

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**



TESIS DOCTORAL

**Análisis cuantitativo por DRX de algunos minerales  
accesorios de la arcilla según el método del standard interno**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

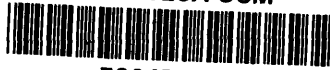
**María Ayllón Ramón**

DIRECTOR:

**José M. Martín Pozas**

Madrid, 2015

BIBLIOTECA UCM



5304750210

220

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS, SECCION GEOLOGICAS

ANALISIS CUANTITATIVO POR DRX DE ALGUNOS MINERALES

ACCESORIOS DE LA ARCILLA SEGUN EL METODO DEL STANDARD INTERNO

R.T.277

Memoria presentada por  
MARIA AYLLON RAMON pa-  
ra optar al grado de  
Doctor en Ciencias Geo-  
lógicas.

Madrid, 1.974

## INDICE

<u>AGRADECIMIENTOS</u> .....	
<u>RESUMEN</u> .....	
<u>I.- ESTADO DEL PROBLEMA</u> .....	
<u>Fundamento teórico del análisis cuantitativo por DRX</u> .....	
<u>Intensidad de las líneas de difracción de RX</u> ....	
<u>Aplicación al análisis cuantitativo</u> .....	
<u>Métodos de análisis cuantitativo</u> .....	
<u>Aspectos esenciales del método del standard interno</u> .....	
<u>Algunos ejemplos de la utilización del método</u> ..	
<u>Dificultades prácticas en el método del standard interno</u> .....	
a) <u>Dependientes de la naturaleza de las fases analíticas (tamaño de partícula, coeficiente de absorción, sustituciones isomórficas y cristalinidad)</u> .....	
b) <u>Dependientes de la preparación de las muestras</u> .....	
c) <u>Instrumentales</u> .....	
<u>II.- OBJETIVO</u> .....	
<u>III.- MATERIALES</u> .....	
<u>Minerales a estudiar</u> .....	
<u>Accesorios de la arcilla</u> .....	
<u>Justificación de la elección</u> .....	
<u>Naturaleza de las muestras seleccionadas</u> .....	
<u>Descripción de las muestras</u> .....	
<u>Caracterización de especies</u> .....	
<u>Análisis de los minerales</u> .....	

	<u>Análisis por difracción de RX</u> .....
	<u>Análisis químico</u> .....
	<u>Elección de cuarzo como diluyente en las mezclas</u> .....
	<u>Elección de fluorita como standard interno</u> ...
IV.-	<u>TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS Y TECNICAS DE ESTUDIO EMPLEADAS</u> .....
	<u>Tratamiento hasta puesta a punto de los patrones, standard y diluyente</u> .....
	<u>Molienda, secado y conservación de muestras</u> ...
	<u>Preparación y tipos de mezclas</u> .....
	<u>Homogeneización de las mezclas</u> .....
	<u>Los RX aplicados al estudio de mezclas minerales como técnica de análisis cuantitativo</u> .....
	<u>Equipo de RX y condiciones de trabajo</u> .....
V.-	<u>ESTUDIO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES</u> .....
	<u>Estimación de la intensidad difractada por (101) de cuarzo, (104) de carbonato problema y (111) de fluorita</u> .....
	<u>Tablas de datos</u> .....
	<u>Relaciones C/F y O/F a partir de (h), altura en mm</u> .....
	<u>Análisis estadístico de la relación entre las variables</u> .....
	<u>Curvas de calibrado</u> .....
	<u>Cálculo de errores</u> .....
	<u>Errores operativos</u> .....
	<u>Errores instrumentales</u> .....
	<u>Errores del método</u> .....
VI.-	<u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES</u> .....
VII.-	<u>BIBLIOGRAFIA</u> .....

Quiero recordar al Prof. Dr. J.L. Martín Vivaldi quien me sugirió este tema en 1968, animando su realización durante estos años.

Doy las gracias al Dr. J.M. Martín Pozas que me ha dirigido en esta investigación, a los Dres. A. la Iglesia Fernández y S. Ordóñez Delgado y a A. Rincón Mayoral y M. Doval Montoya por su especial ayuda, a mis compañeros de departamento y a todos cuantos han colaborado conmigo en la realización de este trabajo<sup>(1)</sup>

Doy especialmente las gracias al Prof. Dr. J.L. Amorós Portolés, que, al ocupar de nuevo la Cátedra de Cristalografía y Mineralogía, ha tenido la amabilidad de revisar la elaboración definitiva de este tema y ser su ponente.

---

<sup>(1)</sup> Financiado en parte por una Beca del M.E.C. dentro del Plan de Formación de personal investigador y desarrollado en el Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. U.C. de Madrid, utilizando el equipo de RX del I. Lucas Mallada del C.S.I.C.

## RESUMEN DEL TRABAJO

Se trata de un análisis cuantitativo por difracción de rayos X según el método del standard interno, aplicado a carbonatos y cuarzo .

Se propuso como una aportación al estudio de los minerales de la arcilla siguiendo una línea iniciada por el Prof. Dr. J.L. Martín Vivaldi y mantenida por la mayor parte de los miembros del Departamento de Cristalografía y Mineralogía. La contribución, en este caso, atendía a los minerales accesorios de la arcilla, procurando encontrar unas condiciones rentables en la aplicación del método.

Teniendo en cuenta los antecedentes en este campo de investigación se han seleccionado carbonatos y cuarzo naturales preparando con ellos mezclas artificiales de carbonato en proporción 10,30,70 y 90%, en las que el cuarzo ha entrado como diluyente. El standard elegido ha sido fluorita, adicionada a todas las mezclas en la proporción del 10%, sobreañadida a la mezcla binaria problema.

Las mezclas homogeneizadas en un vibrador se han analizado en un difractómetro de rayos X, Philips PW 1050/25, utilizando un registro gráfico.

La estimación de las intensidades relativas, carbonato/fluorita y cuarzo/fluorita, se ha hecho a partir de la altura de los picos correspondientes a las reflexiones (101) de cuarzo, (104) de carbonato y (111) de fluorita.

Las curvas de calibrado se han levantado a partir de las alturas relativas, ya referidas, como función de la fracción en peso de la fase analítica en la mezcla binaria.

Los datos obtenidos han sido analizados estadísticamente, facilitándose los errores en la determinación correspondiente.

## I.- ESTADO DEL PROBLEMA

Fundamento teórico del análisis cuantitativo por DRX.  
Intensidad de las líneas de difracción de RX. Aplica-  
ción al análisis cuantitativo. Métodos de análisis  
cuantitativo

Aspectos esenciales del método del standard interno.  
Algunos ejemplos de la utilización del método

Dificultades prácticas en el método del standard inter-  
no. a) Dependientes de la naturaleza de las fases analí-  
ticas (tamaño de partícula, coeficiente de absorción,  
sustituciones isomórficas y cristalinidad). b) Depen-  
dientes de la preparación de las muestras. c) Instru-  
mentales

## Fundamento teórico del análisis cuantitativo por difracción de RX

El análisis cuantitativo de fases cristalinas por difracción de RX, en muestras complejas de polvo, se basa en el hecho de que la intensidad del diagrama de difracción de cada una de ellas depende de su concentración en la muestra.

### - Intensidad de las líneas de difracción de RX

Para la intensidad, I, de una determinada línea de una muestra pura, se tiene la siguiente expresión:

$$I = \frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3 A}{32 \pi r} \frac{1}{V^2} \frac{1}{F^2} P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \frac{e^{-2M}}{2 \mu^*} \quad (1)$$

(CULLITY, 1.956)

en la que:

- I = Intensidad integrada
- I<sub>0</sub> = Intensidad del haz incidente
- e, m = Carga y masa del electrón
- c = Velocidad de la luz
- λ = Longitud de onda de la radiación incidente
- r = Radio del círculo difractométrico
- A = Area de la sección transversal del haz incidente
- V = Volumen de la celdilla unidad
- F = Factor de estructura
- P = Factor de multiplicidad
- θ = Angulo de Bragg
- e<sup>-2M</sup> = Factor de temperatura
- μ\* = Coeficiente lineal de absorción

### - Aplicación al análisis cuantitativo

BRENTANO en 1.928 y posteriormente KLUG y Col. (1948), tratan de aplicar aquella expresión al análisis cuantitativo, facilitando estos últimos autores la siguiente expresión

para la intensidad,  $I_i$ , de una fase,  $i$ , en una muestra homogénea que no posea orientaciones preferentes ni efectos de extinción<sup>o</sup> de microabsorción.

$$I_i = \frac{K_i V_i}{\mu_m^*} \quad (2)$$

donde,  $V_i$  es la fracción de volumen de la fase  $i$  en la muestra;  $\mu_m^*$  el coeficiente de absorción lineal de la muestra y  $K_i$  un factor que depende de la naturaleza de la fase y de la geometría del aparato.

Otra expresión pone en relación la intensidad,  $I_i$ , y el coeficiente de absorción másico de la muestra.

$$I_i = \frac{K_i V_i}{\rho_m [w_i (\mu_i - \mu_r) + \mu_r]} \quad (3)$$

Esta expresión se obtiene de la anterior sustituyendo  $\mu_m^*$  por  $\mu_m \rho_m$  (coeficiente de absorción másico y densidad de la muestra), teniendo en cuenta que:

$$\mu_m = \frac{\mu_m^*}{\rho}$$

$$\mu_m = \mu_i w_i + \mu_r w_r$$

donde  $\mu_r$ ,  $w_r$  representan el coeficiente de absorción másico y fracción en peso del resto de la matriz.

$w_i + w_r = 1$  y por consiguiente

$$\mu_m^* = \rho_m [w_i (\mu_i - \mu_r) + \mu_r]$$

$I_i$  puede venir también expresada en función de la fracción en peso,  $w_i$ , de  $i$  en la muestra de manera que:

$$I_i = \frac{K_i W_i}{\rho_i [V_i (\mu_i - \mu_r) + \mu_r]} \quad (4)$$

El paso de (3) a (4) queda justificado teniendo en cuenta que:

$$W_i = \frac{V_i \rho_i}{V_m \rho_m} = \frac{V_i \rho_i}{\rho_m}$$

En esta expresión (4), se basan la mayor parte de los análisis cuantitativos de fases cristalinas por difracción de RX ya que los fundamentos, debidos a KLUG y ALEXANDER (1.954) esencialmente, no se han alterado.

#### - Métodos de análisis cuantitativo

De la expresión (4) se deducen tres métodos de análisis cuantitativos, considerando la relación que ligue  $\mu_i$  y  $\mu_r$ .

1º)  $\mu_i = \mu_r$ . El método se aplica al análisis de fases polimorfas.

2º)  $\mu_i \neq \mu_r$  en muestras binarias o pseudobinarias. La curva de calibrado puede predecirse en este caso a partir de la relación de intensidades: Intensidad de la fase i en la muestra compleja / Intensidad de la fase i en una muestra monofásica, teniendo para aquella intensidad la que viene dada por (4) y para ésta la que facilita la siguiente expresión:

$$I = \frac{K_i}{\rho_i \mu_i} \quad (5)$$

3º)  $\mu_i \neq \mu_r$  en muestras de n componentes. El problema se resuelve entonces adicionando a la muestra una fase conocida que haga de referencia por lo que el método se denomina de "Standard interno". Sobre este método, por ser el aplicado en nuestro trabajo, tratamos más detalladamente.

## Aspectos esenciales del método del Standard interno

Supuesta una muestra compleja de componentes: 1,2... ..n, cuyas proporciones en peso son  $W_1, W_2, \dots, W_n$  y a la que se adiciona determinada cantidad,  $W_S$ , de una sustancia standard, extraña a la muestra, las fracciones en peso de la fase 1, por ejemplo, serán  $W_1$  y  $W'_1$ , antes y después de la adición respectivamente.

Las intensidades,  $I_1$  e  $I_S$  de una determinada línea del componente 1 y del standard vendrá dadas por las siguientes expresiones:

$$I_1 = \frac{K_1^{1)} W'_1}{\int_m \rho_m \rho_1} \quad (6)$$

$$I_S = \frac{K_S^{1)} W_S}{\int_m \rho_m \rho_s} \quad (7)$$

la intensidad relativa  $I_1/I_S$  será:

$$\frac{I_1}{I_S} = \frac{K_1}{K_S} \frac{W'_1}{W_S} \frac{\rho_s}{\rho_1} = \frac{2)}{KW_1} \quad (8)$$

y la curva de calibrado podrá levantarse para cada fase a partir de las intensidades relativas en una serie de mezclas de proporciones conocidas, preparadas artificialmente y las concentraciones correspondientes de dicha fase en las mezclas.

Problemas que contengan esta fase podrán ser analizados si se les adiciona la misma proporción del standard.

---

1)  $K_1, K_S$  factores que dependen de la geometría del sistema y de la naturaleza de las fases 1 y standard respectivamente.

2) Teniendo en cuenta que:  $W'_1 = W_1 (1 - W_S)$ .

### Algunos ejemplos de utilización del método

Probablemente la adopción de este método se debe a CLARK y REYNOLDS (1936) quienes lo aplican a mezclas de cuarzo y calcita, utilizando fluorita como standard interno. AGAFONOVA (1937) aplica un método similar, pero no obtiene la linealidad de las curvas de calibrado conseguida por aquellos. En 1.944 GROSS y MARTIN siguen el método a partir de relaciones teóricas, sin levantar curvas de calibrado.

Si nos referimos, más concretamente, a los minerales que nos ocupan encontramos que carbonatos y cuarzo se han analizado cuantitativamente por difracción de RX en diversos trabajos. Entre otros autores pueden citarse: GULBRANDSEN (1960), WEBER y SMITH (1961), KAYE y Col. (1963), ROYSE y Col. (1971) y GUNATILAKA (1971) quienes analizan carbonatos sin standard interno, mientras, STARKE y RENTZCH (1961), PETERSEN (1962), DIEBOLD y Col. (1963), RAISH (1964) y GOODELL y Col. (1969) lo hacen con standard interno. Análogamente, BARBERI y Col. (1963) analizan cuarzo sin standard interno y GRIFFIN (1954), CALVERT (1966) y TILL y SPEARS (1969) lo hacen con standar interno. No obstante las bases teóricas del método se deben definitivamente a ALEXANDER y KLUG (1948).

GULBRANDSEN propone determinar a partir de la relación de intensidades Cal./Dol. el contenido de calcita y dolomita en la muestra. La estimación de aquella se hace a partir de alturas de picos en unidades de carta y la curva de calibrado se levanta tomando como variables  $x$  e  $i$ ,  $\log. 100 \% \text{Cal.}/\% \text{Dol.}$  y  $\log. 100. \text{ altura Cal.}/\text{altura Dol.}$ , respectivamente; obteniendo una correlación alta entre los datos (coeficiente de correlación, .954).

WEBER y Col. introducen la relación  $I \text{ Dol.}/I \text{ Dol.} + I \text{ Cal.}$  para obtener curvas de calibrado lineales.

KAYE compara los resultados obtenidos por difracción de RX con los que da un análisis modal por microscopía óptica, comparando nuevamente aquellos con los obtenidos por análisis químico de las muestras y recomienda el empleo de la difracción de RX.

ROYSE utiliza también la relación  $I_{\text{Dol.}} / I_{\text{Dol.}} + I_{\text{Cal.}}$  para levantar la curva de calibrado. Estudia distintos tipos de dolomita mezclándolos con calcita y compara los resultados obtenidos midiendo áreas y alturas de picos de difracción de RX por dos procedimientos, registro gráfico y conteo de impulsos. Consigue una seguridad del 95% de que el porcentaje de dolomita queda siempre determinado dentro de unos límites,  $\pm 6\%$ , al estimar la intensidad a partir de la altura del pico, medida por conteo de impulsos a tiempo fijo, por lo cual propone el uso de este procedimiento por su mayor exactitud.

PETERSEN utiliza  $\text{ThO}_2$  como standard interno por la proximidad del pico de esta substancia al de dolomita y calcita y la pequeña proporción que se precisa de ella para obtener picos discernibles. Hace una molienda constante en mortero de ágata y estima la intensidad sobre el registro gráfico.

DIEBOLD y Col. comparan dos métodos de análisis, químico y difracción de RX, proponiendo este último utilizando  $\text{F}_2\text{Cd}$  como standard interno y determinando áreas de picos por conteo de impulsos a tiempo fijo para estimar la intensidad.

Del trabajo de RAISH tenemos referencia detallada a través de GRIFFIN quien en 1971 sigue el procedimiento propuesto por aquel, pero ligeramente modificado. Utiliza fluorita como standard interno para determinar dolomita, calcita y cuarzo. La intensidad se estima a partir del conteo total de impulsos en cada pico analítico durante 64 segundos y de la altura medida sobre el registro gráfico, obteniéndose por este procedimiento buenos y más rápidos resultados, pero siendo

aquel de mayor precisión.

GRIFFIN analiza cuarzo con un nuevo standard interno, boehmita, utilizando las reflexiones 1.82 y 1.86 de cuarzo y boehmita respectivamente. CALVERT lo hace con 3.34 y 3.47 de cuarzo y standard, alúmina en su caso. TILL y Col. utilizan de nuevo boehmita, pero a partir de las reflexiones 4.26 y 6.18 de cuarzo y boehmita respectivamente, siendo el coeficiente de variación en este caso menor que en los anteriores.

Esta breve reseña de algunos trabajos deja patente la divergencia en el procedimiento para estimar la intensidad. Aún en 1973 GAVISH y Col. y MILLIMAN y Col. recomiendan, respectivamente, determinación de alturas y áreas para estimar la intensidad difractada.

#### - Dificultades prácticas en el método del standard interno

Los resultados obtenidos en una determinación de este tipo vienen afectados por una serie de errores derivados de algunas dificultades prácticas en la determinación.

Estas dificultades se refieren en general a los factores que de algún modo afectan la relación de intensidades, difractada e incidente, ecuación (1), así como a los inherentes al sistema de contaje.

Aquellas pueden a su vez analizarse bajo estos aspectos:

- a) Dependientes de la naturaleza de las fases analíticas
- b) Dependientes de la preparación de las muestras
- c) Instrumentales

a) Dificultades dependientes de la naturaleza de las fases analíticas

De la naturaleza intrínseca del método de análisis que nos ocupa se desprende que habrá dificultades al aplicar la curva de calibrado a la fase analítica correspondiente en un problema de terminado si hay entre ambas diferencias de:

- Tamaño de partícula
- Coeficiente de absorción
- Sustituciones isomórficas
- Cristalinidad

aspectos todos que pueden afectar más aun a la intensidad difractada si difieren mucho en ellos fase analítica y muestra problema.

A continuación tratamos de ellos brevemente.

- Tamaño de partícula

En el método del polvo cristalino es imprescindible que exista un número suficiente de cristalitos, (lo cual hace necesario que el tamaño de éstos sea bastante pequeño, dado el volumen de la muestra), para que el cono de difracción sea continuo y sean así válidos los aspectos esenciales de este método de DRX.

El tamaño tiene incluso decidida influencia sobre otros factores que afectan la intensidad difractada tales como: microabsorción, extinción, orientación preferente, amorfizamiento y ensanchamiento de las reflexiones.

De los estudios realizados por BIRKS (1945), (1945), WOLFF (1951), WILCHINSKY (1.951), MELKA y KONTA (1972), y sobretodo por ALEXANDER y Col. (1948) puede concluirse que el tamaño de partícula de  $\approx 10\mu$  es el ideal para obtener resultados satisfactorios y según GORDON (1956) y BRINDLEY (1945, 1961) de  $\approx 15\mu$ .

El intenso proceso de molienda a que se someten las muestras para alcanzar un tamaño de partícula bajo puede afectar seriamente a las fases, alterando su naturaleza y amorfizándolas. En carbonatos, GOODELL y KUNZLER (1965) comprueban el paso de aragonito a calcita por elevación de la temperatura y BURNS y BREDIG (1956), DACHILLE y Col (1960) y JAMIESON y GOLDSMITH (1960) el inverso, como efecto de presión.

Respecto al amorfizamiento de la muestra carbonatada por excesiva disminución del tamaño de partícula, MILLIMAN (1974) insiste en que hay que tener incluso en cuenta el tipo de molienda, seca o húmeda, al decidir los tiempos de molienda para alcanzar un tamaño óptimo. La disminución progresiva de tamaño hace aumentar la superficie específica de la partícula con la disminución consiguiente de la cristalinidad y de la intensidad difractada.

Por debajo de  $.1\mu$  a medida que disminuye el tamaño de partícula, las reflexiones de BRAGG se van ensanchando, disminuyendo progresivamente la altura del pico. Puede llegarse en este caso al extremo de que la reflexión sea tan débil que no pueda identificarse. No obstante para tamaños de partícula más elevados la altura del máximo puede ser utilizada con alto grado de reproducibilidad en carbonatos, LOWENSTAN (1954-a), TUREKIAN y ARMTRONG (1960) y CHAVE (1962), si bien con objeto de paliar esta dificultad otros autores proponen determinar el área integrada de la reflexión, DAVIES y HOOPER (1963), PILKEY (1964), NEUMAN (1965) y DIEBOLD y Col. (1963).

### - Coefficiente de absorción

La influencia del coeficiente de absorción en la intensidad difractada se soslaya en el método del standard interno, pero como indicara ya BRINDLEY (1.945), WOLFF (1.947) y WILCHINSKY (1.951) no pueden olvidarse los efectos denominados de microabsorción, de influencia decisiva en muestras cuyos componentes posean coeficiente de absorción de valor muy diferente, o muy distinto tamaño de partícula.

### - Sustituciones isomórficas

Algunas fases minerales admiten en su red sustituciones iónicas o atómicas dando lugar, si la sustitución alcanza valores elevados y los factores de dispersión de los nuevos iones o átomos son muy diferentes a variaciones en la intensidad difractada.

En carbonatos el reemplazamiento de Ca por Mg, Fe o Mn pueden reducir la intensidad difractada, RUNNELLS (1.970), hasta llegar en el caso de calcita-dolomita al 67% de la intensidad de calcita para dolomita, disminución excesiva según los resultados experimentales de TENNANT y BERGER (1957) y ROYSE (1.971).

### - Cristalinidad

La ecuación (1) que expresa el valor de la intensidad difractada fue deducida sobre la base del cristal ideal imperfecto, CULLITY (1.956), cristal de poder reflectante máximo.

A medida que los cristales se alejan de este modelo disminuye su capacidad difractora, efecto conocido con el nombre de extinción y que altera seriamente las intensidades difractadas.

El estudio de la diferencia de cristalinidad de muestra a muestra es complejo e incluye además del anterior otros factores debidos a distorsiones en la red, relaciones orden desorden, ensanchamiento de reflexiones y amorfizamiento, factores estos últimos ligados a tamaño de partícula.

La cristalinidad afecta seriamente a la intensidad de los máximos de difracción y no puede ser despreciada en análisis cuantitativos. MILLIMAN (1.974) al observar las diferencias de altura entre los máximos de difracción para calcitas de distinto origen, afirma que la cristalinidad es el parámetro más importante de los que determinan la intensidad difractada por una calcita. GIBBS (1.967) propone resolver el problema obteniendo las fases de las curvas de calibrado de los problemas a analizar, por separación diferencial, desviándose ahora la dificultad al hecho de la separación. SALYN y DRITS (1.972) han sugerido también un procedimiento de separación tal vez más prometedor, pero difícil aún. GUNATILAKA (1.971) separa manualmente la fase analítica del problema a analizar para levantar las curvas de calibrado.

#### b) Dificultades dependientes de la preparación de las muestras

La preparación y montaje de las muestras implican una serie de manipulaciones que pueden afectar la intensidad expresada en la ecuación (1), en la que se supone la muestra con una distribución estadística al azar de sus diferentes partículas.

Muestras complejas, no homogéneas, darán una intensidad difractada diferente a la que corresponde según la concentración real de la fase que se considere en la muestra.

Asimismo una orientación preferente en los cristales supone una variación en la intensidad de cada línea de difracción.

El efecto de orientación preferente es menor cuando se utiliza como portamuestra un capilar, pero es muy sensible en portamuestras planos. La forma de las partículas favorece a veces la orientación durante el montaje. Así, mientras no hay problemas con partículas esféricas o elipsoidales, aquellos se agravan con partículas de hábito plano, de ahí que sea precisamente en análisis de arcillas donde más exhaustivamente se ha tratado el problema.

El efecto de orientación preferente disminuye con la reducción del tamaño de partícula; así, por ejemplo en carbonatos, si aquél es suficientemente pequeño parece despreciable el efecto de orientación, BIRKS (1.945).

Diversos procedimientos se han ideado tratando de reducir la orientación. Tales son por ejemplo: recubrir las partículas de una película plástica, BRINDLEY y KURTOSSI (1.961); cargado del portamuestras con soporte de negro de carbón, teflón triturado, parafina, CHRIST y Col. (1948), STURM (1.968) y REDMOND (1.947); sometiendo la muestra a un pulverizado de krylón, BLOSS y Col. (1.967), entre otros procedimientos analizados por diversos autores, STURM (1972).

Otra forma de tratar el problema ha sido controlando la orientación a partir de la relación de intensidades entre diversas reflexiones o utilizando un indicador como por ejemplo: S<sub>2</sub>Mo, QUAKERNAAT (1.970). Algunos autores proponen el uso de portamuestras especiales, MAC ATEE (1.956) y BANERGIE (1.958) y NISKANEN (1.964).

Se han sugerido incluso dispositivos especiales que permiten determinar intensidades difractadas con independencia del grado de orientación, SUTHERLAND y Col. (1961), MARTIN VIVALDI y Col. (1.968) y TAYLOR y Col. (1.966).

### c) Instrumentales

La intensidad de las líneas de difracción queda también afectada, respecto al instrumental, por la anchura de rendijas y la eficiencia del detector.

La anchura propiamente instrumental de la línea difractada está determinada, principalmente, por la apertura angular de la rendija receptora. El tamaño óptimo de ésta deberá ser sólo algo mayor que la anchura efectiva del filamento proyectado sobre el ánodo. Si es menor disminuye la intensidad, mejorando la resolución del doblete  $\alpha_1$   $\alpha_2$ ; contrario a lo que sucede si la anchura de la rendija es mucho mayor.

Otros factores técnicos que afectan lógicamente el valor de la intensidad registrada son, estabilización de la fuente emisora y adecuada geometría del aparato: sistema de rendijas y acoplamiento del goniómetro, KLUG y ALEXANDER (1.954) y JENKINS y DE VRIES (1.972).

En relación con el instrumental puede considerarse también el sistema de contaje.

#### - Sistemas de contaje

Los impulsos procedentes del "selector de alturas de impulsos" pasan al sistema de medidas. Este consiste, normalmente, en un equipo registrador en el que las señales procedentes del detector, integradas electrónicamente mediante un "rate meter" alimentan un registro gráfico; o bien, los impulsos se presentan visualmente, totalizándose en unas escalas. En este caso, prefijado el tiempo de medida o el número de cuentas, la intensidad de aquellos es una relación entre el número de impulsos totalizados y el tiempo de duración de la medida. KLUG y ALEXANDER (1.954) y JENKINS y DE VRIES (1.972).

Ya se ha indicado anteriormente como son ALEXANDER y KLUG quienes exponen definitivamente en 1.948 las bases del método del standard interno. Se trata de un trabajo en el que utilizan registro por contadores, estudiando posteriormente, en colaboración con KUNMER la reproducibilidad del difractor en la medida de intensidades, KLUG y Col. (1.948). No obstante SCHMELSER (1.951) indica la posibilidad de cometer serios errores midiendo intensidades por medio de contadores. KLUG (1.963) estudia de nuevo este problema en un difractor más moderno que el utilizado en sus primeras experiencias y concluye que la reproducibilidad de los resultados depende de: estabilidad de la fuente de radiación, tamaño de partícula y técnicas de montaje y exploración, determinando un error del 5% para composiciones superiores al 5% del material analizado, cuarzo en su caso. En la misma línea de investigación CLARK y Col. (1.954) estudian la reproducibilidad de dos modelos de difractor, atribuyendo la diferencia entre las curvas de calibrado obtenidas en ambos casos a diferencias en la preparación de las muestras y diferente sistema de contaje. Otros autores ya citados en este capítulo han atendido también a los diversos sistemas de medida sobre los que volveremos al tratar de discutir nuestro trabajo.

II.- OBJETIVO

Levantar curvas de calibrado para carbonatos romboédricos de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ , aplicables al análisis cuantitativo por DRX de estas fases minerales, utilizando fluorita como standard interno y bajo unas condiciones de trabajo que den rapidez al análisis, sin ampliar los márgenes de error.

El hecho de utilizar cuarzo como diluyente en todas las mezclas preparadas artificialmente, permitirá analizar, simultáneamente la curva de calibrado de este mineral.

Es imprescindible indicar el contexto geológico de este objetivo que supone, en sentido mas amplio, una contribución al estudio de minerales accesorios de la arcilla, dentro del análisis cuantitativo de fases minerales por DRX.

### III.- MATERIALES

Minerales a estudiar. Accesorios de la arcilla.  
Justificación de la elección.

Naturaleza de las muestras seleccionadas. Descripción  
de las muestras.

Caracterización de especies. Análisis de los minera-  
les. Análisis por difracción de RX. Análisis químico.

Elección de cuarzo como diluyente en las mezclas.

Elección de fluorita como standard interno.

## Materiales

En este capítulo se consideran los minerales que han sido objeto de estudio en el trabajo y los empleados como standard y diluyente, todos ellos bajo los siguientes aspectos:

Descripción y caracterización de especies y justificación de la elección.

### - Minerales estudiados

Los minerales que inicialmente se consideraron base en el trabajo son los que con cierta frecuencia se presentan como accesorios en las arcillas:

Feldespatos calco-sódicos  
Feldespatos potásicos  
Sepiolita  
Halloysita  
Atapulgita  
Yeso  
Anhidrita  
Jarosita  
Calcita  
Dolomita  
Siderita  
etc.

La elección del grupo de los carbonatos tipo calcita como cuerpo del trabajo para la tesis se debió al interés que el estudio de este grupo representaba y a la posibilidad de sistematizar la experimentación y llegar a ciertas generalizaciones a partir de los resultados.

Sólo a título indicativo podemos decir que localizar y poner a punto feldespatos naturales puros era tan difícil

que demoraba excesivamente la investigación. Asimismo, el cuidado que requería el tratamiento del yeso al ser molido y las condiciones de secado para que, sin perder su naturaleza, estuviera a punto para hacer con él mezclas homogéneas, hacía demasiado lenta la etapa de preparación de uno de los materiales base del trabajo.

De las tres fases del sistema sulfato cálcico-agua:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (yeso),  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (hemi-hidrato o basanita) y  $\text{CaSO}_4$  (anhidrita), la primera puede pasar lentamente a la segunda, al aire, alrededor de  $70^\circ\text{C}$  o menos y rápidamente a  $90^\circ\text{C}$  (DEER, W.A. et al., 1966). No obstante, en todas las muestras de yeso que habíamos seleccionado como puras aparecía, con mucha frecuencia, cierta proporción de hemihidrato después de la molienda e incluso después de la pequeña operación a que sometíamos las muestras en el vibrador para ser homogeneizadas.

Así se prefirió hacer un estudio más exhaustivo de los carbonatos tipo <sup>1)</sup> calcita con cationes:  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Mn}^{++}$  y se abandonó la idea inicial de trabajar con grupos como feldespatos y sulfatos por ejemplo, que hubieran hecho el trabajo de tesis más amplio, pero más heterogéneo y hubieran desbordado, incluso, los límites de un trabajo de este tipo.

### Naturaleza de las muestras seleccionadas

Las muestras empleadas se seleccionaron entre numerosos ejemplares de la colección del Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid -Secciones de Archivo y Exposición- y en alguno de los casos se ha utilizado material facilitado por personal de éste y otros Departamentos de las Secciones de Ciencias Geológicas.

La idea que regia la selección se basaba en separar las muestras que presentaran buena cristalización y que "de visu" parecieran, al menos, ejemplares puros.

1) Los términos tipo o serie aplicados a calcita se emplean en este trabajo para designar, en sentido amplio, carbonatos romboédricos.

A las muestras seleccionadas con este criterio, generalmente, varios ejemplares de una misma especie, se les aplicó inmediatamente un análisis por difracción de RX, con objeto de eliminar las muestras que presentaran ciertas impurezas; si bien es preciso admitir que las seleccionadas definitivamente, sometidas a un análisis muy fino, ofrecen cierto grado en la presencia de impurezas, pero aceptándose esta imperfección como menor, frente a la ventaja de utilizar muestras naturales.

Las características de los materiales se describen a continuación:

- Descripción de las muestras (descripción de visu)

Carbonatos tipo calcita: C<sub>1</sub>, ....., C<sub>8</sub>

- C<sub>1</sub>.- Calcita
- C<sub>2</sub>.- Anquerita
- C<sub>3</sub>.- Dolomita
- C<sub>4</sub>.- Dolomita
- C<sub>5</sub>.- Rodocrosita
- C<sub>6</sub>.- Rodocrosita
- C<sub>7</sub>.- Siderita
- C<sub>8</sub>.- Magnesita

- C<sub>1</sub> Calcita

Ejemplar blanco, transparente a translúcido, con lig<sub>er</sub>as impurezas de color amarillo claro a favor de pequeñas grietas y superficies de exfoliación. Semejante a la calcita ganga de filón.

Procedencia.- Ejemplar sin número de la Sección de Archivo del Museo N. de Ciencias Naturales de Madrid.

- C<sub>2</sub> Anquerita

Ejemplar de densidad ligeramente superior a la media, de color blanco amarillento en superficie por oxidación y blanco con irisaciones del gris al amarillo claro en corte fresco. Aspecto translúcido y hábito romboédrico.

Procedencia.- Ejemplar cedido por el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la F. de Ciencias (U. de Granada).

- C<sub>3</sub> Dolomita

Ejemplar ligeramente denso, de color rosado a pardo claro, de aspecto masivo. Parece haber sufrido cierto metamorfismo.

Procedencia.- Ejemplar cedido por S. Ordoñez (Departamento de Petrología de la F. de Ciencias, U. C. de Madrid), procedente de la zona de Endrinal -Cámbrico inf. B- (Salamanca).

- C<sub>4</sub> Dolomita

Ejemplar formando una pequeña drusa de romboedros perfectos, de 1 a 1,5 cm. según el eje *a*. Brillo vítreo, transparente a translúcido y tonalidad blanco-grisácea.

Procedencia.- Ejemplar nº 24013 de la Sección de Exposiciones del Museo N. de Ciencias Naturales de Madrid. Venía dado como magnesita de Asturreta (Navarra).

- C<sub>5</sub> Rodrocrosita

Ejemplar masivo de abundantes y perfectos romboedros de color rosa, especialmente limpios en la superficie de pequeñas oquedades (de hasta 1,5 cm. de diámetro) que presenta la muestra. Se presentan asociados en este ejemplar cristales verdes de fluorita, pero la separación es tan neta que puede sacarse parte considerable de solo rodrocrosita.

Procedencia.- Ejemplar nº 4448 de la Sección de Archivo del Museo N. de Ciencias Naturales de Madrid, procedente de Sa-guache (Colorado).

- C6 Rodocrosita

Ejemplar no muy denso, pero si más que los denominados de densidad media (calcita, cuarzo); de color rosa fuerte con ligeras venas blanquecinas. Brillo vítreo-perlado. Está com-puesto por una masa compacta de pequeños cristales.

Procedencia.- Ejemplar sin número de la Sección de Archivo del Museo N. de Ciencias Naturales de Madrid.

- C7 Siderita

Ejemplar bastante denso, de color pardo, oscilando des-de tonos claros a oscuros. Brillo vítreo-perlado; translúcido-opaco; formando un agregado paralelo de subindividuos que le da un hábito tabular romboédrico. Presenta exfoliación fácil.

Procedencia.- Ejemplar nº 26268 de la Sala de Exposiciones del Museo N. de Ciencias Naturales de Madrid, procedente de Oberstein (Alemania).

- C8 Magnesita

Ejemplar de densidad media, de color blanco lechoso con irisaciones grisáceas y rosadas en bandas. Brillo vítreo; transparente a opaco. Se presenta en masa granuda de pequeños cristales. Parece haber sufrido cierto metamorfismo.

Procedencia.- Ejemplar cedido por M. Doval (Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la F. de Ciencias, U.C. de Madrid), procedente de Pacios (Lugo).

No fue fácil disponer de los diversos términos de la serie de la calcita. Las anqueritas son especialmente escasas -según los ficheros consultados en el Museo N. de Ciencias Naturales de Madrid-. Asimismo observamos también que varios ejemplares de éste, debieron ser denominados sobre la base de una primera observación, no ratificada por análisis químicos o por medio de RX. Esto se hizo patente en el caso de las citadas anqueritas y sobre todo en gran parte de la colección de las denominadas magnesitas de Asturreta, ya que todas las que analizamos por RX resultaron ser dolomitas. Este desvío nos permitió, no obstante, seleccionar una dolomita que aparecía en la exposición como "magnesita de Asturreta".

### Caracterización de especies

Los carbonatos encontrados en arcillas son con más probabilidad del tipo estructural calcita. La otra estructura importante de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ : Aragonito y una tercera modificación de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ : Vaterita, aparecen en precipitados artificiales de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . Esto permite suponer que estos minerales pueden existir de forma metaestable, al menos, en arcillas o productos derivados (BROWN, G., 1961).

Nuestro estudio se centra en carbonatos tipo calcita, dada la mayor frecuencia de estos minerales en sedimentos arcillosos.

Como introducción al análisis de los problemas pensamos que puede ser útil, recoger aquí unos cuantos datos relativos a dicho grupo.

<u>Nombre</u>	<u>Fórmula</u>	<u><math>\epsilon</math></u>	<u><math>\omega</math></u>	<u>D</u>	<u>a(Å)</u>	<u>c(Å)</u>	<u>a<sub>rh</sub>(Å)</u>	<u><math>\alpha</math></u>
Calcita	$\text{CaCO}_3$	1.486	1.658	2.72	4.990	17.061	6.37	46°05'
Magnesita	$\text{MgCO}_3$	1.509	1.700	2.98	4.633	15.016	5.675	48°10'
Rhodocrosita	$\text{MnCO}_3$	1.597	1.816	3.70	4.777	15.66	5.91	47°43'
Siderita	$\text{FeCO}_3$	1.635	1.875	3.96	4.69	15.30	5.77	47°54'
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1.500	1.679	2.86	4.807	16.01	6.015	47°07'

Sistema: Trigonal

Z<sub>rh</sub>: 2

Grupo espacial:  $R\bar{3}C$ .  $R\bar{3}$  (dolomita)

Otra de las especies estudiadas: Anquerita,  $Ca(Mg,Fe^{++}, Mn)(CO_3)_2$ , puede referirse a dolomita, si bien la sustitución de parte de Mg por Fe hace que aumente el tamaño de a y c.

(Datos tomados de DEER, HOWIE and ZUSSMAN (1965). Rock Forming Minerals, Vol. 5, p. 226, 4ª Ed.).

Más recientemente se han refinado algunos de estos parámetros; tal es el caso de Magnesita p.e.: con  $a = 4.637 \text{ \AA}$ , y  $c = 15.023 \text{ \AA}$  (KI DONG, OH., et al., 1973).

Los minerales de la serie de la calcita presentan un amplio rango de solución sólida, con diferentes iones reemplazándose y los correspondientes cambios que como consecuencia tienen lugar en el espaciado reticular.

La variación en los parámetros de la celdilla de calcita, debida a sustituciones de otros iones, ha sido estudiada por:

Sustitución de Ca por Mn -KNIEGER, 1930-. Estudio revisado por ANDREW (1950) quien demuestra que con una solución sólida de  $CO_3Mn$  desde 0 a 50% los espaciados del carbonato se reducen el 3,3%.

Sustitución de Ca por Mg -GOLDSMITH et al. (1955) y HARKER and TUTTLE (1955 b).

La sustitución de Ca por Mg parece causar una contracción anisotrópica. Para una calcita magnesiana con 20 moles% de  $CO_3Mg$  a es 1,82% menor que para calcita pura, mientras c es 2,54% menor (GOLDSMITH and GRAF, 1958).

El porcentaje de Mg en una calcita magnesiana puede determinarse a partir de:

Variación de  $d_{10\bar{1}4}$  (HARKER and TUTTLE, 1955 b)

Variación de otros espaciados (GOLDSMITH et al., 1955)

Variación de a ó c (GOLDSMITH and GRAF, 1958)

En general se pueden considerar posibles las siguientes sustituciones, teniendo en cuenta que los cationes pequeños como  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$ , de radios iónicos (.61<sup>LS</sup>, .720, .67<sup>LS</sup> y .745) respectivamente, determinan redes romboédricas; los grandes,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  y  $\text{Pb}^{++}$ , de radios iónicos (1.16, 1.36 y 1.18) respectivamente, rómbicas y  $\text{Ca}^{++}$ , l, intermedio entre unos y otros, puede satisfacer ambas clases de redes a temperatura ordinaria<sup>(1)</sup>.

Calcita  $\text{CO}_3\text{Ca}$  Puede contener, en mezcla isomorfa, pequeñas cantidades de Mg, Fe, Mn y más raramente Zn, Ba, Sr y Pb.

Dolomita  $\text{CO}_3(\text{Ca}, \text{Mg})$

La dolomita pura consta de una molécula de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  y otra de  $\text{CO}_3\text{Mg}$ . Mezclas con proporción menor de  $\text{CO}_3\text{Mg}$ , raras veces mayor, son en realidad asociaciones con calcita o magnesita. Sin embargo con respecto a anquerita existen todos los tránsitos posibles.

Anquerita  $\text{CO}_3\text{Ca} \cdot \text{CO}_3(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})$

Se considera como dolomita cuyo Mg ha sido total o parcialmente reemplazado por Fe o Mn. Es un término a veces intermedio en la sustitución de calcita por siderita.

Rodocrosita  $\text{CO}_3\text{Mn}$

Presenta a veces parcialmente sustituido el Mn por Fe, Mg, Ca y Zn.

---

(1) Los radios iónicos se han tomado de BLOSS, F.D. (1971) pp. 209 y s. para coordinación VI y según datos de Shannon and Prewitt (1969).

### Siderita $\text{CO}_3\text{Fe}$

Presenta generalmente cierta proporción de  $\text{CO}_3\text{Mn}$  y  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . Este en mezcla isomorfa y otras veces como anquerita incluida y orientada.

### Magnesita $\text{CO}_3\text{Mg}$

Presenta frecuentemente mezcla isomorfa de Fe, Mn y Ca.

Conviene destacar que siderita y rodocrosita tienen casi idéntica estructura, explicándose así la completa miscibilidad entre estas dos moléculas; mientras calcita y magnesita difieren tanto en el tamaño de la celda unidad que la miscibilidad es muy restringida (DANA, E.S. y FORD, W.E., 1969).

#### - Análisis de los minerales

Las distintas especies se han caracterizado por difracción de RX en polvos cristalinos, completándose el estudio de cada mineral con un análisis químico que permitiera precisar la naturaleza y proporción de los cationes presentes, descartándose el análisis microscópico por estimarse que un estudio superficial no aportaría datos importantes de análisis y determinaciones de  $\omega$  desbordarían en parte este trabajo que intenta centrarse en un método de análisis cuantitativo y no en análisis cualitativo de muestras minerales.

#### - Análisis de las muestras monominerales por difracción de RX

Los resultados del análisis por difracción de RX serán tabulados a continuación: Tabla III-1.

Las intensidades relativas se han determinado sin gran precisión si bien se han hecho medidas para no dar sólo una estimación visual.



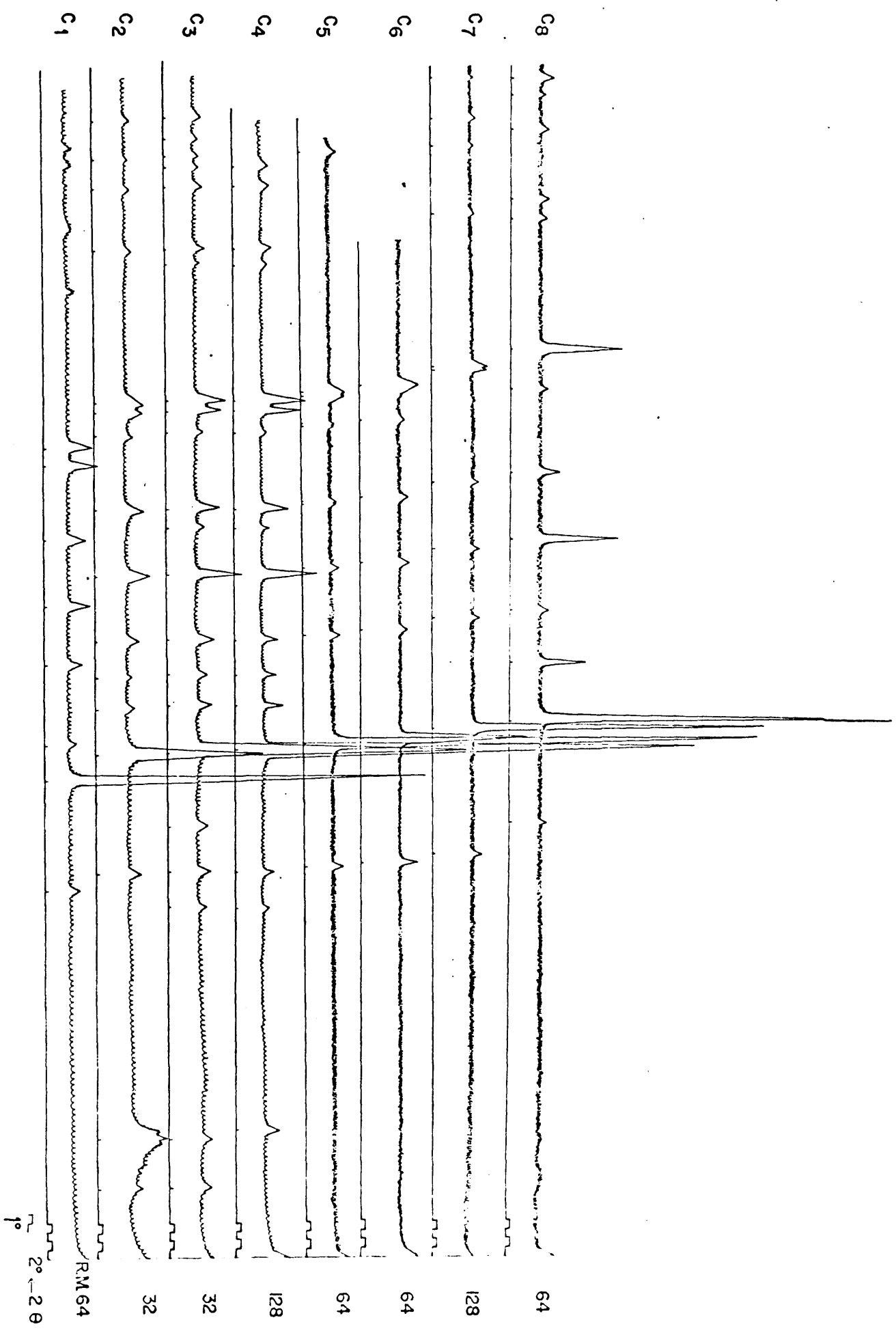


Fig. 1 Diagramas de DRX de los carbonatos estudiados Rad Cu

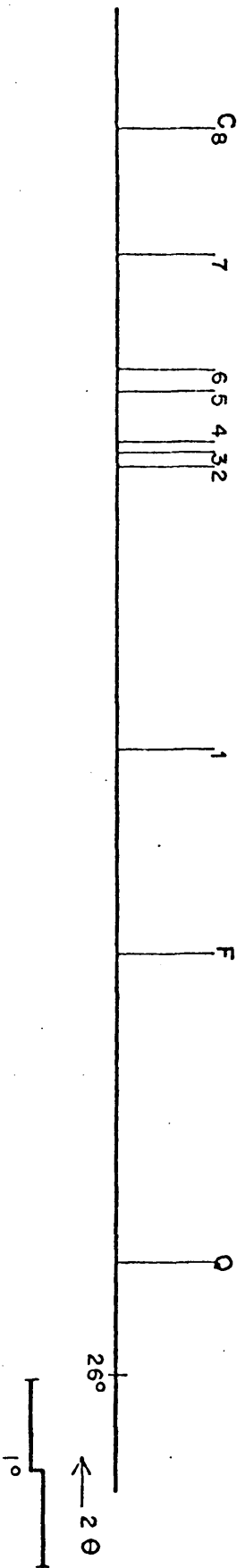


Fig. III 2 Posición de los picos analíticos: carbonatos, standard y diluyente DRX, Rad Cu  $C_{1-8}$  Q

El análisis se ha hecho bajo las condiciones indicadas en las partes IV y V de este trabajo: Equipo de RX y Tabla O, respectivamente.

Una idea visual de los difractogramas puede tomarse de las Figs. III-1 y III-2.

La identificación de las muestras se ha hecho con ayuda de las fichas ASTM y trabajos de algunos autores, encontrándose las siguientes correspondencias:

- C<sub>1</sub>.- ASTM 50586 Calcita. BROWN (1961)
- C<sub>2</sub><sup>(1)</sup>.- ASTM 12-88 Anquerita. BROWN (1961)
- C<sub>3</sub><sup>(2)</sup>.- ASTM 11-78 Dolomita. BROWN (1961) GRAF (1961) HOWIE et al. (1958)
- C<sub>4</sub><sup>(2)</sup>.- ASTM 11-78 Dolomita. BROWN (1961) GRAF (1961) HOWIE et al. (1958)
- C<sub>5</sub>.- ASTM 7-268 Rodocrosita. BROWN (1961)
- C<sub>6</sub>.- ASTM 7-268 Rodocrosita. BROWN (1961)
- C<sub>7</sub>.- ASTM 8-133 Siderita. BROWN (1961), GRAF (1961)
- C<sub>8</sub>.- ASTM 8-479 Magnesita. BROWN (1961), GRAF (1961)

---

(1) (Mg .312, Ca .511, Fe .166, Mn .011)

(2) (Mg .483, Ca .514, Fe .003)

#### - Análisis químico

El análisis químico <sup>(1)</sup> de los carbonatos se ha hecho bajo el siguiente proceso:

- 1º) Descomposición de las muestras en óxidos por calentamiento a 1000°C.
- 2º) Disolución de óxidos en ClH 1:1.
- 3º) Determinación de :

---

(1) Analista: Dr. A. La IGLESIA (Departamento de Cristalografía y Mineralogía, F. de Ciencias, U.C. de Madrid).

### Magnesio

Precipitando con fosfato amónico, calcinando y pesando el residuo de  $P_4O_7 \cdot Mg_2$ .

### Calcio

Precipitando con oxalato amónico, calcinando a  $1000^\circ C$  y pesando el  $CaO$ .

### Manganeso

Por medio de una colorimetría del permanganato obtenido por oxidación del  $Mn^{++}$  con  $IO_4K$ .

### Hierro

Por medio de una valoración con  $MnO_4K_2$ .

### CO<sub>2</sub>

Por gravimetría con un calcímetro.

Los resultados del análisis se recogen en la tabla siguiente: Tabla III-2.

	<u>C<sub>1</sub></u>	<u>C<sub>2</sub></u>	<u>C<sub>3</sub></u>	<u>C<sub>4</sub></u>	<u>C<sub>5</sub></u>	<u>C<sub>6</sub></u>	<u>C<sub>7</sub></u>	<u>C<sub>8</sub></u>
MgO	tr	19,12	21,37	25,56	0,41	0,53	0,23	46,21
FeO	0	3,80	0,81	0,62	3,23	0,66	60,57	1,27
MnO	0	1,01	0	0,14	55,46	60,21	1,01	tr
CaO	55,91	30,27	30,12	25,73	1,41	0,12	0,10	0,20
CO <sub>2</sub>	44,10	45,62	47,26	47,86	39,26	38,51	38,10	51,39
Insol	0,00	0,00	0,39	,0	0	0	0	1,03
	<u>100,01</u>	<u>99,82</u>	<u>99,95</u>	<u>99,91</u>	<u>99,87</u>	<u>100,03</u>	<u>100,01</u>	<u>100,01</u>

La fórmula para los carbonatos, a partir del análisis, es la siguiente.

C <sub>1</sub> .	-	CO <sub>3</sub> Ca				
C <sub>2</sub> .	-	CO <sub>3</sub> (Mg	0,438	Fe 0,049	Mn 0,013	Ca 0,500)
C <sub>3</sub> .	-	CO <sub>3</sub> (Mg	0,492	Fe 0,010		Ca 0,500)
C <sub>4</sub> .	-	CO <sub>3</sub> (Mg	0,574	Fe 0,008	Mn 0,002	Ca 0,416)
C <sub>5</sub> .	-	CO <sub>3</sub> (Mg	0,008	Fe 0,053	Mn 0,921	Ca 0,020)
C <sub>6</sub> .	-	CO <sub>3</sub> (Mg	0,015	Fe 0,010	Mn 0,973	Ca 0,002)
C <sub>7</sub> .	-	CO <sub>3</sub> (Mg	0,007	Fe 0,975	Mn 0,016	Ca 0,002)
C <sub>8</sub> .	-	CO <sub>3</sub> (Mg	0,981	Fe 0,015		Ca 0,003)

### Elección de cuarzo como diluyente

La elección de cuarzo como diluyente permitía abordar su estudio paralelamente al grupo de carbonatos y obtener curvas de calibrado para este accesorio de la arcilla y constituyente común en la Naturaleza.

Una serie de características del cuarzo favorables a nuestro estudio son:

Fuerte difracción; la línea mas fuerte puede ser vista cuando el mineral está presente en una proporción del orden del 1%.

Casi invariable posición de las reflexiones por la débil solución sólida que presenta (BROWN, G., 1961).

Fractura astillosa y concoidea, lo que determina una forma esférica o de elipsoide en la partícula a medida que avanza el proceso de molienda (MEHMEL, M., 1959).

Reproducibilidad de las intensidades difractadas. Esta reproducibilidad parece extensiva no sólo a las diversas reflexiones dentro de un mismo tipo de cuarzo sino también a las diferentes variedades de este mineral, (nos referimos siempre a cuarzo trigonal con  $a=4.913 \text{ \AA}$  y  $c=5.405 \text{ \AA}$ ).

Inicialmente seleccionamos para el trabajo un cristal de roca que se ha utilizado en todas las mezclas, pero hemos estudiado el comportamiento de otras variedades para ver la posible generalización de las curvas de Calibrado.

Así hemos llegado a las siguientes relaciones medias cuarzo/tungsteno a partir de la altura de los picos a 3.34 Å y 1.58 Å respectivamente.

Cuarzo jacinto / Tungsteno	7.78	
Cuarzo Ahumado	8.55	
Cuarzo lechoso	7.63	
Cuarzo pegmatítico	7.72	
Cuarzo C. de Roca	7.64	
Cuarzo C. de la Roca	5.97	Menor tamaño de partícula

en las que se observa una diferencia muy sensible entre las dos últimas cantidades, referidas al mismo mineral, pero con diferente tamaño de partícula.

Para este pequeño estudio los diferentes minerales de cuarzo fueron molidos hasta tamaño menor de 37  $\mu$ , mezclados con Tungsteno (B D H) y homogeneizadas las mezclas conforme a lo indicado en la parte IV. Todo ésto y el análisis por difracción de RX se efectuó en iguales condiciones para todos ellos, salvo en la parte de cristal de roca que fué sometida a una molienda mas fuerte.

#### - Procedencia de los ejemplares

Cuarzo jacinto, Alfarp (Valencia), Departamento de Cristalografía y mineralogía de la F. de Ciencias, U.C. de Madrid.

Cuarzo ahumado, Sajonia (Alemania).

Cuarzo lechoso, Delfinado (Francia).

Cuarzo pegmatítico, cedido por el Dr. S. Ordoñez.

Cuarzo cristal de roca, Archivo del Museo N. de Ciencias Naturales de Madrid.

## Elección de fluorita como standard interno

El empleo de un standard para análisis cuantitativo por difracción de RX se basa, en el hecho de que standard y fase analizable, quedan igualmente afectados por la matriz y las fluctuaciones en las condiciones de excitación.

El standard debe ser cuidadosamente elegido de acuerdo con la fase que se desee analizar, siendo conveniente que ambos sean similares en coeficiente másico de absorción y densidad e imprescindible la ausencia del standard en la muestra y la no interferencia de picos.

La cantidad aconsejable de standard interno adicionada debe ser tal que proporcione una intensidad similar a la de la concentración media del mineral a analizar.

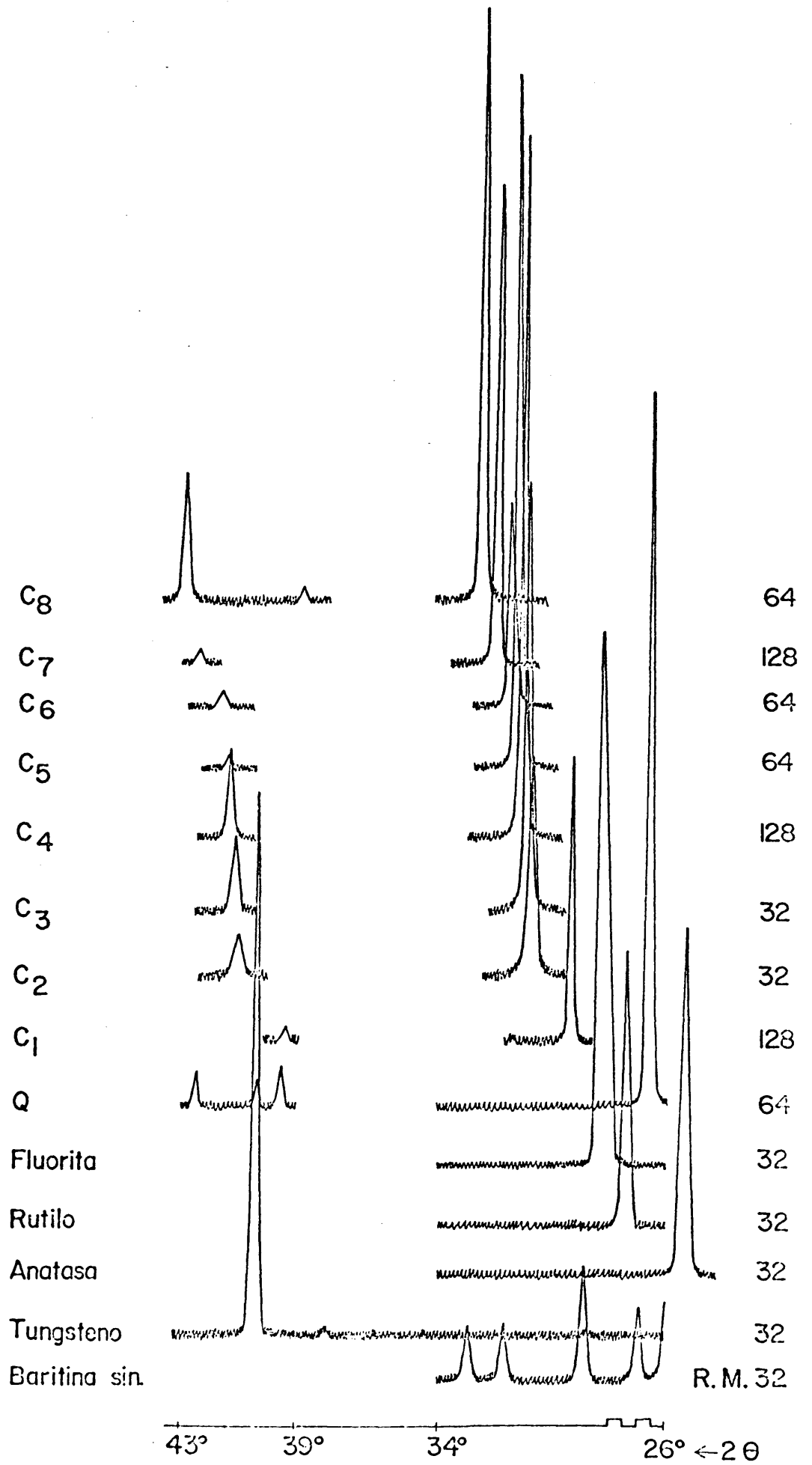
Los datos recogidos aquí, T.III-3 y la ilustración que sobre algunos de ellos facilita la figura III-3, pueden justificar la elección de fluorita, usada frecuentemente en trabajos de este tipo, si bien es preciso indicar que en nuestro caso se usa con reservas debido a las diversas diferencias que presenta frente a cada carbonato, e incluso, frente al cuarzo. El hecho de que la proporción de fluorita sea del orden de una de las fases: carbonato o cuarzo en dos de las mezclas es algo que deberá ser considerado al interpretar los resultados.

TABLA III-3

Datos relativos a posibles standard y fases a analizar, interesantes para la elección del standard:  
 Coeficiente másico de absorción para radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\mu/\rho$ ), Densidad ( $\rho$ ) y espaciados de máxima difracción.

<u>Standard</u>	$\mu/\rho$	$\rho$	<u>Espaciados de max. difracción</u>	
Fluorita (mineral <sup>(1)</sup> )	91	3,18	3,15	1,93
Rutilo (Scharlau)	129	4,26	3,25	1,69
Anatasa (Merck)	129	3,85	3,51	1,89
Tungsteno (B D H)	172	19,30	2,24	1,29
Sulfato Bórico (Merck)	320	4,50	3,44	3,10
$\text{CO}_3\text{Mg}$ magnesita	18,33	2,98	2,74	2,10
$\text{CO}_3\text{Ca}$ calcita	71	2,71	3,03	2,28
$\text{CO}_3\text{Mn}$ rodocrosita	141,52	3,70	2,84	3,66
$\text{CO}_3\text{Fe}$ siderita	153,71	3,70	2,79	3,59
$(\text{CO}_3)_2\text{CaMg}$ dolomita	46,88	2,86	2,88	2,19
$(\text{CO}_3)_2\text{CaFe}$ anquerita	115,31	2,97	2,89	2,19
$\text{SiO}_2$ cuarzo	34,45	2,65	3,34	4,26

(1) Ejemplar transparente e incoloro, bien cristalizado del Museo N. de Ciencias Naturales de Madrid.



(Fig III 3) Pos. de los picos analíticos y de posibles standards. DRX, Rad Co

IV.- TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS Y TECNICAS DE ESTUDIO  
EMPLEADAS

Tratamiento hasta puesta a punto de los patrones,  
standard y diluyente. Molienda, secado y conser-  
vación de muestras

Preparación y tipos de mezclas

Homogeneización de las mezclas

Los RX aplicados al estudio de mezclas minerales  
como técnica de Análisis cuantitativo

Equipo de RX y condiciones de trabajo

Tratamiento hasta puesta a punto de los patrones, standard y diluyente

Conviene tener en cuenta en este apartado que el objetivo es obtener un tamaño de partícula apto para los estudios posteriores con RX, por el procedimiento más rentable.

Todos los minerales empleados: patrones diluyente y standard fueron molidos hasta alcanzar un tamaño de partícula conveniente.

Inicialmente se propusieron tres procedimientos para seleccionar el tamaño de partícula que parecía más deseable, 5 a 10  $\mu$ , en un intento de aproximación al tamaño arcilla. Los procedimientos fueron:

- A) Separación por extracción de la muestra dispersa en agua.
- B) Separación en ciclón de aire "Dr. Go nell".
- C) Separación por vibración de tamices.

A) Este procedimiento, basado en la ley de Stokes fué seguido conforme a lo propuesto por TANNER, CB and JACKSON, ML (1947), y habitual en este Departamento para granulometría de arcillas.

El equipo de Laboratorio empleado constaba de:

Agitador eléctrico 2000 RPM

Vasos pyrex de 1 l. para dispersar las muestras

Probetas de 1 l. para favorecer la extracción selectiva  
del problema

Bomba de vacío Oliveras T. BD 16

Bujías Chamberland Sistema Pasteur

Lámpara de infrarrojo PHILIPS. T/13344. E/06

El tiempo requerido para obtener una cantidad suficiente de muestra, 10 grs. aproximadamente, de la fracción comprendida entre 5 y 10  $\mu$  era considerable, teniendo en cuenta las operaciones ordinarias y sucesivas repeticiones para enriquecer la extracción. Reforzándose lo anterior si se considera también el tiempo requerido hasta puesta a punto de la muestra: absorción del agua y secado completo.

B) Otro procedimiento aplicado consistía en separar la fracción mediante un ciclón de aire. La operación se hizo en el ciclón de aire "Dr. Gonell" de la JEN (Junta de Energía Nuclear, Madrid); precisándose tiempos muy largos para obtener pequeñas cantidades de la fracción buscada.

Con carácter indicativo se puede anotar aquí que obtener unos 10 grs. de anhídrita  $< 10\mu$ , supuso del orden de 90 horas de funcionamiento del aparato y 3 grs. de fluorita del mismo tamaño de partícula, del orden de 60.

C) La separación por tamices se hizo con una serie de tamices A.S.T.M. de Giralt Laporta, S.A., acoplados a un vibrador.

Este procedimiento no dió resultados positivos porque la muestra pulverulenta se aglomeraba, en las condiciones ambiente, al vibrar los tamices y se impedía el paso por la luz de la malla.

Considerando lo anterior se fijó una limitación en la marcha del trabajo: separar en principio sólo la fracción  $< 37\mu$ , y se introdujo una modificación en el procedimiento de separación por tamices. La muestra se pasaría a través de la malla de un tamiz A.S.T.M. nº 400 barriendo la muestra suavemente sobre la malla con un pincel de

marta del nº 4, mejorando considerablemente el tiempo invertido.

Este procedimiento se generalizó para el tratamiento de todas las muestras.

#### - Molienda

Es claro que las muestras monominerales fueron reducidas a polvo antes de someterse a la operación ya referida.

Tratar la molienda en segundo lugar es debido a que al ser su finalidad proporcionar un determinado tamaño era preciso tener idea de todo lo anterior para fijar y generalizar las condiciones y tiempo de molienda más convenientes. La molienda se hizo de la siguiente forma:

Triturado previo de pequeña cantidad de muestra en mortero de acero, tipo Abich de 30mm  $\emptyset$  de luz.

Molienda a mano en mortero de ágata de 85mm  $\emptyset$ , durante 2 ó 3 minutos para reducir los granos mayores.

Molienda de esta porción en un pulverizador FRITSCH. tipo 601 nº 570, durante 3 ó 3½ horas, interrumpiéndose la operación a voluntad cada 60 minutos para remover el polvo que se adhería a las paredes del vaso de ágata formando una película de hasta 2 ó más mm. de espesor impidiendo el choque de gran número de partículas.

Este procedimiento, aplicado a todas las muestras, así como el tratamiento de las mismas según indicábamos antes, se sometieron a un pequeño control para conocer, con cierta aproximación, el tamaño de partícula dominante tras un tiempo determinado de molienda.

El estudio se hizo con tres de los carbonatos problema, Calcita, Siderita y Magnesita y se desdobló en dos partes: Estudio de la fracción gruesa resultante de la molienda previa al uso del pulverizador y estudio de la fracción, en general fina, que se obtenía en este mortero.

El material empleado en estas operaciones fué el siguiente:

- Para estudio de la fracción gruesa

Mortero de acero, tipo Abich, 30 mm.  $\emptyset$  luz

Mortero de ágata, 85 mm.  $\emptyset$ , para operador manual.

Pinceles suaves.

Tamices	nº	$\emptyset$ mm.	Luz de malla mm.
C.I.S.A.	R98	100	.100
C.I.S.A.	R100	200	.080
C.I.S.A.	R102	200	.060
A.S.T.M.	270	100	.053

Balanza Sartorius T-2462

- Para estudio de la fracción fina

Mortero de acero (ya descrito)

Mortero de ágata (ya descrito)

Pulverizador FRITSCH. T.601, nº 570

Tamiz C.I.S.A., R92, 100 mm.  $\emptyset$ . 20 mm. de luz

Vasos pyrex, 900 ml. grad. y cap. 1 l.

Bujias Chamberland, sistema Pasteur

Bomba de vacío Oliveras T. BD 16

Agitador eléctrico 2000 RPM

Lámpara de infrarrojo PHILIPS T/13344. E/06

Balanza Sartorius (ya descrita)

La operación se hizo de la siguiente manera:

- Para la fracción gruesa

Cantidades iguales de cada mineral ligeramente trituradas en el mortero de acero, se pasaban por el tamiz R98 después de cada 30 segundos de molienda en el mortero de ágata manual.

Todo el material <.100 mm. de cada mineral fué separado por los tamices R100, R102 y 270, obteniéndose los siguientes % de cada fracción:

	Calcita %	Siderita %	Magnesita %
Entre .100 y .080	23,61	29,38	22,91
" .080 y .060	11,08	11,18	13,62
" .060 y .053	22,66	26,74	34,18
<.053 mm.	42,64	32,69	29,29

- Para la fracción fina

1,5 gr. de fracción <.20 mm. obtenida como en las primeras etapas de la experiencia anterior se pulverizan durante 2 h. 30' en el pulverizador con bolas de ágata (2 de 20 mm.  $\phi$ , 2 de 10 mm.  $\phi$  y 2 de 8 mm.  $\phi$ ), dando un valor 3 a la vibración y moviendo el polvo a intervalos de 30,60 y 60'.

En el polvo obtenido se separan las fracciones > y < 20 $\mu$  aplicado el procedimiento de TANNER, CB. and JACKSON, ML, ya citado, repetido hasta cinco veces, obteniéndose las siguientes cantidades en %

	Calcita %	Siderita %	Magnesita %
> 20 $\mu$	76,41	72,29	60,83
< 20 $\mu$	23,59	27,71	39,18

Se hizo aun otro pequeño control para tener idea del tamaño dominante en la fracción  $<37\mu$  que pasaba por el tamiz A.S.T.M. 400, generalizada en este trabajo.

Se operó con calcita, siderita y magnesita. Cantidades del orden de 5 grs. y tamaño de partícula  $<37\mu$ , se separaron como en el estudio de la fracción fina en fracciones  $>$  y  $<20\mu$ , obteniéndose los siguientes %

	Calcita%	Siderita %	Magnesita %
$>20\mu$	50	55	55
$<20\mu$	47	41	40

Todo lo indicado en este capítulo es evidente que no permite generalizar conclusiones sobre resistencia de los minerales estudiados, pero si facilita cierta idea de los tamaños obtenidos en la molienda.

#### - Observaciones

En el caso del cuarzo se ha observado mayor resistencia que en los carbonatos para obtener el tamaño  $<37\mu$ .

#### - Secado y conservación de muestras

Dentro del tratamiento hasta puesta a punto de los materiales es preciso considerar algo relativo a la conservación de la muestra en medio seco.

En condiciones ambiente los polvos se humedecían enmascarando los resultados en las pesadas cuya exactitud era imprescindible al hacer las mezclas, dificultando incluso la homogeneización de éstas.

Para evitar estos inconvenientes las muestras se secaban y conservaban en un desecador de 260 mm.  $\phi$ , con un vacío del orden de  $10^{-1}$  mm. de Hg, en el que se utili

zaba como deshidratante  $P_2O_5$ .

### Preparación y tipos de mezclas

Centrado el objetivo de la tesis en analizar y expresar matemáticamente la relación entre las intensidades de RX difractados en cada problema por el Carbonato estudiado y su abundancia en las muestras, se propuso estudiar cada problema a través de cuatro mezclas en las que carbonato, cuarzo y fluorita entraban en las siguientes proporciones, muy similares a las que se usan en trabajos de este tipo.

Mezcla	<u>Carbonato grs.</u>	<u>Cuarzo grs.</u>	<u>Fluorita grs.</u>	<u>%C</u>	<u>%Q</u>	<u>%F</u> <sup>(1)</sup>
M <sub>1</sub>	.05	.45	.05	10	90	10
M <sub>2</sub>	.15	.35	.05	30	70	10
M <sub>3</sub>	.35	.15	.05	70	30	10
M <sub>4</sub>	.45	.05	.05	90	10	10

1) Sobreañadido al 100% de la mezcla binaria: C,Q.

Las cantidades se determinaron en una balanza Sartorius T-2462 de precisión  $\pm 0,0001$  grs. y con un error de operador del orden  $\pm 0,00007$ grs.

### Homogeneización de las mezclas

Cada una de las mezclas se homogeneizó por agitación de la misma dentro de un tubo de plástico de 18 mm.  $\varnothing$  que contenía una bolita también de plástico de 8 mm.  $\varnothing$ , durante 8 minutos en un vibrador Mixer mill - Glen Creston.

Este tiempo fué decidido de acuerdo con las características del aparato, procurando garantizar tiempo su-

eficiente para remover y distribuir homogéneamente las diferentes partículas e impedir, al mismo tiempo, una reducción sensible de su tamaño y un tratamiento que podría afectar su cristalinidad.

### Los RX aplicados al estudio de mezclas minerales como técnica de análisis cuantitativo

El hecho de que el difractómetro de RX permita medir intensidades relativas de los máximos de cada fase, hace posible su empleo en métodos con fines analíticos cuantitativos.

La determinación de las concentraciones de las distintas fases se verifica en dos etapas. En la primera se halla la intensidad integrada del máximo de difracción seleccionado y en la segunda se establece una relación adecuada entre esta intensidad y la concentración de la fase cristalina interesada, de todo lo cual se desprende que en la correcta interpretación de la intensidad facilitada por el difractómetro está la clave de la exactitud del método, si bien es cierto que el uso del difractómetro como técnica de análisis es mucho más preciso para cualitativo que para cuantitativo.

Numerosos factores que afectan a la intensidad y cuyo control resulta difícil en la práctica reducen la exactitud del análisis. Sólo atendiendo a la muestra pueden citarse entre otros: heterogeneidad del tamaño de grano, orientación preferente, deterioro estructural y desorden en los cristales, coeficiente de absorción, etc.

No obstante, la aplicación del difractómetro a este tipo de análisis, ha llegado a ser una práctica de rutina, levantándose curvas de calibrado a base de relaciones

de intensidades, procedimiento en que la exactitud está en razón directa de la analogía entre las fases a analizar, analogía entendida atendiendo al comportamiento de cada fase frente a los factores que afectan a la intensidad difractada por la misma.

En las primeras páginas se ha tratado ésto de un modo más sistemático, así como el método del standard interno aplicado en este trabajo.

Lo apuntado aquí no es mas que una breve introducción para tratar seguidamente del instrumental, condiciones de trabajo y montaje de las muestras en la difracción de RX que afecta a nuestro estudio.

#### Equipo de RX y condiciones de trabajo

Vamos a referirnos a cada una de las partes básicas que componen el instrumental del equipo Philips de RX para difracción en polvos cristalinos, utilizado por nosotros. Aludiremos a:

- Fuente de radiación
- Difractómetro
- Detector y unidades electrónicas de medida de intensidades, indicando, en los casos que sea preciso, las condiciones de trabajo.

#### - Fuente de radiación

Generador de alta tensión. Tipo PW 1130/00, de rectificación a potencial constante.

Tubo con ánodo de Cu. Tipo 25643/32 y anillo tipo PW 1043/01.

<u>Tipo de foco</u>	<u>Dimensiones (mm.)</u>	<u>Area foco (mm<sup>2</sup>)</u>	<u>KW</u>	<u>Carga específica W/mm<sup>2</sup></u>
normal	1 x 10	10	1.5	150

- Condiciones de trabajo:

Potencia máxima: 25 mA 35 Kv (40Kv)

Angulo de salida del tubo ( $\alpha$ ) 6°

- Difractómetro

Goniómetro Tipo PW 1050/25

Condiciones de trabajo:

Sistema de rendijas: 1°, 0,1 mm., 1°

Portamuestras plano de aluminio, de 38 x 38 x 1,4 mm. y capacidad 20 x 11 x 1,4 mm. La muestra se ha montado por presión manual entre dos superficies de vidrio lisas.

Velocidad de exploración 1°/m y 1/2°/m.

Gama explorada 2°-70° (2°) en análisis cualitativos y

25, 5° - 34° (2°) en Análisis cuantitativos.

- Detector y equipo de medida de intensidades

Detector de centelleo

Unidad Discriminadora, Tipo PW 1523

Unidad de registro, Tipo PW 1051/30. Carta Tipo PR 2262 A/00

Condiciones de trabajo:

Escala contadora, 16,32,64, 128

Constante de tiempo 2

Velocidad de carta 400 mm/hora, 1600 mm/hora

En los casos en que se ha hecho contaje de impulsos a tiempo fijo, éste ha sido 32 seg.

La radiación empleada ha sido  $\text{CuK}\alpha$  , filtrada mediante un filtro  $\beta$  de Niquel, colocado entre la muestra y el detector y funcionando, asociado al sistema, un selector de altura de impulsos.

## V.- ESTUDIO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Estimación de la intensidad difractada por (101) de cuarzo, (104) de carbonato problema y (111) de fluorita.

Tablas de datos. Relaciones C/F y Q/F a partir de (h), altura en mm. Análisis estadístico de la relación entre las variables.

Curvas de calibrado.

Cálculo de errores. Errores operativos. Errores instrumentales. Errores del método.

Estimación de la intensidad difractada por (101) de cuarzo, (104) de carbonato problema y (111) de fluorita

La validez de una estimación de la intensidad sobre el difractograma a base de determinar alturas o áreas de picos depende sobre todo del tipo del pico.

Supuesta la intensidad integrada proporcional al área bajo la línea del pico, si el área es proporcional a la altura<sup>1)</sup> queda justificado el uso de ésta para determinar en nuestro caso intensidades relativas: problema/standard.

La figura V-1 reproduce una de las gamas de  $2\theta$  estudiadas por nosotros. En la figura de referencia que le acompaña puede verse la similitud de nuestros picos a los de tipo a), en que el área es proporcional a la altura.

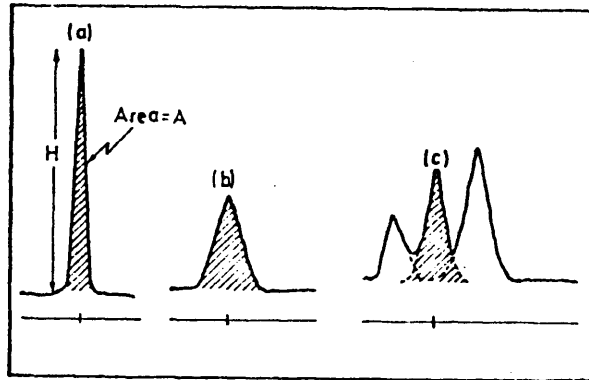
Como ya hemos indicado en otros apartados, buscando una aplicación inmediata de las curvas de calibrado que nos proponíamos obtener a un análisis en serie de muestras que contuvieran el patrón, hemos intentado seleccionar unas condiciones de trabajo más a favor de la rapidez que de la minuciosidad, siempre que los resultados obtenidos nos permitan juzgar un grado suficiente de bondad en los análisis.

Esto así, se propuso explorar las muestras a la velocidad de  $1^\circ/\text{m}$  y  $400 \text{ mm/hora}$  para goniómetro y carta respectivamente, y determinar alturas de picos para que su relación representara intensidades difractadas relativas.

Los primeros resultados obtenidos, representados gráficamente, ofrecían buena correlación y se adoptó este sistema cuya validez sería posteriormente sometida a un análisis estadístico.

No obstante, antes de una adopción definitiva se hicieron determinaciones de la altura registrada para el pico, del

1) Siempre que los cristalitos que componen la muestra tengan el tamaño de partícula correspondiente al intervalo óptimo y no existan tensiones ni orientaciones preferentes, la altura del máximo es proporcional a su área.



Diferentes formas de los máx. de difrac.  
registrados con el difractómetro.  
Bol. PHILIPS (1.972)

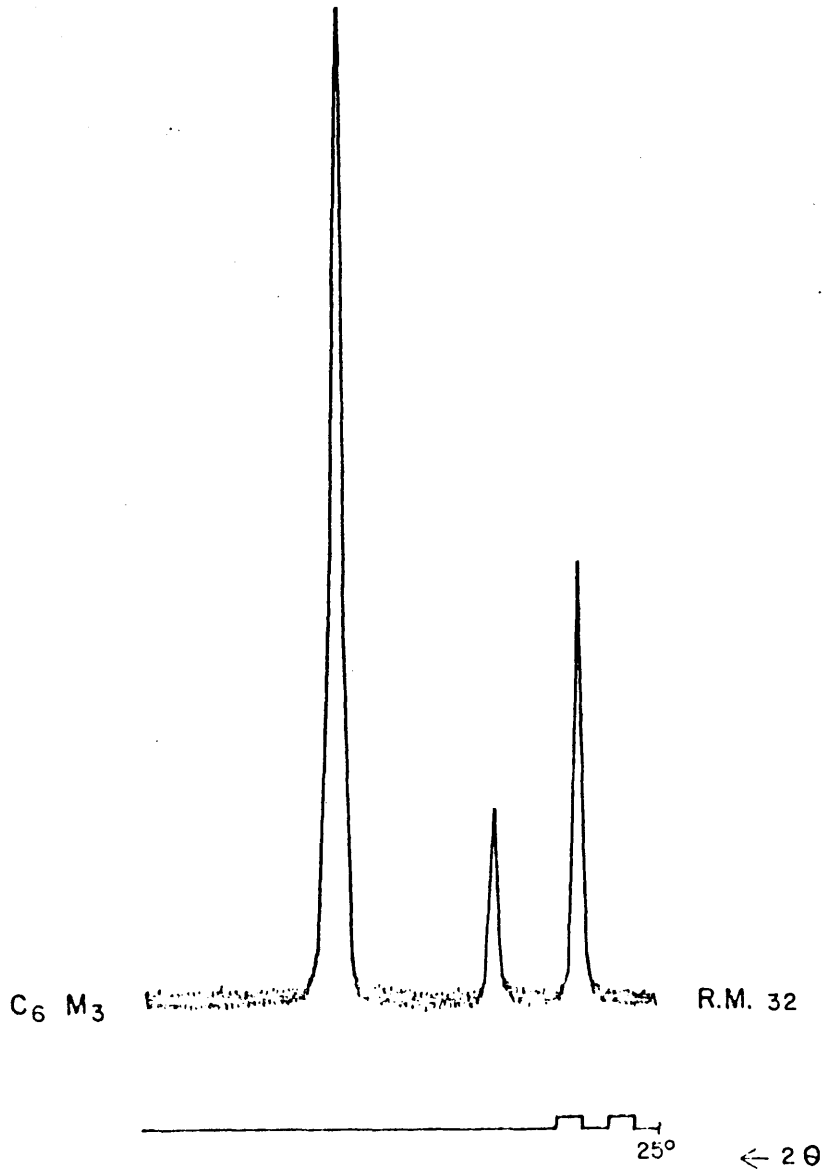


Fig. V 1 Forma de los máx. de difrac. analíticos.

de tiempo, adoptándose como contaje del fondo la media de ambos. El contaje neto del pico se obtuvo por diferencia entre el total del pico y el del fondo.

Tiempo fijo: 32 seg.

Los resultados no diferían grandemente, siendo las determinaciones a partir de altura sensiblemente intermedias entre las de área y contaje directo de impulsos.

Los datos siguientes pueden ser ilustrativos a este respecto:

Relaciones problema/standard en:

	M <sub>1</sub>		M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>	
	C/F	Q/F	C/F	Q/F	C/F	Q/F	C/F	Q/F
A partir de								
Altura (mm.)	.98	10.85	3.91	8.87	7.33	3.06	10.63	1.03
Area (mm <sup>2</sup> .)	1.09	9.52	3.82	7.65	7.76	2.89	12.06	1.09
Contaje en 32 seg.	1.07	11.18	4.03	9.25	6.70	2.97	10.97	1.09

- - - - -

No obstante lo que justifica verdaderamente, en nuestro caso, la utilización de la altura del pico del registro gráfico para estimar la intensidad es lo siguiente: Las muestras son muy homogéneas y la preparación y montaje de las mismas uniforme. Además la localización de la altura en el registro gráfico es inmediata y precisa frente a la dificultad que presenta para ésto el contaje.

Generalizada la determinación de la medida de la altura del pico, las diferentes mezclas de cada problema fueron exploradas y los datos obtenidos se tabularon y estudiaron convenientemente.

área y contaje directo de impulsos a tiempo fijo.<sup>(1)</sup>

- Consideración sobre estas determinaciones

En un problema, concretamente C7, se estudiaron los picos de difracción de las mezclas:  $M_1, \dots, M_4$  a partir de:

- a) Determinación de altura de los picos
- b) Determinación de área de los picos
- c) Determinación directa de contaje de impulsos a tiempo fijo.

a) Se hizo en las condiciones prefijadas como generalizables. La medida se determinó con una escala de ingeniero 1:1.000 de la colección utilizada para medidas de  $2\theta$ , trazando una línea de base a mitad del límite alcanzado por la radiación de fondo y midiendo perpendicularmente desde ésta hasta el vértice del pico.

b) Se variaron ligeramente las condiciones de trabajo porque era evidente que determinaciones de área en picos como los que ilustraba la figura V-1 inducían a más error que una determinación de alturas. Las nuevas condiciones fueron: velocidad de exploración  $\frac{1}{2}^\circ/\text{m}$  y de carta 400 mm/hora. La determinación se hizo, dada la simetría de los picos, midiendo altura y anchura media de modo similar al caso anterior.

c) Explorada previamente por movimiento a mano del goniómetro la posición exacta de máxima difracción, se hizo el contaje de los impulsos a tiempo fijo en esta posición del pico. La determinación correspondiente del fondo se hizo a ambos lados del pico analítico y durante el mismo intervalo

---

(1) La elección del contaje de impulsos a tiempo fijo frente al de cuentas fijas se hizo por la mayor seguridad de aquél para intervalos iguales de tiempo (BERMUDEZ POLO-NIO, J., 1967).

## Tablas de datos

Los datos obtenidos fueron tabulados y analizados estadísticamente.

Con objeto de simplificar las tablas a favor de un uso más inmediato y una interpretación clara se dan sólo ocho tablas, numeradas de acuerdo con el problema que representan.

Los datos que contienen son directamente las relaciones de alturas: Carbonato/Fluorita y Cuarzo/Fluorita, a partir de las cuales y de los porcentajes en peso se ha efectuado el análisis estadístico de la relación entre las variables.

Los valores de la relación de alturas se han obtenido a partir de los picos de un difractograma repetido, generalmente, hasta 6 veces sin variar las condiciones de trabajo.

La Tabla "0" resume lo relativo a nomenclatura de mezclas, condiciones de trabajo y picos analíticos de difracción.

TABLA 0

Mezclas ternarias: C, Q, F (Carbonato, Cuarzo, Fluorita)

Naturaleza de las mezclas  
 Condiciones bajo las cuales se han analizado por DRX  
 Caracterización de picos en los que se ha medido altura (h)

Mezclas	C grs	Qgrs	F grs	% C	% Q	% F <sup>(1)</sup>
M <sub>1</sub>	.05	.45	.05	10	90	10
M <sub>2</sub>	.15	.35	.05	30	70	10
M <sub>3</sub>	.35	.15	.05	70	30	10
M <sub>4</sub>	.45	.05	.05	90	10	10

Las muestras de polvo, acopladas en un portamuestras de aluminio de 38 x 38 x 1,4 mm. y espacio libre 20 x 11 x 1,4 mm., se analizaron en un difractor de RX, PW1050-25, ya descrito, usando:

Radiación: Cu K $\alpha$   
 Filtro de Ni  
 Potencia max.: 35 (40) Kv; 25 mA  
 Sistema de ranuras: 1 $^{\circ}$ , 0.1 mm., 1 $^{\circ}$   
 Tipo de exploración: 1 $^{\circ}$ /minuto  
 Velocidad de la carta: 400 mm/hora  
 Contador de centelleo  
 Selector de altura de impulsos  
 Escala contadora 16, 32, 64, 128  
 Constante de tiempo: 2  
 Exploración 2 $\theta$ : De 2 $^{\circ}$  a 70 $^{\circ}$  para análisis cualitativos  
 De 25,5 a 34 para análisis cuantitativos

Picos en los que se han efectuado medidas de altura (h)  
 área o cuentas

<u>Mineral</u>	<u>hkl</u>	<u>d(Å)</u>
Cuarzo (Q)	101	3,34
Fluorita (F)	111	3,15
Carbonato 1	104	3,03
Carbonato 2	104	2,896
Carbonato 3	104	2,891
Carbonato 4	104	2,885
Carbonato 5	104	2,85
Carbonato 6	104	2,848
Carbonato 7	104	2,79
Carbonato 8	104	2,74

(1) Sobreañadida al 100% de la mezcla.

TABLA 1

CARBONATO 1

Relaciones: C/F y Q/F a partir de (h) altura en mm.

Análisis estadístico de la relación entre las variables <sup>(1)</sup>

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>		
hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF
1.03	11.55	3.29	7.93	12.11	4.26	12.94	0.96
1.16	11.84	3.22	7.84	11.28	4.26	12.877	0.988
1.14	12	3.17	8.53	12.11	4.11	14.10	1.60
<u>1.01</u>	<u>11.69</u>	<u>3.2</u>	<u>8.94</u>	<u>12.02</u>	<u>4.28</u>	<u>13.47</u>	<u>1.28</u>
Σ 4.34	47.08	12.88	33.24	47.52	16.91	53.387	48.28
$\bar{x}$ 1.09	11.77	3.22	8.31	11.88	4.227	13.346	1.207

PARA CARBONATO

PARA CUARZO

Ecuación de regresión

$y = .1659x - .91$

$y = .126x + .07$

Varianza

Total 37.594

21.390

Explicada 36.704

21.182

No explicada .890

.207

Error típico de la estima

.667

.322

Coefficiente de correlación (r)

.988

.995

Significación de r: "t" de student

9.08

14.27

(1) Variable dependiente: relación de intensidades estimadas a partir de altura de picos, tomando la media genérica de todos los valores de y para cada x.  
Variable independiente: fracción en peso de la fase analítica en la muestra problema.

TABLA II

CARBONATO 2

Relaciones: C/F y Q/F a partir de (h), altura en mm.  
 Análisis estadístico de la relación entre las variables <sup>(1)</sup>

M <sub>1</sub>		M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>	
hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF
.48	12.21	1.41	10.71	3.07	4.05	3.97	1.39
.44	13.04	1.27	9.87	2.88	3.97	4.16	1.36
.47	11.91	1.22	9.19	2.96	3.85	4.46	1.6
.47	12.01	1.36	10.21	2.98	3.85	4.38	1.5
.55	13.82	1.31	10.17	3.09	3.91	3.82	1.36
<u>.59</u>	<u>13.41</u>	<u>1.4</u>	<u>10.19</u>	<u>3.15</u>	<u>3.96</u>	<u>4.13</u>	<u>1.44</u>
Σ 3.47	76.40	7.97	60.34	18.13	23.59	24.92	8.65
$\bar{x}$ .58	12.73	1.33	10.06	3.02	3.93	4.15	1.44

PARA CARBONATO

PARA CUARZO

Ecuación de regresión

$y = .0449x + .0008$

$y = .143x - .13$

Varianza

Total	2.710	27.505
Explicada	2.699	27.472
No explicada	.010	.033

Error típico de la estima

.070	.129
------	------

Coefficiente de correlación (r)

.998	.999
------	------

Significación de r: "t" de student

23.18	40.43
-------	-------

<sup>(1)</sup> Ver aclaración en Tabla I.

TABLA III

CARBONATO 3

Relaciones: C/F y Q/F a partir de (h), altura en mm.  
 Análisis estadístico de la relación entre las variables (1)

M <sub>1</sub>		M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>	
hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF
.91	18.08	2.16	11.1	5.55	4.81	7.81	1.61
.85	16.31	2.59	11.89	5.82	4.84	7.71	1.79
.89	18.89	2.53	11.03	6.04	5.58	7.81	1.58
.89	18.13	2.85	12.85	5.83	5.63	7.36	1.46
.79	14.96	2.15	11.11	5.85	5.12	7.41	1.63
<u>1.01</u>	<u>16.29</u>	<u>2.52</u>	<u>13.19</u>	<u>5.96</u>	<u>5.08</u>	<u>6.79</u>	<u>1.41</u>
Σ 5.34	102.66	14.8	71.17	35.05	31.06	44.89	9.48
$\bar{X}$ .89	17.11	2.47	11.86	5.84	5.18	7.48	1.58

PARA CARBONATO

$y = .084x - .01$

Total	9.515
Explicada	9.510
No explicada	.004

Ecuación de regresión

Varianza

.047
------

Coefficiente de correlación (r)

.999

Significación de r: "t" de student

65.21

PARA CUARZO

$y = .1887x - .50$

47.872
47.489
.383

.437

.995

15.74

(1) Ver aclaración en Tabla I.

TABLA IV

CARBONATO 4

Relaciones: C/F y Q/F a partir de (h), altura en mm.

Análisis estadístico de la relación entre las variables <sup>(1)</sup>

M <sub>1</sub>		M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>		
hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	
.95	12.65	2.47	9.36	7.31	3.12	7.98	1.107	
.99	13.31	2.52	9.6	7.47	3.11	8.11	1.092	
1.02	13.20	2.54	9.76	7.07	2.97	7.89	1.078	
.99	12.82	2.50	9.76	7.23	3.06	7.91	1.184	
1.01	13.6	2.50	9.57	7.22	3.06	8.12	1.098	
<u>.98</u>	<u>12.61</u>	<u>2.58</u>	<u>9.96</u>	<u>7.15</u>	<u>2.87</u>	<u>8.04</u>	<u>1.124</u>	
Σ	5.94	78.19	15.11	58.01	43.45	18.19	48.05	6.683
$\bar{X}$	.99	13.03	2.51	9.66	7.24	3.03	8.01	1.11

PARA CARBONATO

PARA CUARZO

Ecuación de regresión

$y = .0937x - .00040$

$y = .147x - .53$

Varianza

Total	11.976	29.384
Explicada	11.731	28.953
No explicada	.245	.430

Error típico de la estima

.35	.463
-----	------

Coefficiente de correlación (r)

.989	.992
------	------

Significación de r: "t" de student

9.78	11.59
------	-------

(1) Ver aclaración en Tabla I.

TABLA V

CARBONATO 5

Relaciones:  $c/F$  y  $Q/F$  a partir de  $(h)$ , altura en mm.  
 Análisis estadístico de la relación entre las variables <sup>(1)</sup>

$M_1$		$M_2$		$M_3$		$M_4$	
$hC/hF$	$hQ/hF$	$hC/hF$	$hQ/hF$	$hC/hF$	$hQ/hF$	$hC/hF$	$hQ/hF$
1.06	10.75	2.78	9.26	8.27	4.17	8.89	1.14
1.09	10.61	2.55	8.42	8.72	4.44	8.81	1.19
1.17	11.06	2.68	8.96	8.64	4.52	10.08	1.26
1.07	10.63	2.44	7.98	8.49	4.49	9.72	1.2
1.09	11.44	2.54	8.64	8.4	4.38	9.22	1.14
<u>1.12</u>	<u>10.83</u>	<u>2.48</u>	<u>7.94</u>	<u>8.58</u>	<u>4.51</u>	<u>8.58</u>	<u>1.1</u>
$\Sigma$ 6.60	65.32	15.47	51.20	51.10	26.51	55.30	7.03
$\bar{X}$ 1.10	10.88	2.57	8.53	8.51	4.41	9.21	1.17

PARA CARBONATO

PARA CUARZO 0

Ecuación de regresión

$y = .1108x - .189$

$y = .1177x + .366$

Varianza

Total	16.907	18.618
Explicada	16.386	18.478
No explicada	.521	.140

Error típico de la estima

.510	.264
------	------

Coefficiente de correlación (r)

.984	.996
------	------

Significación de r: "t" de student

7.52	16.24
------	-------

(1) Ver aclaración en Tabla I.

TABLA VI

CARBONATO 6

Relaciones: C/F y Q/F a partir de (h), altura en mm.  
 Análisis estadístico de la relación entre las variables <sup>(1)</sup>

M <sub>1</sub>		M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>	
hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF
.7	7.95	2.19	4.97	4.72	2.1	6.85	.72
.71	8.06	2.16	5.02	5.07	2.23	6.86	.7
.71	8.12	2.23	5.21	4.69	2.13	6.71	.63
.72	8.03	2.17	5.04	4.89	2.19	6.67	.59
.69	7.91	2.18	5.17	4.98	2.21	6.45	.61
<u>.69</u>	<u>7.95</u>	<u>2.19</u>	<u>5.12</u>	<u>5.18</u>	<u>2.25</u>	<u>6.74</u>	<u>.62</u>
Σ 4.22	48.02	13.12	30.53	29.53	13.11	40.28	3.87
$\bar{X}$ .7	8	2.18	5.08	4.92	2.18	6.71	.64

PARA CARBONATO

Ecuación de regresión

$y = .0737x - .057$

Varianza

Total	7.274
Explicada	7.256
No explicada	.017

Error típico de la estima

.094

Coefficiente de correlación (r)

.998

Significación de r: "t" de student

28.63

PARA CUARZO

$y = .088x - .424$

10.586
10.348
.237

.344884

.988

9.32

(1) Ver aclaración en Tabla I.

TABLA VII

CARBONATO 7

Relaciones: C/F y Q/F ea partir de (h), altura en mm.

Análisis estadístico de la relación entre las variables (1)

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>		
hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF
.97	11.00	4.09	8.92	7.80	3.57	10.026	.986
.97	10.30	3.93	9.07	7.74	3.07	10.857	1.128
.98	11.08	4.02	9.47	6.78	2.87	9.933	.886
1.00	11.28	3.72	8.24	7.32	3.00	11.073	1.088
<u>.99</u>	<u>10.82</u>	<u>3.81</u>	<u>8.70</u>	<u>7.08</u>	<u>2.83</u>	<u>11.423</u>	<u>1.100</u>
$\Sigma$ 4.90	54.48	19.57	44.40	36.72	15.34	53.312	5.086
$\bar{X}$ .98	10.89	3.91	8.88	7.34	3.06	10.66	1.017

PARA CARBONATO

PARA CUARZO

Ecuación de regresión

$y = .1139x + .028$

$y = .1296x - .461$

Varianza

Total	17.587	22.494
Explicada	17.310	22.409
No explicada	.277	.084

Error típico de la estima

.372	.205
------	------

Coefficiente de correlación (r)

.992	.998
------	------

Significación de r: "t" de student

11.17	23.00
-------	-------

(11) Ver aclaración en Tabla I.

TABLA VIII

CARBONATO 8

Relaciones: C/F y Q/F a partir de (h), altura en mm.  
Análisis estadístico de la relación entre las variables (1)

M <sub>1</sub>		M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>	
hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF	hC/hF	hQ/hF
1.37	18.57	4.03	14.89	10.08	8.21	10.26	1.79
1.24	18.49	4.36	15.27	8.42	7.21	10.3	1.8
1.27	17.37	4.05	13.82	8.88	7.45	11.10	1.88
1.22	16.81	4.69	15.78	8.62	7.2	10.72	1.86
1.3	17.24	4.14	14.67	9	7.65	10.66	1.85
<u>1.34</u>	<u>18.81</u>	<u>4.08</u>	<u>15.02</u>	<u>9.08</u>	<u>7.5</u>	<u>10.92</u>	<u>1.94</u>
Σ 7.74	107.47	25.35	89.45	54.08	45.22	63.96	11.12
$\bar{X}$ 1.29	17.91	4.23	14.91	9.01	7.54	10.66	1.85

PARA CARBONATO

PARA CUARZO

Ecuación de regresión

$y = .1176x + .415$

$y = .197x + .687$

Varianza

Ttotal	18.592	52.486
EExplicada	18.452	51.819
NNo explicada	.139	.667

Error típico de la estima

.264	.577
------	------

Coefficiente de correlación (r)

.996	.993
------	------

Significación de r: "t" de student

16.24	12.46
-------	-------

(1) Ver aclaración en Tabla I.

## Curvas de calibrado

Las figuras V-1...,V-8 que se dan inmediatamente después de las tablas contienen las curvas de calibrado para cada carbonato y cuarzo en los diferentes problemas. El ajuste se ha hecho por mínimos cuadrados a partir de intensidades relativas medias.

Asimismo, una figura resumen, figura V-9 contiene las curvas de ajuste para carbonato y cuarzo en todos los problemas. En esta figura el número sobre la recta corresponde al del problema, 1..3.

Como apéndice a esta serie de datos una última figura, V-10, representa gráficamente las alturas medias de los picos analíticos en cada una de las mezclas de los ocho problemas. Esta figura lleva adjunta una tabla,  $T_{V10}$  en la que se indican las condiciones bajo las cuales se ha efectuado el análisis respecto a la escala contadora, así como la altura del pico en esas condiciones. La representación gráfica se ha hecho a base de alturas estimadas supuesta la exploración con la misma escala contadora.

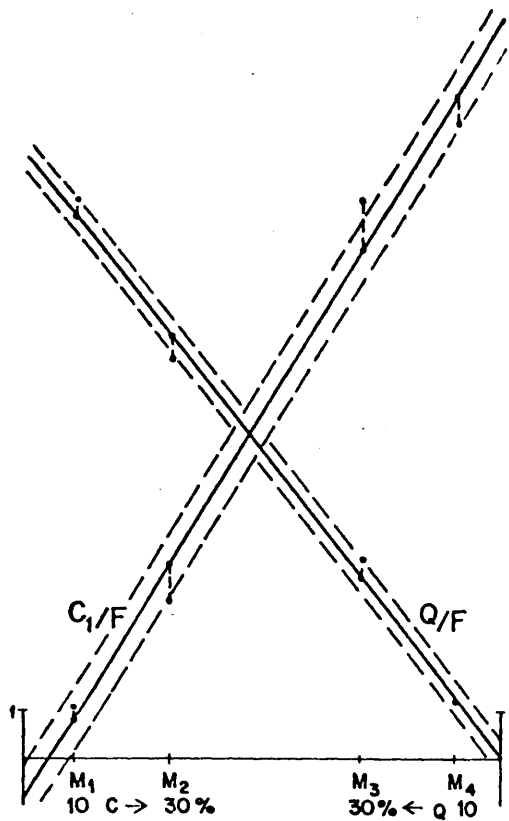


Fig. V1

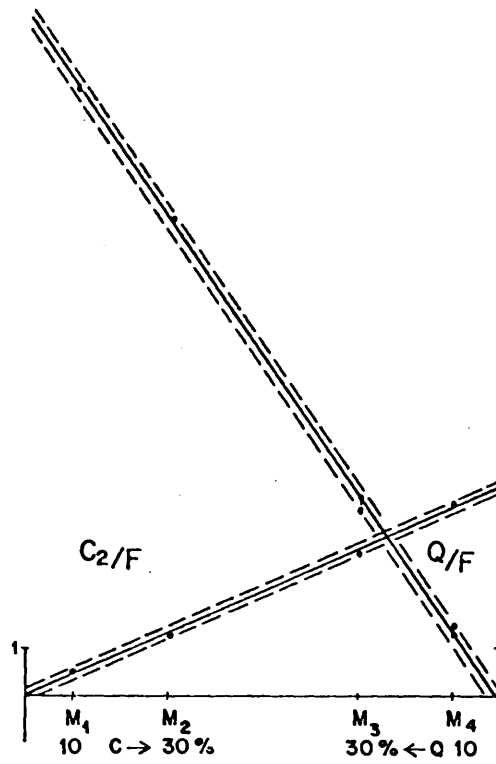


Fig. V2

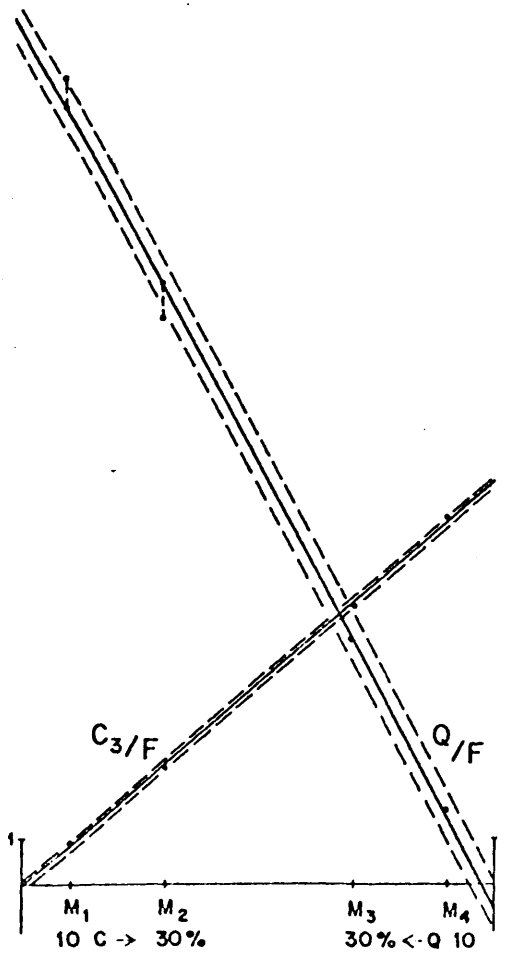


Fig. V3

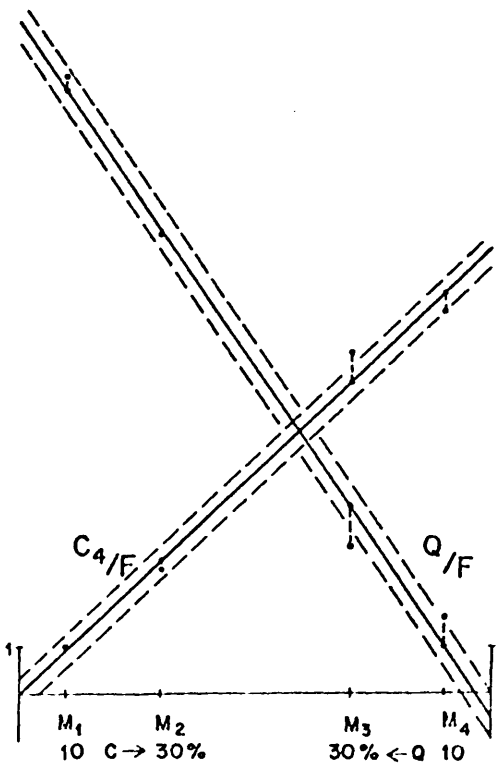


Fig. V4

----- ± Syx

Fig. V 1 - 4 Curvas de calibrado. Pr. 1 2 3 4  
 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4

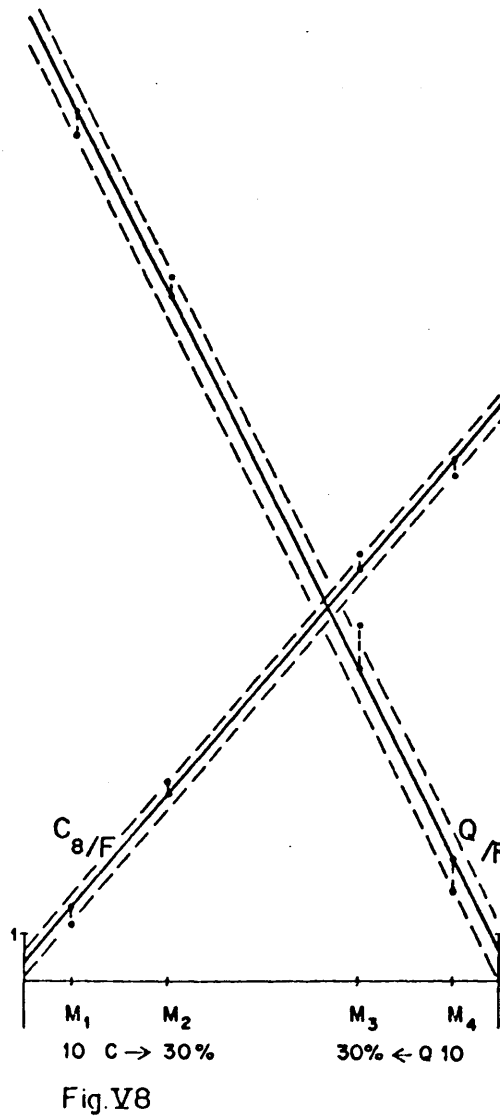
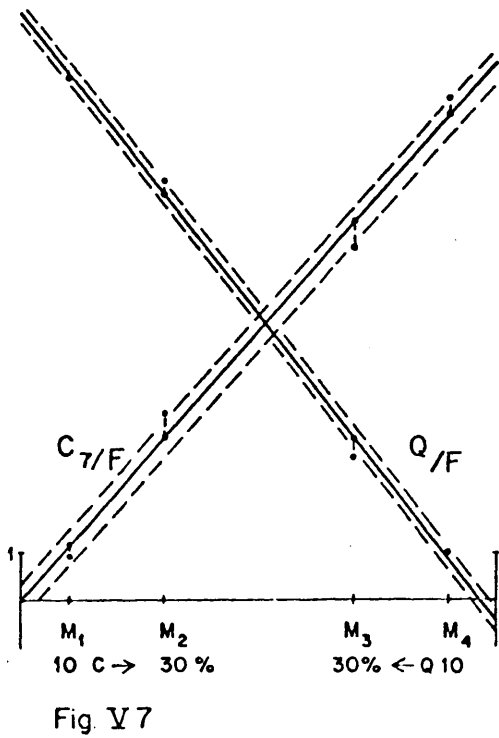
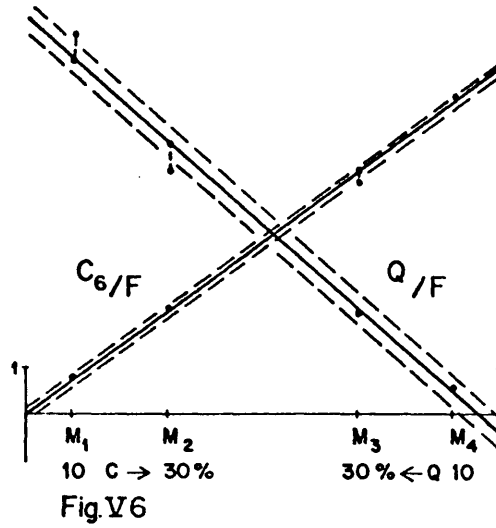
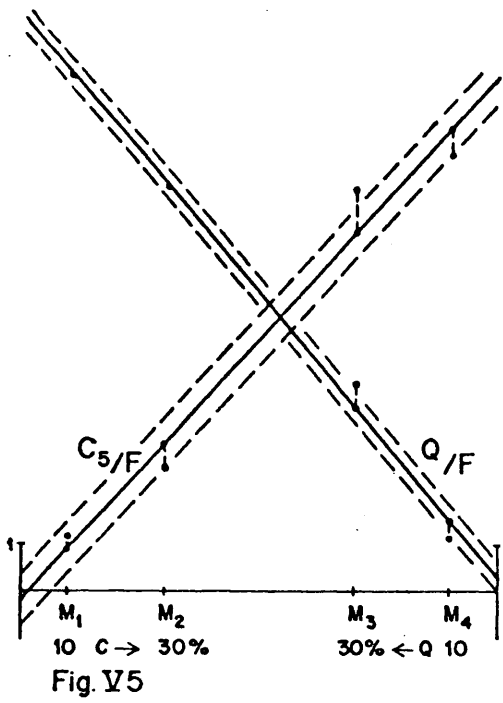


Fig. V 5... 8 Curvas de calibrado. Pr. 5 6 7 8  
 carbonato del Pr. Rod. Rod. Sid. Mag.

----- ± Svx

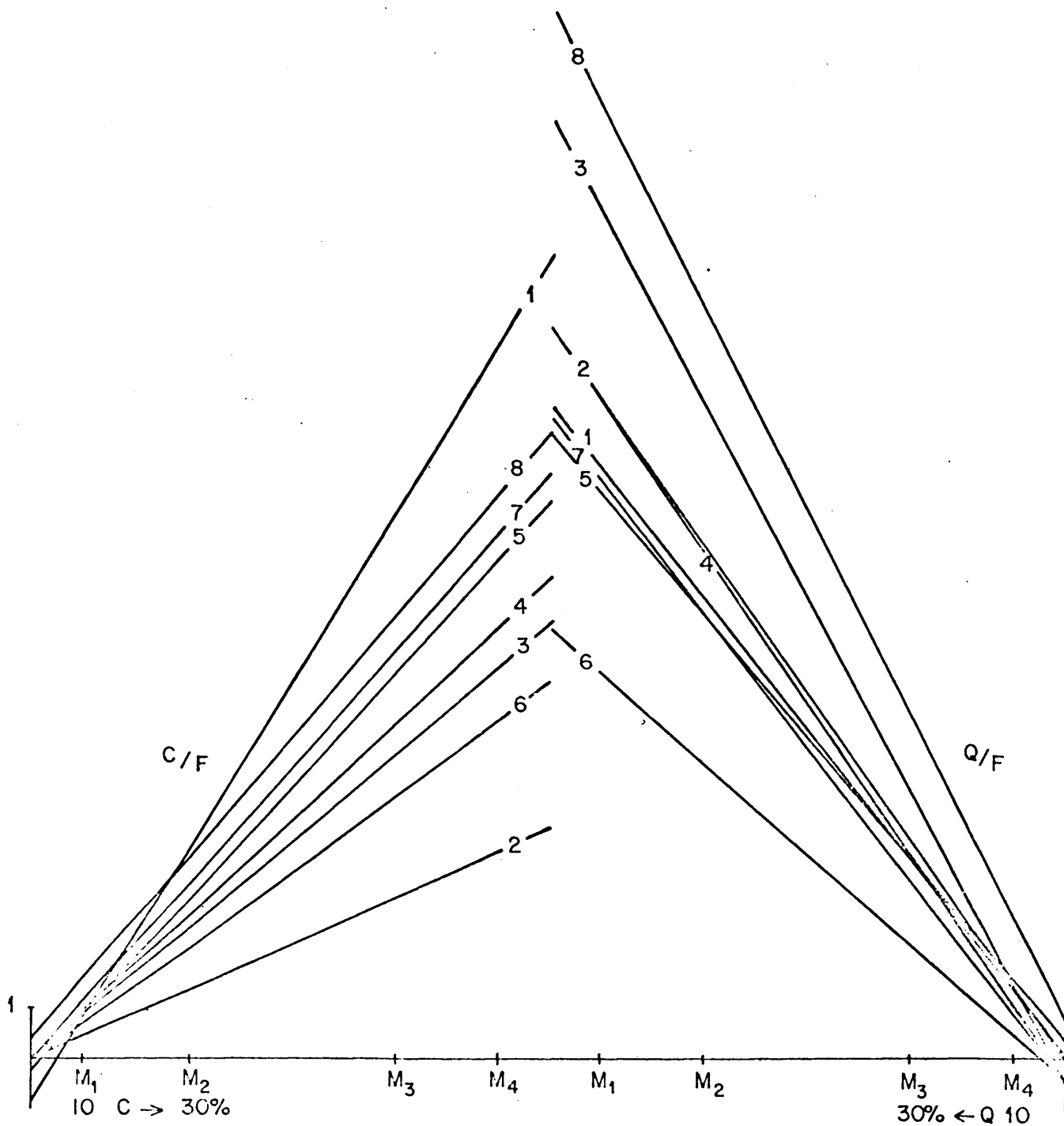


Fig. V 9 Curvas de calibrado para carbonato y cuarzo

TABLA V-10

ALTURA<sup>1)</sup> MEDIA EN mm. DE LOS PICOS CORRESPONDIENTES A LAS REFLEXIONES: (104) DE CARBONATO, (101) DE CUARZO Y (111) DE FLUORITA

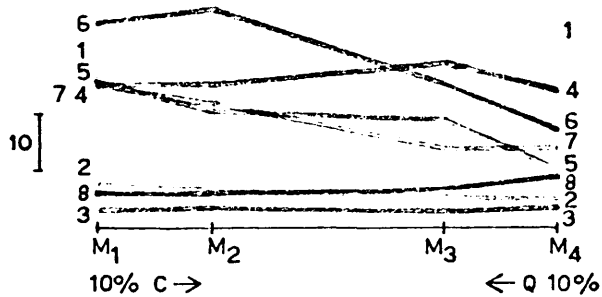
	CARBONATO				CUARZO				FLUORITA			
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>
1	15,25	52,75	163,6	220	173	127,75	58,5	16,60	14,60	16,20	13,78	17
2	7,50	17,93	36,03	43,7	190,9	135,8	11,9	10,5	15,04	13,53	11,92	10,5
3	10,77	35,23	72	107,7	206	169,6	64,5	21,48	12,14	14,37	12,48	16,62
4	12,68	63	212,6	193,8	166,92	243	89	26,9	12,81	25,19	29,38	24
6	14,60	54,15	162	190	124,8	179,15	84	24	13,12	21,05	19	20,75
7	12,25	83,60	126	234	139,33	194	56	22,6	17,40	38,50	25,74	34,99
8	12,59	87	104,9	150,1	138	198	43,7	14,50	12,78	22,42	14,32	14
	16,60	52	125	197,6	229,9	185	104	34,3	12,88	12,46	13,93	18,58

ESCALA CONTADORA EN LA EXPLORACION

	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>
C1	128	128	128	128
C2	32	32	32	32
C3	16	16	16	16
C4	128	64	64	64
C5	128	64	64	32
C6	128	64	64	32
C7	128	64	64	64
C8	32	32	32	32

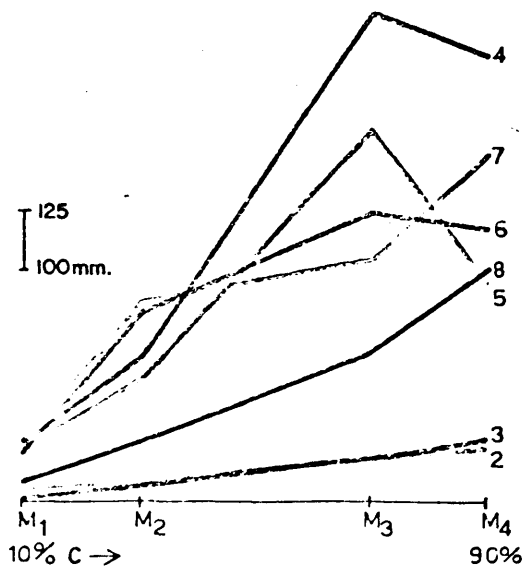
(1) Una estimación de esta altura supuesta la exploración con la misma escala contadora se ha representado gráficamente, Fig. V-10.

F (h) esti.



1

C (h) esti.



Q (h) esti.

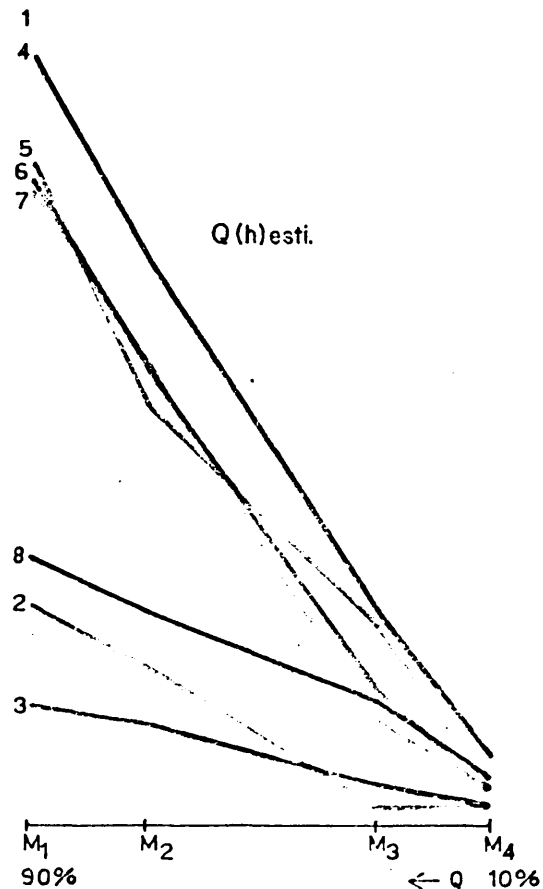


Fig. V 10 Altura esti. de los picos analíticos

## Cálculo de errores

El análisis estadístico de cada uno de los datos que se han ido obteniendo a lo largo del trabajo se hace imprescindible, cuando, como en nuestro caso, se trata de un método de análisis.

Las diferentes operaciones quedan afectadas por una serie de errores que fijan los límites de seguridad de cada una de ellas, límites que deciden, en cierto modo, el grado de bondad al evaluar el método.

Los errores que afectan a nuestro trabajo más sensiblemente son:

Errores de lectura en la determinación de magnitudes (masa y longitud).

Errores instrumentales dependientes de la reproducibilidad del equipo de RM respecto a emisión, transmisión y detección de éstos. No son atribuibles al procedimiento preparativo de las muestras, pero si vienen afectados por el error estadístico de operador en la medida de longitudes.

Errores considerado el método en conjunto.

La bondad del método dependerá de la del ajuste de los datos experimentales a un polinomio de grado 1 y coeficiente de grado 0 nulo, puesto que se parte de esa referencia teórica.

Los errores metodológicos vienen afectados por los anteriores y particularmente por la naturaleza de la fase analítica si presenta impurezas y se ha supuesto pura, así como por la naturaleza de la mezcla, según la mejor o peor distribución estadística al azar de sus diferentes fases, baja reproducibilidad de esta distribución si no es al azar, etc.

Independientemente incluso de la bondad del método, determinada por la exactitud del ajuste, puede estimarse si la homogeneización es buena y no hay orientación preferente o si, aun dándose orientación y siendo aquella algo deficiente, son ambas reproducibles. En realidad se trata de analizar si las diferentes partículas se distribuyen o no al azar.

El modelo de ajuste puede ser asimismo examinado para completar este estudio.

Seguidamente recogemos una serie de datos expresivos de todo esto.

#### - Errores de lectura

##### En la estimación de masa

La dispersión se ha calculado en la determinación de una cantidad de masa del orden de las manejadas en la experiencia, mediante la balanza Sartorius, T-2462 de precisión  $\pm .0001$  grs. usada en la experiencia, siendo: <sup>(1)</sup>

$$\bar{X} = .4500$$

$$S = \pm .00007$$

$$CV = .0149$$

##### En la estimación de longitud

La dispersión se ha calculado en la determinación de una longitud del orden de las alturas medias usualmente medidas, siendo:

$$\bar{X} = 137,49 \text{ mm.}$$

$$S = \pm .03162$$

$$CV = .023$$

(1)  $\bar{X}$  Media aritmética muestral.

S Desviación típica o standard para pequeñas muestras, usualmente representada por  $\hat{S}$

CV Coeficiente de variación.

PROBLEMAS ESTADÍSTICOS

TABLA V-11: ERRORES INSTRUMENTALES. ANALISIS DE DISPERSION

		CARBONATO				CUARZO				FLUORITA			
		N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>
1)	$\bar{X}$	15,25	52,75	163,6	220	173,18	127,75	58,5	16,60	14,60	16,20	13,78	17
	S	,036	,44	1,38	1,65	1,43	,64	2,62	,56	,007	,163	,55	,28
	CV	,29	,83	,84	,75	,82	,50	4,47	,37	,05	1	3,99	1,64
	$\mu = \bar{X} \pm (1)$	,32	,70	2,19	2,62	3,56	1,01	4,16	5,04	,07	,26	,87	2,52
2)	$\bar{X}$	7,50	17,93	36,03	43,72	190,99	135,33	46,33	15,16	15,04	13,53	11,92	10,55
	S	,67	,47	,60	1,31	4,07	1,61	,98	,50	,87	,75	,46	,55
	CV	,893	2,62	1,66	2,99	2,13	1,18	2,09	3,25	5,83	5,54	3,85	5,21
	$\mu = \bar{X} \pm$	,70	,49	,63	1,37	4,27	1,69	1,02	,52	,92	,79	,43	,57
3)	$\bar{X}$	10,77	35,23	72,88	101,72	206	169,63	64,49	21,48	12,14	14,37	12,48	13,62
	S	,88	2	2,86	2,62	6	5,15	3,22	1,24	,90	1,06	,35	,51
	CV	,817	5,67	3,92	2,57	2,91	3,03	4,99	5,77	7,41	7,37	2,80	3,74
	$\mu = \bar{X} \pm$	,92	2,10	3	2,75	6,30	5,40	3,38	1,30	,94	1,11	,37	,53
4)	$\bar{X}$	12,68	63,166	212,66	193,875	166,92	243,50	89,09	26,975	12,816	25,19	29,38	24,22
	S	,215	,9	2,327	1,10	2,31	3,07	1,901	1,06	,33	,395	,76	,211
	CV	1,6	1,43	1,09	0,5	1,3	1,26	2,13	3,54	2,5	1,56	2,59	0,37
	$\mu = \bar{X} \pm$	,23	,94	2,45	1,15	2,43	3,22	1,99	1,11	,35	,41	,80	,22
5)	$\bar{X}$	14,60	54,15	162,06	190,35	142,30	179,15	84,33	24,33	13,12	21,05	19,09	20,75
	S	,63	,74	2,24	3,42	1,05	2,18	2,01	,71	,37	1,18	,45	1,03
	CV	4,36	1,37	1,38	1,79	,73	1,21	2,38	2,95	2,85	5,63	2,40	4,99
	$\mu = \bar{X} \pm$	,67	,78	2,35	3,58	1,10	2,29	2,11	,74	,39	1,23	,47	1,09
6)	$\bar{X}$	12,25	83,60	126,59	234,81	139,33	194,30	56,18	22,60	17,40	38,50	25,74	34,99
	S	,19	1,003	1,97	3,19	1,48	2,02	,57	1,28	,60	,82	,73	,93
	CV	1,54	1,19	1,55	1,36	1,06	1,03	1,02	5,66	3,44	2,14	2,85	2,81
	$\mu = \bar{X} \pm$	,20	1,05	2,07	3,35	1,55	2,12	,61	1,34	,63	,87	,77	1,03
7)	$\bar{X}$	12,59	87,80	104,94	150,1	138,7	198,82	43,76	14,50	12,78	22,42	14,32	14,12
	S	,28	1,43	2,42	1,41	1,37	2,94	1,73	,91	,36	1,03	1,632	,87
	CV	2,23	1,63	2,31	,94	,98	1,48	4,08	6,31	2,89	4,59	7,20	6,20
	$\mu = \bar{X} \pm$	,35	1,77	3	1,74	1,69	3,64	2,21	1,13	,45	1,27	1,23	1,03
8)	$\bar{X}$	16,60	52	125,23	197,63	229,93	185,48	104,76	34,36	12,88	12,46	13,93	16,58
	S	,62	1,36	1,45	1,97	7,93	2,52	1,48	,59	,65	,44	,74	,44
	CV	3,78	2,62	1,16	1	3,45	1,36	1,42	1,72	5,09	3,54	5,33	2,40
	$\mu = \bar{X} \pm$	,65	1,43	1,52	2,07	8,32	2,65	1,55	,62	,68	,46	,78	,46

(1)  $\mu = \bar{X} \pm t_s / \sqrt{n}$  siendo " $\mu$ " media poblacional y " $t_s$ " el valor de este estadístico para un nivel de significación del 5% en una prueba bilateral. En la Tabla se da para  $\mu$  sólo el valor del 2º término del 2º miembro.

## Errores instrumentales

La dispersión se ha calculado a partir de las alturas de los picos obtenidos por repetición del diagrama de difracción, generalmente hasta 6 veces, sin variar las condiciones de exploración y sin sacar la muestra de la cámara (Tabla V-11).

## Errores del método

La bondad del método puede ser evaluada analizando la relación entre las variables<sup>(1)</sup>, relación que viene expresada por la ecuación de regresión, la varianza y el coeficiente de correlación, datos ya recogidos en las tablas y calculados mediante un programa en lenguaje FORTRAN IV para ajuste de curvas, original de A. RINCON<sup>(2)</sup> en un Ordenador IBM 360 del Centro de Cálculo del C.S.I.C.

El error del método puede ser considerado a través del error en el ajuste determinando el error típico de la estima de  $y$  sobre  $x$ .

La valoración cualitativa de la correlación, estimada a partir del coeficiente de correlación, puede ser comprobada más exactamente por determinación del estadístico "t" que dará la significación del coeficiente obtenido.

Asimismo en relación con la calidad del método está el coeficiente de grado 0.

Para facilitar la reflexión sobre estos datos ya tabulados los recogemos seguidamente.

---

(1) Intensidades relativas y fracción en peso de la fase analítica

(2) A. RINCON. Becario de la Fundación J. March. Departamento de Paleontología, Facultad de Ciencias U. C. de Madrid.

ERROR TIPICO DE LA ESTIMA DE Y<sup>(1)</sup> SOBRE X

Problema	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbonato	.667	.070	.047	.350	.510	.094	.372	.264
Cuarzo	.322	.129	.437	.463	.264	.344	.205	.577

COEFICIENTE DE GRADO 0

Carbonato	-.912	.0008	-.011	-.0004	-.189	-.057	.028	.415
Cuarzo	.076	-.136	-.504	-.531	.366	-.424	-.461	.687

SIGNIFICACION DEL COEFICIENTE DE CORRELACION "t"

Carbonato	9.08	23.18	65.21	9.78	7.52	28.63	11.17	16.24
Cuarzo	14.27	40.43	15.74	11.59	16.24	9.32	23.001	12.46

(1) y, media genérica de todos los valores de y para cada x.

## Estudio sobre la distribución al azar de las diferentes partículas de la mezcla.

Si una mezcla de diferentes fases es perfectamente homogénea, las diferentes partículas que la constituyen se distribuyen estadísticamente al azar, pero al preparar muestras artificialmente, como en nuestro caso, es difícil alcanzar esa perfección y esto repercute en las intensidades difractadas relativas entre las fases. Si hay orientación preferente entre los cristales en la muestra de polvo, el problema se agrava porque pueden variar entonces las intensidades relativas dentro de cada fase.

El hecho de que pueda darse en nuestro caso una homogeneización algo imperfecta o incluso, cierta orientación preferente, pueden no afectar seriamente a las curvas de calibrado ni a la posible aplicación de éstas, pero es evidente que la generalización del método va restringiéndose a medida que se limitan las condiciones de trabajo y más aún, si hay problemas de homogeneización y orientación.

Por todo esto estimamos conveniente analizar este aspecto.

La estimación se ha efectuado a través de una prueba estadística, "Prueba de la diferencia entre las medias", aplicada a las intensidades medias, relativas C/F y Q/F obtenidas por el procedimiento seguido usualmente en este trabajo.

El problema estudiado ha sido concretamente C<sub>3</sub>, en sus cuatro mezclas, pero analizada cada una de éstas por difracción de RX bajo la siguiente forma:

Cada portamuestras cargado ha sido examinado por ambas caras:

TABLA V-12

PRUEBA DE LA DIFERENCIA ENTRE LAS MEDIAS, "t"

Mezcla	Medias comparadas <sup>(1)</sup>	Carbonato	Cuarzo
M <sub>1</sub>	A-B	.00	.79
	A-C	.39	5.33
	A-D	.20	3.24
	B-D	.18	3.93
	C-D	.53	3.33
M <sub>2</sub>	A-B	.51	1.57
	A-C	.41	1.36
	A-D	.33	2.88
	B-D	.31	.91
	C-D	1.16	5.17
M <sub>3</sub>	A-B	.25	.87
	A-C	.35	2.16
	A-D	.29	.84
	B-D	.03	.13
	C-D	.55	1.24
M <sub>4</sub>	A-B	5.17	4.68
	A-C	.17	.61
	A-D	.70	2.53
	B-D	5.97	13.44
	C-D	.55	2.69

---

(1) La nomenclatura de las medias coincide con la de la cara del portamuestras examinado, según se describe en la página anterior.

A Superior (es la cara examinada en la marcha ordinaria del trabajo)

B Inferior

Seguidamente este portamuestras ha sido descargado y vuelto a cargar con la misma muestra, ligeramente removida, examinándose de nuevo por ambas caras que ahora denominamos:

C Superior

D Inferior

El estadístico calculado ha sido "t".(Tabla V-12).

#### Análisis del modelo de ajuste

El ajuste de curvas por mínimos cuadrados se ha efectuado según el programa FORTRAN IV de A. RINCON, ajustando los datos a un polinomio de grado 2 y un polinomio de grado 1, siguiendo estos tres modelos: Tomando como variable dependiente la media genérica de todas las 'y' para cada 'x';<sup>2</sup> Dando entrada a todas las 'y' correspondientes a cada valor de 'x' y<sup>3</sup> ajustando cada una de las series<sup>(1)</sup> de datos.

Prescindiendo del ajuste a una parábola (el coeficiente de grado 2 es del orden de  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$ ) y del estudio de cada serie por ser menos representativo estadísticamente, se consideran sólo los otros dos modelos, el primero de los cuales ha sido tratado ampliamente en páginas anteriores.

---

(1) Una serie, para una fase analítica, está formada por cuatro valores de y, uno de cada mezcla, tomados en fila en las tablas de datos (T-I,.....,T-VIII).

TABLA V-13

ERROR TIPICO DE LA ESTIMA DE Y (1) SOBRE x

Problema	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbonato	.633	.110	.134	.315	.495	.116	.421	.332
Cuarzo	.351	.334	.711	.593	.313	.308	.264	.632
<u>COEFICIENTE DE DETERMINACION(2) (d)</u>								
Carbonato	.976	.996	.999	.979	.969	.997	.984	.992
	.973	.988	.995	.978	.963	.995	.974	.984
	.990	.998	.991	.985	.992	.977	.996	.987
	.985	.989	.973	.969	.986	.976	.992	.980

(1) Referido al segundo modelo de ajuste (todas las "y" para cada "x").

(2) Cada par de datos corresponden, por orden, al primero y segundo modelo de ajuste.

## CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta que la aplicabilidad de un método depende del uso geológico a que se destinan los datos obtenidos a través de él, puede concluirse:

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.

Este método, bajo condiciones de trabajo como las seguidas aquí, es un método rápido e inmediato para análisis cuantitativo de fases minerales siempre que se disponga de la curva de calibrado correspondiente.

El error en la determinación del % en peso de la fase analítica en la muestra, es suficientemente bajo como para estimar positivamente esta técnica de análisis cuantitativo (ver fig. V.1,...V.3).

La aplicación inmediata de esta curva de calibrado queda limitada a la reproducibilidad de las condiciones de trabajo, especialmente en lo relativo a preparación y montaje de muestras.

La influencia decisiva del tamaño de partícula en la intensidad difractada restringe, especialmente, la aplicación de las curvas de calibrado en el análisis de las fases minerales correspondientes. Aun en aquellos casos en que las fases comparadas sean similares en composición y cristalinidad. La exactitud de los resultados queda condicionada a que se hayan reproducido los tamaños de la fase analítica y del standard.

Es imprescindible usar con cautela las curvas de calibrado de cuarzo, siempre que no se conozca con bastante exactitud el tamaño de este en la muestra problema. Parece insuficiente la precisión que se obtiene, respecto a tamaño, al tamizar por 400 mallas.

La máxima seguridad, al utilizar este método de análisis, se obtendrá siempre que se levanten curvas de calibrado para fases extraídas de los problemas a los que van a ser aplicadas.

Puesto que los resultados obtenidos son satisfactorios, en condiciones de trabajo no costosas, la preparación de la curva de calibrado, tal como se indica en el punto anterior puede ser rentable.

VII.- BIBLIOGRAFIA

AGAFONOVA, T.N. (1937). Compt. Acad. Sci. U.R.S.S., 36,  
367.

ALEXANDER, L. y KLUG, H.P. (1948). Anal. Chem., 20, 886.

ALEXANDER, L., KLUG, H.P. y KUMMER, E. (1948). Jour. Appl. Phys., 19, 742.

ANDREWS, K.W. (1950). Min. Mag., 29, 85.

AZAROFF, L.V. y BUERGER, M.J. (1958). The powder method in X-ray Crystallography. Mc. Graw Hill, New York.

BANERGIE, B.R. (1958). Rev. Sci. Inst., 29, 438.

BARBERI, F., INNOCENTI, F. y SCHIAFFINO, L. (1963). Acti della Soc. Tos. di Sci. Nat. A LXX, 3.

BERMUDEZ POLONIO, J. (1967). Teoria y práctica de la espectroscopia de RX. Ed. Alhambra, S.A. Madrid.

Citando a:

BIRKS, L.S. y BROWN, D.M. (1962). Anal. Chem., 34, 240.

GAYLOR, D.W. (1962). Anal. Chem., 34, 1670.

LIEBHAFSKY, H.A. y Col. (1960). X-ray absorption and emission in Analyticae chemistry. John Wiley, New York.

BIRKS, L.S. (1945). Rep. H-2517, prob. H-75. Phys. Opt. Div. Naval. Research. Lab. Washington.

BLOSS, D.F., FRENZEL, G. y ROBINSON, P.D. (1967). Am. Min., 52, 1243.

BLOSS, D.F. (1971). Crystallography and Crystal chemistry. Holt Rinehart and Winston. Inc. New York.

- BRENTANO, J.C.M. (1928). Phil. Mag., 7, 6, 178.
- BRINDLEY, G.W. (1945). Phil. Mag., 36, 347.
- BRINDLEY, G.W. (1961). Quantitative analysis of clay mixtures. In the X-ray identification and cristal structure of clay minerals. Ed. G. Brown. London.
- BRINDLEY, G.W. y BROWN, G. and col. (1961). The X-ray identification and crystal structure of clay minerals. Ed. G. Brown. London.
- BURNS, J.H. y BREDIG, H.A. (1956). Jour. Chem. Phys., 25, 1281.
- CALVERT, S.E. (1966). Geol. Soc. Am. Bull., 77, 569.
- CAROBBI, G. (1945). 3ª Ed. acti (1971). Tratado de mineralogía, VII, 4 ses, Firenze.
- CLARK, G.L. y REYNOLDS, D.N. (1936). Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 36.
- CLARK, G.L. y LoRANGER, W.F. y BODNER, S.I. (1954). Anal. Chem., 26, 1413.
- CULLITY, B.D. (1956). Elements of X-ray diffraction. Addison Wesley, Massachusetts.
- CHAVE, K.E. (1962). Limmol Ocean, 7, 218.
- CHRIST, C.L., BARNERS, R.B. y WILLIAMS, E.F. (1948). Anal. Chem., 20, 789.
- DACHILLE, F. y ROY, R. (1960). Nature, 186, 3471.
- DANA, E.S. y FORD, W.E. (1969). Tratado de Mineralogía. Vers. esp. de la 4ª ed. inglesa revis. por W. Ford. Comp. Ed. Continental, Méjico.

- DAVIES, T.T. y HOOPER, P.R. (1963). Min. Mag., 33, 608.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. y ZUSSMAN, J. (1965). Rock forming Minerals. Longmans, London.
- GIBBS, R.L. (1967). Clay Min., 7, 79.
- GRAF, D.L. (1961). Amer. Min., 46, 1283.
- GOLDSMITH, J.R., GRAF, D.L. y JOENSU, O.I. (1955). Goech. et Cosmoch. Act., 7, 212.
- GOLDSMITH, J.R. y GRAF, D.L. (1958). Amer. Min., 43, 84.
- GOODEL, H.G. y KUNZLER, R.H. (1965). Abs. Geol. Soc. Am. Sp. paper, 82, 300.
- GOODELL, H.G. y GARMAN, R.K. (1969). Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 53, 513.
- GORDON, R.L. y HARRIS, G.W. (1956). Nature, 175, 1135.
- GRIFFIN, O.G. (1954). Safety in Mines Research Establishment Research Dep. 101. Ministry of Fuel and Power. Sheffield.
- GROSS, S.T., MARTIN, D.E. (1944). Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 95.
- GULBRANDSEN, R.A. (1960). U.S. Geol. Survey Bull. 11 D, 147.
- GUNATILAKA, H.A., TILL, R. (1971). Min. Mag., 38, 481.
- HARKER, R.I. y TUTTLE, O.F. (1955 b). Amer. Jour. Sci., 253, 274.
- HOWIE, R.A. y BROADHURST, F.M. (1958). Amer. Min., 43, 1210.

INTERNATIONAL TABLES for X-ray Crystallography (1962).

V.III. The Ky noch Press. Birmingham.

JAMIESON, J.C. y GOLDSMITH, J.R. (1960). Amer. Min., 45, 818.

JENKINS, R. y DE VRIES, J.L. (1972). Philips Bol. Inst. Anal., 6, 18.

KAYE, M.J., DUNHAM, A.C. y HIRST, D.M. (1968). Jour. Sed. Petrol., 38, notes, 675.

KI DONG, O.H. y HIDEKI MORIKAWA, J. (1973). Amer. Min., 58, 1029.

KLOCKMANN, F. y RAMDOHR, P. (1961). Tratado de Mineralogía. 2ª Ed. amp. Ed. Gustavo Gili. Barcelona.

KLUG, H.P. (1953). Anal. Chem., 25, 704.

KLUG, H.P. y ALEXANDER, L.E. (1954). X-ray procedures. John Wiley, New York.

KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. y KUMMER, E. (1948). Anal. Chem., 20, 607.

KRIEGER, P. (1930). Amer. Min., 15, 23.

LOWENSTAN, H.A. (1954 a). Jour. Geol., 62, 248.

MAC ATEE, J.L. (1956). Amer. Min., 41, 627.

MARTIN VIVALDI, J.L., RODRIGUEZ GALLEGO, M. y MARTIN POZAS, J.M. (1968). Anal. R.S.E. de Fis. y Qui., 64 B, 101.

- MEHMEL, M. (1959). Una contribución al problema de los Molinos tipolaboratorio. Pub. en el manual del Fritsch OGH. Labor. oberstein.
- MELKA, K. y KONTA, J. (1972). Int. Clay Cont. Pre prints, V.II, 601.
- MILLIMAN, J.D. (1974). Marine Carbonate. Springer Verlag, Berlin.
- NEUMAN, A.C. (1965). Bull. Marine Sci., 15, 987.
- NISKANEN, E. (1964). Amer. Min., 49, 705.
- QUAKERNAAT, J. (1970). Jour. Sed. Petrol., 40, 506.
- PETERSON, M.N.A. (1962). Jour. Sed. Petrol., 32, 1.
- PILKEY, O.H. (1964). Bull. Marine Sci. Geol. and Caribbean, 14, 126.
- RAISH, H.D. (1964). Texas Jour. Sci., 16, 172.
- REDMOND, J.C. (1947). Anal. Chem., 19, 1793.
- ROYSE, C.F.Jr., WADELL, J.S. y PETERSON, L.E. (1971). Jour. Sedim. Petrol., 41, 483.
- RUNNELLS, D.D. (1970). Jour. Sed. Petrol., 40, 1158.
- SALYN, A.L. y DRITS, V.A. (1972). Int. Clay. Conf. Prepring, VII, 577.
- SCHMETZER, L.L. (1951). Arch. Med. Hig. and occupational Med., 3, 121.
- STARKE, R. y RENTZCH, J. (1961). Bergakademie (Freiberg), 13, 755.

- STURM, E. y LODDING, W. (1968). Ac. Cryst., 24, 650.
- STURM, E. y LODDING, W. (1972). Int. Clay Confer. Prepring, VII, 589.
- SUTHERLAND, H.H. y MAC EWAN, D.M.C. (1961). Ac. Univ. Carolina. Geol. Suppl., 1, 91.
- TAYLOR, R.M. y NORRISH, K. (1966). Clay Minerals, 6, 127.
- TENNANT, C.B. y BERGER, R.W. (1957). Amer. Min., 42, 23.
- TILL, R. y SPEARS, D.A. (1969). Clays and Clay Min., 17, 323.
- TUREKIAN, K.K. y ARMTRONG, R.L. (1960). Jour. Marine. Res., 18, 133.
- WEBER, J.N. y SMITH, F.G. (1961). Jour. Sed. Petrol., 31, 130.
- WILCHINSKY, L.S. (1951). Ac. Cryst., 4, 1.
- WOLFF, P.M. (1974). Physica, 13, 62.
- X-ray Powder Data File (X.P.D.F.). Publ. por ASTM (American Society for Testing Materials), Philadelphia.