



Tesis en opción al título de Máster en Ciencias Geológicas

Título: Cuantificación de fases minerales y contenido de amorfos en arcillas cubanas de diferentes génesis geológica

Autor: Ing. Livan García Obregón

Tutores: Prof. Dr.C. Adrián Alujas Díaz

Consultante: Prof. Ing. Luis Alberto Pérez García

Moa, 2024

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

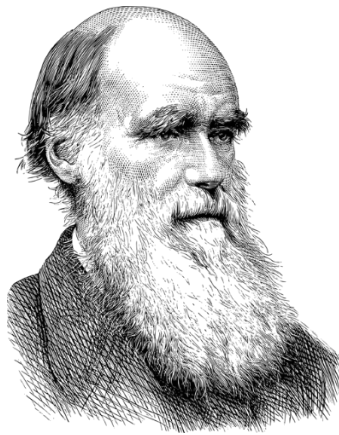
Yo, **Livan García Obregón** autor de esta tesis en opción al título de Máster en Ciencias Geológicas que tiene como título **“Cuantificación de fases minerales y contenido de amorfos en arcillas cubanas de diferentes génesis geológica”**, y tutor **Dr.C. Adrián Alujas Díaz**, declaramos la propiedad intelectual de este trabajo al departamento de Geología de la Universidad de Moa “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, para que disponga de su uso cuando estime conveniente.

Para que así conste, firmamos la presente a los ____ días del mes de _____ del 2024.

Prof. Ing. Livan García Obregón

Prof. Dr.C. Adrián Alujas Díaz

PENSAMIENTO



“No es la especie más fuerte la que sobrevive, ni la más inteligente, sino, la que responde mejor al cambio”

Charles Darwin

DEDICATORIA

A mi madre y mi abuela, por su dedicación, sacrificio y amor, por apoyarme incondicionalmente y hacerme sentir orgulloso por cada meta alcanzada.

AGRADECIMIENTOS

A **Dios**, por darme cada oportunidad.

A mis madres **Sulian y Maricelis**, por su apoyo, ejemplo, dedicación, amor y sacrificio.

A **Maria Claudia, Maday Daniela, José Osvaldo y Abel**, por apoyarme en mis decisiones y brindarme ayuda en todo momento.

A toda mi familia.

A **Luis Alberto Pérez García**, por ser mi guía científico, profesor y amigo sobre todo.

A mi tutor **Adrián Alujas Díaz** por su apoyo en la realización de esta investigación.

A **Lisset Martínez Bring**, por ser mi compañera y amiga.

A **Pedro Rafael Basas Noa y Franklin Oscar Matos Hinojosa**, por su amistad y apoyo incondicional.

A mis amigos **Carlos Sánchez Cordoví, Pedro Luis Dunán Ávila y Roberto Báster Puig**, porque nunca me ha faltado su apoyo y amistad desde la distancia.

A **Marianela Cisnero Babastro**, por sus preciados consejos, apoyo y amistad incondicional.

A mis colegas del **Departamento de Geología** y mis compañeros del grupo de **Geotecnología de los Materiales**, principalmente **Carlos Herrera, Alfredo Hidalgo, Angel E. Espinosa y Yosvanis Cruz**.

A la Universidad de Moa.

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

RESUMEN

La presente investigación parte de la cuantificación de fases arcillosas y material amorfo en arcillas de diferentes génesis geológica, mediante el uso del método Rietveld en combinación con un patrón interno. Se seleccionaron cinco depósitos de arcillas cubanas, estas formadas en ambientes primarios o de origen hidrotermal (Dumañuecos, Mir y El Cobre) y en ambientes secundarios o de origen residual (Cayo Guam y Farallones). Para la caracterización química y mineralógica se usaron las técnicas de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y análisis térmicos simultáneos. Se seleccionó un patrón interno de Al_2O_3 para la cuantificación de fases cristalinas y amorfas. Se determinó que los elementos químicos más comunes son el Al, Si y Fe. Se estableció que los depósitos de origen primario están constituidos por minerales del grupo de la colinita como fase arcillosa principal y minerales de tipo APS (sulfatos y fosfatos de aluminio). En el caso de los depósitos de origen secundario están compuestos por caolinita y esmectita con presencia de óxidos e hidróxidos de hierro. Se estableció que la estabilidad cristalina, la composición mineralógica y contenido del material amorfo están relacionado con la génesis geológica, dónde los factores climatológicos y faunísticos juegan un papel importante.

ABSTRACT

The present investigation starts from the quantification of clay phases and amorphous material in clays of different geological genesis, through the use of the Rietveld method in combination with an internal standard. Five deposits of Cuban clays were selected, these formed in primary environments or of hydrothermal origin (Dumañuecos, Mir and El Cobre) and in secondary environments or of residual origin (Cayo Guam and Farallones). For chemical and mineralogical characterization, X-ray Fluorescence, X-ray Diffraction and Simultaneous Thermal Analysis techniques were used. An internal standard of Al_2O_3 was selected for the quantification of crystalline phases and amorphous material. It was determined that the most common chemical elements are Al, Si and Fe. It was established that the deposits of primary origin are made up of minerals from the cholinite group as the main clay phase and minerals of the APS type (aluminum phosphates and sulfates). In the case of deposits of secondary origin, they are composed of kaolinite and smectite with the presence of iron oxides and hydroxides. It was established that the crystalline stability, the mineralogical composition and content of the amorphous material are related to the geological genesis, where climatological and faunal factors play an important role.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	13
MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL	17
CAPÍTULO I: CARACTERÍSTICAS FÍSICO - GEOGRÁFICAS Y GEOLÓGICAS	38
1.1. Características físico - geográficas de los depósitos seleccionados ...	38
1.1.1. Depósito Dumañuecos	38
1.1.2. Depósito Mir.....	39
1.1.3. Depósito El Cobre.....	41
1.1.4. Depósito Cayo Guam	42
1.1.5. Depósito Farallones.....	43
1.2. Características geológicas de los depósitos.....	45
CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS	49
2.1. Trabajos de campo.....	49
2.2. Preparación de las muestras para difracción de rayos x y análisis químicos.....	55
CAPÍTULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	58
3.1. Análisis químico y mineralógico	58
3.2. Cuantificación y caracterización del amorfo	64
CONCLUSIONES.....	69
RECOMENDACIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	71

Índice de figuras

Figura 1: Dispersión de la radiación por un átomo (Pinilla Arismendy, 2005). .	17
Figura 2: Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal (Smith et al., 2006).	19
Figura 3: Difractograma de rayos X A: de un sólido cristalino; B: de un sólido amorfo (Reyes Melo & Hinojosa Rivera, 2000).	19
Figura 4: Un difractómetro de rayos X, al que se le han retirado los escudos contra la radiación X (Gobbo, 2015).....	21
Figura 5: Esquema del método de DRX y de las condiciones necesarias para la difracción (Smith et al., 2006).....	21
Figura 6: Patrón de difracción observado, calculado y su diferencia de una mezcla de circonio cubica y tetragonal (Albinati & Willis, 1982).	31
Figura 7: Esquema de ubicación geográfica del depósito Dumañuecos (Espinosa Borges et al., 2019).	39
Figura 8: Esquema de ubicación geográfica del depósito Mir (Hidalgo Suárez et al., 2022).	40
Figura 9: Esquema de ubicación geográfica del depósito El Cobre (Rey García, 2022).	41
Figura 10: Esquema de ubicación geográfica del depósito Cayo Guam (Serrano Romero, 2022).	42
Figura 11: Esquema de ubicación geográfica del depósito Farallones (Matos Pérez, 2019).....	44
Figura 12: Vista panorámica de la cantera principal del depósito Dumañuecos, parcialmente inundada.	50
Figura 13: Imágenes del depósito Mir a y b: corresponden con una de las vetas principales, y c: detalle de la veta principal del depósito.	51
Figura 14: Afloramientos de arcillas en el depósito El Cobre, a: perfil expuesto por la minería, b: se puede observar lo caótico de la mezcla entre roca de caja y minerales de la arcilla.....	52
Figura 15: A: Depósito Cayo Guam, se puede observar un intenso acaravamiento producto de la ausencia de cobertura vegetal; B: corte de arcilla caolínica en Cayo Guam, obsérvese capa suelo en la parte superior.	53

Figura 16: A: Panorámica de Farallones, en las primeras horas de la mañana, B y C: Detalles de la arcilla tipo I. Ubicadas en las cercanías del campamento CITMA.	54
Figura 17: A: detalle de la arcilla tipo III; B: detalle de una muestra de toba de la Fm. Sabaneta.....	55
Figura 18: A: Paquetes de muestras de arcillas para su preparación para análisis DRX, B: Tamiz de 90 micras para control de granulometría, C: Balanza Satorius, D: Mortero de ágata para la molienda manual en húmedo, E: Mufla para el secado de las muestras, F: Muestra luego del secado.....	56
Figura 19: A: Herramientas de preparación de las muestras para la DRX, B: Portamuestra para análisis de DRX, C: Difractómetro X'Pert ³ Powder.	57
Figura 20: Difractogramas de los depósitos de ambientes primarios, A: Dumañuecos, B: Mir y C: El Cobre.....	59
Figura 21: Difractogramas de los depósitos de ambientes secundario, A: Cayo Guam y B: Farallones.....	59
Figura 22: Contenido de fases minerales presentes en los depósitos.	61
Figura 23: Difractogramas con orientación preferencial de los cristales a: Cayo Guam, b: Farallones, c: Dumañuecos, d: Mir y e: El Cobre.....	63
Figura 24: Diferencia entre la composición química calculada y la experimental; A: Dumañuecos, B: Mir y C: El Cobre.	65
Figura 25: Diferencia entre la composición química calculada y la experimental; A: Cayo Guam y B: Farallones.	65
Figura 26: Estimación de contenido de amorfos o fases pobremente cristalizadas por depósito.....	65

Índice de tablas

Tabla 1: Algunas propiedades de los métodos de cuantificación de amorfos (Jaramillo Raquejo, 2015).	24
Tabla 2: Patrón de difracción en función de algunos parámetros (Jaramillo Raquejo, 2015).....	36
Tabla 3: Características geológicas de los depósitos seleccionados.	45
Tabla 4: Valores de los contenidos en óxidos de los elementos químicos, en los depósitos estudiados (wt. %).	58
Tabla 5: Composición mineralógica y contenido de amorfos.	68

GLOSARIO

Acrónimos y abreviaturas	Significado
<i>APS</i>	Aluminum phosphates and sulfates (fosfatos y sulfatos de aluminio)
<i>AT</i>	Análisis térmico
<i>CB</i>	El Cobre
<i>CG</i>	Cayo Guam
<i>CITMA</i>	Ministerio de Ciencias, Tecnología y Medio Ambiente
<i>DM</i>	Dumañuecos
<i>DOC</i>	Degree of Crystallinity (grado de cristalinidad)
<i>DRX</i>	Difracción de Rayos X
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>ECOPP</i>	Empresa Constructora del Poder Popular
<i>EMP</i>	Microsonda electrónica
<i>EXAF</i>	Análisis de estructura fina de absorción de rayos X
<i>FR</i>	Farallones
<i>FRX</i>	Fluorescencia de Rayos X
<i>IGP</i>	Instituto de Geología y Paleontología
<i>LC³</i>	Limestone Calcined Clay Cement (cemento de arcilla calcinada)
<i>LCM</i>	Lineal Calibration Model (modelo de calibración lineal)
<i>MR</i>	Mir
<i>NIRS</i>	Espectroscopia de infrarrojo cercano
<i>PONKCS</i>	Partially or not known crystal structures (estructuras cristalinas parcialmente o no conocidas)
<i>PPI</i>	Pérdidas por ignición
<i>RIR</i>	Relación de intensidad de referencia
<i>SEM-EDS</i>	Microscopio electrónico de barrido con analizador de energías
<i>UPL-CEDINIQ</i>	Unidad de Proyecto Laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel
<i>VMS</i>	Sedimentary volcanogenic sulfides (sulfuros vulcanogénico sedimentario)

Términos	Significado
<i>Wt. %</i>	Por ciento en peso
<i>°C</i>	Grados Celsius
<i>%</i>	Por ciento
<i>μm</i>	Micrómetro
<i>Å</i>	Angstroms
<i>hkl</i>	Espaciado interplanar
<i>Msnm</i>	Metros sobre el nivel del mar

INTRODUCCIÓN

La DRX de muestras policristalinas ha sido, durante más de 50 años, la técnica preferente en los análisis cualitativos y cuantitativos de fases, estos basados en la relación existente entre las intensidades de los picos de difracción de una fase concreta con la abundancia de dicha fase en una mezcla. El estudio de las estructuras cristalinas se ha hecho más sencillo con la creación de programas informatizados ligados a la constante evolución de las compilaciones de las bases de datos cristalográficos debido a factores como el aumento de capacidad de estos programas informáticos, la mayor accesibilidad a ellos, su continua adaptación a los desarrollos metodológicos, etc. (Ramírez, 2016).

Un considerable avance en el campo del análisis cuantitativo de fases por DRX, surgió cuando se dio a conocer el hecho de que el método de Rietveld, 1967, además de ser utilizado para el refinamiento de estructuras, podía ser empleado para realizar análisis cuantitativos, ya que existe una sencilla relación entre el factor de escala refinado de cada fase y su fracción de peso en mezcla de multifases. Dicha relación dio origen, a lo que hoy en día se conoce, como análisis cuantitativo por el método de Rietveld, 1967 (Bish & Howard, 1988; Hill & Howard, 1987; Ramírez, 2016).

Este método hace un uso eficiente de toda la información contenida en el difractograma y lo convierte en un efectivo procedimiento de análisis sin estándares, debido a que se efectúa sobre los datos recogidos de difracción, sin la adición de un patrón interno y sin la necesidad de curvas de calibrado. El único requisito a tener en cuenta es que debe existir un modelo estructural confiable de cada una de las fases a ser cuantificadas. Además, si el proceso de análisis por el método de Rietveld se hace correctamente sobre datos de difracción de alta calidad, puede ser utilizado para cuantificar fases cristalinas cuyo porcentaje en peso sea inferior al 1,0 %, y aún, puede ser utilizado para determinar el material amorfo presente en una mezcla de multifases, en cuyo caso, se requiere agregar una cantidad conocida de un estándar interno a la muestra y cuantificar correctamente dicho material (Gualtieri, 2000; Ramírez, 2016).

Cuando el número de fases a cuantificar en una muestra aumenta, el análisis se va haciendo cada vez más complejo, pero no solo el número mayor de fases

dificulta la cuantificación, también lo hace el origen y naturaleza de la muestra. Un ejemplo típico de una muestra en la cual se puede observar claramente la influencia de su naturaleza en los análisis por DRX, son las arcillas (Ramírez, 2016).

Los minerales de la arcilla se dividen en grupos atendiendo a la cantidad de SiO_2 presente. Estos grupos suelen incluir el de la caolinita, las serpentinas, las esmectitas, las illitas y las cloritas. Desde el punto de vista mineralógico, las arcillas, son filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico - químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, inferior a $2\ \mu\text{m}$. Determinar exactamente las cantidades de los diferentes minerales arcillosos presentes en una muestra es una tarea difícil de llevar a cabo, debido a las dificultades inherentes al análisis cuantitativo de estos materiales, tales como composición, grado de variación del orden estructural y su tendencia a orientarse preferentemente. Muchas de estas dificultades además de provenir de la naturaleza del mineral arcilloso pueden ser debido a la escasez del contenido a cuantificar respecto al total de la muestra que se enmascara por la presencia de otras fases (Moore and Reynolds 1997; Brindley, 2015; Merendón Barcina, 2016; Fernández, 2016).

El empleo de un estándar para el análisis cuantitativo por DRX se basa, en el hecho de que el estándar y la fase analizable, quedan igualmente afectados por la matriz y las fluctuaciones en las condiciones de excitación. El estándar 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 estándar en la muestra y la no interferencia de picos. La cantidad aconsejable de estándar interno adicionada debe ser tal que proporcione una intensidad similar a la de la concentración media del mineral a analizar (Jaramillo Raquejo, 2015).

Los métodos más utilizados para la cuantificación de fases minerales a partir de análisis de DRX son el Rietveld el cual se basa en un dominio de los aspectos cristalinos y en un modelo matemático que depende de la experticia y criterio de experto. Por otro lado, están los métodos térmicos que tienen como principal problema la descomposición de minerales acompañantes en el mismo intervalo térmico en que ocurre la deshidroxilación de los minerales de la arcilla.

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

Se ha logrado identificar que quizás el mayor problema existente en los análisis de identificación de minerales por difracción, están principalmente en la no existencia de una adecuada metodología de cuantificación. Dicha metodología, que tenga en cuenta, desde el proceso de muestreo y la preparación de las muestras, hasta la configuración instrumental del equipo de difracción.

La presente investigación se basa en la identificación de fases arcillosas desarrolladas en diferentes ambientes geológicos, para así determinar cuantitativamente la composición química tanto de la arcilla como del material amorfo y establecer la necesaria relación entre la caracterización de la fase y su relación con la génesis geológica. Este trabajo surgió como una necesidad implícita del Proyecto Temático Productivo 1934, sobre caracterización de arcillas caoliníticas para la producción de cemento de bajo carbono (LC³) en Cuba Oriental, del Servicio Geológico de la República de Cuba (IGP) y presupuestado por el Estado. Forma parte del desarrollo de la tesis doctoral “Evaluación de la influencia de las características genéticas y mineralógicas de depósitos de arcillas caoliníticas en la zona oriental de Cuba y sus parámetros de procesamiento en la reacción puzolánica”, y de las investigaciones del grupo de Geotecnología de la Universidad de Moa.

Problema científico: La necesidad de realizar una cuantificación de fases arcillosas y contenido de amorfos en depósitos de arcillas de diferente génesis geológica utilizando el método de Rietveld en combinación con un patrón interno.

Objetivo: Realizar una cuantificación de fases arcillosas y contenido de amorfos en depósitos de arcilla de diferente génesis geológica por el método de Rietveld en combinación con un patrón interno.

Hipótesis: Si se caracterizan química y mineralógicamente las arcillas seleccionadas, se evalúa el ajuste de los parámetros ópticos del equipo de difracción y se evalúan las condiciones geológicas de formación, así como la técnica de muestreo y la configuración óptica del equipo de difracción, se estará en condiciones de realizar una cuantificación de fases arcillosas y contenido de amorfos en depósitos de arcilla de diferente génesis geológica por el método de Rietveld en combinación con un patrón interno.

Objetivos específicos:

- Caracterizar químicamente y mineralógicamente las arcillas de los depósitos seleccionados.
- Evaluar el ajuste instrumental atendiendo a la génesis geológica del depósito.
- Valorar el rol del ambiente geológico de formación y su efecto en la cuantificación de fases.

MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

Difracción de Rayos X

La difracción es un fenómeno netamente ondulatorio que conlleva la generación de interferencias constructivas entre las ondas dispersadas por un medio luego de producirse la interacción de las ondas incidentes con ese medio. La interacción puede ocurrir a través de dos procesos diferentes: el primero, es cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo y sus electrones son puestos a oscilar alrededor del núcleo como resultado de la perturbación ocasionada por el campo eléctrico oscilante de los rayos X. El dipolo formado por la oscilación de los electrones actúa, en acuerdo con la teoría electromagnética, como fuente de radiación de la misma frecuencia que la radiación incidente.

A este tipo de dispersión se le llama comúnmente dispersión coherente ya que la radiación al chocar con la materia, se desvía sin pérdida de energía. Un caso particular de dispersión coherente es precisamente la difracción, fenómeno en el que se funda la difracción de rayos X. En la Figura 1 se puede observar este tipo de fenómeno, en el cual, la diferencia entre los vectores del haz incidente (S_0) y difractado (S) se conoce como vector de dispersión ($S - S_0$).

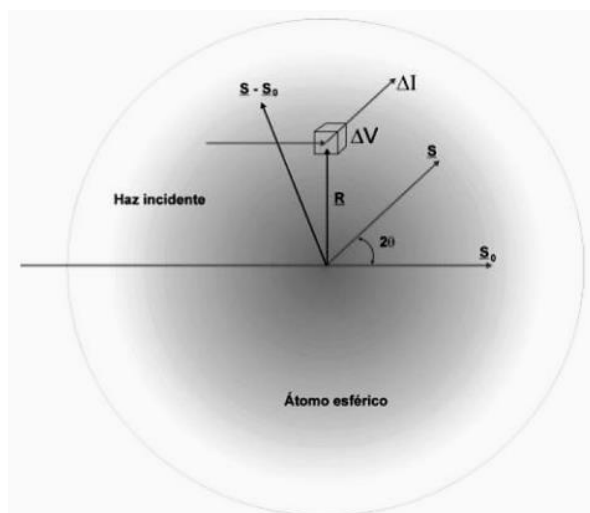


Figura 1: Dispersión de la radiación por un átomo (Pinilla Arismendy, 2005).

El vector de dispersión tiene una importancia trascendente en DRX ya que representa el cambio de dirección que experimenta el rayo incidente sobre el cristal al producirse el fenómeno. Ahora, si hay pérdida de energía durante la

interacción rayos X - materia y un cambio en la longitud de onda de la radiación, al fenómeno se conoce como dispersión incoherente, dentro de esta categoría de fenómeno se encuentra la dispersión de Compton (Castellan, 1998).

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

Técnica de Difracción de Rayos X

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

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

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

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

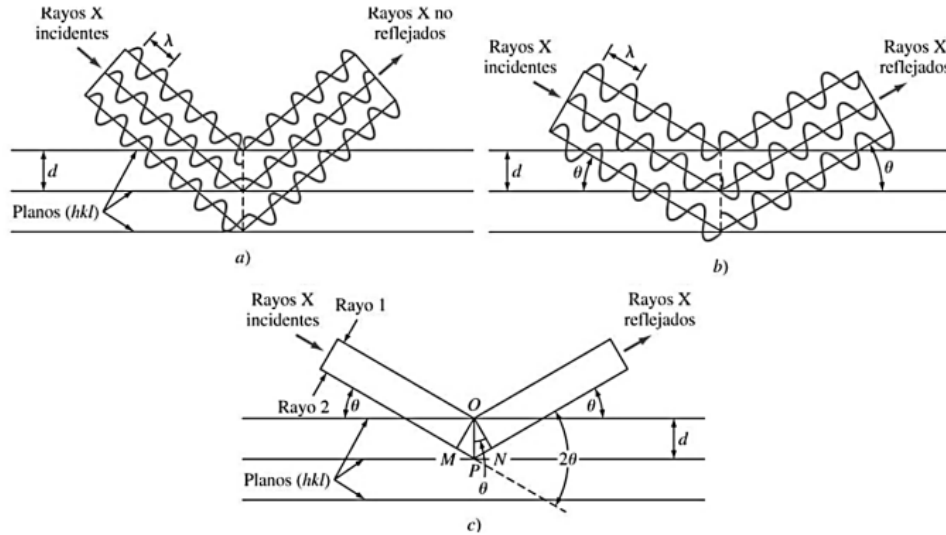


Figura 2: Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal (Smith et al., 2006).

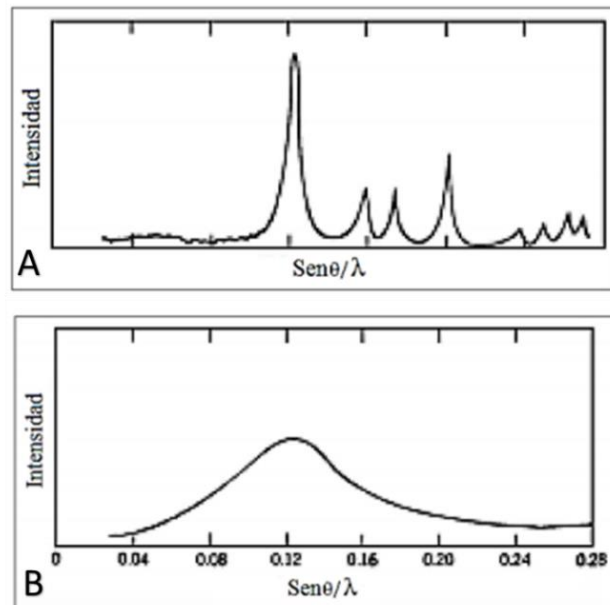


Figura 3: Difractograma de rayos X A: de un sólido cristalino; B: de un sólido amorfo (Reyes Melo & Hinojosa Rivera, 2000).

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

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

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

La Figura 3.a expone un diagrama de rayos X de un polvo cristalino, presenta líneas nítidas, cada una corresponde a un plano cristalográfico. La Figura 3.b corresponde a un material amorfo y muestra solamente una curva difusa, indicando la ausencia de planos cristalográficos. En ocasiones aparecen dos o tres protuberancias difusas en el gráfico, lo que es evidencia de ordenamiento (Castellan, 1998).

Método de análisis de polvo por DRX

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

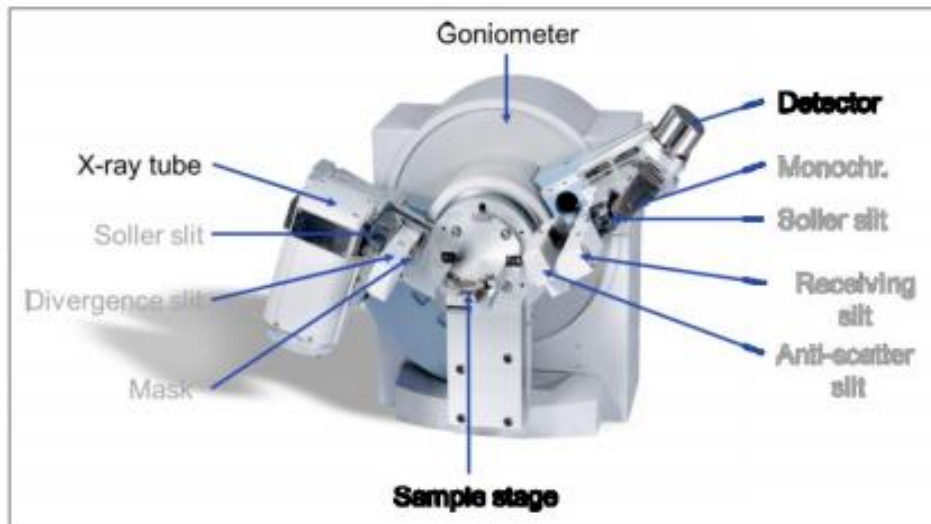


Figura 4: Un difractómetro de rayos X, al que se le han retirado los escudos contra la radiación X (Gobbo, 2015).

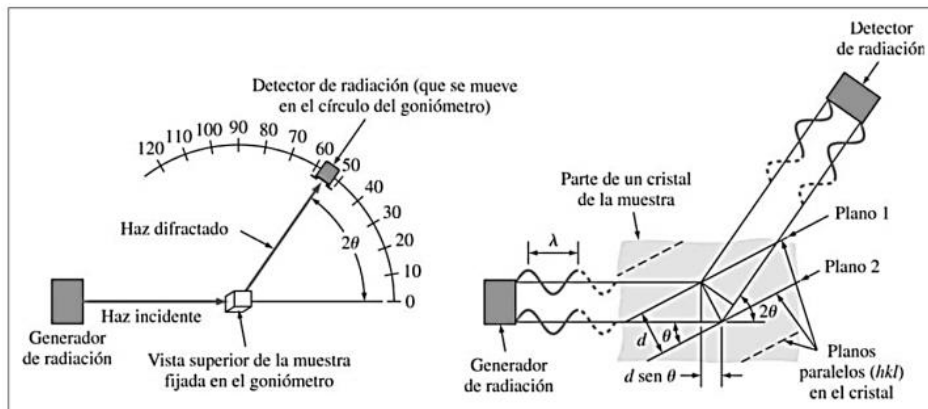


Figura 5: Esquema del método de DRX y de las condiciones necesarias para la difracción (Smith et al., 2006).

Cuantificación de fases

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

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

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

Cuantificación de amorfos

Métodos de cuantificación como el método de refinamiento de Rietveld, se vuelven inaplicables cuando la muestra a estudiar tiene contenido de amorfos considerable, o en el mejor de los casos, la precisión de estos métodos se ve reducida. Pero conocer las fracciones en peso absolutas de un espécimen, es decir, la proporción de amorfos y fases cristalinas, es crítico en industrias como

la farmacéutica, de polímeros y cementos. Es por esto, que se han desarrollado métodos específicos para la cuantificación de amorfos, basados en diferentes aproximaciones y técnicas, dentro de estas se encuentran: la técnica de difracción de rayos X (DRX), la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la resistividad eléctrica y susceptibilidad, análisis de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS) y análisis térmicos (AT). La difracción de rayos X, según se mencionó más atrás, es la técnica analítica más directa, la única verdaderamente sensible a las fases y además, más utilizada para el análisis cuantitativo de fases, pero también, es la más utilizada para la determinación del contenido de amorfos en muestras semicristalinas. Los métodos de cuantificación de amorfos basados en esta técnica están clasificados en dos categorías, los métodos indirectos y los métodos directos. Se presenta en la

Tabla 1 un resumen acerca de las propiedades más importantes de estos los métodos.

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

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

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

Análisis cuantitativo por difracción de rayos x

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

Método de Rietveld

La forma tradicional de refinar datos de difracción de rayos X de muestras en polvo, ha sido la reducción del perfil de difracción a un conjunto de intensidades integradas, las cuales se comparan con los cuadrados de los factores de estructura que se obtienen de un modelo inicial propuesto. Un

problema serio lo constituye la pérdida de información debida a la superposición de reflexiones cercanas en el perfil de difracción, aun cuando es posible incluir en los programas computacionales algoritmos que den cuenta del grupo de reflexiones superpuestas. Para estructuras con simetría baja, sin embargo, las superposiciones de reflexiones aumentan rápidamente y el refinamiento se vuelve impracticable. Es por ello, que en 1969, Rietveld introduce la técnica de “Refinamiento de Perfiles”. La idea de Rietveld fue ajustar los parámetros estructurales obtenidos a partir de un modelo, al perfil completo de difracción observado, suponiendo que éste es la suma de un número de reflexiones de Bragg que tienen un perfil Gaussiano, centradas en sus posiciones angulares de Bragg respectivas. El ajuste es llevado a cabo punto a punto en todo el perfil de difracción mediante un refinamiento por el método de mínimos cuadrados de las cuentas de intensidad. De esta forma se obtiene una representación más precisa de los datos de intensidad y además, permite una recuperación de la información contenida en las reflexiones superpuestas en el perfil. Con estas fundamentaciones introducidas por Rietveld, se hizo posible la extracción de información estructural tridimensional a partir de los patrones de difracción unidimensionales obtenidos experimentalmente. Este formulismo, generó un extraordinario interés en las técnicas de difracción en muestras policristalinas al hacer posible la caracterización estructural de materiales que difícilmente pueden ser obtenidos en forma de monocristal e igualmente contribuyó al desarrollo de una metodología para el análisis cuantitativo de multifases (Castellan, 1998).

El modelo

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

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

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

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

Donde h_r es una matriz representando los índices de Miller, r es una matriz representando las coordenadas atómicas fraccionales del j -ésimo átomo en el modelo, N es el multiplicador del factor de ocupación (considera a los átomos en sus posiciones especiales, desorden atómico, o los dos), f es el factor de dispersión atómica (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo y B es una matriz con los parámetros de temperatura atómica del j -ésimo átomo. Cada uno de los términos de la ecuación 7 podrá contener dentro de si uno o más parámetros ajustables x_j ($j=1, \dots, m$), como son las posiciones atómicas r_j en $F_{(hkl)}$ o los anchos de pico $H_{(hkl)}$ en $\phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$, los cuales están organizados en matrices.

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

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

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

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

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

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

La complejidad de la matriz normal, es pues, mayor a medida que el modelo incluye un número mayor de variables ya sean del mismo (más parámetros atómicos) o de distinto tipo (funciones de pico más complejas con más parámetros ajustables). Para simplificar en algo el cálculo de la matriz normal (y hacer posible su programación), se asume que el primer término dentro de los

corchetes es nulo. Este término solo se anula si la relación y_{ci} y cada uno de los x_j son lineales. Esto no sucede ni siquiera en los modelos estructurales más sencillos ya que la relación entre $F_{(hkl)}$ y el vector r_j que está inevitablemente presente en la parte estructural del modelo, es de tipo exponencial. Pero es esta simplificación la que permite realizar el cálculo. Al linealizar el sistema, invirtiendo la matriz normal es posible determinar los cambios en x_j según:

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

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

Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros $(x_1, \dots, x_m)$ incorrectos. Sin embargo, aun contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas (y_{oi}) y las calculadas (y_{ci}). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de

ajuste del refinamiento y se calculan a partir de los valores residuales R_p (R-patrón), R_{wp} (R-patrón pesado), R_e (R-esperado) y el χ^2 o GOF cuyas expresiones se muestran a continuación:

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

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

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

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

El R-patrón representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el background como en los máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar ponderado suele representar más al background.

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

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

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

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

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

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

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

de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.

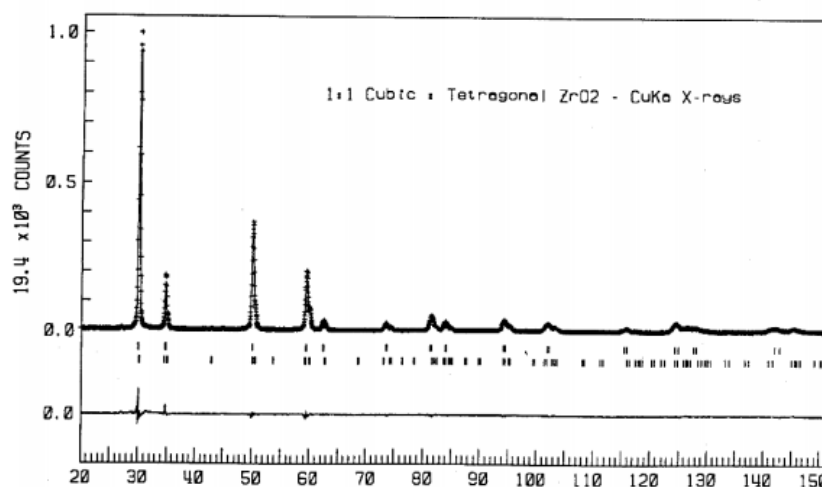


Figura 6: Patrón de difracción observado, calculado y su diferencia de una mezcla de circonio cubica y tetragonal (Albinati & Willis, 1982).

El resultado del refinamiento de una mezcla de circonio cubico y tetragonal, utilizando el método de Rietveld se expone en la Figura 6. Las intensidades y_{oi} observadas se grafican como guiones, las intensidades calculadas y_{ci} representan como una línea continua, la posición 2θ calculada para los máximos del circonio cubico (arriba) y del tetragonal (abajo) se muestran mediante pequeñas líneas debajo del patrón y la diferencia entre el patrón calculado y observado se muestra en la parte inferior de la Figura 6 (Albinati & Willis, 1982; Castellan, 1998).

Análisis cuantitativo por el método de Rietveld

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

método de análisis cuantitativo por Rietveld para una fase p presente en una mezcla de n fases, se obtiene empleando el algoritmo de Hill & Howard:

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

Donde S es el factor de escala obtenido en el último ciclo del refinamiento de Rietveld, Z es el número de unidades fórmula por celda unidad, M es la masa de la formula unidad (en unidades de masa atómica) y V es el volumen de la celda unidad (en Å³). La sumatoria en i se extiende a todas las fases incluidas en el modelo. Ahora, si una fase amorfa llegase a estar presente en la muestra, los valores de las fracciones de peso podrían ser sobreestimadas. El problema normalmente es resuelto usando el método del estándar interno que se expondrá más adelante (Westphal et al., 2009).

En resumen, el análisis cuantitativo por el método de Rietveld consta de cuatro etapas: i) generación de un patrón de DRX calculado usando datos estructurales de un modelo; ii) comparación punto a punto del patrón de DRX obtenido experimentalmente con el patrón DRX calculado; iii) la minimización de las diferencias entre los dos patrones de difracción mediante el ajuste por mínimos cuadrados y iv) la determinación cuantitativa de cada una de las fases presentes a partir de los factores de escala refinados (Castellan, 1998).

Ventajas del método de Rietveld

Antes de indicar las ventajas del método de Rietveld respecto a los demás métodos de cuantificación de fases, se considera importante resaltar que ya sean métodos directos o indirectos, cuando se comparan las fracciones en masa obtenidas por los métodos y se indaga acerca de la precisión de estos, se encuentra que dependiendo del tipo de material y fases a cuantificar, un método puede subestimar las fracciones en masa de ciertas fases y sobreestimar otras, mientras otros métodos sobrestiman las primeras y subestiman las segundas. Así, la correlación de los resultados obtenidos con los diferentes métodos y sus respectivos niveles de precisión, varían dependiendo del grupo de materiales que se usen para hacer los análisis de correlación y precisión, además de los demás factores experimentales e instrumentales. Análisis acerca de la

correlación entre los resultados obtenidos por algunos de los métodos expuestos aquí, se exponen en el trabajo de: Antoniassi, 2010, aplicado a muestras de bauxitas; y en los trabajos de Gobbo, L. en sus estudios acerca del cemento Portland, 2003 y 2009 (Jaramillo Raquejo, 2015). Finalmente, las principales ventajas del método de Rietveld son las siguientes:

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

Método del estándar interno (o patrón interno) de cuantificación del contenido de amorfos

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

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

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

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

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

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

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

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

Esta es la base del método del estándar interno. En la práctica la aplicación del método es relativamente sencilla ya que la mayoría de programas que aplican el método de Rietveld, tienen incorporados los algoritmos, que permiten aplicar el método del estándar interno para cuantificar el contenido de amorfos en una muestra, esto, al permitir modificar y fijar por el usuario la fracción en peso de la fase utilizada como estándar (R ; lo cual es una ventaja que presenta el método). Algunas limitaciones consisten en que la aproximación depende de la obtención de un estándar con contraste de absorción adecuado para prevenir la introducción de errores de micro absorción, que solo la suma de todas las fases amorfas y fases indefinidas pueden ser reportadas sin ninguna distinción, que el proceso de adición del estándar es laborioso y no factible a escala industrial; además de que la muestra es contaminada.

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

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

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

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

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

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

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

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

Factores que interfieren en el patrón de difracción

La mejor forma de entender cómo está codificada la información en un perfil de difracción es considerándolo como un conjunto discreto de picos de difracción superpuestos en un background. A parte del background, la estructura de un patrón típico de difracción puede ser descrito por los siguientes componentes: posición, intensidad y formas de las reflexiones de Bragg; estos componentes contienen información acerca de la estructura cristalina del material, las propiedades de la muestra y los parámetros instrumentales (ver *Tabla 2*).

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

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

Consideraciones respecto al tipo de estándar a añadir

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

- Tanto la muestra como el estándar deben ser preparados muy cuidadosamente, para evitar una mala distribución de las partículas y minimizar efectos como el de orientación preferencial.
- El tamaño de partícula para todos los componentes de la muestra debe ser minimizado u optimizado. El μD (donde D es el tamaño de partícula) debe corresponder a “fino” y “medio” en la clasificación de Brindley.
- El estándar debe ser seleccionado de forma que su absorción coincida con la absorción de la muestra tanto como sea posible, para evitar efectos de micro absorción o la difícil obtención de los datos necesarios para llevar a cabo la corrección del efecto.
- No debe haber superposición entre los picos de Bragg del estándar y de la muestra y la cantidad de picos del estándar superpuestos con el halo del amorfo en el difractograma debe ser la menor posible.
- El estándar utilizado en el método del estándar interno, preferiblemente, debe tener una estructura simple y picos de Bragg con formas bien

definidas, además de que debe tener lo mínimo de amorfos posible (Gobbo, 2003; Sonneveld & Visser, 1975).

Otras técnicas para el estudio mineralógico de arcillas

Con frecuencia, el estudio que se realiza para la valoración de un depósito mineral implica tan sólo el estudio genérico de las leyes de los elementos que se espera puedan ser interesantes en el tipo de depósito, obviando el estudio mineralógico detallado de las asociaciones minerales. No obstante, un estudio detallado de la mineralogía no tiene tan sólo connotaciones académicas como a veces se cree, sino que puede ayudar a incrementar el valor añadido de la explotación, e incluso por sí sólo puede ayudar a descartar o confirmar el interés del yacimiento. Teniendo en cuenta el bajo costo de los análisis mineralógicos, cuando se comparan con otros métodos, no deja de ser sorprendente este comportamiento erróneo de muchas empresas. A continuación, se presentan las técnicas de caracterización mineral más usuales, estas han sido clasificadas en 2 grupos (Melgarejo et al., 2010).

El primer grupo incluye a las técnicas de mayor uso, de un coste económico relativamente bajo, las cuales podemos denominar “técnicas convencionales”:

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

CAPÍTULO I: CARACTERÍSTICAS FÍSICO - GEOGRÁFICAS Y GEOLÓGICAS

En el presente capítulo se exponen las principales características físico-geográficas y geológicas de los depósitos que forman el objeto de estudio. Para esta investigación se hizo necesario seleccionar cinco depósitos arcillosos de variada génesis geológica, ya que, se pretende realizar un análisis de la relación entre las características geológicas y las condiciones de formación. Los depósitos se dividieron en dos grupos según el ambiente de caolinitización:

- Ambiente primario: Los depósitos Dumañuecos (DM) y Mir (MR) que corresponden a depósitos epitermales de baja sulfuración relacionados genéticamente con la formación Caobilla y el depósito El Cobre (CB) relacionado con los procesos vulcanógeno - sedimentarios del arco paleógeno en el oriente del país.
- Ambiente secundario: El depósito Cayo Guam (CG) que corresponde a una corteza de meteorización desarrollada sobre gabros y el depósito Farallones (FR) formada a partir de la meteorización de rocas tobáceas.

1.1. Características físico - geográficas de los depósitos seleccionados

1.1.1. Depósito Dumañuecos

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

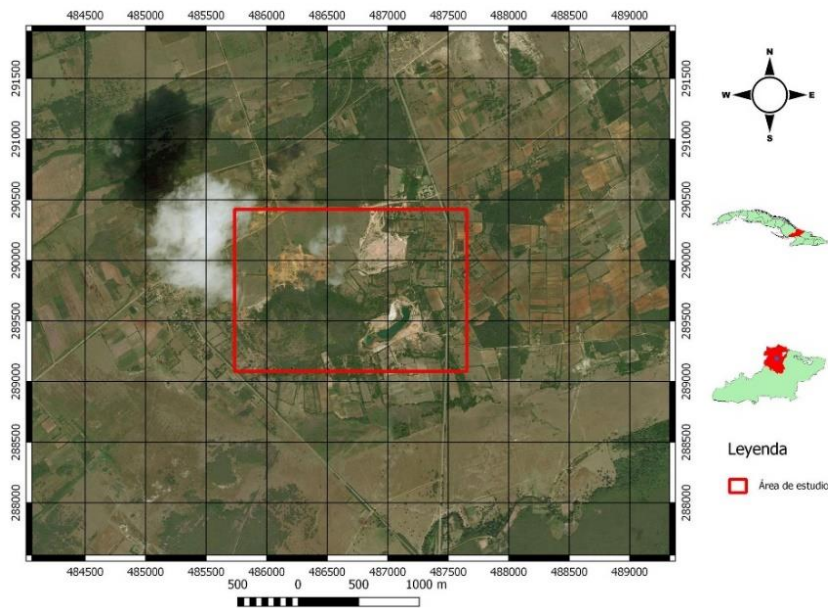


Figura 7: Esquema de ubicación geográfica del depósito Dumañuecos (Espinosa Borges et al., 2019).

En la región el relieve se presenta en forma de llanura abrasiva. El depósito se ha desarrollado a expensas de la alteración hidrotermal en el cerro Dumañuecos, siendo el punto más alto en 20 km a la redonda. El área circundante es plana que corresponden al relieve de toda la región. El clima que predomina es tropical de sabana, seco y escaso en lluvias. La vegetación es escasa, típica de sabana, predominando principalmente el marabú. La red hidrográfica de la región es poco densa y su importancia es muy limitada, compuesta por ríos de muy poco caudal. Específicamente en la zona del yacimiento no hay cursos de agua, sin embargo, el nivel freático cercano a la superficie propició que la cantera se inundara. En este depósito, las características de relieve, el clima seco y las bajas precipitaciones, propiciaron una escasa meteorización acompañada de la oxidación de sulfuros, evidenciado por un sobrero de hierro poco desarrollado sobre las rocas presentes en el área (Valdés, 1987; Fera Ávila, 2004; Zamora, 2008; Espinosa Borges et al., 2019).

1.1.2. Depósito Mir

El área de estudio se encuentra en el poblado Mir, consejo popular del municipio Calixto García, provincia Holguín. Se trata de una cantera de préstamo ubicada a 3 km al suroeste del poblado de Mir, en el municipio de Calixto García. Se accede a la cantera por un terraplén en buen estado. La cantera actualmente se

encuentra abandonada, aunque esta reportada en el inventario del Servicio Geológico de la República de Cuba como una manifestación de caolín y punto de mineralización de oro epitermal (Hidalgo Suárez et al., 2022).



Figura 8: Esquema de ubicación geográfica del depósito Mir (Hidalgo Suárez et al., 2022).

Esta región producto a fenómenos geológicos, quedó expuesta durante el levantamiento tectónico, entrando en acción los agentes erosivos, quedando solo algunas alturas aisladas, formadas por rocas más resistentes a estos procesos erosivos. El relieve de esta región es suave, siendo llano para la parte sur y hacia el norte dotado de escasas elevaciones que varían entre 60 y 70 msnm. El clima es tropical de sabana, similar al descrito en la zona Dumañuecos, con un verano caluroso y húmedo y un invierno templado y seco sobre el cual va a tener influencia el relieve que presenta es forma de extensas llanuras con pequeñas y escasas elevaciones. La vegetación es escasa, existiendo algunos bosques aislados, predominando en su mayoría las plantaciones de caña de azúcar, el resto del área se encuentra cubierta por vegetación de sabana y algunas zonas de pastos, así como algunas parcelas cultivadas de frutos menores. La explotación de las rocas de esta manifestación como cantera de préstamo, ha provocado una intensa deforestación que, si bien por un lado ha expuesto a los cuerpos de caolinita, también provoca su fácil erosión. La red hidrográfica esta pobre mente desarrollada con pocos recursos fluviales

influenciados por la topografía regional. Específicamente en la zona de estudio no hay evidencias de que exista ningún curso fluvial. En este depósito, al igual que en Dumañuecos, el clima seco y las bajas precipitaciones han oxidado los sulfuros por lo que es distinguible un sobrero de hierro poco desarrollado sobre las rocas de la formación (Hidalgo Suárez et al., 2022; González Jiménez, 2022).

1.1.3. Depósito El Cobre

El yacimiento “El Cobre” se encuentra en la provincia de Santiago de Cuba, al este de la Isla de Cuba, y a 17 km al oeste de la Ciudad de Santiago de Cuba. Las explotaciones se encuentran dentro del sistema montañoso de Sierra Maestra, a una altitud de unos 300 msnm. El sistema montañoso Sierra Maestra se extiende por más de 200 km, desde Cabo Cruz en el Oeste, hasta Guantánamo en el Este y su ancho promedio es de 20 km. El depósito se sitúa en la parte central de dicho sistema, en las inmediaciones del poblado de El Cobre, aunque se prolonga hacia el poblado de Melgarejo (Rey García, 2022).



Figura 9: Esquema de ubicación geográfica del depósito El Cobre (Rey García, 2022).

El relieve de la comunidad es montañoso, destacando la Sierra del Cobre, perteneciente al grupo orogénico Sierra Maestra. Específicamente en el área el relieve es irregular, con elevaciones que oscilan entre los 100 y los 200 msnm. El clima de la zona es húmedo tropical con temperaturas entre 15 y 35 °C, con un régimen de lluvias irregular y de escasas precipitaciones. La vegetación local

es poco abundante. Existen varias corrientes fluviales de curso muy corto. La corriente fluvial más importante es el río Cobre con gastos estimados de entre 30 y 60 m³ por hora y cruza el poblado dividiéndolo en dos. Como es de esperar, este tipo de clima favorece no solo la formación del típico sombrero de hierro, sino la meteorización de los materiales primarios expuestos (Rey García, 2022).

1.1.4. Depósito Cayo Guam

El área de estudio se encuentra enmarcada en el municipio de Moa, el cual se ubica al noreste de la provincia de Holguín, limita al Este con el municipio Baracoa, separados por los ríos Jiguaní y Jaguaní; al Sur con el municipio de Yateras, cuya frontera la establece el origen del río Toa; al Oeste con los municipios Frank País y Sagua de Tánamo; y al Norte con el Océano Atlántico (*Figura 10*). El municipio posee una franja costera de unos 40 Km, que se extiende desde Playa La Vaca hasta la desembocadura del río Jiguaní. Próximos a la costa se encuentran Cayo Moa Grande, Cayo Chiquito y Cayo del Medio en la Bahía de Yamanigüey (Moreira Chacón, 2015).

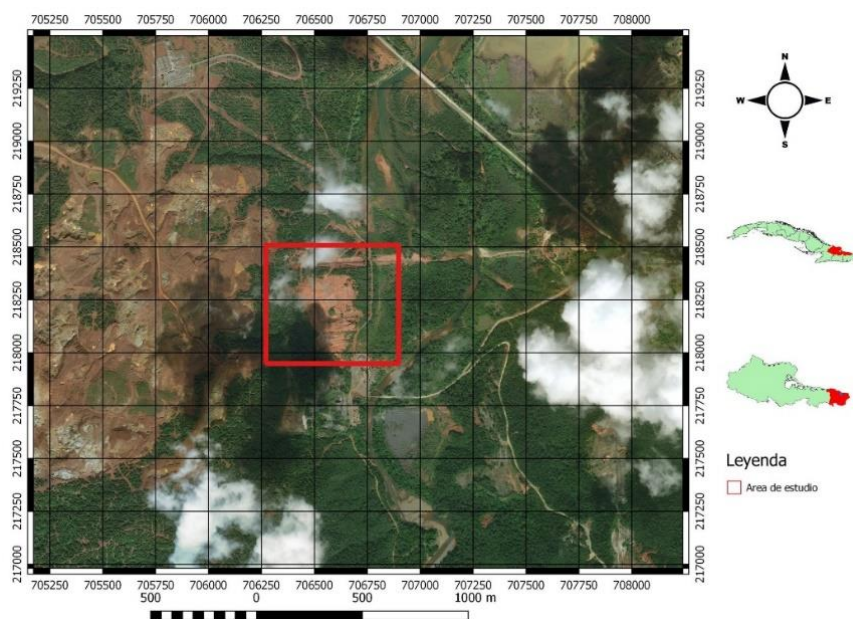


Figura 10: Esquema de ubicación geográfica del depósito Cayo Guam (Serrano Romero, 2022).

El relieve presente en la región está influenciado por el sistema montañoso Sagua – Moa – Baracoa. El depósito Cayo Guam, corresponde a una zona de colinas irregulares, ubicadas específicamente en los márgenes del río Cayo

Guam, a unos 2 km de la carretera Moa - Baracoa, a 200 m aproximadamente de la antigua planta de Beneficio de Cromo actual "Molino de piedras" perteneciente a la Empresa Constructora del Poder Popular ECOPP. La zona colinosa se desarrolla hacia el oeste - suroeste con alturas máximas de 190 msnm y están relacionada con la zona límite entre el depósito de arcillas y la falla Cayo Guam. En dirección norte, consecuentemente con la zona de desembocadura del río se desarrolla una llanura pantanosa con cotas de 40 msnm. El depósito de arcillas en cuestión se desarrolla en un área de ondulaciones suaves que no sobrepasan los 20 msnm. El clima en la región es tropical y está influenciado por el sistema orográfico, en el que las barreras montañosas sirven de pantalla a los vientos alisios del Noreste, los cuales descargan copiosas lluvias. La temperatura media anual oscila entre 22,6 y 30,5 °C, siendo los meses más calurosos desde julio hasta septiembre, y los más fríos enero y febrero. La humedad relativa de la zona es alta debido a la exposición marítima del territorio, incluyendo en este aspecto a las precipitaciones, las que son abundantes en todo el año, lo cual se debe al ascenso orográfico o forzado del viento que favorece las altas precipitaciones al inicio y final del período de transición verano - invierno. La vegetación de la región es muy abundante. Predominan los pinares, las pluvisilvas, el charrasco y los bosques tropicales. Estos bosques retienen la erosión y favorecen la conservación de las fuentes de agua. En la región de estudio se desarrolla una red fluvial densa y dendrítica. Esta área específicamente está influenciada por el río Cayo Guam, el cual mantiene un buen caudal todo el año debido a las altas precipitaciones. Estas condiciones climatológicas han propiciado la formación de potentes cortezas de tipo laterítico y laterítico - bauxítico (Oliva, 1984; Moreira Chacón, 2015; Cruz Ramírez, 2019).

1.1.5. Depósito Farallones

El área de estudio se encuentra situada al sur-suroeste del municipio de Moa, perteneciendo al grupo Montañoso Cuchillas del Toa, limita al Norte con el consejo popular Cayo Chiquito, al Sur con el municipio de Yateras, al Este con los consejos populares Punta Gorda y La Melba y al Oeste con el poblado de Cananova y San Pedro, de Sagua de Tánamo (Matos Pérez, 2019).



Figura 11: Esquema de ubicación geográfica del depósito Farallones (Matos Pérez, 2019).

El relieve de la zona está conformado por tres niveles de alturas, una zona de mogotes de calizas que no sobrepasan los 300 msnm, rodeadas a su vez por zonas de montañas que pueden llegar hasta los 1000 msnm. Las zonas donde se desarrollan los depósitos arcillosos (una tercera zona) son las más bajas con cotas de 160 - 190 msnm que forman extensos valles alargados donde se mezclan sedimentos vulcanógenos, calcáreos con los detritos aluviales de un diverso sistema de ríos y arroyos. Las precipitaciones poseen un promedio anual entre 700 y 1800 mm, siendo unas de las mayores pluviometrías del país. Se identifican dos períodos de lluvia abril-mayo y octubre - noviembre, y dos de sequías enero - marzo y julio. En el verano las lluvias tienen carácter de aguaceros y en el invierno son menos intensas, pero más permanentes. La red fluvial es bastante amplia y la misma tiene forma dendrítica. Existen en la zona varios arroyos y cañadas destacándose el río Moa, el cual atraviesa los farallones de calizas, dando lugar a un importante sistema cavernario kárstico. En la periferia de la región encontramos la presa Nuevo Mundo, con grandes reservas de agua en la cual desemboca el importante Río Calentura. La vegetación de la región es muy abundante, predominando los bosques tropicales, estos reteniendo la erosión y favoreciendo la conservación de las fuentes de agua (Oliva, 1984; Matos Pérez, 2019).

1.2. Características geológicas de los depósitos

Tabla 3: Características geológicas de los depósitos seleccionados.

Depósito	Origen geológico	Descripción
Dumañuecos	Ambiente primario, epitermal de baja sulfuración.	El depósito de caolín Dumañuecos se ha formado por transformaciones de riolitas y parcialmente por las transformaciones de rocas tipo andesitas y tobas. La transformación de riolita en caolín fue causada por procesos post magmáticos, como resultado de la meteorización de esta en condiciones supergénicas. La meteorización ha originado arcillas coloreadas (presencia de hematita y anatasa), pero no ha sido tan intensa como para eliminar de dichas arcillas su contenido de hierro. Por la forma de los cuerpos minerales, se trata de una antigua estructura volcánica con zonas tectónicas anulares, posiblemente una caldera. En el caso de Dumañuecos la zona muestreada coincide con el frente de explotación, y se logró acceder a unas de las vetas principales de caolín primario constituido en lo fundamental por caolinita, dickita, halloysita y montmorillonita. El proceso hidrotermal favoreció la transición a sanidina, como feldespato predominante dentro de la solución de feldespatos alcalinos, probablemente por reacciones de cambio de base, con variaciones de temperatura y pH que propiciaron la formación de alunita en primera instancia y jarosita y yeso en las zonas más supergénicas, con una importante cantidad de agua que favoreció la formación de pirofilita. La ilitización que acompaña a la formación de las arcillas, es atribuible a la meteorización de los feldespatos o a la propia alteración térmica de estos. El cuarzo es resistente a la alteración hidrotermal y no es afectado hasta temperaturas de 300 °C, pero hay evidencias de recristalización del cuarzo a mayores temperaturas, en este caso coexisten cuarzos de bajas temperaturas con cristobalita (Espinosa Borges et al., 2019).

Mir	Ambiente primario, epitermal de baja sulfuración.	Presencia de arcillas abigarradas, con un mecanismo de formación similar al de Dumañuecos. En este caso el feldespato predominante es la albita, lo que sugiere que las temperaturas involucradas en estas vetas apicales fueron elevadas. De esto se deduce que la cercanía al cuerpo magmático genera una transición dentro de la serie albita - sanidina. Los cuerpos de arcillas están compuestos en lo fundamental por caolinita y dickita. Las soluciones hidrotermales propiciaron la sustitución de potasio por sodio dando como resultado la formación de natroalunita. Una vez más la variación de pH y el decrecimiento de temperaturas propicia la aparición de la vaterita que aparece como fase metaestable y polimorfa de la calcita, que se estabiliza en presencia de sulfatos en el sistema, evidencia de procesos hidrotermales cercanos a la superficie. La formación de zeolita podría estar relacionada por el reemplazo hidrotermal del vidrio volcánico. Se pudo determinar la presencia de moscovita, al parecer aun sin fenómenos de ilitización (Hidalgo Suárez et al., 2022).
El Cobre	Ambiente primario tipo vena.	El depósito se ubica dentro de una zona donde se revelan secuencias vulcanógenas sedimentarias, pertenecientes al grupo Cobre, correspondiendo mayormente a tobas de variada composición las cuales posibilitaron, a partir de procesos hidrotermales y de meteorización la formación de depósitos de arcillas caoliníticas. Las rocas volcánicas presentes en la región del depósito "El Cobre" son de composición andesítica, dacítica, riódacítica, riolítica, andesito - basáltica y basáltica, en ocasiones con textura de diabasas. No obstante, existe un ligero predominio de dacitas, riolitas y riódacitas, hacia las partes estratigráficamente superiores, en tanto andesitas, andesita - basaltos y basaltos predominan hacia las partes estratigráficamente inferiores. Las rocas volcanoclásticas constituyen más del 80 % de la columna geológica del depósito "El Cobre". Hacia las partes estratigráficamente inferiores del yacimiento predominan las rocas volcanoclásticas polimícticas de fragmentos

		gruesos, con tamaño de grano en ocasiones superior a 20 mm, en tanto hacia las partes estratigráficamente superiores disminuye el tamaño de los fragmentos y se incrementan las intercalaciones de rocas volcanoclásticas de grano fino (cineritas, tobas), calizas y areniscas (Rey García, 2022).
Cayo Guam	Ambiente secundario, corteza caolinítica con afinidad laterítica desarrollada sobre gabros.	El depósito tiene grandes taludes donde se pueden diferenciar sectores con variedad de tonalidades, estas pueden ser blanco- amarillentas, amarillo- pardo y otras, donde las rocas del basamento a partir de las que se originaron las potentes cortezas de intemperismo están representadas por cúmulos máficos y en menor grado cúmulos ultramáficos. Posee una potencia promedio de 10 m. Es un depósito desarrollado sobre gabros (corteza sobre gabros). Se considera un depósito "residual" que es el tipo genético de las lateritas níquelíferas que están a su alrededor, diferenciados por la roca madre. En la base del depósito afloran gabros muy intemperizados alterados a un material de color blanco y aspecto terroso- arcillosos, muy deleznales y con alta plasticidad. Hacia la parte superior existe una transición gradual a materiales similares a los de la base del corte formando una corteza de meteorización de colores variables desde el rosado hasta el rojo intenso, a partir de análisis químicos se ha demostrado un incremento en el contenido de hierro y que durante el proceso de alteración hubo un aumento considerable de alúmina y la consecuente migración del Fe, Ca y Mg para la formación de la caolinita como mineral residual la cual tuvo su origen en la meteorización de cuerpos de gabros formando potentes capas que constituyen depósitos de gran extensión (Orozco Melgar, 1995). Se observa un cuerpo de gabros (edad jurásica superior), rodeado por ultramafitas sepetinizadas de edad Jurásica superior. El límite oeste entre las ofiolitas y los cúmulos máficos lo constituye la falla Cayo Guam, los restantes límites son difusos, dado que la vegetación no permite diferenciar si los contactos son tectónicos en todos los casos. Al norte se desarrollan los depósitos

		palustres de la desembocadura del río donde se alternan sedimentos orgánicos, zonas de mangles, cantos rodados de cromititas, gabros pegmatíticos y sedimentos arcillosos (Cruz Ramírez, 2019).
Farallones	Ambiente secundario, corteza caolinítica desarrollada sobre tobas.	La formación de la cuenca Farallones comienza con rocas de la Fm. Santo Domingo depositándose en un ambiente de aguas profundas a medias, en un ambiente de vulcanismo marino relacionado con el emplazamiento del Arco Volcánico del Cretácico. En ese mismo lapso de tiempo se depositaron las rocas pertenecientes a la formación Sierra del Purial que es consistente con un inicio de levantamiento de la cuenca. La sedimentación de la Fm. Sierra del Purial continuó hasta el Campaniano. Las formaciones calcáreas que forman los farallones (que no constituyen objeto de este trabajo) pertenecientes a la Fm. Gran Tierra se comenzó a formar a partir del Daniense, y es posible que se trate de un banco coralino aislado formado en aguas profundas y medias. Sobre estos farallones y a la formación a la que pertenecen se debe decir que los autores no se ponen de acuerdo, asignándolos a las formaciones Gran Tierra y Farallones indistintamente. Finalmente, la conformación de la cuenca termina con la formación Sabaneta que se extendió desde en Daniense hasta el Eoceno con un ambiente marino con un régimen dinámico de las aguas muy inestable y un aporte piroclástico considerable producto de la cercanía a centros magmáticos explosivos. Las arcillas involucradas a este estudio están relacionadas genéticamente con esta formación geológica (Matos Pérez, 2019).

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe la metodología usada en esta investigación, la cual estuvo dividida en tres etapas fundamentales. En la primera etapa se realizó una revisión bibliográfica de los materiales que guardan relación con la investigación. La segunda etapa estuvo dirigida hacia los trabajos de campo y laboratorio, dígase, la búsqueda de zonas perspectivas, documentación, muestreo, selección y preparación las muestras, selección del patrón interno y aplicación las técnicas analíticas correspondientes. Finalmente, en la tercera etapa se realizó la interpretación de los resultados.

2.1. Trabajos de campo

Los trabajos de campo fueron realizados por el grupo de Geotecnología de la Universidad e Moa, a partir del Proyecto Temático Productivo 1934: Caracterización de arcillas caoliníticas para la producción de cemento de bajo carbono (LC³) en Cuba Oriental, del Servicio Geológico de la República de Cuba (IGP) presupuestado por el Estado, formando parte del desarrollo de la tesis doctoral “Evaluación de la influencia de las características genéticas y mineralógicas de depósitos de arcillas caoliníticas en la zona oriental de Cuba y sus parámetros de procesamiento en la reacción puzolánica”

En esta etapa se realizó la descripción, documentación, muestreo y selección de las muestras a analizar. Para la descripción de los depósitos, en primer lugar, se tuvo en cuenta el poseer una información geológica precisa del área, así como la composición química y mineralógica. A partir de esa información, se elaboró una propuesta de modelo genético esquemático, principalmente, para el análisis de la génesis de cada depósito.

El muestreo se realizó siguiendo el principio de lograr la mayor variabilidad geológica, siendo consecuentes con la selección de los depósitos, pero al mismo tiempo garantizando la representatividad de las muestras. En todos los casos, y durante todo el proceso, se aplicó la homogenización y el cuarteo, para garantizar no realizar un muestreo selectivo.

En el depósito Dumañuecos se logró muestrear vetas de caolín primario pertenecientes a la cantera principal que se encuentra parcialmente inundada (*Figura 12*).



Figura 12: Vista panorámica de la cantera principal del depósito Dumañuecos, parcialmente inundada.

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

En el depósito Mir, al no existir cantera en explotación solo se pudo acceder a las manifestaciones apicales de la vetas de caolinita (*Figura 13*), y el muestreo estuvo condicionado a eso. Las muestras corresponden con arcillas blancas, plásticas al mojarse, talcosas al tacto y con penetrante olor a azufre.



Figura 13: Imágenes del depósito Mir a y b: corresponden con una de las vetas principales, y c: detalle de la veta principal del depósito.

En el depósito El Cobre el muestreo estuvo dirigido a la zona de oxidación o de sombrero y hierro, donde aparecen las alteraciones caoliníticas. Esta zona de oxidación ha sido removida en su mayor parte por las labores de minería extractiva del oro. En el año 2018 cuando se comenzaron los trabajos referentes a esta investigación existían aquí poderosas cortezas caoliníticas, que hoy se encuentran en las escombreras anexas al yacimiento.

La minería en forma de bancos ha dejado al descubierto vetas del material caolinítico y otros materiales más enriquecidos en micas (*Figura 14*). Son abundantes los cristales de yeso en el depósito.

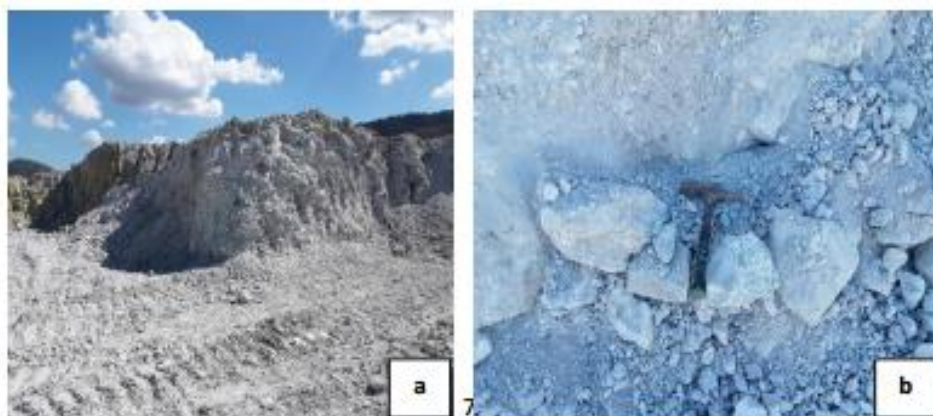


Figura 14: Afloramientos de arcillas en el depósito El Cobre, a: perfil expuesto por la minería, b: se puede observar lo caótico de la mezcla entre roca de caja y minerales de la arcilla.

Las arcillas se presentan blancas, grises y en algunos casos coloreadas por la oxidación de minerales ferrosos. Es posible distinguir a simple vista los cristales de pirita y es característico el olor a azufre que desprenden las arcillas. No son arcillas plásticas y hay una mezcla muy completa y hasta cierto punto caótico entre las arcillas y las rocas de caja. Es posible observar la abundancia de micas y cristales de gran tamaño de yeso.

En el caso de los ambientes secundarios se comenzó el muestreo por el depósito Cayo Guam (*Figura 15*).

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

Los perfiles tienen unos 10 m de potencia; desde 0 a los 30 cm existe una capa de suelo pardo negro, sobre el suelo se desarrolla una vegetación que puede llegar a ser considerable. Se observan raíces que no sobrepasan los 30 cm de profundidad (*Figura 15*). Desde los 30 cm hasta los 5 m se observan arcillas más homogéneas de una coloración parda rojiza. El material es deleznable, poco

plástico. A partir de los 5 m Se observan arcillas caoliníticas de coloración abigarrada (blanco, rojo, rosado, morado, amarillo), poseen alta plasticidad al contacto con agua y por el contrario son muy deleznales secas (*Figura 15*). Es visible un intenso agrietamiento, atribuidos a la hidratación y deshidratación de las arcillas (grietas de desecación). Existe un segundo grupo de grietas rellenas por un material arcilloso blanco probablemente caolinita, estas poseen un espesor entre 1 - 2 cm y hasta 5 - 6 cm. El agrietamiento no tiene una orientación preferencial. Existe un acarcavamiento intenso en el área por la fuerte meteorización a la que ha sido sometida y la agravante de no tener cobertura vegetal. Se aprecia un bandeamiento, o alternancia de capas oscuras y claras, probablemente heredado de la roca madre (gabros bandeados). Además, se observan gabros relícticos alterados dentro de las arcillas.

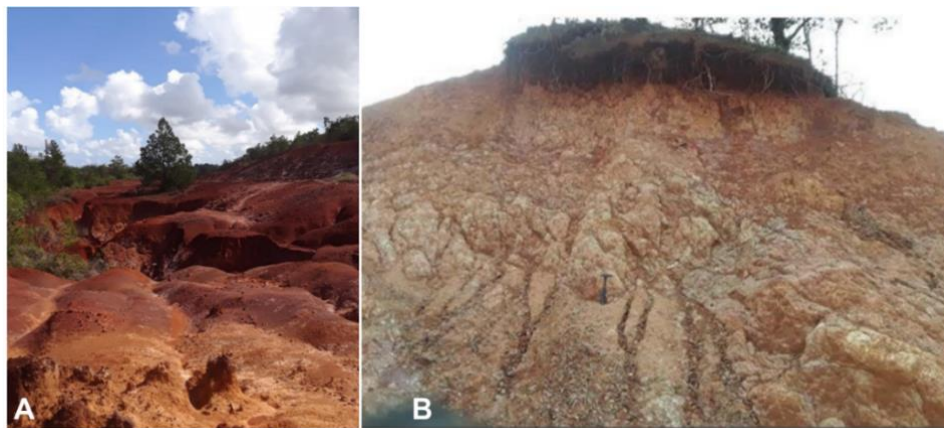


Figura 15: A: Depósito Cayo Guam, se puede observar un intenso acarcavamiento producto de la ausencia de cobertura vegetal; B: corte de arcilla caolinítica en Cayo Guam, obsérvese capa suelo en la parte superior.

El segundo caso de muestreo dentro del grupo de los ambientes secundarios es el depósito Farallones (*Figura 16*).

Farallones está enclavado en una zona de vegetación tropical de montaña muy tupida, con una aflorabilidad muy limitada. Los trabajos de campo permitieron establecer la existencia de al menos tres tipos de cortezas arcillosas. Uno circundante a los macizos kársticos, que se presenta como una arcilla de coloración rojiza, amarillenta, de elevada plasticidad y gran solubilidad. Esta arcilla yace totalmente enterrada bajo unos 20 cm de suelo negro con desarrollo de gramíneas y solo fue posible detectarlas por la presencia de colonias de

bibijaguas, la mayor de las especies de hormigas cubanas que desarrolla sus montículos con tierra. Estas arcillas resultaron poco atractivas tanto por su limitada extensión y potencia, así como por la fuerte reacción al ácido clorhídrico. La extracción de las muestras se realizó con la ayuda de un tirabuzón artesanal (hand augier). Estas arcillas se pueden localizar detrás del campamento del CITMA, que tiene una base en Farallones.

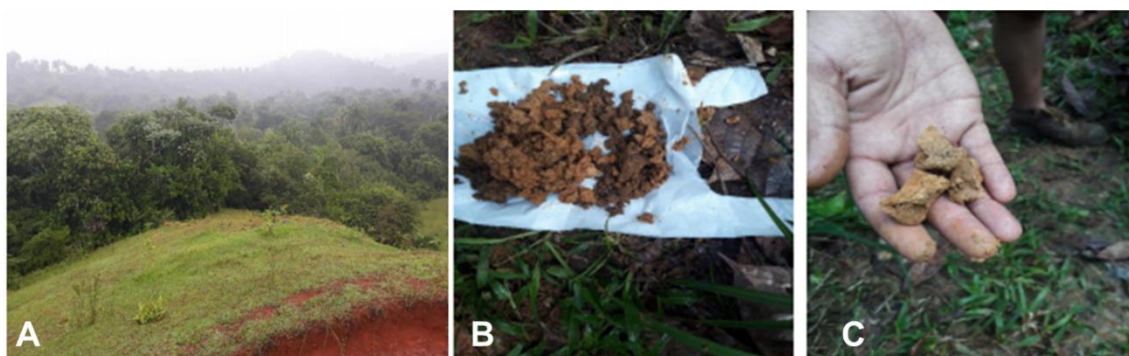


Figura 16: A: Panorámica de Farallones, en las primeras horas de la mañana, B y C: Detalles de la arcilla tipo I. Ubicadas en las cercanías del campamento CITMA.

El segundo grupo de arcillas está formado por perfiles de arcillas caoliníticas de color rojo intenso, de alta plasticidad, que afloran cerca del poblado Farallones. Se trata en todos los casos de perfiles de pequeña potencia, con desarrollo de perdigones que les confieren un gran parecido a las cortezas lateríticas que también se desarrollan en los alrededores. Sobre ellas se desarrolla una buena fauna de gramíneas cuyas raíces penetran en la arcilla unos 15 cm, y han creado sobre estas una capa de suelo pardo a negro también de consistencia arcillosa. Este tipo de arcilla solo se referencia, pero no fue objeto de muestreo.

El tercer tipo de arcillas que fue el que se seleccionó para formar parte de la investigación corresponde con una corteza desarrollada sobre rocas tobáceas de la Fm. Sabaneta.

Se trata de cortezas de escasa potencia, de entre 1 y 2 m. Las arcillas de coloración verdosa gris, muy plásticas, de granulometría fina, probablemente deban su color a la presencia de glauconita o minerales de la familia de la zeolita (*Figura 17*). Encima de la capa de arcilla se desarrolla suelo con abundante vegetación de gramíneas y helechos entre otros, la capa de suelo es pardo oscuro, negro en algunos sectores, con abundantes raíces y materia orgánica en

general. Esta capa de suelo no sobrepasa los 15 cm. De 15 a 40 cm aparece la capa de arcillas mencionada anteriormente y a partir de los 45 cm, aparece un material de color verde poco arcilloso a manera de un saprolita de la toba original. El basamento está compuesto por tobas criptocristalinas (*Figura 17*), de coloraciones verdes y grises, con estratificación visible, teniendo estos desde 1 mm hasta 7 cm de espesor. Llama la atención la gran plasticidad que tiene la capa de arcillas. La aflorabilidad de las rocas está restringida a un sector entre el segundo y el tercer puente de acceso al pueblo de Farallones y los espesores son bastante pequeños como se ha indicado anteriormente.



Figura 17: A: detalle de la arcilla tipo III; B: detalle de una muestra de toba de la Fm. Sabaneta

2.2. Preparación de las muestras para difracción de rayos x y análisis químicos

La preparación de las muestras se llevó a cabo en la Unidad de Proyecto Laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel UPL-CEDINIQ. Se entregaron un total de 10 muestras por depósitos representando Cayo Guam (CG), Farallones (FR), Dumañuecos (DM), Mir (MR) y El Cobre (CB). En todos los casos se respetó la adecuada homogeneización y cuarteo.

Se seleccionó como patrón interno la alúmina (Al_2O_3). Al material patrón se le realizó Difracción de Rayos X determinando su pureza y viabilidad para ser utilizado como tal. Se observó que el patrón tiene una estructura simple y picos de Bragg con formas bien definidas, el contenido mínimo de amorfo que tenía el material inicial fue eliminado a partir de la calcinación a 1000 °C durante una hora, validando su aplicación como estándar interno.

Las muestras se molieron a mano con un mortero de ágata, usando en todos los casos alrededor de 4 g de material, previamente homogeneizado y cuarteado. La molienda se realizó en húmedo durante 15 minutos aproximadamente y en varias direcciones para evitar la orientación preferencial de los cristales. Se agregaron 5 ml de alcohol cada 5 minutos, hasta lograr una pasta la cual luego se secó en una estufa entre los 80 - 90 °C durante 1 h. Para el control de granulometría se usó un tamiz de 90 μm .

Posteriormente se sustituyó el 20 % en peso de cada muestra por el patrón interno seleccionado y se procedió a la homogenización del material en el mortero de ágata, añadiéndole 5 ml de alcohol cada 5 min hasta formar una pasta, posteriormente el material fue secado en una estufa entre los 80 - 90 °C durante 1 h.

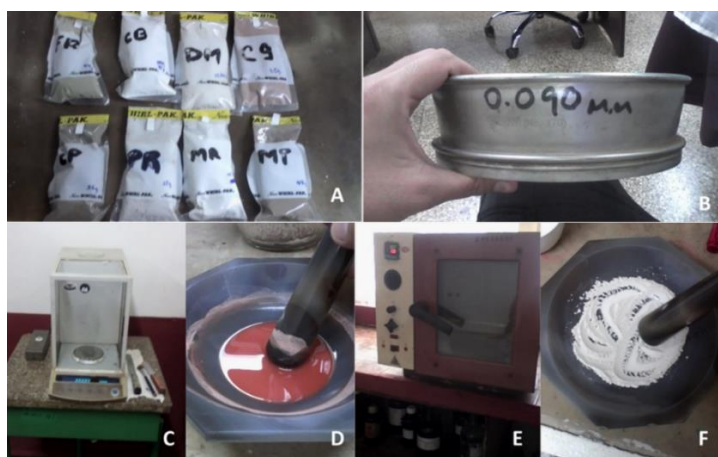


Figura 18: A: Paquetes de muestras de arcillas para su preparación para análisis DRX, B: Tamiz de 90 micras para control de granulometría, C: Balanza Satorius, D: Mortero de ágata para la molienda manual en húmedo, E: Mufla para el secado de las muestras, F: Muestra luego del secado.

Las mediciones para los análisis de difracción de rayos x se realizaron con un Difractómetro X'Pert³ Powder de Panalytical utilizando radiación CuK α y rejilla de divergencia de 0,5 °. En este caso se decidió realizar cambios en la configuración óptica del equipo de difracción en pos de lograr mejores resultados. Las muestras fueron analizadas entre 5 y 60 ° (2 θ), se disminuyó el paso angular a 0,008 ° y se aumentó el tiempo de paso a 60 s para obtener una mejor resolución en los difractogramas, no se usó el filtro de Ni del equipo, esto último, para evitar

la fluorescencia del Fe. Los difractogramas se procesaron con el software X Pert HighScore Plus (2004).

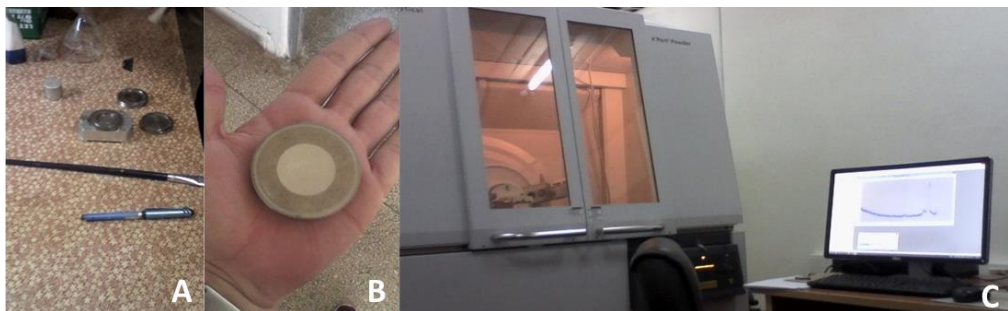


Figura 19: A: Herramientas de preparación de las muestras para la DRX, B: Portamuestra para análisis de DRX, C: Difractómetro X'Pert³ Powder.

Preparación para análisis por Fluorescencia de Rayos X

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

Preparación de las muestras para Análisis Térmico Simultáneo

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

CAPÍTULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Análisis químico y mineralógico

En el análisis por DRX de los depósitos de origen hidrotermal se observan picos estrechos muy definidos y con poco ruido de fondo indicando el buen orden estructural de las fases minerales presentes (*Figura 20*). Los análisis químicos muestran altas concentraciones de Al y Si, relacionados con la presencia de minerales arcillosos del grupo de las caolinitas y otros aluminosilicatos. También se puede apreciar altos valores de PPI, este pudiendo estar relacionado a fases hidratadas y/o materia orgánica.

Los depósitos de origen residual (*Figura 21*) presentan picos anchos, poco definidos y un evidente ruido de fondo, demostrando un claro desorden estructural. Para un mejor ajuste del modelo, en el caso los depósitos originados por meteorización, se agregó una fase caolinítica con desorden turbo estático (Ufer et al., 2004). Se estableció que los elementos químicos más comunes son el Al, Si y Fe, estando los valores de Fe relacionados principalmente al propio proceso de intemperismo. Se observa también altos valores de PPI estos relacionados a fases hidratadas y/o materia orgánica.

Lo anterior evidencia que la presencia del grado de desorden estructural está relacionado a los depósitos originados por meteorización.

Tabla 4: Valores de los contenidos en óxidos de los elementos químicos, en los depósitos estudiados (wt. %).

Elementos químicos	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	SO ₃	MnO	TiO ₂	PPI
CG	31,66	37,16	0,09	0,07	10,29	0,00	0,56	0,60	0,27	0,30	0,39	15,22
DM	27,83	45,78	0,05	1,19	4,30	0,00	0,36	0,50	3,6	0,01	1,13	15,71
MR	29,36	53,62	0,94	0,27	0,38	0,16	0,31	0,17	0,47	0,00	1,12	11,39
CB	20,94	61,79	0,28	4,96	1,65	0,06	0,61	1,26	1,32	0,01	1,37	6,26
FR	20,17	45,45	0,28	0,84	10,76	0,33	1,65	5,31	0,08	0,10	0,86	14,16

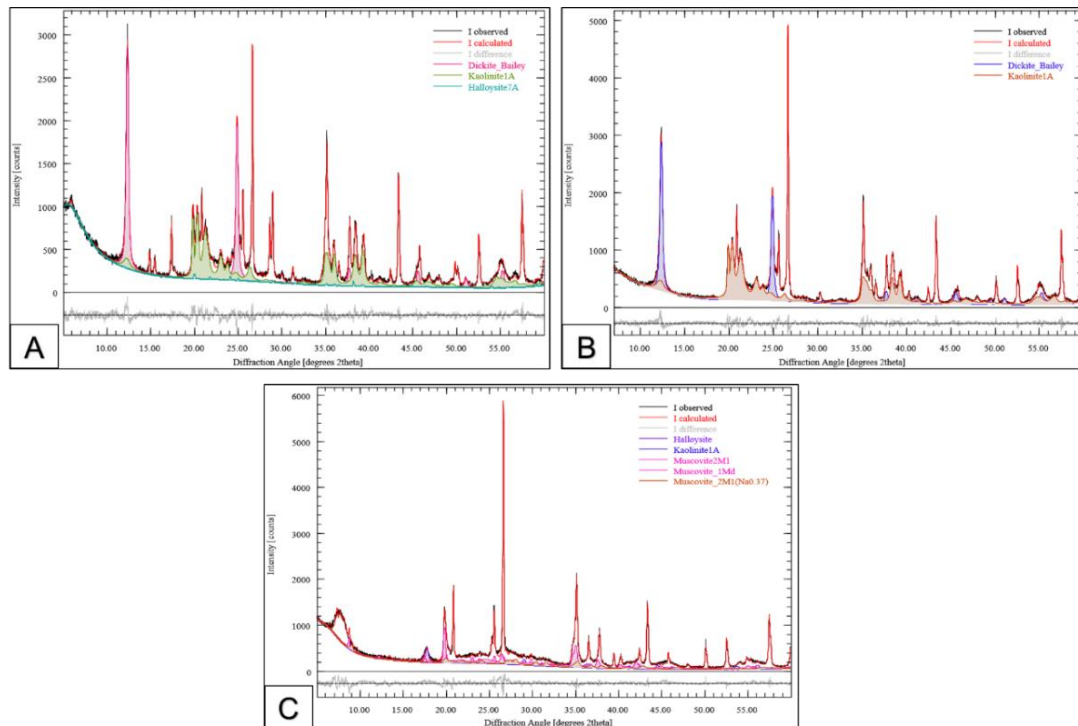


Figura 20: Difractogramas de los depósitos de ambientes primarios, A: Dumañuecos, B: Mir y C: El Cobre.

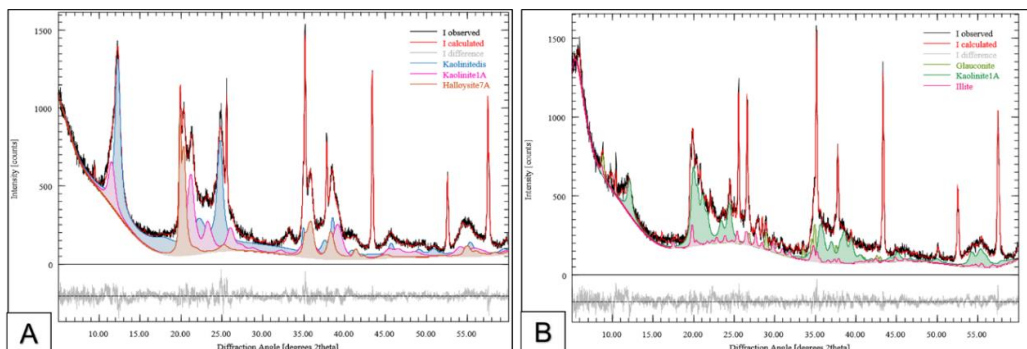


Figura 21: Difractogramas de los depósitos de ambientes secundario, A: Cayo Guam y B: Farallones.

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

En el depósito Mir se puede observar la presencia de anatasa y hematita, estos relacionados al intemperismo de la zona. El feldespato predominante es la albita. Las soluciones hidrotermales propiciaron la sustitución de potasio por sodio dando como resultado la formación de natroalunita. La variación de pH y el decrecimiento de temperaturas propicia la aparición de la vaterita que aparece como fase metaestable y polimorfa de la calcita, que se estabiliza en presencia de sulfatos en el sistema. La formación de zeolita puede estar relacionada por el reemplazo hidrotermal del vidrio volcánico. Se pudo determinar la presencia de moscovita, al parecer aun sin fenómenos de illitización.

El depósito El Cobre es un depósito tipo VMS (sulfuros volcanogénicos sedimentarios) con alteración hidrotermal, por tanto, es un factor distintivo la presencia de minerales tipo APS (sulfatos y fosfatos de aluminio). En este caso existe un alto contenido de minerales arcillosos y un alto contenido de fases amorfas o poco cristalinas, aluminosilicatos potencialmente hidratados y fases ricas en hierro con un tamaño de partícula muy pequeño.

El depósito Cayo Guam es una corteza de meteorización desarrollada sobre gabros. Los gabros están formados principalmente por piroxenos y plagioclasas, en este caso los altos contenidos de hierro y magnesio se deben a que estos elementos migraron a las zonas superiores del perfil en forma de óxidos formando goethita, hematita, anatasa y birnessita, existe un alto contenido de minerales arcillosos del grupo de la caolinita y un alto contenido de fases amorfas o poco cristalinas, aluminosilicatos potencialmente hidratados y fases ricas en hierro con un tamaño de partícula muy pequeño. El cloritoide de magnesio indica la intensidad de la meteorización al igual que la presencia de ferrierita.

El depósito Farallones es una corteza de meteorización a partir de rocas tobáceas depositadas en un ambiente marino poco profundo. Para este depósito se logró establecer una mineralogía muy sencilla. Las fases arcillosas principales son minerales del grupo de la caolinita. Los contenidos de Al y Si debido a la presencia de cuarzo, albita y cristobalita. Los valores de hierro están relacionados la presencia de hematita.

Para un análisis más objetivo, en sistemas tan complejos desde el punto de vista mineralógico como son los depósitos de arcilla, se agruparon en clases mineralógicas (*Figura 22*).

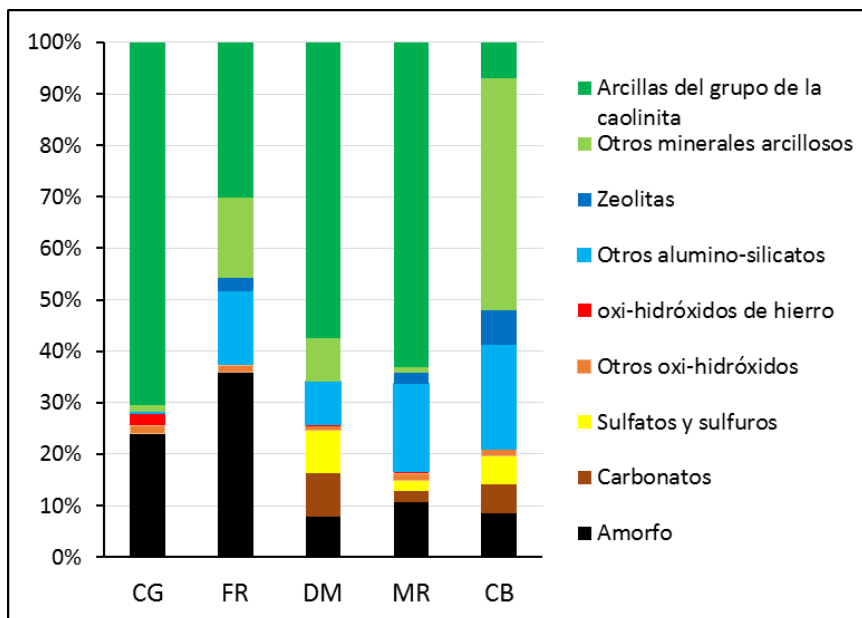


Figura 22: Contenido de fases minerales presentes en los depósitos.

Los depósitos formados en ambientes primarios están constituidos principalmente por minerales arcillosos del grupo de la caolinita, como son la caolinita, dickita y halloysita, estos ocupando más del 50 % en los depósitos Dumañuecos y Mir. En el caso del depósito El Cobre está representado por un 47 % de otros de minerales arcillosos y dónde los minerales del grupo de la caolinita ocupan solo un 7,3 %.

El depósito Dumañuecos presenta un 9,6 % de aluminosilicatos y un 9,1 % de fases sulfurosas. El amorfo corresponde con un 8 % en peso de la muestra. Mir presenta aproximadamente un 17 % perteneciente a aluminosilicatos mientras que los sulfatos y sulfuros ocupan el 1 % de la muestra al igual que los carbonatos, no siendo así las fases amorfas que abarcan un 10 %. En el depósito El Cobre los aluminosilicatos ocupan un 21 %, mientras que un 5,8 % pertenece a sulfatos y sulfuros y un 6,9 % de zeolitas. Al amorfo le corresponden un 9 % en peso de la muestra.

En el caso de los depósitos formados por meteorización, Cayo Guam está dominado por la presencia de arcillas caoliníticas, constituyendo alrededor del 70 % en peso de la muestra, representada por caolinita y halloysita. Presenta un 5 % de otros minerales arcillosos, principalmente del grupo de la montmorillonita e illita. El proceso de intemperismo ha sido tan intenso que todo el material primario se ha caolinitizado o transformado en óxidos. Las fases amorfas corresponden a un 25 % en peso de la muestra.

En el depósito Farallones las arcillas del grupo de la caolinita ocupan un 30 % del peso total de la muestra, mientras que un 17 % es ocupado por otros minerales arcillosos, las zeolitas tienen un pequeño porcentaje (2 %), mientras que un 13 % aproximadamente es ocupado por aluminosilicatos típico de este tipo de arcillas. En cambio, el amorfo constituye un 35 % de la muestra.

Una vez más se evidencia que la diferencia entre los contenidos de amorfo en los depósitos está relacionado con los efectos de la meteorización, teniendo una estrecha interrelación con los parámetros de vegetación y clima en sentido general.

Se prestó especial atención a la composición mineralógica de las fases dentro de la fracción arcillosa, para lo cual se realizaron preparaciones con orientación preferencial de cristales (*Figura 23*), calentamiento en atmósfera de glicol y calcinación a 550 °C, esto último para hacer colapsar los picos de los minerales del grupo caolinita. La combinación de estas preparaciones permite hacer presiones en las paragénesis de la fase arcillosa.

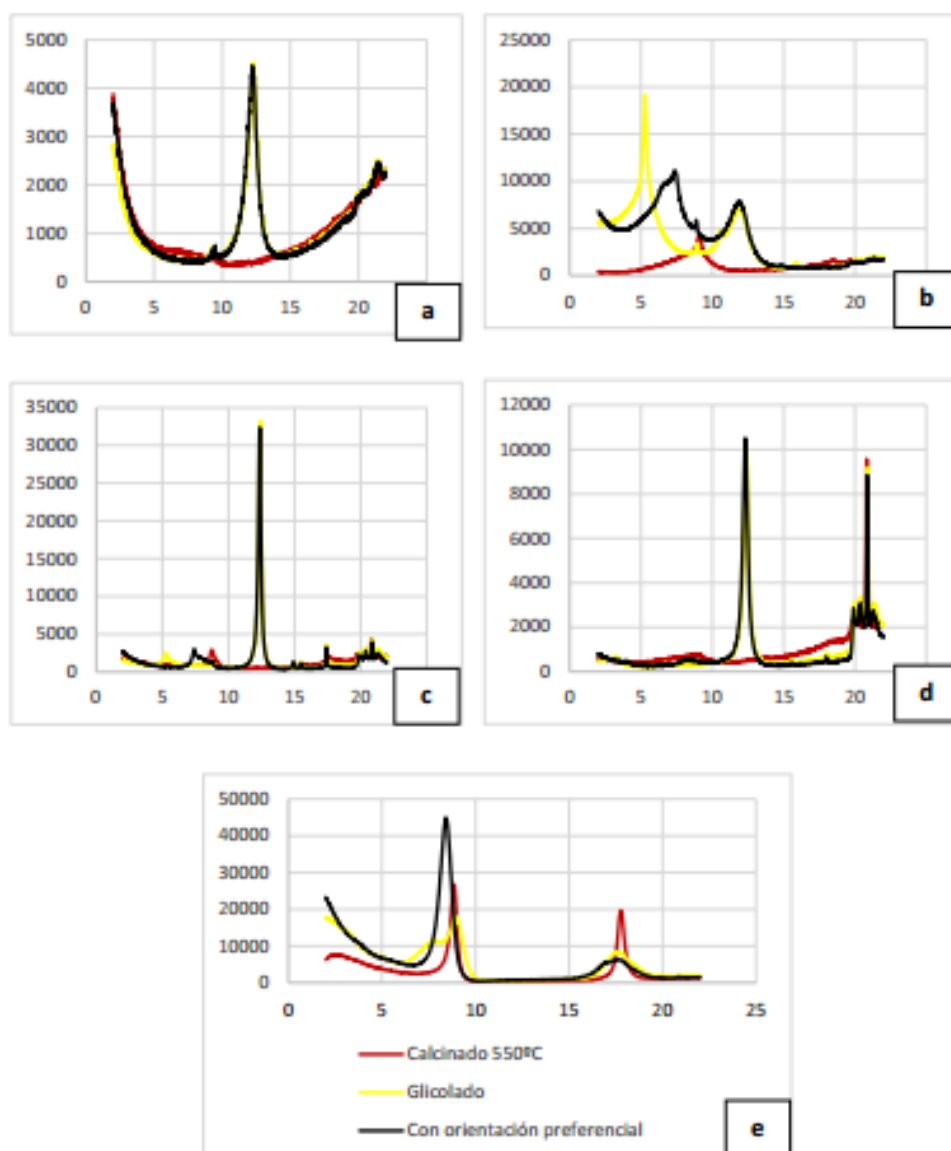


Figura 23: Difractogramas con orientación preferencial de los cristales a: Cayo Guam, b: Farallones, c: Dumañuecos, d: Mir y e: El Cobre.

El depósito Dumañuecos muestra una tendencia al colapso pronunciado de los picos relacionados con la presencia de minerales del grupo del caolín. La montmorillonita, aparentemente en muy bajo por ciento, manifiesta un hinchamiento en atmosfera de glicol hasta los 16 Å con colapso a los 10 Å en la muestra calcinada. Aparentemente este comportamiento está relacionado con inter estratificación con las illitas.

En el caso del depósito Mir, el rasgo más evidente es el colapso del grupo caolinita (7,28 Å) una vez calcinada la muestra. Asimismo, se observan una serie

de picos alrededor de los 4,28 Å relacionados con la presencia de micas, probablemente varios polimorfos.

En el depósito El Cobre se aprecia un pico cerca de los 10 y 5 Å perteneciente a las illitas, alrededor de los 12 Å es consistente con la presencia de montmorillonita. No hay evidencias de caolinita en la muestra, aunque se evidencia un 7,3 % entre caolinita y halloysita en las muestras preparadas sin orientación preferencial. Se deduce que en la muestra solamente hay minerales arcillosos del grupo de montmorillonita e illita.

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

En el depósito Farallones, se evidencia una complejidad mineralógica. En el caso de la caolinita, se observa un pico ancho a los 7 Å que colapsa al ser calcinado, lo que sugiere la presencia de una caolinita desordenada estructuralmente, posiblemente relacionada con un alto grado de intemperismo. Por otro lado, la glauconita presenta un pico distintivo a los 10 Å que no cambia en atmósfera de glicol y se mantiene intenso, ligeramente desplazado una vez calcinada la muestra. El efecto más notorio se ubica entre los 10 y 14,4 Å, lo que se atribuye a la presencia de inter estratificaciones de montmorillonita - illita, que a su vez se manifiesta con un hinchamiento hasta los 16,6 Å en atmósfera de glicol.

3.2. Cuantificación y caracterización del amorfo

Si bien es importante la determinación del contenido de la fase amorfa, también es importante analizar su composición hasta donde sea posible. Con base a lo anterior, se tomó la composición química calculada experimentalmente y la calculada a partir de la paragénesis obtenida por Rietveld. De esta forma, se asume que las fases amorfas están enriquecidas por los elementos químicos que muestran diferencias negativas entre lo calculado y lo determinado experimentalmente (*Figura 24 y Figura 25*).

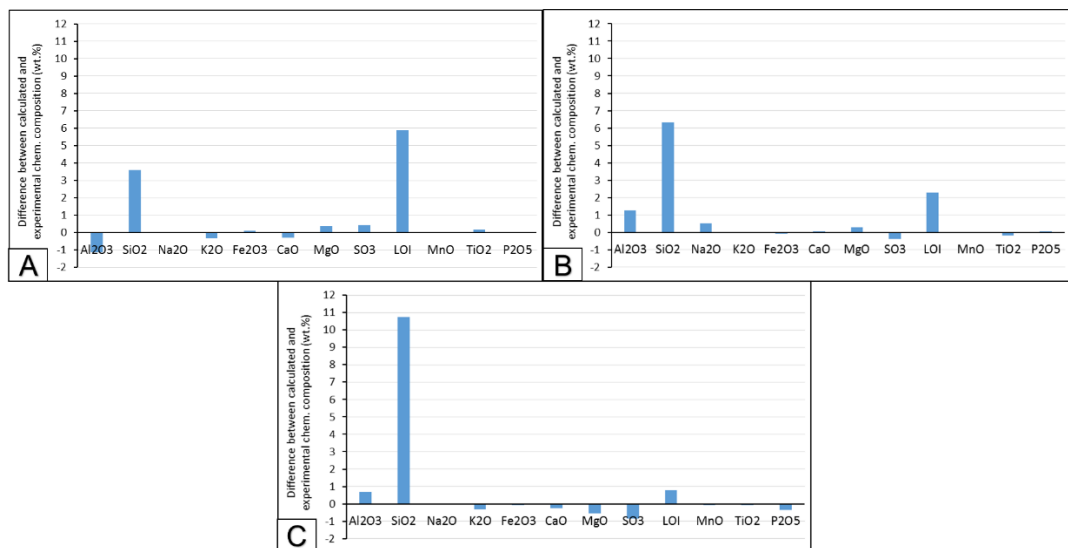


Figura 24: Diferencia entre la composición química calculada y la experimental; A: Dumañuecos, B: Mir y C: El Cobre.

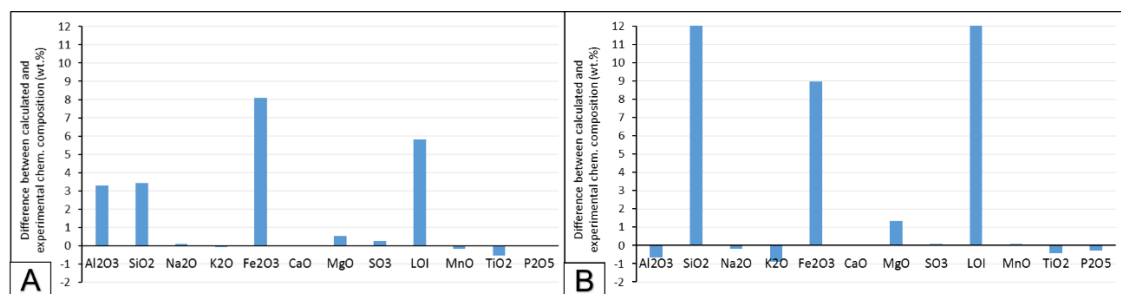


Figura 25: Diferencia entre la composición química calculada y la experimental; A: Cayo Guam y B: Farallones.

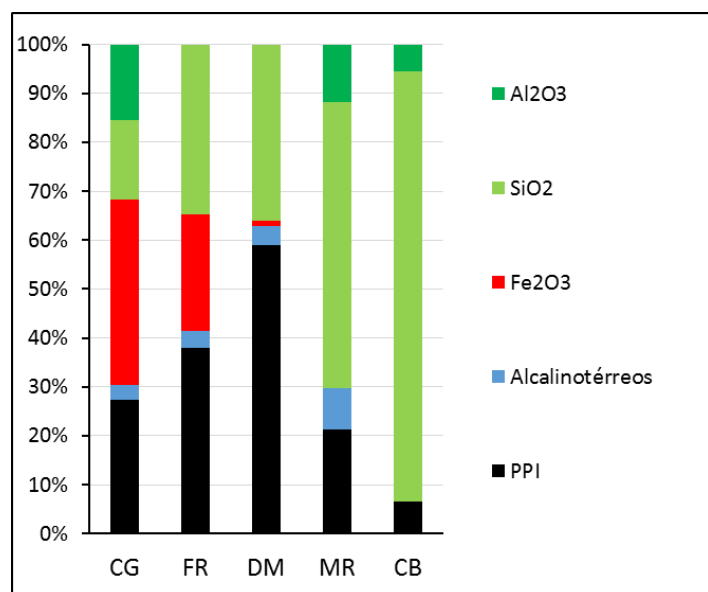


Figura 26: Estimación de contenido de amorfos o fases pobremente cristalizadas por depósito.

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

En el depósito Mir el contenido amorfo está dominado por Si y Al. Los altos valores de Si están relacionada al proceso donde la alteración hidrotermal genera sílice amorfa (ya sea ópalo, calcedonia o etapas terminales del enfriamiento de fluidos hidrotermales que no lograron cristalizar). Los valores de Al están vinculados al contenido de caolinita presente en la muestra. Las PPI están relacionadas con la presencia de agua no estructural.

El material amorfo en el depósito El Cobre está compuesto principalmente por sílice y poco contenido de hierro. El alto contenido sílice está relacionado al proceso hidrotermal. Se evidencian bajos valores de PPI.

En el depósito Cayo Guam la fase amorfa es compleja, compuesta en su mayor parte por óxidos de hierro, evidenciando que el proceso de meteorización ha propiciado que parte del óxido de hierro vaya a parar en la fase amorfa. También se pueden observar bajos valores de PPI, estas relacionadas al agua no estructural.

En el caso del depósito Farallones la fase amorfa está compuesta mayormente por sílice y óxidos de hierro. El contenido de hierro se asocia al mismo proceso de meteorización, sumando a las condiciones geológicas típicas del área, que han propiciado que parte del óxido de hierro vaya a parar a la fase amorfa. La sílice está relacionada con el vidrio volcánico y a los procesos de meteorización. Se pueden observar también altos valores de PPI.

A partir de los resultados anteriores se puede establecer que el factor génesis geológica está relacionado tanto para el contenido de fases minerales como para la composición de la fase amorfa.

En la *Tabla 5* se exponen los resultados de la cuantificación de fases minerales y contenido de amorfos obtenida a partir de la caracterización química y mineralógica. Se puede observar para los valores de minerales arcillosos del

grupo de las caolinitas, que, según lo determinado por ATD en comparación con los resultados del análisis de Rietveld, se evidencia una ligera tendencia hacia la sobre cuantificación.

En los depósitos Dumañuecos, Mir y Cayo Guam las diferencias son mínimas, sin embargo, en los depósitos El Cobre y Farallones se puede observar una diferencia notable entre los valores obtenidos por ATD en comparación con el análisis de Rietveld. En el depósito El Cobre está relacionado a la presencia de sulfatos, fundamentalmente la jarosita, que son fases térmicamente activas en los intervalos de hidroxilación. En el depósito Farallones se debe a los altos contenidos de material amorfo y la presencia de vidrio volcánico y zeolita.

Tabla 5: Composición mineralógica y contenido de amorfos.

Depósitos		Cayo Guam		Dumañuecos		Mir		El Cobre		Farallones	
Grupos minerales											
Minerales del grupo de la caolinita (%)	ATD	72,1	Caolinita, halloysita	65,7	Caolinita, dickita	68,3	Caolinita, dickita	20	Caolinita, halloysita	51,5	Caolinita
	DRX	70,5		62,2		64,2		7,3		30,1	
Otros minerales arcillosos (%)		1,2	Moscovita	9,5	Illita, montmorillonita	1,2	Moscovita	47,4	Moscovita	15,7	Illita, montmorillonita
Silicatos y Aluminosilicatos (%)		0,5		9,6	Cuarzo, sadinita	19,5	Cuarzo, zeolita, cristobalita	28,5	Cuarzo, zeolita, sadinita	14,2	Cuarzo, albita, cristobalita
Oxi-hidróxidos de Fe (%)		2,3	Goethita, hematita	0,3	Hematita	0,4	Hematita	0		0,2	Hematita
Carbonatos (%)		0		0		0,2		0		0	
Sulfatos y sulfuros (%)		0		9,1	Jarosita	2,2	Natroalunita	5,8	Jarosita	0	
Otros (%)		1,6	Anatasa, birnessita	0,9	Anatasa	1,3	Anatasa	2,3	Anatasa	0	
Amorfo (%)		24	Fe, PPI, Si, AL	8,7	PPI, Si	11	Si, PPI, Al, Na	9	Si	36	Si, Al, PPI

CONCLUSIONES

- Se determinó que los elementos químicos más comunes en todos los casos son la Al y la Si, y que en el caso del Fe su contenido está asociado a la meteorización en los depósitos de ambientes secundario. Por otro lado, la fase arcillosa establecida en los depósitos originados en ambientes primarios Dumañuecos, Mir y El Cobre, están dominadas por minerales del grupo de la caolinita, 65,7; 68,3 y 7,3 % respectivamente, acompañados por fases arcillosas 2:1, minerales tipo APS, un bajo contenido de amorfos y un buen orden de cristalinidad. En el caso de los depósitos de origen secundario están dominados, Cayo Guam por minerales del grupo de la caolinita y Farallones por fases arcillosas 2:1, 72,1 y 51,5 % respectivamente, acompañados por óxidos e hidróxidos de hierro, un notable desorden estructural y un elevado contenidos de fases amorfas.
- La configuración de los parámetros ópticos del equipo de difracción, como son el aumento del tiempo por paso y la disminución del paso angular, permitieron la obtención de difractogramas con una buena resolución, evidenciada, por la interpretación de las características químicas y mineralógicas en pos de la cuantificación de las fases minerales y el contenido de amorfos.
- Se estableció que el ambiente geológico de formación juega un papel fundamental en la estabilidad cristalina y contenido de amorfo, dónde en los depósitos originados por meteorización existen fases minerales con un grado relativamente alto de desorden estructural y un alto contenido amorfo, este vinculado al proceso de intemperismo, lo contrario en los sistemas hidrotermales donde existe un dominio de fases cristalinas ordenadas y poco contenido amorfo.

RECOMENDACIONES

Se recomienda elaborar una metodología integral de cuantificación de fases minerales arcillosas y contenido de amorfos en arcillas, que parta, desde el proceso de muestreo y selección de las muestras, pasando por la preparación de estas, hasta llegar al ajuste de la configuración instrumental del equipo de difracción, utilizando además la técnica de DRX en combinación con un patrón interno.

BIBLIOGRAFÍA

- Albinati, A., & Willis, T. M. (1982). The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*.
<https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a21798>
- Antoniassi, J. L. (2010). *A Difração de Raios x com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA*.
<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-23112010-090249/en.php>
- Bish, D. L., & Howard, S. A. (1988). Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 21(2), 86–91.
<https://doi.org/10.1107/S0021889887009415>
- Brindley, G. (2015). Quantitative X-ray Mineral Analysis of Clays. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (pp. 411–438).
<https://doi.org/10.1180/mono-5.7>
- Castellan, G. (1998). *Fisicoquímica*.
<https://www.google.com/books?hl=es&lr=&id=LQ3yebCDwWEC&oi=fnd&pg=PA316&dq=g.+w.+castellan,+1998+fisicoquimica&ots=W47d2fOXul&sig=m4LEzwlmyQMRqH1gFGqbZ5NyYl8>
- Cruz Ramírez, Y. (2019). *Evaluación de las arcillas caoliníticas del depósito Cayo Guam para la producción de cemento de bajo carbono*.
<http://ninive.ismm.edu.cu/handle/123456789/3756>
- Espinosa Borges, A. et. al (2019). *Evaluación de las arcillas caoliníticas de las escombreras del yacimiento Dumañuecos para la producción de cemento de bajo carbono*. <http://ninive.ismm.edu.cu/handle/123456789/3756>
- Feria Ávila, H. (2004). *Estudio de las variables climáticas de la provincia de Las Tunas*.
- Gobbo, L. D. (2009). Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland. *Aplicação Da Difração de Raios X e Método de Rietveld No Estudo Do Cimento Portland*, 17–29.
<https://repositorio.usp.br/item/001767532>

- Gobbo, L. A. (2003). *OS COMPOSTOS DO CLÍNQUER PORTLAND: SUA CARACTERIZAÇÃO* Luciano de Andrade Gobbo. <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-09102003-112552/en.php>
- Gobbo, L. A. (2015). La difracción de rayos X y el difractometro. *Slides]. PANalytical BV, Sl.*
- González Jiménez, H. A. (2022). *Análisis de similitudes geoquímicas de manifestaciones de arcillas caoliníticas en Cuba Oriental relacionadas genéticamente con la Formación Caobilla*. Departamento de Geología.
- Gualtieri, A. F. (2000). Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method. *Journal of Applied Crystallography*, 33(2), 267–278. <https://doi.org/10.1107/S002188989901643X>
- Hidalgo Suárez, A. E., Pérez García, L. A., Espinosa Borges, A. E., García Obregón, L., & Herrera Sánchez, C. G. (2022). *Evaluación de las arcillas caoliníticas de la manifestación Mir como material cementicio suplementario*.
- Hill, R. J., & Howard, C. J. (1987). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 20(6), 467–474. <https://doi.org/10.1107/S0021889887086199>
- Jaramillo Raquejo, D. (2015). Desarrollo de un protocolo para la aplicación del método de Rietveld y del estándar interno en la caracterización de materiales cerámicos con contenido de amorfos. In *Экономика Региона*. <https://repository.eafit.edu.co/handle/10784/8531>
- Matos Pérez, C. A. (2019). *Ideas conceptuales sobre la utilización de las arcillas del depósito Farallones como materia prima para la fabricación de cementicios suplementarios*. Departamento de Geología.
- Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Galí, S., & Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 1–23. <https://doi.org/10.18268/BSGM2010v62n1a1>

- Merendón Barcina, T. (2016). *Estudio del desorden estructural en minerales de la arcilla*. <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/8280>
- Moore, M. ., & Reynolds, R. . J. (1997). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. *Oxford University Press, New York*.
- Moreira Chacón, M. (2015). Evaluación de mezclas de materiales arcillosos de la zona de Cayo Guam y arena sílice residual para su utilización en la industria cerámica. In *revista.ismm.edu.cu*. http://revista.ismm.edu.cu/index.php/revista_estudiantil/article/view/1247
- Oliva, G. (1984). *Nuevo atlas nacional de Cuba*.
- Orozco Melgar, G. (1995). *Caracterización de las arcillas de Cayo Guam. Informe técnico*. ISMM. SI: Instituto Superior Minero Metalurgico de Mos.
- Pinilla Arismendy, J. A. (2005). *Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de rayos--X de muestras policristalinas*. Tesis de Maestría en Química. Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias.
- Ramírez, M. (2016). Estudio de la cristaloquímica y cuantificación por difracción de rayos x en materiales tipo hidrotalcita procedentes de la química del cemento. *Tesis*, 1, 260–269.
- Rey García, A. (2022). *Evaluación de las arcillas del depósito El Cobre como material cementicio suplementario*. Departamento de Geolog{\i}a.
- Reyes Melo, M. É., & Hinojosa Rivera, M. (2000). Estructura de sólidos amorfos. *Ingenierías*, 3(9), 7–14.
- Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1), 151–152. <https://doi.org/10.1107/s0365110x67000234>
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>

- Serrano Romero, A. M. (2022). *Uso de una metodología integral para la cuantificación de fases minerales en depósitos de arcilla de Cuba oriental por el método Rietveld con uso de patrón interno*. Departamento de Geología.
- Smith, W. F., Hashemi, J., Cázares, G. N., & González-Caver, P. A. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw-Hill México, DF.
- Sonneveld, E. J., & Visser, J. W. (1975). Automatic collection of powder data from photographs. *Journal of Applied Crystallography*, 8(1), 1–7. <https://doi.org/10.1107/s0021889875009417>
- Ufer, K., Roth, G., Kleeberg, R., Stanjek, H., Dohrmann, R., & Bergmann, J. (2004). Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach. *Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials*, 219(9), 519–527.
- Valdés, G. C. (1987). *Proyecto de búsqueda detallada, exploración orientativa y detallada de caliza, Manatí, Provincia Las Tunas*. SI: Instituto Superior Minero Metalurgico de Moa.
- Westphal, T., Füllmann, T., & Pöllmann, H. (2009). Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard—Mathematical consequences of the experimental approach. *Powder Diffraction*, 24(3), 239–243. <https://doi.org/10.1154/1.3187828>
- Zamora, V. M. (2008). *Geoquímica de las aguas subterráneas de La Provincia de Las Tunas*. SI: sn.