tanto, estos pueden ser fácilmente convertidos a peso, volumen o fracciones molares de las respectivas fases. La información acerca de la fracción de peso relativa  $W$  mediante el método de análisis cuantitativo por Rietveld para una fase  $p$  presente en una mezcla de  $n$  fases, se obtiene empleando el algoritmo de Hill & Howard:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n (S_i(ZMV)_i)} \quad (14)$$

Donde  $S$  es el factor de escala obtenido en el último ciclo del refinamiento de Rietveld,  $Z$  es el número de unidades fórmula por celda unidad,  $M$  es la masa de la fórmula unidad (en unidades de masa atómica) y  $V$  es el volumen de la celda unidad (en  $\text{Å}^3$ ). La sumatoria en  $i$  se extiende a todas las fases incluidas en el modelo. Ahora, si una fase amorfa llegase a estar presente en la muestra, los valores de las fracciones de peso podrían ser sobreestimadas. El problema normalmente es resuelto usando el método del estándar interno que se expondrá más adelante (Westphal et al., 2009).

En resumen, el análisis cuantitativo por el método de Rietveld consta de cuatro etapas: i) generación de un patrón de DRX calculado usando datos estructurales de un modelo; ii) comparación punto a punto del patrón de DRX obtenido experimentalmente con el patrón DRX calculado; iii) la minimización de las diferencias entre los dos patrones de difracción mediante el ajuste por mínimos

cuadrados y iv) la determinación cuantitativa de cada una de las fases presentes a partir de los factores de escala refinados (Castellan, 1998).

### **Ventajas del método de Rietveld**

Antes de indicar las ventajas del método de Rietveld respecto a los demás métodos de cuantificación de fases, se considera importante resaltar que ya sean métodos directos o indirectos, cuando se comparan las fracciones en masa obtenidas por los métodos y se indaga acerca de la precisión de estos, se encuentra que dependiendo del tipo de material y fases a cuantificar, un método puede subestimar las fracciones en masa de ciertas fases y sobreestimar otras, mientras otros métodos sobrestiman las primeras y subestiman las segundas. Así, la correlación de los resultados obtenidos con los diferentes métodos y sus respectivos niveles de precisión, varían dependiendo del grupo de materiales que se usen para hacer los análisis de correlación y precisión, además de los demás factores experimentales e instrumentales. Análisis acerca de la correlación entre los resultados obtenidos por algunos de los métodos expuestos aquí, se exponen en el trabajo de: Antoniassi, 2010, aplicado a muestras de bauxitas; y en los trabajos de Gobbo, L. en sus estudios acerca del cemento Portland, 2003 y 2009 (Jaramillo Raquejo, 2015). Finalmente, las principales ventajas de este método de Rietveld son:

- Resuelve el problema de superposición de picos al no depender de picos o áreas seleccionadas, todas las reflexiones correspondientes a las diferentes fases se incluyen explícitamente en el refinamiento, reduciendo así la incertidumbre en los valores de las fracciones en peso.
- El proceso de ajuste permite contemplar la existencia de efectos de orientación preferencial y de micro absorción.
- Es ampliamente usado en el análisis cuantitativo de fases.
- Permite análisis cuantitativos rápidos y a bajo costo.
- Permite la automatización de los análisis a escala industrial.
- No requiere de curvas de calibración o uso de estándares.
- Se basa en la técnica analítica más directa y verdaderamente sensible a las fases, la técnica de difracción de rayos X.

- No se limita a muestras cuyas fases tengan composición diferente, ni a muestras que tengan contenido de hierro.

### **Método del estándar interno de cuantificación del contenido de amorfos.**

Con el objetivo de exponer en que consiste el método del estándar interno de cuantificación del contenido de amorfos en muestras, se recurre a las descripciones de Westphal et al., 2009. La composición de una muestra con contenido de amorfos puede expresarse como la suma de las porciones cristalinas ( $C$ ) y amorfas ( $A$ ), siendo la suma igual a 100 %:

$$100\% = C + A \quad (15)$$

La composición de la mezcla de la muestra y del estándar interno, del que hace uso el método, puede ser expresada como la suma de las porciones de estándar interno ( $R$ ), las fases cristalinas ( $C_M$ ) y amorfas ( $A_M$ ), así:

$$100\% = R + C_M + A_M \quad (16)$$

El método de Rietveld permite cuantificar el contenido de las fases cristalinas. La suma de las fracciones de los componentes cristalinos es usualmente normalizada a 100 % por los softwares modernos. El resultado de la cuantificación de Rietveld puede ser expresado como la suma de las proporciones de las fases cristalinas calculadas ( $C_R$ ) y del estándar interno calculado ( $R_R$ ), siendo la suma igual a 100 %:

$$100\% = C_R + R_R \quad (17)$$

Aunque las cantidades absolutas de la composición de la mezcla y los resultados de Rietveld son diferentes, las proporciones de porción cristalina y estándar interno son iguales:

$$\frac{R}{C_M} = \frac{R_R}{C_R} \quad (18)$$

Esta es la base del método del estándar interno. En la práctica la aplicación del método es relativamente sencilla ya que la mayoría de programas que aplican el método de Rietveld, tienen incorporados los algoritmos, que permiten aplicar el método del estándar interno para cuantificar el contenido de amorfos en una

muestra, esto, al permitir modificar y fijar por el usuario la fracción en peso de la fase utilizada como estándar ( $R$ ; lo cual es una ventaja que presenta el método. Algunas limitaciones consisten en que la aproximación depende de la obtención de un estándar con contraste de absorción adecuado para prevenir la introducción de errores de microabsorción, que solo la suma de todas las fases amorfas y fases indefinidas pueden ser reportadas sin ninguna distinción, que el proceso de adición del estándar es laborioso y no factible a escala industrial; además de que la muestra es contaminada.

Añadir un estándar interno a la muestra implica una disolución de la muestra por el estándar. Por lo tanto, la cantidad o porción de amorfos en la muestra es igual a la porción de amorfos en la mezcla multiplicada por un coeficiente de disolución:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} A_M \quad (19)$$

Considerando que la porción de amorfos en la muestra puede ser expresada como la diferencia 100 % menos la cantidad de componentes cristalinos, se tiene:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} (100\% - C_M - R) \quad (20)$$

A partir de las ecuaciones 17 y 18, el término de la porción cristalina en la muestra puede ser sustituida y la porción de fases cristalinas calculada por el método de Rietveld puede ser expresada como la diferencia 100 % menos la cantidad calculada de estándar interno:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \left[ 100\% - \frac{R}{R_R} (100\% - R_R) - R \right] \quad (21)$$

Simplificando esta expresión se llega a la formula final de obtención de la porción de fases amorfas en la muestra (Westphal et al., 2009):

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} 100\% \left( 1 - \frac{R}{R_R} \right) \quad (22)$$

### **Factores que interfieren en el patrón de difracción**

La mejor forma de entender cómo está codificada la información en un perfil de difracción es considerándolo como un conjunto discreto de picos de difracción

superpuestos en un background. A parte del background, la estructura de un patrón típico de difracción puede ser descrito por los siguientes componentes: posición, intensidad y formas de las reflexiones de Bragg; estos componentes contienen información acerca de la estructura cristalina del material, las propiedades de la muestra y los parámetros instrumentales, como se ilustra en la Tabla 2.

Tabla 2: Patrón de difracción en función de algunos parámetros (Jaramillo Raquejo, 2015).

<b>Componentes del patrón</b>	<b>Estructura cristalina</b>	<b>Propiedades de la muestra</b>	<b>Parámetros instrumentales</b>
Posición de los picos	Parámetros de la celda unitaria (a, b, c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )	Absorción Porosidad	Radiación (longitud de onda) Alineación de la muestra Divergencia axial del rayo
Intensidad de los picos	Parámetros atómicos (x, y, z, ...)	Orientación preferencial Absorción Porosidad	Geometría y configuración Radiación (Lorentz, polarización)
Forma de los picos	Cristalinidad Desorden Defectos	Tamaño de grano Estrés Presión	Radiación (pureza del espectro) Geometría

### **Consideraciones respecto al tipo de estándar a añadir**

En general, se recomienda lo siguiente, respecto a la forma de proceder al aplicar los métodos de cuantificación de amorfos como el del estándar interno y en especial con la elección de los estándares a utilizar:

- Tanto la muestra como el estándar deben ser preparados muy cuidadosamente, para evitar una mala distribución de las partículas y minimizar efectos como el de orientación preferencial.

- El tamaño de partícula para todos los componentes de la muestra debe ser minimizado u optimizado. El  $\mu D$  (donde D es el tamaño de partícula) debe corresponder a “fino” y “medio” en la clasificación de Brindley.
- El estándar debe ser seleccionado de forma que su absorción coincida con la absorción de la muestra tanto como sea posible, para evitar efectos de microabsorción o la difícil obtención de los datos necesarios para llevar a cabo la corrección del efecto.
- No debe haber superposición entre los picos de Bragg del estándar y de la muestra y la cantidad de picos del estándar superpuestos con el halo del amorfo en el difractograma debe ser la menor posible.
- El estándar utilizado en el método del estándar interno, preferiblemente, debe tener una estructura simple y picos de Bragg con formas bien definidas, además de que debe tener lo mínimo de amorfos posible (Gobbo, 2003; Sonneveld & Visser, 1975).

### **Otras técnicas para el estudio mineralógico de arcillas**

Con frecuencia, el estudio que se realiza para la valoración de un depósito mineral implica tan sólo el estudio genérico de las leyes de los elementos que se espera puedan ser interesantes en el tipo de depósito, obviando el estudio mineralógico detallado de las asociaciones minerales. No obstante, un estudio detallado de la mineralogía no tiene tan sólo connotaciones académicas como a veces se cree, sino que puede ayudar a incrementar el valor añadido de la explotación, e incluso por sí sólo puede ayudar a descartar o confirmar el interés del yacimiento. Teniendo en cuenta el bajo costo de los análisis mineralógicos, cuando se comparan con otros métodos, no deja de ser sorprendente este comportamiento erróneo de muchas empresas. A continuación, se presentan las técnicas de caracterización mineral más usuales, estas han sido clasificadas en 2 grupos. El primer grupo incluye a las técnicas de mayor uso, de un coste económico relativamente bajo, las cuales podemos denominar “técnicas convencionales”:

- Difracción de polvo de rayos X y difracción cuantitativa de rayos X.
- Microscopio electrónico de barrido con analizador de energías (SEM-EDS).

- Catodoluminiscencia.
- Microsonda electrónica (EMP).

El segundo grupo abarca un grupo de técnicas menos accesibles, y mucho más caras, las cuales denominamos en este trabajo “técnicas no convencionales”:

- Particle Induced X-Ray Emission (Micro-PIXE).
- Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).
- Laser-Ablation- Inductively Coupled PlasmaMass Spectrometry (LA-ICP-MS).

# **CAPÍTULO I: CARACTERÍSTICAS FÍSICO - GEOGRÁFICAS Y GEOLÓGICAS DE LAS ÁREAS DE ESTUDIO**

En el presente capítulo se exponen las principales características físico-geográficas y geológicas de los depósitos que constituyen objeto de estudio. Se relacionan las principales condiciones físico-químicas y geólogo-estructurales de su formación, para terminar en una clasificación genética a los efectos de esta investigación, yendo desde los ambientes primarios de caolinitización hasta los secundarios. Debido a la naturaleza de esta investigación fue necesario la selección de los depósitos Cayo Guam que pertenece a una corteza de meteorización desarrollada sobre gabros y Dumañuecos que corresponde a un depósito epitermal de baja sulfuración relacionado genéticamente con la formación Caobilla.

## **1.1. Características físico – geográficas y geológicas del depósito Cayo Guam**

### **1.1.1. Situación geográfica**

El área de estudio se encuentra enmarcada en el municipio de Moa (Figura 7), el cual se ubica al noreste de la provincia de Holguín, limita al Este con el municipio Baracoa, separados por los ríos Jiguaní y Jaguaní; al Sur con el municipio de Yateras, cuya frontera la establece el origen del río Toa; al Oeste con los municipios Frank País y Sagua de Tánamo; y al Norte con el Océano Atlántico. El municipio posee una franja costera de unos 40 Km, que se extiende desde Playa La Vaca hasta la desembocadura del río Jiguaní. Próximos a la costa se encuentran Cayo Moa Grande, Cayo Chiquito y Cayo del Medio en la Bahía de Yamanigüey (Moreira Chacón 2015).

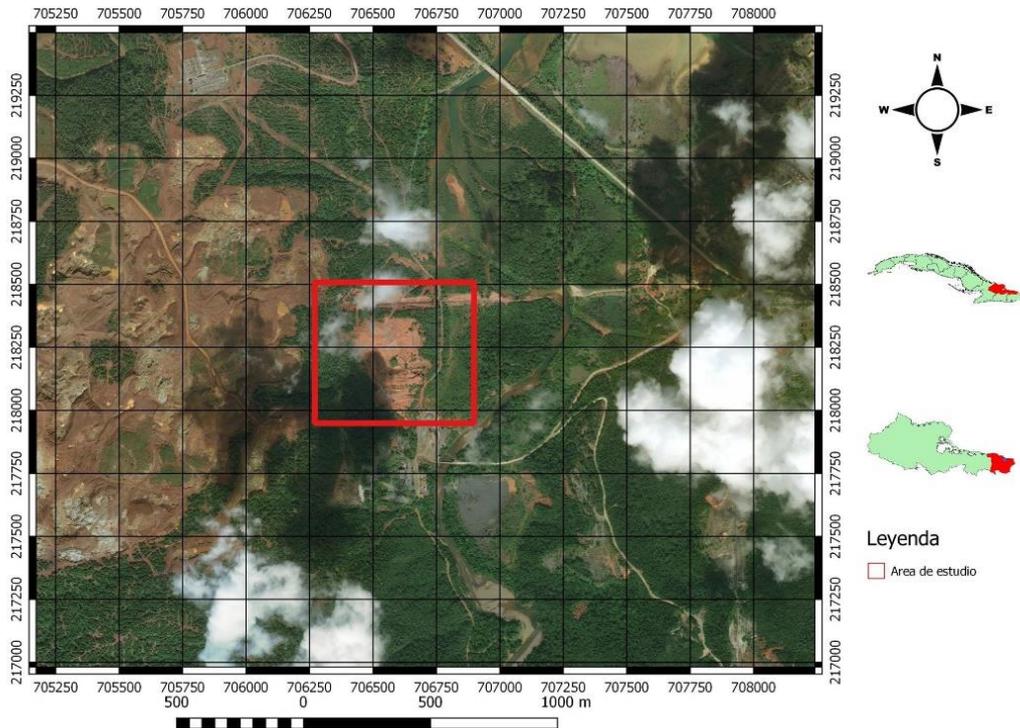


Figura 7: Esquema de ubicación geográfica del depósito Cayo Guam.

La base económica fundamental de la región de Moa depende de la minería y la metalúrgica. Económicamente, está dentro de las ciudades más industrializadas del país; cuenta con dos plantas procesadoras de menas de níquel, la Empresa Comandante Ernesto "Che" Guevara y la Empresa Comandante Pedro Soto Alba, Moa Níquel SA.

### Relieve

El relieve del territorio se caracteriza por una franja costera llana con alturas hasta de 200msnm, bastante estrecha y las altas montañas del sistema Sagua - Baracoa, que se extienden hacia el sur con alturas superiores a los mil metros sobre el nivel del mar, ricas en recursos forestales y faunísticos. La franja costera tiene una extensión de unos 40 kilómetros, llana y en ocasiones con ligeras alturas. Esa zona es seguida por un sistema premontañoso que se prolonga hasta unos seis a diez kilómetros al sur de la costa con alturas medias entre 200 y 500 metros sobre el nivel del mar. Sus principales elevaciones son el Cerro de Miraflores al oeste, las minas de la Pedro Soto Alba y las alturas de Cayo Guam. La otra característica del territorio es la parte montañosa, con alturas entre 500 y más de 1000 metros, que incluyen las Cuchillas de Moa, Calentura, Farallones y las de Gran Tierra.

El depósito Cayo Guam (Figura 8), corresponde a una zona de colinas irregulares, ubicadas específicamente en los márgenes del río Cayo Guam, a unos 2 km de la carretera Moa-Baracoa, a 200m aproximadamente de la antigua planta de Beneficio de Cromo actual "Molino de piedras" perteneciente a la Empresa Constructora del Poder Popular ECOPP. La zona colinosa se desarrolla hacia el oeste - suroeste con alturas máximas de 190 msnm y están relacionada con la zona límite entre el depósito de arcillas y la falla Cayo Guam. En dirección norte, consecuentemente con la zona de desembocadura del río se desarrolla una llanura pantanosa con cotas de 40 msnm. El depósito de arcillas en cuestión se desarrolla en un área de ondulaciones suaves que no sobrepasan los 20msnm (Cruz Ramírez 2012).

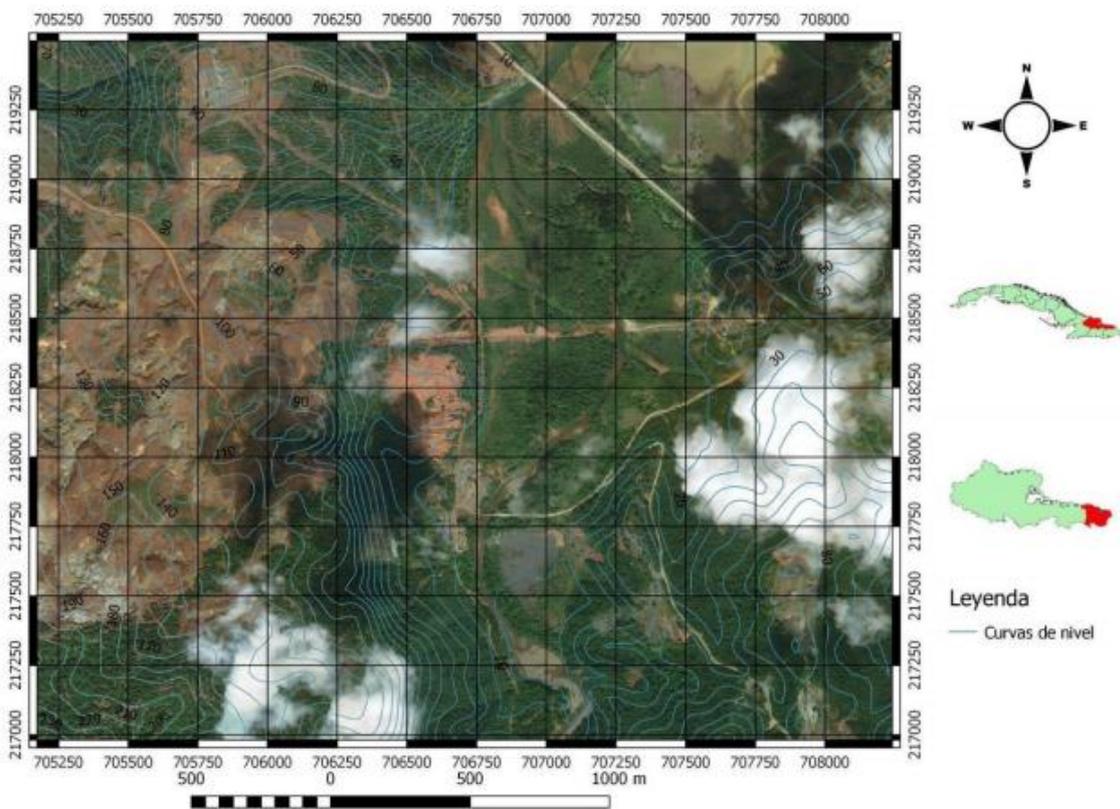


Figura 8: Esquema de curvas de nivel de la Manifestación Cayo Guam.

## Clima

El clima está influenciado por el sistema orográfico, en el que las barreras montañosas sirven de pantalla a los vientos alisios del Noreste, los cuales descargan copiosas lluvias. En general el clima en la región es tropical con abundantes precipitaciones que oscilan anualmente entre 1600-2200mm y la

evaporación anual entre 2200-2400mm (Oliva, 1999). La temperatura media anual oscila entre 22.6 y 30.5 ° C, siendo los meses más calurosos desde julio hasta septiembre, y los más fríos enero y febrero (Moreira Chacón 2015; Cruz Ramírez 2012). La humedad relativa de la zona es alta debido a la exposición marítima del territorio, incluyendo en este aspecto a las precipitaciones, las que son abundantes en todo el año, lo cual se debe al ascenso orográfico o forzado del viento que favorece las altas precipitaciones al inicio y final del período de transición verano - invierno. La humedad relativa media más alta se alcanza en el horario de la mañana (7:30AM) y es del 90 al 95% y la más baja ocurre en el horario de la tarde (1:30PM) siendo de 70 al 75% (Moreira Chacón 2015). Este tipo de clima ha propiciado en el área la formación de potentes cortezas de tipo laterítico y laterítico - bauxítico.

### **Vegetación**

La vegetación comprende el 33% del endemismo cubano. Se pueden encontrar pinares, pluvisilvas, charrasco y bosques tropicales predominando el pinus cubensis y plantas latifolias, esta es la más importante y explotada económicamente, además de ser valiosa en la biodiversidad y la ecología por construir una flora generadora del suelo. También se pueden observar ejemplares del bosque de pluvisilvas, típico de selvas lluviosas; es una formación vegetal de constitución vigorosa que puede alcanzar hasta 40m de altura, se implanta sobre cortezas lateríticas. También se desarrolla en laderas de arroyos y cañadas, una especie de camodaría latifolia, abundan los helechos en todas sus variantes, así como epífitas de orquídeas y bromeliáceas. Estos bosques retienen la erosión y favorecen la conservación de las fuentes de agua (Oliva 1999).

### **Red hidrográfica**

En la región de estudio se desarrolla una red fluvial densa y dendrítica, representada por numerosos ríos y arroyos, entre los que se encuentran el río Moa, Cabañas, Yagrumaje, Cayo Guam, Quesigua, Cupey, Yamanigüey y Jiguaní, entre otros; todos ellos mantienen un buen caudal todo el año ya que su fuente de alimentación principal son las precipitaciones atmosféricas. Estos ríos desembocan en el Océano Atlántico, formando deltas cubiertos de mangles, apreciándose en los mismos una zona de erosión y otra de acumulación. Los

ríos forman terrazas al llegar a la zona de pie de monte y presentan no pocos meandros, sus orillas son abruptas y erosionadas en la zona montañosa mientras que en las partes bajas son llanas y acumulativas. Son alimentados por las precipitaciones atmosféricas teniendo como origen las zonas montañosas del grupo Sagua - Baracoa. Generalmente sobrepasan los 1.5 m/s de velocidad, los gastos oscilan entre 100 y 400 L/s, en período de estiaje y hasta más de 300 m<sup>3</sup>/s durante avenidas en períodos húmedos. Se puede decir que el nivel de los ríos cambia en dependencia de las precipitaciones, los niveles más bajos se observan en el período de seca, cuando los ríos se alimentan solamente de aguas subterráneas, correspondiente a los meses de julio a septiembre y los más elevados en la época de lluvias máximas, la cual está comprendida de octubre a enero (Cruz Ramírez et al. 2019)

### **1.1.2. Características geológicas**

El depósito tiene grandes taludes donde se pueden diferenciar sectores con variedad de tonalidades, estas pueden ser blanco- amarillentas, amarillo- pardo y otras, donde las rocas del basamento a partir de las que se originaron las potentes cortezas de intemperismo están representadas por cúmulos máficos y en menor grado cúmulos ultramáficos. Posee una potencia promedio de 10 m. Es un depósito desarrollado sobre gabros (corteza sobre gabros). Se considera un depósito "residual" que es el tipo genético de las lateritas níquelíferas que están a su alrededor, diferenciados por la roca madre. En la base del depósito afloran gabros muy intemperizados alterados a un material de color blanco y aspecto terroso- arcillosos, muy deleznales y con alta plasticidad. Hacia la parte superior existe una transición gradual a materiales similares a los de la base del corte formando una corteza de meteorización de colores variables desde el rosado hasta el rojo intenso, a partir de análisis químicos se ha demostrado un incremento en el contenido de hierro y que durante el proceso de alteración hubo un aumento considerable de alúmina y la consecuente migración del Fe, Ca y Mg para la formación de la caolinita como mineral residual la cual tuvo su origen en la meteorización de cuerpos de gabros formando potentes capas que constituyen depósitos de gran extensión, (Orozco Melgar, 1995).

En el esquema geológico (*Figura 9*), se observa que el cuerpo de gabros de edad jurásica superior, rodeado por ultramafitas serpentizadas de edad Jurásica

superior. El límite oeste entre las ofiolitas y los cúmulos máficos lo constituye la falla Cayo Guam, los restantes límites son difusos, dado que la vegetación no permite diferenciar si los contactos son tectónicos en todos los casos. Al norte se desarrollan los depósitos palustres de la desembocadura del río donde se alternan sedimentos orgánicos, zonas de mangles, cantos rodados de cromititas, gabros pegmatíticos y sedimentos arcillosos.

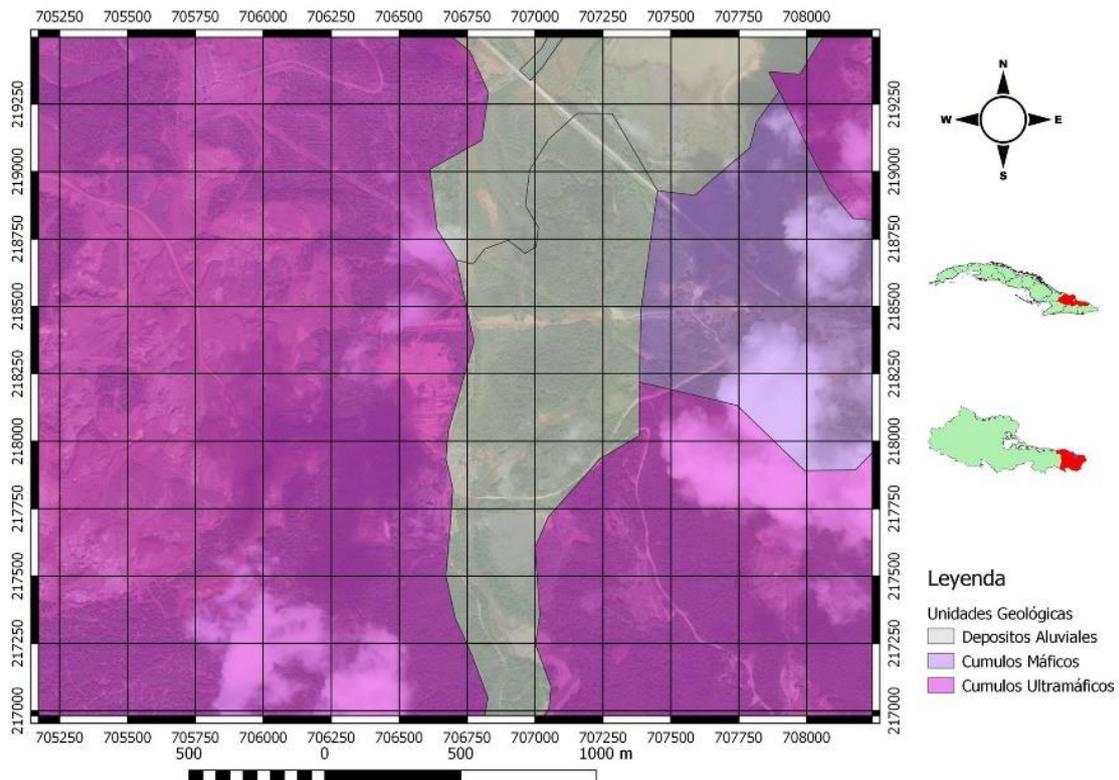


Figura 9: Esquema geológico del depósito Cayo Guam.

En el área de estudio se desarrollan además depósitos aluviales no consolidados generados por el río Cayo Guam.

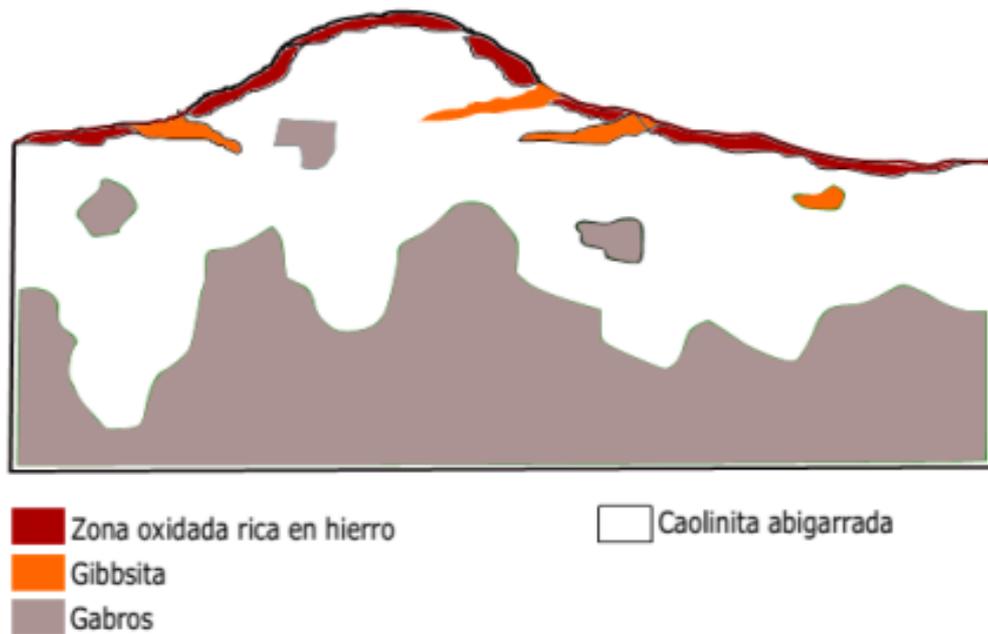


Figura 10: Perfil esquemático del depósito Cayo Guam.

El perfil esquemático del depósito es bastante sencillo Figura 17 y transiciona desde la parte superior oxidada donde abundan los perdigones de hierro, generalmente compuestos por hematita, goethita y magnetita en menor grado, a una zona intermedia compuesta por caolinitas abigarradas de elevada plasticidad, hasta llegar a la roca madre compuestas por gabros. Con ajuste a la clasificación de Dill, se trata de un depósito secundario de tipo laterítico en capas.

## 1.2. Características físico – geográficas y geológicas del depósito Dumañuecos

### 1.2.1. Situación geográfica

El yacimiento de caolín Dumañuecos está ubicado en el poblado de Dumañuecos del municipio de Manatí en la parte septentrional de la provincia Las Tunas, limita al este con el municipio de Puerto Padre, al oeste con la provincia de Camagüey, al sur con el municipio Las Tunas y al norte con el Océano Atlántico.

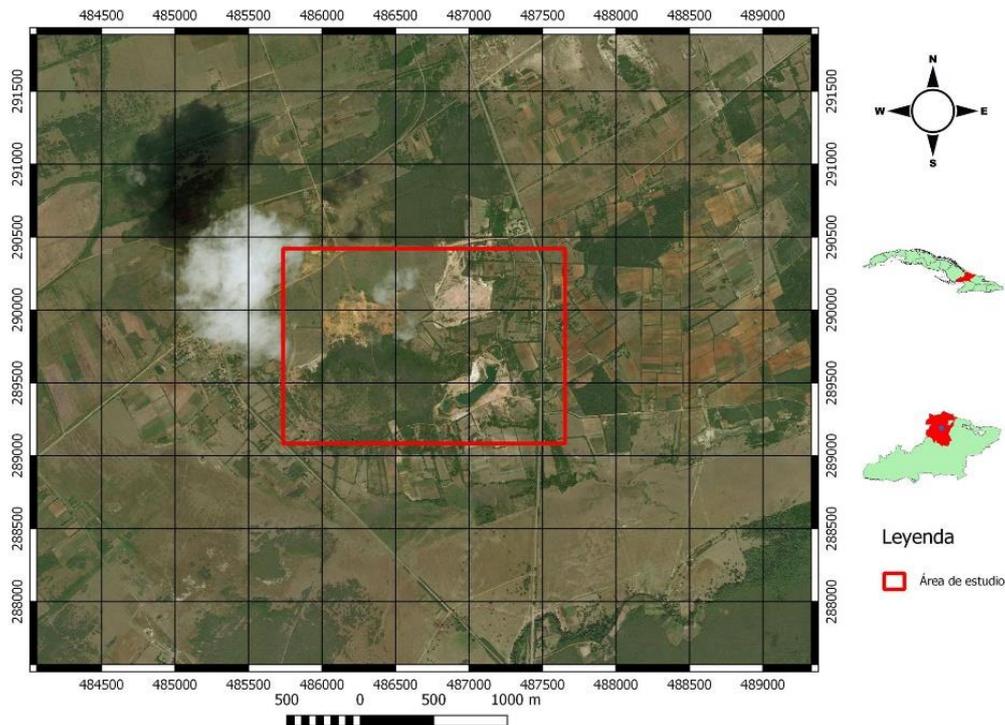


Figura 11: Esquema de ubicación geográfica de Dumañuecos.

El Yacimiento fue objeto de explotaciones en el pasado como fuente de arcillas de alta pureza para la cerámica. Actualmente el yacimiento se encuentra cerrado y la cantera principal se ha inundado (Espinosa-Borges et al. 2022). Así mismo una tesis de grado desarrollada en el año 2019, como parte del presente del trabajo doctoral, demostró las potencialidades del yacimiento para la producción de cemento bajo en carbono (Espinoza Borges 2019).

### Relieve

En la región el relieve se presenta en forma de llanura abrasiva, ligeramente diseccionada con cotas que oscilan entre 10 y 40msnm, ya en el área costera que bordea la bahía la llanura es laguno-palustre con cotas entre 5 y 10msnm. En la parte periférica exterior de la zona la llanura es abrasiva denudativa, diseccionada con cotas entre 20 y 40msnm. Al sur esta llanura está limitada por el peniplano Florida-Camagüey-Tunas (Valdés, G. C. 1987).

El depósito se ha desarrollado a expensas de la alteración hidrotermal en el cerro Dumañuecos, con cota de 60msnm, siendo el propio yacimiento el punto más alto en 20 kilómetros a la redonda. El área circundante es plana con cotas de entre 10 y 20msnm que corresponden al relieve de toda la región Figura 3.

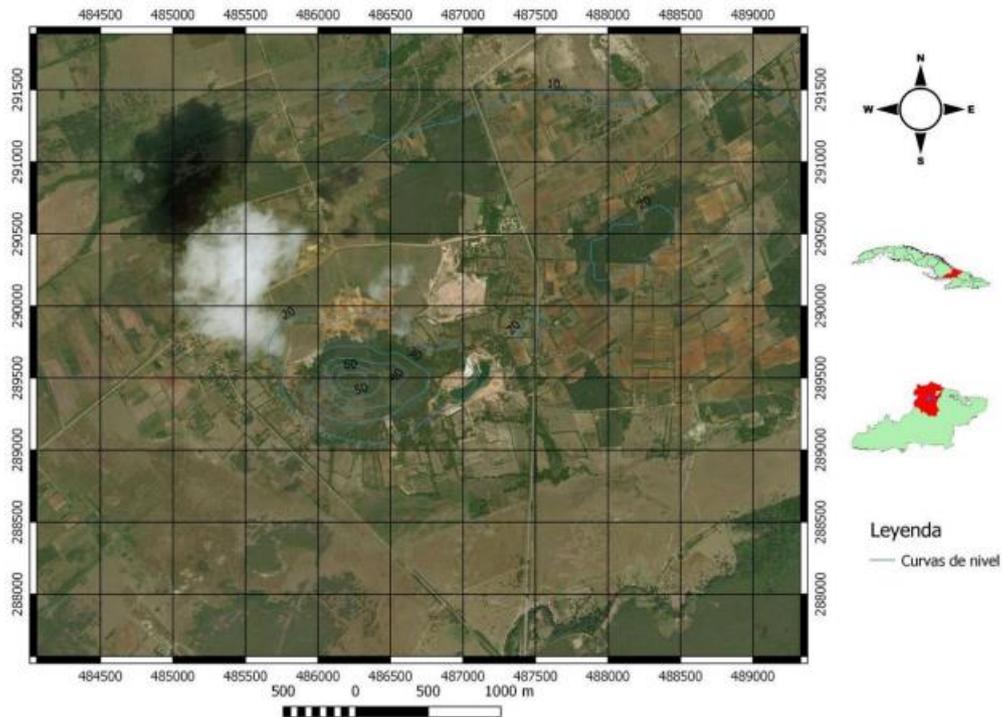


Figura 12: Esquema de curvas de nivel del depósito Dumañuecos.

## Clima

El clima que predomina en Las Tunas es tropical de sabana. Las temperaturas máximas promedio registradas son 27,4°C y las mínimas promedias de 23,4°C, las que se ajustan a lo expresado en el nuevo Atlas Nacional de Cuba en cuanto al régimen anual de 24 ° C en las llanuras. El promedio anual de la evaporación potencial oscila entre los 2379 y más de 2780 mm, el que se ubica entre los más altos del país. La humedad relativa alcanza valores mensuales que oscilan entre 74 % en marzo y abril y el 83 % de septiembre a noviembre. Predominan los vientos del tipo alisios seguidos por calmas, con promedios de velocidades que oscilan entre 7,7 y 13,7 Km/h (Feria Avila 2004; Espinoza Borges 2019). Las precipitaciones atmosféricas experimentan grandes cambios en el tiempo y el espacio, debido a la influencia de la circulación atmosférica, el carácter de la superficie terrestre y las aguas marinas. El promedio mensual expresa una marcada diferencia entre los períodos lluvioso y seco. Los valores máximos se observan en mayo con 180mm y mínimos en junio con 100mm. Los meses más secos son diciembre y enero, que no superan los 20mm. La humedad relativa promedio relativa de la región es de un 60 %, con un promedio anual de temperaturas entre 25-26°C y con oscilaciones entre 10-34°C.

La temperatura máxima absoluta del aire es de 37-38°C, la temperatura mínima absoluta del aire es de 10°C, la temperatura media mensual del aire a partir de julio en los meses de verano es de 27-28°C y la temperatura media mensual del aire a partir de enero en los meses de invierno es de 23-24°C (Espinoza Borges 2019). Este tipo de clima ha propiciado que en el yacimiento en cuestión se forme un pequeño sombrero de hierro, resultado de la oxidación de los sulfuros primarios.

### **Red hidrográfica**

La red hidrográfica de la región es poco densa y su importancia es muy limitada, está compuesta por los ríos Yarigua, Gramal y Manatí que son de poco caudal y que desembocan en la bahía de Manatí; además del río Cabrerías y los arroyos Venero y Brazo Gramal que corren entre el Norte y el Noreste (Valdés, 1987). Específicamente en la zona del yacimiento no hay cursos de agua, sin embargo, el nivel freático cercano a la superficie terminó por propiciar que la cantera se inundara.

Las rocas son poco porosas y por lo general, las aguas subterráneas proceden de la infiltración de las precipitaciones atmosféricas que ocurren en la región. La cuenca subterránea Tunas Norte está formada por sedimentos del Cuaternario y rocas del Neógeno que yacen concordantemente sobre las de edad Cretácico. Los principales acuíferos se desarrollan en la formación Vázquez, que almacenan considerables volúmenes de agua subterránea (Zamora 2008).

### **Vegetación**

La vegetación del Municipio de Manatí es típica de sabana, aunque de forma local aparecen parches de intensa y frondosa vegetación, con árboles de gran tamaño, conjugándose a veces con un intenso desarrollo de marabú que en general es relativamente abundante, pero de poca altura. En las áreas bajas que bordean la bahía predominan los manglares, bosques sub litorales y herbazales salinos costeros, más hacia el sur, a medida que aumenta la cota aparecen herbazales y matorrales sub arbustivos de la costa arenosa y rocosa. En los valles de los ríos existen herbazales con aislados arbustos secundarios, mezclados con cultivos de caña de azúcar que predominan en toda el área (Espinoza Borges, 2019).

### 1.2.2. Características geológicas

Según consulta hecha al informe del levantamiento geológico a escala 1:250 000 de la antigua Provincia de Oriente (realizado por la Academia de Ciencias de Cuba) el área perspectiva está enmarcada en la zona estructuro facial Auras y Tunas en menor grado, ambas por la cuenca superpuesta de la margen norte. El límite entre estas dos zonas está determinado por fracturas de carácter regional. En el área a investigar están presentes en general litologías de origen volcano - sedimentario, sedimentario o ígneo. En la región las rocas ígneas están representadas por intrusivos ácidos, granodioritas y dioritas de tipo abisales.

Las rocas del yacimiento Dumañuecos pertenecen a las series inferiores y superiores del arco volcánico del Aptiano - Campaniano, las cuales están representadas por el complejo de las rocas efusivas de composición intermedia y básica (Hevia Delgado, 1983). Una característica típica de esta región es la presencia de intrusiones ácidas de granitos (Martín Cortés, Hennies y Valenzuela Diaz 2006). En los alrededores de las rocas intrusivas se observan formaciones sedimentarias y volcano-sedimentarias del Mioceno. En esta área se desarrolla la formación Caobilla (Figura 13), que está constituida por una secuencia vulcano-sedimentaria donde predominan las variedades ácidas (dacita, riocacita y riolita) calcoalcalinas, con variedades medias incluyen andesitas (IGP 2013). Las rocas de esta unidad varían desde andesíticas hasta riolíticas con pocos representantes más básicos y predominio de las dacitas (Milian et al. 2001). Como regla, presenta intensa alteración hidrotermal-metasomática, sinvolcánica y vinculada al contacto del intrusivo. Durante los años de explotación se demostró que se trata de una faja de riolitas alteradas por soluciones hidrotermales (Espinosa-Borges et al. 2022).

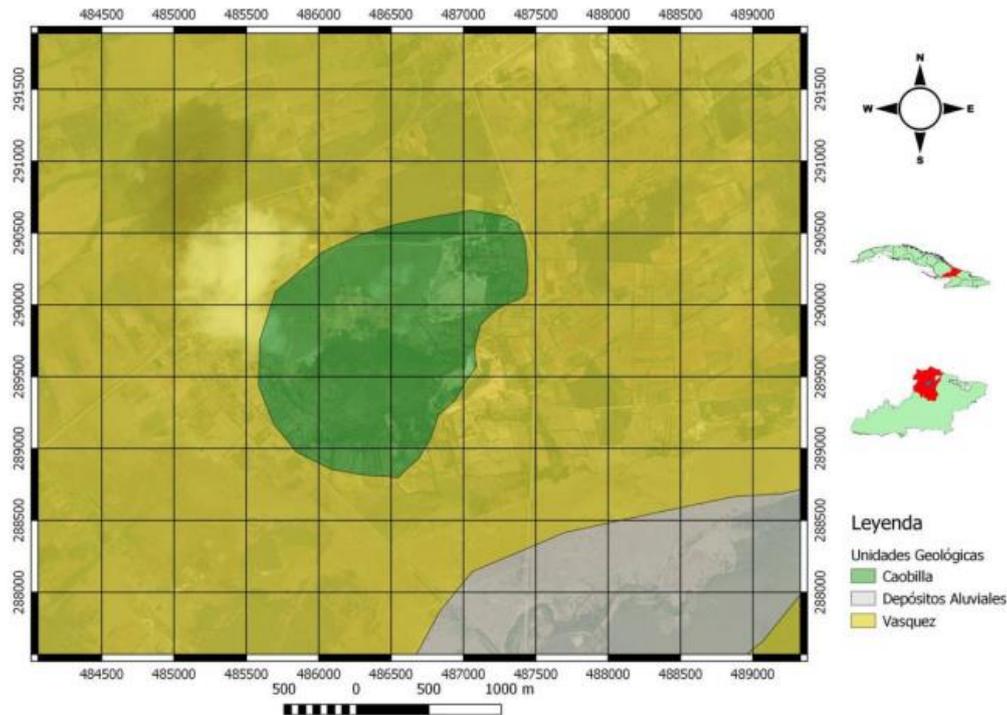


Figura 13: Esquema geológico del depósito Dumañuecos.

En particular el yacimiento de caolín Dumañuecos se ha formado por transformaciones de riolitas y parcialmente por las transformaciones de rocas tipo andesitas y tobas. La transformación de riolita en caolín fue causada por procesos post magmáticos. La meteorización ha originado arcillas coloreadas (presencia de hematita y anatasa), pero no ha sido tan intensa para eliminar de dichas arcillas su contenido de hierro. Por la forma de los cuerpos minerales (Figura 14), se trata de una antigua estructura volcánica con zonas tectónicas anulares, posiblemente una caldera.

En el caso de Dumañuecos la zona muestreada coincide con el frente de explotación, y se logró acceder a unas de las vetas principales de caolín primario constituido en lo fundamental por caolinita, dickita, halloysita y montmorillonita. El proceso hidrotermal favoreció la transición a sanidina, como feldespato predominante dentro de la solución de feldespatos alcalinos, probablemente por reacciones de cambio de base, con variaciones de temperatura y pH que propiciaron la formación de alunita en primera instancia y jarosita y yeso en las zonas más supergénicas, con una importante cantidad de agua que favoreció la formación de pirofilita. La ilitización que acompaña a la formación de las arcillas, es atribuible a la meteorización de los feldespatos primarios o a la propia

alteración térmica de estos. El cuarzo es resistente a la alteración hidrotermal y no es afectado hasta temperaturas de 300°C, pero hay evidencias de recristalización del cuarzo a mayores temperaturas, en este caso coexisten cuarzos de bajas temperaturas con cristobalita.

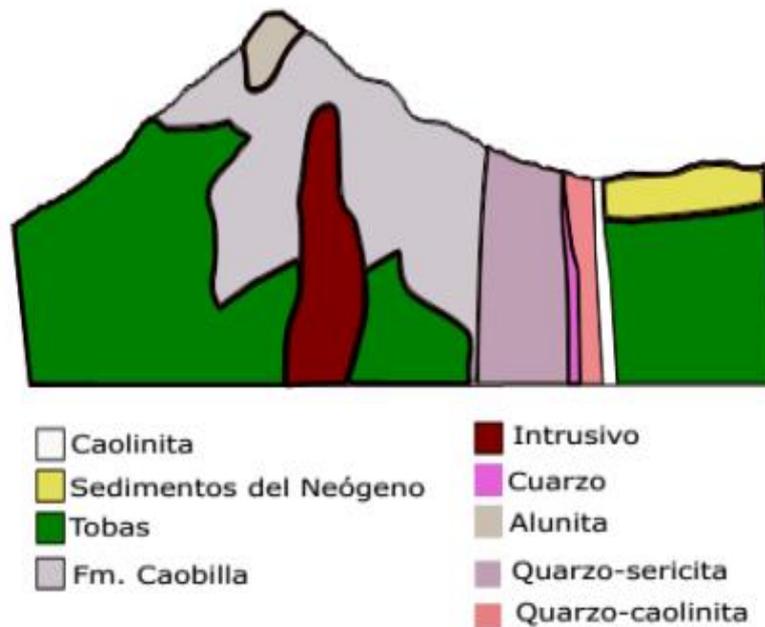


Figura 14: Perfil esquemático del depósito Dumañuecos.

Lo anteriormente expuesto permite clasificar el yacimiento como primario, específicamente del tipo epitermal de baja sulfuración.

## **CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS**

En este capítulo se describe la metodología usada en esta investigación la cual estuvo dividida en tres etapas fundamentales. En la primera etapa se realizó una revisión bibliográfica de materiales que guardan relación con la investigación. La segunda etapa estuvo dirigida hacia los trabajos de campo dígame la búsqueda de zonas perspectivas, documentación y selección de muestras; y los trabajos de laboratorio donde se prepararon y analizaron las muestras y se seleccionó el patrón interno. Se realizó Análisis Térmico Diferencial, Difracción de Rayos X y Rayos X Diferenciales para determinar la mineralogía y realizar la cuantificación de fases minerales y material amorfo.

### **2.1. Búsqueda de antecedentes**

Rietveld (1967), en su artículo "Perfiles de línea de picos de difracción de polvo de neutrones para el refinamiento de estructuras", describe un procedimiento de refinamiento de estructura, que obtiene un ajuste de mínimos cuadrados entre el calculado e intensidades observadas medidas a intervalos angulares iguales en un difractómetro de polvo de neutrones. Muestra que los parámetros de la estructura son significativamente más fiables que los determinados por un método que utiliza las intensidades integradas de picos superpuestos.

Más tarde el propio autor (Rietveld, 1969) en su artículo "Un método de refinamiento de perfiles para estructuras nucleares y magnéticas", describe un método de refinamiento de estructura que no utiliza intensidades de polvo de neutrones integradas, individuales o superpuestas, sino que emplea directamente las intensidades de perfil obtenidas a partir de mediciones de barrido escalonado del diagrama de polvo. Las estructuras, tanto nucleares como magnéticas, pueden ser refinadas, estas últimas solo cuando su celda unitaria magnética es igual o múltiplo de la celda nuclear. El procedimiento de refinamiento por mínimos cuadrados permite, con un código simple, la introducción de restricciones lineales o cuadráticas entre los parámetros.

Bish & Howard, 1988, en su artículo "Análisis cuantitativo de fases usando el método de Rietveld", comprueban la fiabilidad y la calidad de los resultados en el análisis cuantitativo de fases de mezclas multicomponente utilizando datos de

difracción de rayos X en polvo se ha abordado con una versión modificada del programa informático Rietveld.

Por otro lado, Ramón, 2015, en su tesis doctoral "Análisis cuantitativo por DRX de algunos minerales accesorios de la arcilla según el método del standard interno" realizó un análisis cuantitativo por DRX con el método de Rietveld atendiendo a los minerales accesorios de la arcilla, procurando encontrar condiciones rentables en la aplicación del método. Los resultados demostraron que, con el método del standard interno, dentro del análisis cuantitativo por DRX, pueden obtenerse resultados satisfactorios utilizando como parámetro para estimar la intensidad difractada, la altura del pico de difracción sobre el registro gráfico.

Jaramillo Raquejo, 2015, en su trabajo "Desarrollo de un protocolo para la aplicación del método de Rietveld y del estándar interno en la caracterización de materiales cerámicos con contenido de amorfos" realizó un estudio y evaluación del método de Rietveld y del estándar interno, indagando acerca del efecto en el contenido de amorfos cuantificado al variar el tipo de estándar interno utilizado y su cantidad añadida.

Los resultados demostraron que el protocolo del proyecto es útil para la cuantificación de fases en muestras cristalinas y semicristalinas y de amorfos en muestras semicristalinas. El método de cuantificación del contenido de amorfos del protocolo es indirecto, solo los componentes cristalinos son analizados y subsecuentemente son puestos en una escala absoluta. La fracción de amorfos es entonces calculada por la diferencia, es decir, indirectamente. Las fases indefinidas y el material amorfo no pueden ser distinguidas, solo la suma de ambos puede ser estimada.

Merendón Barcina, 2016, en su tesis "Estudio del desorden estructural en minerales de la arcilla" realizó un estudio del desorden laminar en minerales de la arcilla, incluyendo tanto desorden total, o turbostrático, como parcial. Para ello se ha empleado la técnica de DRX aplicada a arcillas del grupo de las esmectitas. Los resultados permitieron evaluar diferentes tipos de desorden presente en las muestras. Se determinó el tipo de desorden que mejor reproduce los patrones de difracción, incluyendo desorden debido a desplazamientos y rotaciones de

capas, así como la posibilidad de tener desorden turbostrático. Además se pudo obtener información adicional sobre la ocupación de sus cationes tanto del espacio laminar como de la interlamina. Se determinó que el factor decisivo para poder reproducir los patrones de difracción experimentales es el desorden de apilamiento. Determinó que el método de Rietveld es más eficaz para cuantificar fases cuando hay presencia de arcillas con estructuras con desorden laminar.

Específicamente en los dos depósitos seleccionados se han realizado investigaciones que buscan establecer aplicaciones para las arcillas que allí se desarrollan, especialmente en el campo de los materiales cementicios suplementarios.

Cruz Ramírez, 2019, en su tesis "Evaluación de las arcillas caoliníticas del depósito Cayo Guam para la producción de cemento de bajo carbono" evaluó la influencia de las características químicas y mineralógicas de las arcillas caoliníticas del depósito Cayo Guam en la producción de cemento de bajo carbono. Los resultados de los análisis químicos mostraron altos contenidos de Fe, Si y Al, y baja concentración de Ca y Na, en el depósito. Se definió como paragénesis general, la constituida por caolinita, gibbsita, goethita, hematita, dickita, nontronita y nacrita.

Espinosa Borges, 2019, en su tesis "Evaluación de las arcillas caoliníticas de las escombreras del yacimiento Dumañuecos para la producción de cemento de bajo carbono" caracterizó química y mineralógicamente las arcillas caoliníticas del yacimiento Dumañuecos para su evaluación como materia prima para la obtención de cemento de bajo carbono. Los resultados de análisis químico mostraron bajos valores de Na, Mg, Ca, Mn, Fe; y la alta concentración de Si y Al en el depósito. Se definió como paragénesis general la compuesta por cuarzo, caolinita, illita, jarosita, montmorillonita y moscovita.

## **2.2. Trabajos de campo**

El muestreo se llevó a cabo siguiendo el principio de lograr la mayor variabilidad geológica, siendo consecuentes con la selección de los depósitos, pero al mismo tiempo garantizando la representatividad de las muestras.

En primera instancia se hizo un muestreo puntual, abarcando las manifestaciones de arcillas. El criterio para la realización de un nuevo punto de muestreo, fue en lo fundamental el cambio en el material geológico.

En segunda instancia se elaboraron compósitos, los cuales se ajustan más a las condiciones reales en las que se explota y procesa un depósito. En todos los casos, y durante todo el proceso se aplicó la homogenización y el cuarteo para garantizar no realizar un muestreo selectivo. En el caso de Dumañuecos se logró muestrear vetas de caolín primario pertenecientes a la cantera principal que se encuentra parcialmente inundada Figura 15.



Figura 15: Vista panorámica de la cantera principal del depósito Dumañuecos, parcialmente inundada.

El muestreo puntual y por surco incluyó la caolinita de alta pureza que forma parte de los filones principales. Se trata de una arcilla de color blanco o blanco con ligero tinte amarillo, de alta plasticidad una vez humedecida, que desprende fuerte olor a azufre. En la arcilla es posible ver fragmentos de roca de caja alterada y pequeños cristales de elevada densidad, probablemente celestina. También se tomaron muestras de las escombreras del depósito, teniendo en cuenta el valor agregado que tienen al ser pasivos mineros caoliníticos que pudieran ser utilizados en función del desarrollo local.

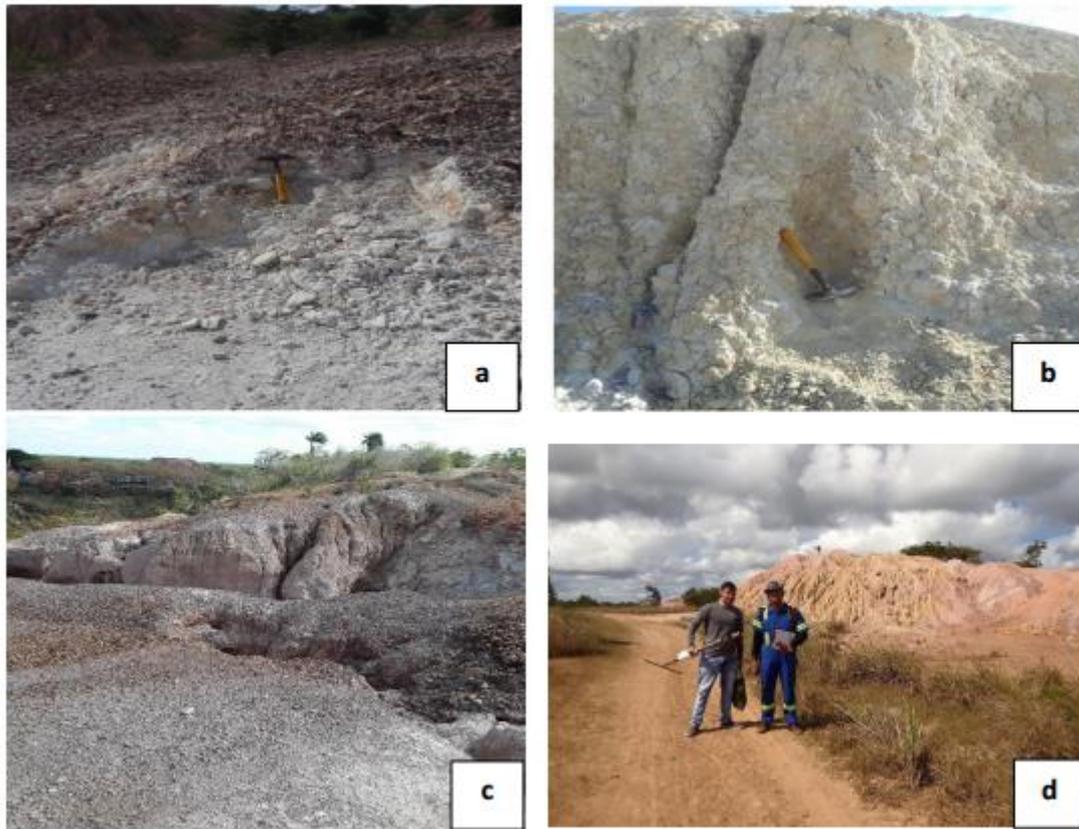


Figura 16: Imágenes del Yacimiento Dumañuecos, a: afloramiento de arcillas caoliníticas rodeadas de rocas oxidadas formando un sombrero de hierro, b: punto de muestreo en caolinitas de alta pureza, c: vista lateral de la cantera donde se observan intensos procesos erosivos, d: escombreras del yacimiento Dumañuecos.



Figura 17: Muestras de tocas en el yacimiento Dumañuecos, a: se observan sulfuraciones oxidadas que son típicas en el área, b: se observa estructura brechosa, típico de fenómenos asociados al relleno de zonas falladas por las soluciones hidrotermales.

Las rocas del depósito DM corresponden con las descripciones de riolitas y tobas en general, con pátinas de oxidación de sulfuros primarios.

Con base del estudio bibliográfico del depósito Cayo Guam, se conoce que existen tres horizontes, un horizonte laterítico en la parte superior donde predominan los óxidos e hidróxidos de hierro, un horizonte intermedio donde predomina una mezcla de caolinita con gibbsita y un horizonte inferior compuesto por caolinita de alta plasticidad. Se tomaron muestras básicas y muestras compósitos en base a la variabilidad de los horizontes. La tarea es relativamente sencilla, pues se puede observar claramente donde comienza uno y termina el otro y la variabilidad es en la vertical siendo bastante homogéneos en la horizontal.

Los perfiles tienen unos 10 m de potencia; desde 0 a los 30 cm existe una capa de suelo pardo negro, sobre el suelo se desarrolla una vegetación que puede llegar a ser considerable. Se observan raíces que no sobrepasan los 30 cm de profundidad (Figura 19). Desde los 30 cm hasta los 5 m se observan arcillas más homogéneas de una coloración parda rojiza. El material es deleznable, poco plástico. A partir de los 5 m se observan arcillas caolínicas de coloración abigarrada (blanco, rojo, rosado, morado, amarillo), poseen alta plasticidad al contacto con agua y por el contrario son muy deleznales secas (Figura 20). Es visible un intenso agrietamiento, atribuidos a la hidratación y deshidratación de las arcillas (grietas de desecación). Existe un segundo grupo de grietas rellenas por un material arcilloso blanco probablemente caolinita, estas poseen un espesor entre 1 - 2 cm y hasta 5 - 6 cm. El agrietamiento no tiene una orientación preferencial. Existe un acarreamiento intenso en el área por la fuerte meteorización a la que ha sido sometida y la agravante de no tener cobertura vegetal. Se aprecia un bandeamiento, o alternancia de capas oscuras y claras, probablemente heredado de la roca madre (gabros bandeados). Además, se observan gabros relícticos alterados dentro de las arcillas (Figura 21).



Figura 18: Imagen panorámica de la manifestación Cayo Guam, se puede observar un intenso acarcavamiento producto de la ausencia de cobertura vegetal.



Figura 19: Panorámica de uno de los cortes de arcillas caoliníticas en Cayo Guam, obsérvese capa suelo en la parte superior.



Figura 20: Detalle de las arcillas caoliníticas manifestación Cayo Guam. Los núcleos blancos son arcillas caoliníticas de alta pureza.



Figura 21: Gabros relícticos dentro del cuerpo de arcillas.

### **2.3. Laboratorio**

La preparación de las muestras se llevó a cabo en los laboratorios del Centro de Estudios del Níquel CEDINIQ. Se entregaron un total de 8 muestras para su preparación y su caracterización por Difracción de Rayos X, representando los

depósitos Cayo Guam (CG) y Dumañuecos (DM). En todos los momentos se respetó la adecuada homogeneización y cuarteo.

### **2.3.1. Elección del patrón interno**

En este caso se eligió como patrón interno alúmina ( $\text{AlO}_2$ ). Al material patrón se le realizó Difracción de Rayos X para determinar su pureza. Se observó que el patrón tiene una estructura simple y picos de Bragg con formas bien definidas, validando su aplicación como estándar interno. El contenido mínimo de amorfo que tenía el material inicial fue eliminado a partir de la calcinación a  $1000^\circ\text{C}$  durante una hora.

### **2.3.2. Preparación de las muestras para Difracción de Rayos X y adición de un patrón interno**

La molienda de las muestras fue en húmedo por el método manual, con un mortero de ágata, usando en todos los casos alrededor de 4 g de material, previamente homogeneizado y cuarteado. La molienda se realizó durante 15 minutos, en varias direcciones, para evitar la orientación preferencial de los cristales. Se agregaron 5 ml de alcohol cada 5 minutos, hasta lograr una pasta, luego se secó en una estufa entre los  $80 - 90^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Para el control de granulometría se usó un tamiz de  $90\ \mu\text{m}$  obteniendo un 5 % de retenido. Posteriormente se sustituyó el 20 % en peso, de cada muestra, por el patrón interno de alúmina ( $\text{AlO}_2$ ) y se procedió a la homogenización del material en el mortero de ágata, añadiéndole alcohol hasta formar una pasta, luego se secó el material en una estufa entre los  $80 - 90^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

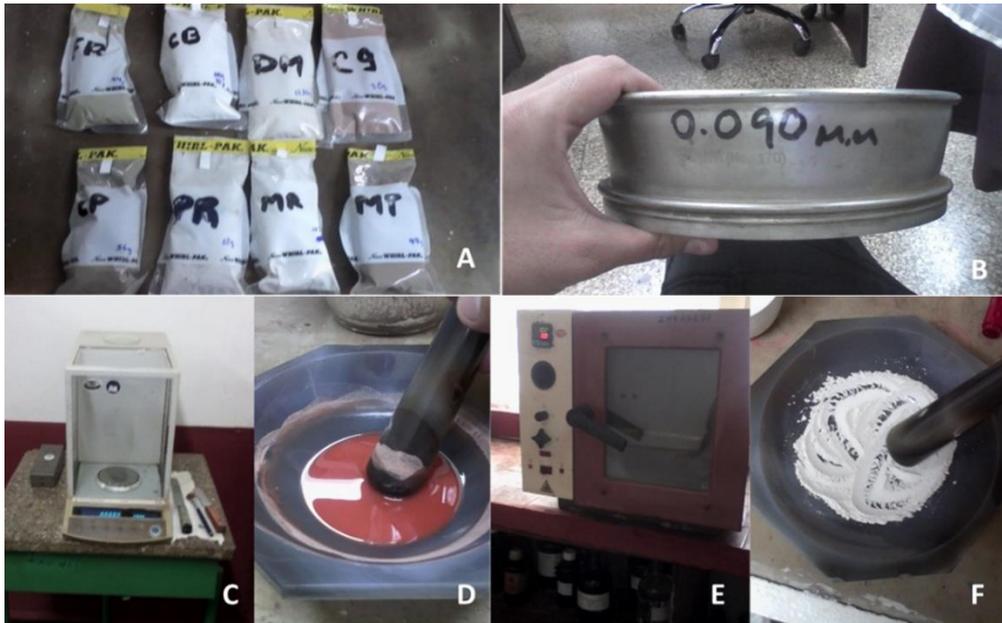


Figura 22: A: Paquetes de muestras de arcillas para su preparación para análisis DRX, B: Tamiz de 90 micras para control de granulometría, C: Balanza Satorius, D: Mortero de ágata para la molienda manual en húmedo, E: Mufla para el secado de las muestras, F: Muestra luego del secado.

### 2.3.3. Análisis por Difracción de Rayos X

Las mediciones se realizaron con un Difractómetro X'Pert<sup>3</sup> Powder de Panalytical utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$  y rejilla de divergencia de  $0,5^\circ$ . Las muestras se analizaron entre  $5$  y  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), con paso angular desde  $0,008^\circ$ , tiempo por paso de 30 segundos, y sin filtro de níquel Ni. Los difractogramas se procesaron con el software X Pert HighScore Plus (2004).

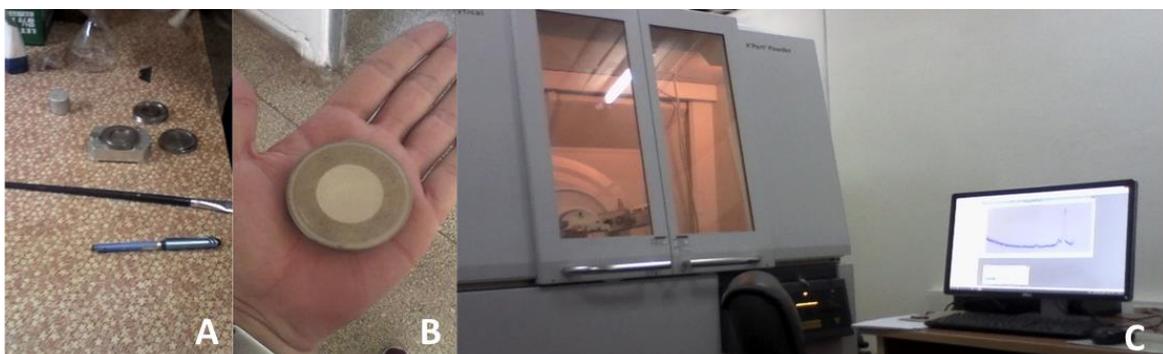


Figura 23: A: Instrumentos para la preparación de las muestras para la DRX, B: Portamuestra para análisis de DRX, C: Difractómetro X'Pert<sup>3</sup> Powder.

#### **2.3.4. Análisis por fluorescencia**

Las muestras para Fluorescencia de Rayos X se secaron a 40 ° C durante 24 horas, luego se pulverizaron en el molino de anillos hasta obtener una granulometría menor a 5 micrones. Se tomaron 2 g de muestra previamente homogeneizada y cuarteada y se calcinaron durante 2 horas, a una temperatura de 950 ° C. El calcinado resultante se colocó para enfriar, en un desecador de vidrio. El método utilizado fue el de la perla fundida. En el mismo intervalo de temperatura se calculó las pérdidas por ignición.

Cabe destacar que en cada una de las preparaciones se garantizó la adecuada homogeneización y cuarteo de las muestras para asegurar la representatividad de los análisis químicos y mineralógicos.

#### **2.3.5. Preparación de las muestras para Análisis Térmico Simultáneo**

Las muestras previamente trituradas y secadas a 105 ° C durante 24 horas, se analizaron en una unidad NETZ 5CH, para análisis térmico simultáneo, modelo STA 409. La temperatura se midió desde temperatura ambiente hasta 1000 ° C, a una velocidad de 10 ° C /min. Se utilizó una atmósfera sintética de oxígeno.

## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Análisis químico y mineralógico

El análisis por difracción de Rayos X del depósito Cayo Guam (CG) permitió establecer la presencia de caolinita como fase arcillosa principal, anatasa, goethita, hematita, moscovita, cloritoide de magnesio, ferrierita y birnessita como minerales acompañantes. A simple vista el difractograma muestra picos anchos, poco definidos, con un ruido de fondo considerable que indican un claro desorden estructural de la muestra. Con base a esto, se agregó una fase caolínica con desorden turboestático que permitió un mejor ajuste del modelo.

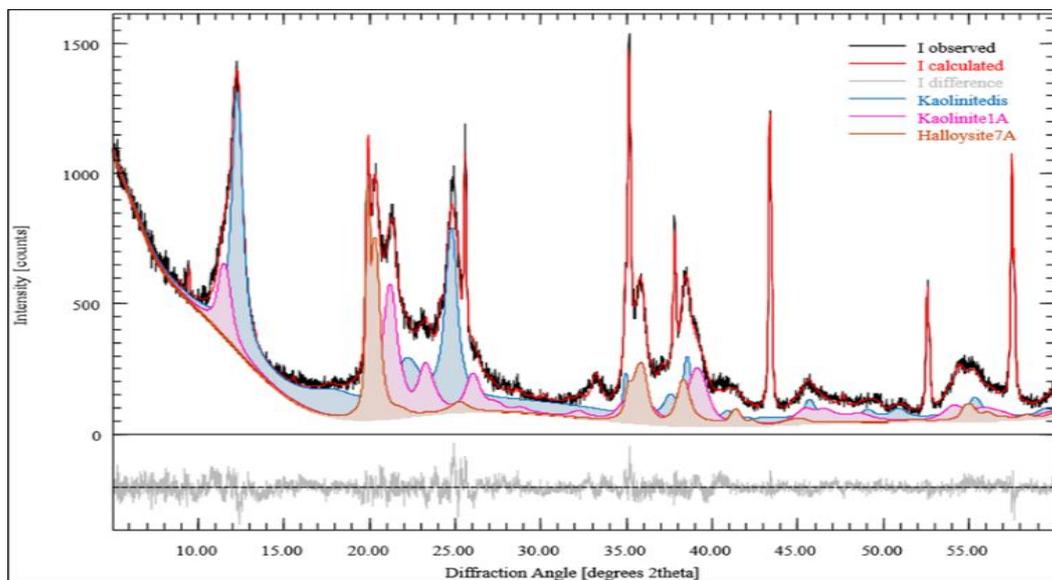


Figura 24: Difractograma de la muestra Cayo Guam (CG).

Los análisis químicos y mineralógicos muestran altas concentraciones de óxido de hierro, alúmina y sílice (

Tabla 7), típicos en una corteza de meteorización desarrollada sobre gabros. Los gabros están formados principalmente por piroxenos y plagioclasas, en este caso los altos contenidos de hierro y magnesio se deben a que estos elementos migraron a las zonas superiores del perfil en forma de óxidos formando goethita, hematita, anatasa y birnessita. El cloritoide de magnesio indica la intensidad de la meteorización al igual que la presencia de ferrierita. Por su parte dentro del grupo de las arcillas se observan como polimorfos de la caolinita la halloysita.

Los resultados de la cuantificación de fases se pueden observar en la Tabla 3 donde se han expresado los resultados en porcentaje en peso, con las respectivas desviaciones estándar de las estimaciones. Para el caso de la caolinita se ha calculado además el tamaño de la cristalita como criterio de tamaño de partícula. Los parámetros de ajuste del Rietveld se expresan en la Tabla 4 observándose buenos valores de ajustes para la paragénesis aceptada.

Tabla 3: Cuantificación de fases mineralógicas y su desviación estándar del depósito Cayo Guam.

Fase identificada	Valor (% en peso)	DEE <sup>1</sup> (% en peso)	Volumen ( $\mu\text{m}^3$ )	DEE (nm)
Caolinita 1A	20,5%	1,2%	9,55	0,02
Halloysita 7A	15,0%	1,6%		
Caolinita desordenada	35,0%	14,0%		
Moscovita 2M1	0,9%	0,2%		
Cloritoide de Mg	0,3%	0,1%		
Goethita	1,0%	0,2%		
Hematita	1,3%	0,1%		
Ferrierita	0,5%	0,1%		
Anatasa	0,9%	0,1%		
Birnessita	0,6%	0,1%		

Tabla 4: Índices de ajuste Rietveld del refinamiento del depósito Cayo Guam.

Parámetros de Ajuste	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$	GoF <sup>2</sup>
		7,13	5,28	1,82

El análisis por difracción de Rayos X del depósito Dumañuecos (DM) permitió establecer a la caolinita como fase arcillosa principal y dickita, cuarzo, illita,

<sup>1</sup> DEE Desviación Estándar Estimada

<sup>2</sup> GoF se Refiere a la Bondad de Ajuste

jarosita, montmorillonita, gibbsita, anatasa, cristobalita, hematita, sanidina y pirofilita como minerales acompañantes.

En este caso se observan picos estrechos, de gran intensidad, buena resolución y sin ruido de fondo, criterio directo de una buena estructura cristalina.

La cuantificación de las fases determinadas se expresa en la Tabla 5 donde es posible identificar una paragénesis compleja de la fase argílica avanzada en un sistema hidrotermal de baja sulfuración. Los parámetros de ajuste se expresan en la Tabla 6.

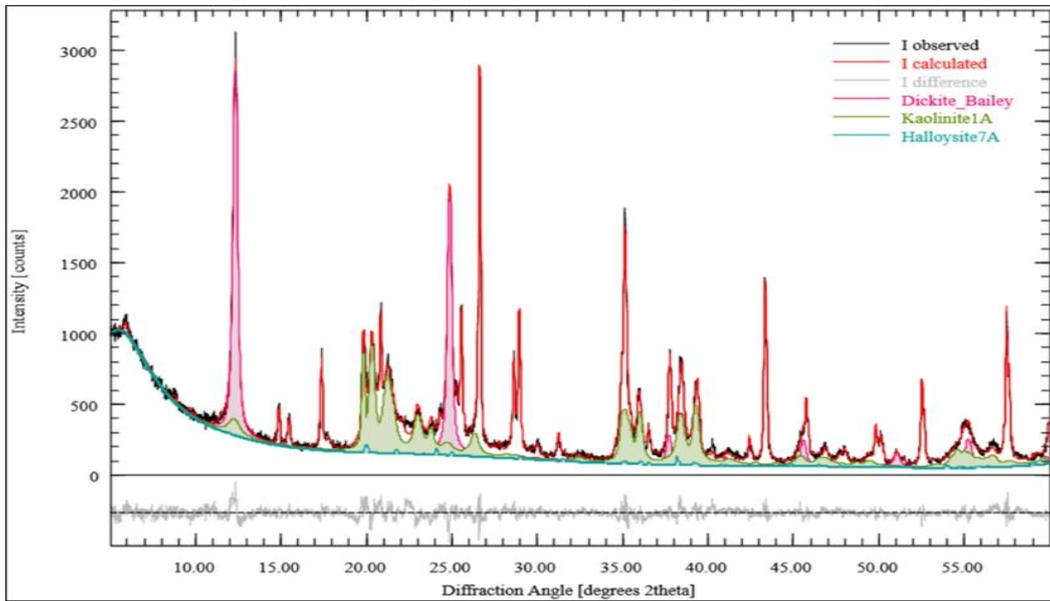


Figura 25: Difractograma de la muestra Dumañuecos (DM).

Tabla 5: Cuantificación de fases mineralógicas y desviación estándar del depósito Dumañuecos.

Fase identificada	Valor (% en peso)	DEE <sup>3</sup> (% en peso)	Volumen (μm <sup>3</sup> )	DEE (nm)
Caolinita 1A	42,1%	1,5%	57,22	0,02
Halloysita 7A	0,7%	0,2%		
Dickita	20,1%	2,7%		
Illita	5,9%	0,5%		
Montmorillonita	1,5%	0,3%		
Pirofilita 1T	1,7%	0,4%		
Cuarzo de baja	7,8%	0,3%		
Cristobalita	0,7%	0,1%		

<sup>3</sup> DEE Desviación Estándar Estimada

Sanidina	0,8%	0,2%		
Hematita	0,3%	0,0%		
Anatasa	0,9%	0,1%		
Jarosita	8,5%	0,2%		
Yeso	0,6%	0,2%		

Tabla 6: Índices de ajuste Rietveld del refinamiento del depósito Dumañuecos.

Parámetros de Ajuste	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$	GoF <sup>4</sup>
		8,11	5,26	2,38

Es notable que el proceso de meteorización afecta incluso el tamaño de partículas, tomando en cuenta el tamaño de la cristalita de ambos depósitos.

En Dumañuecos los valores de óxido de hierro son bajos (

---

<sup>4</sup> GoF se Refiere a la Bondad de Ajuste

Tabla 7), lo que indica que el proceso de meteorización no ha sido tan intenso como para extraer el hierro de las fases primarias. Lo contrario ocurre con los valores de potasio, esto debido a la presencia de feldespatos potásicos provenientes de la riolita. Los bajos contenidos de magnesio y manganeso son característicos de las rocas ácidas e intermedias de las cuales se formaron las arcillas del depósito. Los valores de sílice están relacionados con la presencia de tobas y andesitas. Se determinó la presencia de jarosita, mineral acompañante común en alteraciones hidrotermales.

Tabla 7: Distribución de elementos químicos en los depósitos.

<b>Elemento químico</b>	<b>CG (%)</b>	<b>DM (%)</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	31,66	27,83
<b>SiO<sub>2</sub></b>	37,16	45,78
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,09	0,05
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,07	1,19
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,29	4,30
<b>CaO</b>	0,00	0,00
<b>MgO</b>	0,56	0,36
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,60	0,50
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,27	3,60
<b>LOI</b>	15,22	15,71
<b>MnO</b>	0,30	0,01
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,39	1,13
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,00	0,02
<b>Total</b>	92,62	100,46

Para un análisis más objetivo, en sistemas tan complejos desde el punto de vista mineralógico como son los depósitos de arcilla, se propone agrupar en clases mineralógicas que responden en esencia a la clasificación de Strunz (Figura 26).

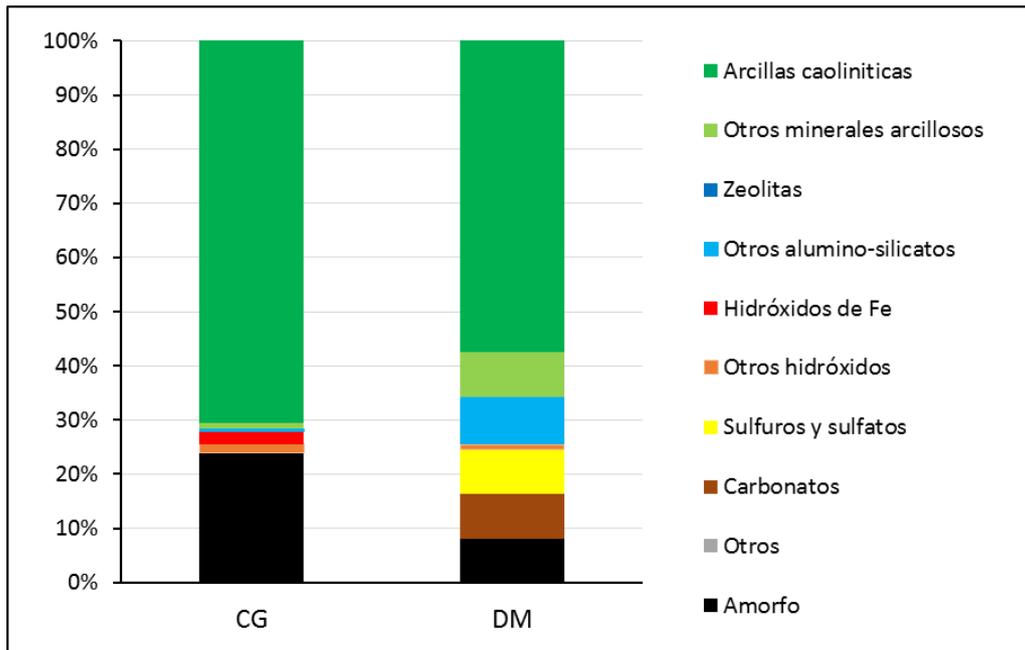


Figura 26: Contenido de fases minerales presentes en los depósitos Cayo Guam (CG) y Dumañuecos (DM).

Este tipo de análisis permite arribar a la conclusión de que en el caso de Cayo Guam está dominado por la presencia de arcillas caoliníticas, estas constituyen alrededor del 70 % de la muestra, el proceso de intemperismo ha sido tan fuerte que todo el material primario se ha caolinitizado o transformado en óxidos. Al mismo tiempo hay por lo menos de un 5 % de minerales arcillosos que no pertenecen al grupo de la caolinita, micas, e hidróxidos de hierro, principalmente goethita. Las fases amorfas corresponden a un 25 % en peso de la muestra.

En Dumañuecos las arcillas ocupan más del 50 % de la muestra, hay también un desarrollo de otras fases, principalmente fases sulfurosas 10% de los ambientes hidrotermales. El amorfo corresponde con un 8% en peso de la muestra.

Una vez más, la diferencia entre los contenidos de amorfo de ambos depósitos, se debe a los efectos de la meteorización. Con una interrelación estrecha con los parámetros de lluvia, vegetación y clima en sentido general.

### 3.2. Caracterización de la fracción arcillosa

Se prestó especial atención a la composición mineralógica de las fases arcillosas, para lo cual se realizaron preparaciones con orientación preferencial

de cristales (Figura 27), calentamiento en atmosfera de glicol y calcinación a 550 ° C, esto último para hacer colapsar los picos de los minerales del grupo caolinita. La combinación de estas preparaciones permite hacer presiones en las paragénesis de la fase arcillosa.

En el caso de Cayo Guam (Figura 27a), se observa una paragénesis arcillosa sencilla, compuesta por fases del grupo caolinita, que no se hinchan en atmósfera de glicol y colapsan a 550 ° C.

Un factor distintivo en los yacimientos arcillosos de origen hidrotermal es la presencia de minerales del tipo APS (Sulfatos y Fosfatos de Aluminio), especialmente en Dumañuecos. Este depósito también contiene casi un 10 % de minerales arcillosos, como illita y montmorillonita. También debe notarse que, como se evidencia en la Tabla 8, existe una ligera tendencia hacia la sobre cuantificación de minerales arcillosos del grupo de las caolinitas según lo determinado por TGA en comparación con los resultados (potencialmente más precisos) obtenidos del análisis de Rietveld.

Tabla 8: Cuantificaciones de minerales de la arcilla según métodos térmicos y de difracción.

	<b>Método de cuantificación</b>	<b>CG</b>	<b>DM</b>
	TGA	72,1	65,7
<b>Minerales del grupo de la caolinita (%)</b>	XRD	70,5	62,9
<b>Otros minerales (%)</b>	XRD	1,2	9,1

Dumañuecos (Figura 27b) muestra una tendencia similar a Cayo Guam en cuanto al colapso pronunciado de los picos relacionados con la presencia de minerales del grupo del caolín. La montmorillonita, aparentemente en muy bajo por ciento, manifiesta un hinchamiento en atmosfera de glicol hasta los 16 Å con colapso a los 10 Å en la muestra calcinada. Aparentemente este comportamiento está relacionado con interestratificación con las illitas.

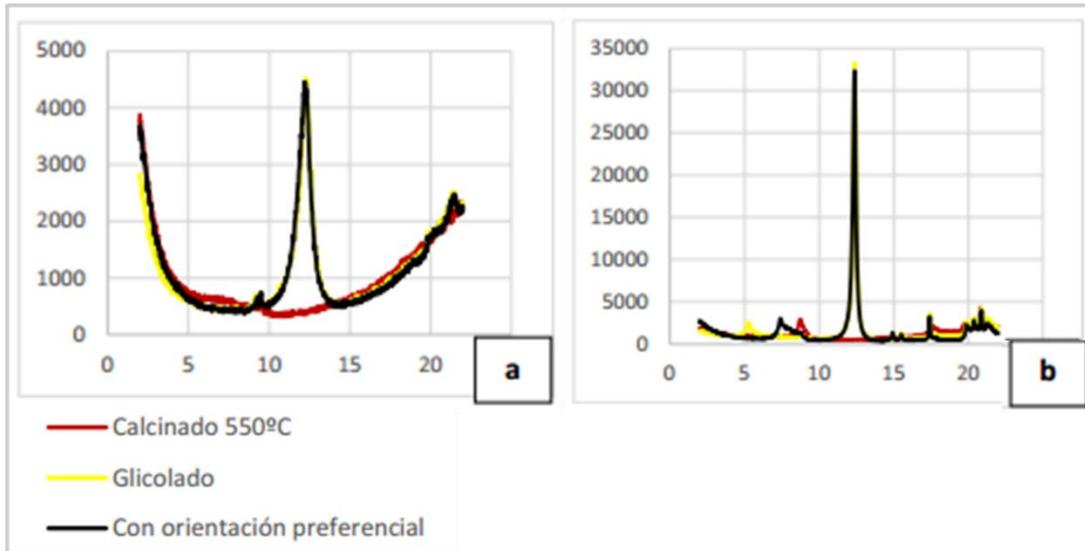


Figura 27: Difractogramas con orientación preferencial de los cristales a: Cayo Guam, b: Dumañecos.

### 3.3. Cuantificación y caracterización del amorfo

Si bien es importante la determinación de la fase amorfa, también es importante analizar su composición hasta donde sea posible. En esa línea de idea, se tomó la composición química calculada experimentalmente, y la calculada a partir de la paragénesis obtenida y se puede observar una diferencia en las cantidades de elementos químicos. Esa diferencia, entre lo obtenido y lo calculado, es una buena idea de cómo está compuesta la fase amorfa ver Figura 28 y Figura 29.

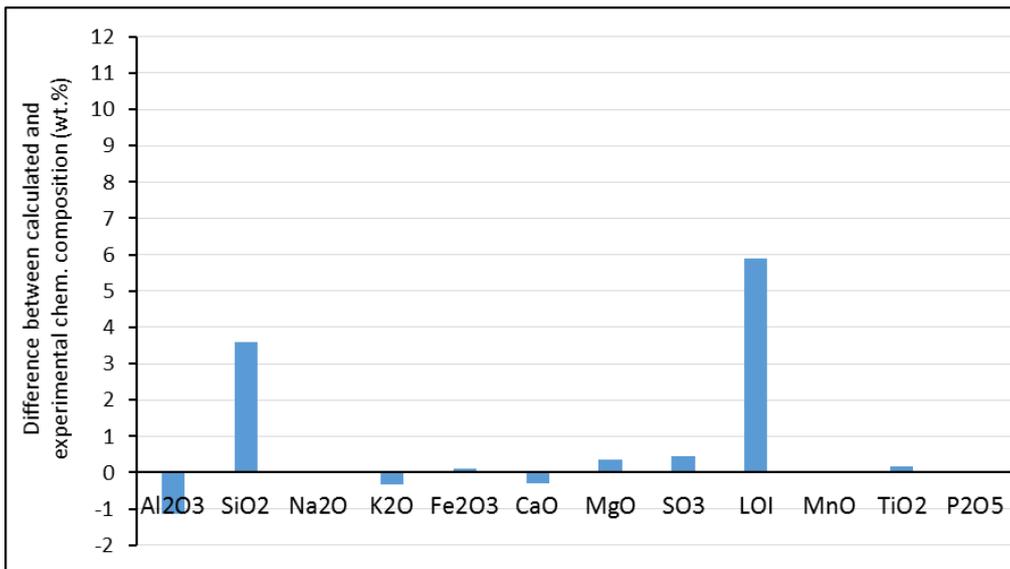


Figura 28: Diferencia entre la composición química calculada y la experimental del depósito Cayo Guam.

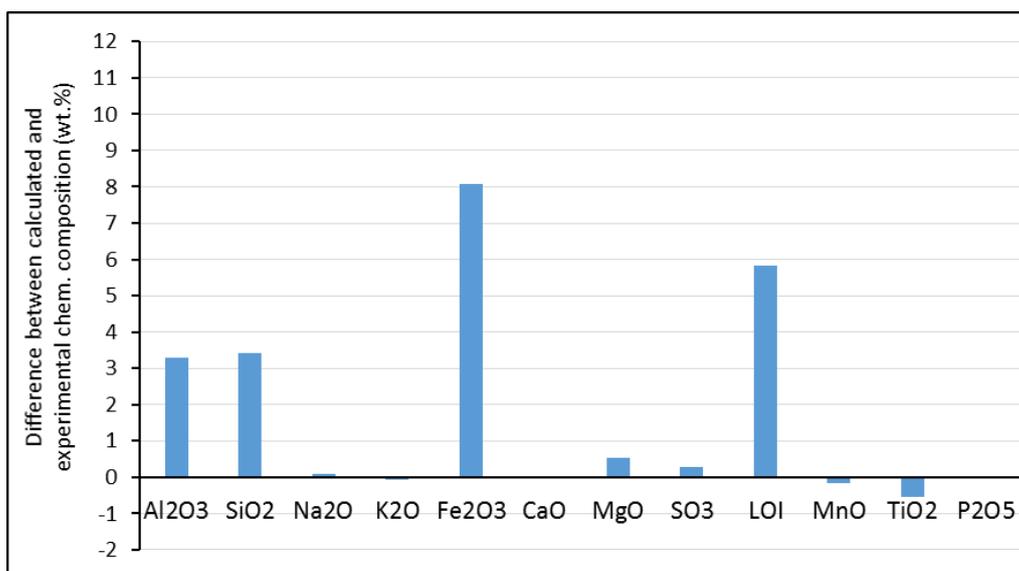


Figura 29: Diferencia entre la composición química calculada y la experimental del depósito Dumañuecos.

En Cayo Guam la fase amorfa es compleja, está compuesto en su mayor parte por alúmina, y óxido de hierro, lo que quiere decir que el proceso de meteorización ha propiciado que parte del óxido de hierro valla a parar en la fase amorfa, hay una pequeña parte que está compuesta por álcalis y otra parte por agua no estructural.

En el caso de Dumañuecos se observa que, aunque la fase amorfa equivale a un 8 % de la muestra total y está compuesta mayormente por alúmina 30 %, una pequeña parte por álcalis siendo las pérdidas por ignición considerables, en lo fundamental por la presencia de agua no estructural y por la pérdida de los volátiles relacionados con los sulfuros, sulfatos fases zeolitizadas.

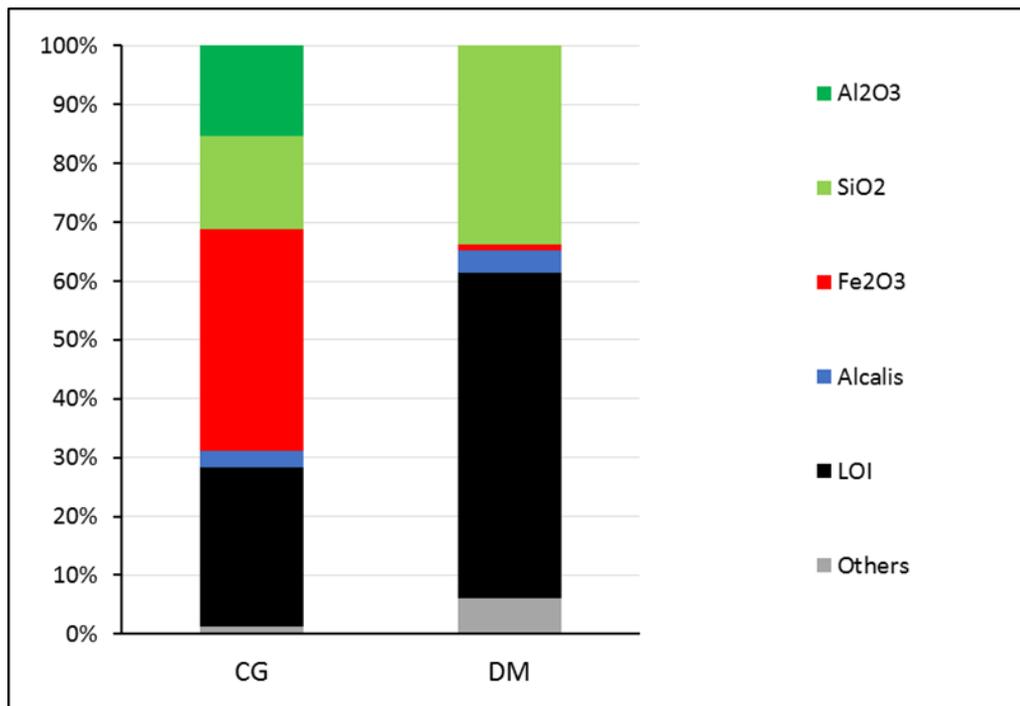


Figura 30: Contenido del material amorfo presente en los depósitos Cayo Guam (CG) y Dumañuecos (DM).

El depósito Cayo Guam corresponde con un cuerpo de gran espesor de arcillas de elevada plasticidad, que forman una corteza de meteorización desarrollada sobre gabros. Los gabros pertenecen al complejo de cúmulos máficos de edad Jurásica que contienen pequeñas cantidades de olivino. Los cuerpos de arcilla están compuestos fundamentalmente por caolinita, halloysita con un elevado grado de desorden estructural, producto del propio proceso de meteorización. El carácter abigarrado de las arcillas está dado por la presencia de varios óxidos y fases relacionadas con la descomposición de los minerales ferro magnesianos primarios, destacando la hematita, goethita, anatasa, cloritoide y birnessita.

El depósito de caolín Dumañuecos se ha formado por transformaciones de riolitas y parcialmente por las transformaciones de rocas tipo andesitas y tobas. La transformación de riolita en caolín fue causada por procesos post magmáticos. La meteorización ha originado arcillas coloreadas (presencia de hematita y anatasa), pero no ha sido tan intensa como para eliminar de dichas arcillas su contenido de hierro. Por la forma de los cuerpos minerales, se trata de una antigua estructura volcánica con zonas tectónicas anulares, posiblemente una caldera. En el caso de Dumañuecos la zona muestreada coincide con el

frente de explotación, y se logró acceder a unas de las vetas principales de caolín primario constituido en lo fundamental por caolinita, dickita, halloysita y montmorillonita. El proceso hidrotermal favoreció la transición a sanidina, como feldespato predominante dentro de la solución de feldespatos alcalinos, probablemente por reacciones de cambio de base, con variaciones de temperatura y pH que propiciaron la formación de alunita en primera instancia y jarosita y yeso en las zonas más supergénicas, con una importante cantidad de agua que favoreció la formación de pirofilita. La ilitización acompaña a la formación de las arcillas atribuible a la meteorización de los feldespatos primarios o a la propia alteración térmica de estos. El cuarzo es resistente a la alteración hidrotermal y no es afectado hasta temperaturas de 300 ° C, pero hay evidencias de recristalización del cuarzo a mayores temperaturas, en este caso coexisten cuarzos de bajas temperaturas con cristobalita.

#### **3.4. Propuesta de una metodología integral para la caracterización de fases minerales en depósitos de arcilla**

La Figura 31 muestra una propuesta de metodología integral para la caracterización de depósitos de arcillas.

La metodología propuesta parte de un muestreo representativo y la descripción de los depósitos objeto (acápite 2.2), para esto es necesario poseer una información geológica precisa del área, así como la composición química y mineralógica, para obtener una propuesta de un modelo genético esquemático en caso de no existir, ya que se debe tener en cuenta principalmente la génesis de cada depósito.

Posteriormente se realiza la preparación de las muestras obtenidas en los trabajos de campo, prestando principal atención a la orientación diferencial de los cristales, también se realiza la adición del patrón interno seleccionado a las muestras para DRX, procedimiento descrito en el acápite 2.3.

Luego se realiza la caracterización mineralógica (3.1), para ello es necesario el uso de varios métodos, en este caso se utilizaron DRX y ATG, para así obtener mejor criterio y comprobar que tan acertado están los resultados obtenidos independientemente de los parámetros del ajuste. Se propone determinar los análisis químicos por Fluorescencia de Rayos X (3.1), es necesario realizar una

comparación de los resultados químicos con la composición química estimada por Rietveld independientemente de que el modelo matemático indique que hay un buen ajuste.

Se debe caracterizar la fase arcillosa la cual presenta orientación preferencial en los análisis de DRX y la fracción no arcillosa (3.2), así como la caracterización de los resultados obtenidos en la cuantificación de la fase amorfa presente (3.3).

Finalmente se debe decir que esta metodología permite ir corroborando que tan acertada es la paragénesis, combinando el correcto ajuste del modelo matemático, con el resultado geológico obtenido.

Por otro lado, la comparación del quimismo obtenido y el calculado permiten hacer una aproximación del grado de certidumbre. Y la comparación de la cuantificación por diferentes técnicas muestra que el procedimiento es correcto.



Figura 31: Propuesta de metodología integral para la caracterización de depósitos de arcillas por el método de Rietveld con el uso de un patrón interno.

## CONCLUSIONES

- Se establecieron paragénesis dominadas por caolinita como fase arcillosa principal, anatasa, goethita, hematita, moscovita, cloritoide de magnesio, ferrierita y birnessita como minerales acompañantes, para el caso de Cayo Guam y caolinita, dickita, cuarzo, illita, jarosita, montmorillonita, gibbsita, anatasa, cristobalita, hematita, sanidina en Dumañuecos.
- Se estableció diferencias estructurales y de tamaño de partícula que afectan la correcta cuantificación, en lo general relacionados con el grado de meteorización.
- Se logró cuantificar los valores del contenido amorfo de cada depósito, estando también relacionado con el grado de meteorización por la diferencia los grados de intensidad de la meteorización, con un presenta un 25 % en peso de la muestra para Cayo Guam y un 8 % para Dumañuecos.
- Se establecieron correlaciones entre el ajuste Rietveld, el sentido geológico y el ajuste del modelo matemático, haciendo uso además de las composiciones químicas estimada y determinada más la información geológica.
- Se logró aplicar un método integral de cuantificación de fases minerales arcillosas, utilizando la combinación del método Rietveld con patrón interno en depósitos de arcilla de diferente génesis geológica.

## BIBLIOGRAFÍA

- Albinati, A., & Willis, T. M. (1982). The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*.  
<https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a21798>
- Antoniassi, J. L. (2010). *A Difração de Raios x com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA*.  
<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-23112010-090249/en.php>
- Bish, D. L., & Howard, S. A. (1988). Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 21(2), 86–91.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889887009415>
- Brindley, G. (2015). Quantitative X-ray Mineral Analysis of Clays. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (pp. 411–438).  
<https://doi.org/10.1180/mono-5.7>
- Castellan, G. (1998). *Fisicoquímica*.  
<https://www.google.com/books?hl=es&lr=&id=LQ3yebCDwWEC&oi=fnd&pg=PA316&dq=g.+w.+castellan,+1998+fisicoquimica&ots=W47d2fOXul&sig=m4LEzwlmyQMRqH1gFGqbZ5NyYl8>
- Cruz Ramírez, Y. (2019). *Evaluación de las arcillas caoliníticas del depósito Cayo Guam para la producción de cemento de bajo carbono*.  
<http://ninive.ismm.edu.cu/handle/123456789/3756>
- Espinosa Borges, Á. E. (2019). *Evaluación de las arcillas caoliníticas de las escombreras del yacimiento Dumañuecos para la producción de cemento de bajo carbono*. <http://ninive.ismm.edu.cu/handle/123456789/3756>
- Gobbo, L. D. (2009). Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland. *Aplicação Da Difração de Raios X e Método de Rietveld No Estudo Do Cimento Portland*, 17–29.  
<https://repositorio.usp.br/item/001767532>
- Gobbo, L. A. (2003). *OS COMPOSTOS DO CLÍNQUER PORTLAND : SUA CARACTERIZAÇÃO* Luciano de Andrade Gobbo.

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-09102003-112552/en.php>

Gualtieri, A. F. (1999). Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method. *Journal of Applied Crystallography*, 33(2), 267–278.

<https://doi.org/10.1107/S002188989901643X>

Hevia Delgado, L. F. (1983). *Informe final de Exploración Complementaria en el yacimiento de caolín Dumañuecos*.

Hill, R., Crystallography, C. H.-J. of A., & 1987, U. (1987). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Scripts.lucr.Org*.

Hill, R. J., & Howard, C. J. (1987). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 20(6), 467–474.

<https://doi.org/10.1107/S0021889887086199>

Jaramillo Raquejo, D. (2015). Desarrollo de un protocolo para la aplicación del método de Rietveld y del estándar interno en la caracterización de materiales cerámicos con contenido de amorfos. In *ЭКОНОМИКА РЕГИОНА*. <https://repository.eafit.edu.co/handle/10784/8531>

Merendón Barcina, T. (2016). *Estudio del desorden estructural en minerales de la arcilla*. <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/8280>

Moore, M. ., & Reynolds, R. . J. (1997). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. *Oxford University Press, New York*.

Moreira Chacón, M. (2015). Evaluación de mezclas de materiales arcillosos de la zona de Cayo Guam y arena sílice residual para su utilización en la industria cerámica. In *revista.ismm.edu.cu*.

[http://revista.ismm.edu.cu/index.php/revista\\_estudiantil/article/view/1247](http://revista.ismm.edu.cu/index.php/revista_estudiantil/article/view/1247)

Orozco Melgar, G. (1995). *Caracterización de las arcillas de Cayo Guam. Informe técnico. ISMM*. SI: Instituto Superior Minero Metalurgico de Mos.

Ramírez, M. (2016). Estudio de la cristalografía y cuantificación por difracción de rayos x en materiales tipo hidrotalcita procedentes de la química del

cemento. *Tesis*, 1, 260–269.

Ramón, M. A. (2015). Análisis cuantitativo por DRX de algunos minerales accesorios de la arcilla según el método del standard interno. *Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias, Sección Geológicas*, 93. <https://search.proquest.com/openview/5ffbd52a517d8cf20b0323dc3ccf7fe6/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2026366&diss=y>

Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1), 151–152. <https://doi.org/10.1107/s0365110x67000234>

Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>

Sonneveld, E. J., & Visser, J. W. (1975). Automatic collection of powder data from photographs. *Journal of Applied Crystallography*, 8(1), 1–7. <https://doi.org/10.1107/s0021889875009417>

Westphal, T., Füllmann, T., & Pöllmann, H. (2009). Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard—Mathematical consequences of the experimental approach. *Powder Diffraction*, 24(3), 239–243. <https://doi.org/10.1154/1.3187828>