

~~2/99~~  
5/91

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Mineralogía y Petrología

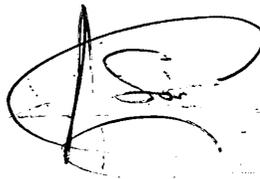
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	61356187x
Nº Copia	15560314

APLICACION DEL ANALISIS DE PERFIL DE LINEA AL ESTUDIO DE LA CRISTALINIDAD MINERAL.

Tesis que presenta D. Antonio Sánchez Navas para optar al grado de Doctor en Ciencias (Geología).

El Director de la Tesis:

El Doctorando:



Dr. J. Daniel Martín Ramos.

Antonio Sánchez Navas.

Granada, Octubre, 1989.

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Mineralogía y Petrología

APLICACION DEL ANALISIS DE PERFIL DE LINEA AL ESTUDIO DE  
LA CRISTALINIDAD MINERAL.

Tesis que presenta D. Antonio Sánchez Navas para optar al grado de Doctor en Ciencias (Geología).

El Director de la Tesis:

El Doctorando:

A handwritten signature in black ink, enclosed within a hand-drawn oval. The signature appears to be 'A. Sánchez Navas'.

Dr. J. Daniel Martín Ramos.

Antonio Sánchez Navas.

Granada, Octubre, 1989.

A mi familia y  
a mis amigos.

2. Al Sr. Manuel Rodríguez Salgado por su dedicación y  
carino con los alumnos.

3. A los profesores del Departamento Ciencias Físicas,  
Artes y Oficios: Miguel Cerezo, José Torres, Alberto López,  
Ismaelista Feloso, Eduardo Sebastián, y a sus esposas Fernán,  
Yolanda, María y Mercedes por el apoyo y consejos recibidos en sus  
horas de clase y fuera de ella.

4. A los señores de la familia de los señores  
Rodríguez Salgado por su apoyo y consejos recibidos en sus  
horas de clase y fuera de ella.

**AGRADECIMIENTOS**

5. Al Sr. Juan Rodríguez Salgado por su apoyo y consejos recibidos en sus  
horas de clase y fuera de ella.

6. Al Sr. Juan Rodríguez Salgado por su apoyo y consejos recibidos en sus  
horas de clase y fuera de ella.

7. A la familia de los señores Rodríguez Salgado por su apoyo y colaboración en  
este proyecto.

8. A la familia de los señores Rodríguez Salgado, Miguel Ángel, Juan José, David,  
María y Mercedes de los señores Rodríguez Salgado por su apoyo y  
colaboración en este proyecto, y al secretario del Departamento de  
Ciencias Físicas, Sr. Juan Rodríguez Salgado.

9. A la familia de los señores Rodríguez Salgado y a sus esposas  
María y Mercedes.

A mi director de Tesis D. J. Daniel Martín Ramos por su dirección y especial dedicación mostrada en todo momento.

A D. Manuel Rodríguez Gallego por su dedicación y por sus sabios consejos.

A los profesores del Departamento Nicolás Velilla, Fernando Gervilla, Miguel Ortega, José Torres, Alberto López Galindo, Inmaculada Palomo, Eduardo Sebastián, y a mi amigo Fernando Nieto por la ayuda y múltiples consejos prestados en el tiempo que llevo en el Departamento.

A la directora del Departamento Purificación Fenoll por estar siempre dispuesta a ayudar y solucionar todos los problemas que estén a su alcance.

A mis compañeros becarios Antonio García Casco, Angel Sánchez Bellón y Jorge Currás.

Al profesor Marcelo Mellini de la Universidad de Perugia por todo lo que me ha enseñado.

A Agustín Rueda Torres por la ayuda y colaboración que me ha prestado.

A María José, Miguel Angel, Juan Díaz, David, Conchi, Alfredo y Ambrosio de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, y al secretario del Departamento Rafa.

A la Dra. Isabel Rodríguez y Matilde Garrido del Departamento de Biología Vegetal de la Estación Experimental del Zaidín por haberme cortado unas muestras con su ultramicrotomo con cuchilla de diamante.

**INDICE**

I. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS. ....	1
II. INTRODUCCION. ....	4
A. El concepto de cristalinidad. ....	6
a.1 Tamaños de grano y dominio coherente. ....	10
a.2 Distorsión de la red. ....	15
B. Métodos de estudio de la cristalinidad. ....	19
b.1 El Análisis de Perfil de Línea. Antecedentes. ....	19
b.2 Otras técnicas de estudio de la cristalinidad usadas en el presente trabajo: HRTEM. Antecedentes. ....	28
b.3 Ventajas e inconvenientes de estos métodos. ....	32
C. Importancia de la cristalinidad en Mineralogía y Petrología. ....	34
c.1 Procesos petrológicos donde el estudio de la cristalini- dad mineral es imprescindible. ....	35
c.1.1 Diagénesis, metamorfismo de grado muy bajo y bajo. ...	35
c.1.2 Procesos de alteración. ....	39
III. METODOLOGIA. ....	44
A. Registro de los perfiles. ....	44
B. Tratamiento de los perfiles. ....	48
C. Obtención de los parámetros de cristalinidad, tamaños y defectos, a partir de los perfiles de difracción de rayos X. ....	55
c.1 Obtención del perfil puro de difracción. ....	55
c.1.1 El método de Stokes. ....	57
c.1.2 Ajuste del perfil experimental, instrumental y puro a funciones Voigt, Gaussiana y Lorentziana, respectiva- mente. ....	63
c.1.3 Otros Métodos simplificados: Curvas de corrección del ensanchamiento instrumental. ....	69

c.1.3.1 Corrección del doblete $K\alpha_1 \alpha_2$ . . . . .	71
c.1.3.2 Corrección de la anchura instrumental. . . . .	71
c.1.4 Significado del perfil puro. . . . .	74
c.2 El método de Wilson. . . . .	76
c.2.1 La varianza. La aditividad de las varianzas. Su aplicación al Análisis de Perfil de Línea. . . . .	76
c.2.2 Obtención de $W_1, W_d$ y $W_p$ . . . . .	77
c.2.3 Modificación del método de Wilson. . . . .	80
c.3 Determinación del tamaño del dominio coherente. . . . .	84
c.3.1 La curva de tamaños frente al parámetro de ensanchamiento $W_p$ . Patrones utilizados. . . . .	84
c.3.1.1 Patrones para los grandes tamaños. Preparación. Medida de los tamaños medios. . . . .	85
c.3.1.2 Patrones para los tamaños intermedios. Preparación: El bombardeo iónico y el evaporador de carbono. Medida de los tamaños medios. . . . .	89
c.3.1.3 Patrones para los pequeños tamaños. Preparación: Ultramicrotomía. Medida de los tamaños medios. . . . .	97
c.3.1.4 Medida de $W_p$ en los diversos patrones. Ajuste de la curva. . . . .	102
c.3.2 Las curvas de tamaños frente a anchuras a mitad de altura ( $\beta$ y $W_{1/2}$ ). . . . .	111
D. Resumen y conclusiones. . . . .	115
IV. APLICACIONES. . . . .	117
A. Corrección instrumental del perfil y obtención del perfil puro de difracción de rayos X en diagramas de $\tau\text{-MnO}_2$ . . . . .	117
a.1 Introducción y antecedentes. . . . .	117
a.2 Resultados y conclusiones. . . . .	120
B. Análisis tridimensional de micritas. . . . .	123
b.1 Introducción. . . . .	123
b.2 Resultados. . . . .	124

C. Estudio de la evolución de la cristalinidad en la diagénesis y el metamorfismo de grado muy bajo y bajo. Aplicación a muestras del Subbético Medio y Externo de las Cordilleras Béticas, y Carbonífero Superior y Medio del borde meridional de la Sierra de la Demanda. ....	129
D. Estudio de procesos de alteración y deformación en diques leucocráticos asociados a rocas ultramáficas de la Serranía de Ronda. Defectos cristalinos que aparecen e implicaciones de los mismos. ....	138
d.1 Marco geológico. ....	138
d.2 Alteraciones minerales: los intercrecimientos. ....	140
d.2.1 Introducción. ....	140
d.2.2 Antecedentes. ....	144
d.2.3 Resultados. ....	145
d.3 Estructuras deformacionales: los pliegues kink en las micas. ....	150
d.3.1 Introducción. ....	150
d.3.2 Resultados. ....	152
d.4 Estructuras moduladas. ....	154
d.4.1 Introducción. ....	154
d.4.2 Antecedentes. ....	156
d.4.3 Resultados. ....	157
d.5 Significado mineralogénico de los defectos cristalinos encontrados. ....	165
E. Fiabilidad y ventajas de las técnicas usadas. ....	167
APENDICE A. ....	170
Algunos conceptos matemáticos utilizados.	
APENDICE B. ....	173
Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).	
b.1 Los comienzos del TEM. ....	173
b.2 Diseño del TEM. ....	174

b.3 Poder resolutivo del TEM. ....	183
b.4 Aberraciones del objetivo. ....	183
b.5 Resolución alcanzable. ....	186
b.6 Longitud de onda del haz de electrones. ....	187
b.7 Interacción de los electrones con la materia. ....	188
b.8 La difracción de electrones. ....	190
b.9 Formación de la imagen. ....	194
b.10 Preparación de la muestra. ....	196
APENDICE C. ....	199
Programas informáticos.	
BIBLIOGRAFIA. ....	233

I

**PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS**

El presente trabajo tiene como objetivo principal el estudio de los sistemas de control de calidad en las empresas manufactureras, con especial énfasis en el uso de técnicas estadísticas de control de calidad. Se pretende analizar los métodos de control de calidad, los tipos de defectos que se producen en el proceso de fabricación, y los procedimientos de control de calidad que se utilizan en las empresas manufactureras. El estudio se realizará a través de un análisis de los datos de control de calidad de una empresa manufacturera, con el fin de determinar los niveles de defectos y los procedimientos de control de calidad que se utilizan en la empresa.

## I. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO Y OBJETIVOS.

El estudio de la cristalinidad mineral es de suma importancia en numerosos procesos petrológicos donde los cambios en las condiciones del sistema se reflejan tan sólo en variaciones de la perfección mineral, sin que haya prácticamente cambios químicos o mineralógicos.

Son muchos los parámetros relacionados con la cristalinidad utilizados desde hace bastante tiempo con el fin de diferenciar unas muestras de otras mediante su perfección cristalina. Sin embargo su fiabilidad y exactitud es profundamente variable y cuestionable dependiendo de las técnicas utilizadas.

La determinación y cuantificación de los defectos cristalinos y del tamaño medio de partícula se han efectuado hasta el momento mediante métodos muy diversos, pero en general con predominio de los de tipo indirecto, la mayoría de las veces basados en postulados bastante teóricos. Se ha echado en falta, en general, en tales estudios, una comprobación empírica, por métodos directos. En la última década, el creciente desarrollo de la microscopía electrónica, en especial de su variedad por transmisión, ha brindado una herramienta inigualable para la visualización directa de defectos cristalinos, y con ello para la comprobación y calibración de los métodos indirectos de estudio de imperfecciones minerales.

Por tanto, en la presente tesis, dada la oportunidad que brinda la instalación en la Universidad de Granada de unos Servicios de Microscopía Electrónica, se ha buscado poner a punto una metodología lo más completa posible para la determinación y cuantificación de la cristalinidad mineral. Por dicha puesta a

punto se ha de entender en primer lugar hacer operativas con tales fines las técnicas existentes en esta Universidad, básicamente las relacionadas con la difracción de rayos X por el método de polvo (análisis de perfil de línea) y con la microscopía electrónica de transmisión (HRTEM, SAD, AEM).

En segundo lugar, se ha buscado completar y perfeccionar los métodos ya existentes. En este sentido se ha intentado "recoger el guante" dejado caer en el párrafo anterior y utilizar el TEM, método directo pero laborioso y poco representativo para un trabajo de cuantificación de tamaños y defectos, para comprobar y calibrar los "viejos" métodos de perfil de línea. Esperamos, con ello, que las nuevas técnicas, en lugar de desplazar a las tradicionales, hayan supuesto para las mismas una inyección rejuvenecedora y ambas juntas jueguen papeles complementarios.

Se desarrolla aquí por tanto, una metodología que permite obtener una serie de parámetros de cristalinidad fiables y sin gran complejidad de cálculo, mediante un proceso totalmente automatizado. Del mismo modo se hace hincapié en su carácter estadístico y su validez en estudios comparativos.

La necesidad de disponer de una serie de técnicas actualizadas y de fácil aplicación, para conocer el grado de perfección cristalina, obteniendo parámetros de cristalinidad mineral de gran utilidad en ciertos estudios petrológicos, ha sido lo que ha promovido el presente trabajo.

Finalmente, a título de ejemplo, se presentan diversas aplicaciones a estudios dentro del campo de la Mineralogía y Petrología, ya que este tipo de técnicas han sido empleadas prioritariamente en el campo de las Ciencias de los Materiales, y

más concretamente de los Metales.

## II

### INTRODUCCION

## II. INTRODUCCION.

El análisis de perfil de línea pretende estudiar y controlar las causas que hacen que los picos de los difractogramas no constituyan máximos agudos, expresados por una función del tipo  $\delta$  de Dirac, con valores nulos de intensidad para todo  $\theta$ , salvo para el ángulo de Bragg de cada reflexión (Figura 1.a). De hecho su forma usual es análoga a la de la curva que se muestra en la figura 1.b.

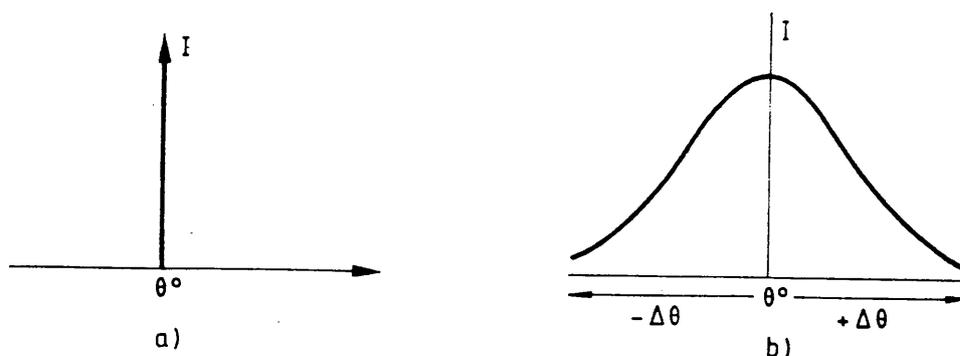


Figura 1. Distribución de la intensidad para: a) un caso ideal y b) real.

Estas causas son de dos tipos: 1) Las aberraciones instrumentales o debidas al aparato de medida, que pueden ser geométricas (divergencia axial, desplazamiento de la superficie de la muestra respecto al eje de rotación, ...) y físicas (refracción, dispersión, ...) y 2) las relativas a la cristalinidad de la muestra. Son estas segundas las que nos interesan desde el punto de vista mineralógico; si bien es un requisito imprescindible sustraer previamente las interferencias de las primeras de la forma de los perfiles experimentales.

Ambos tipos producen una serie de efectos sobre el perfil de difracción de rayos X. El más importante de los cuales es sin

duda un ensanchamiento general de los picos. Otros efectos son la asimetría de los máximos y el desplazamiento de los mismos.

El efecto de los factores instrumentales sobre el desplazamiento y la asimetría es generalmente menos importante que el del ensanchamiento. De ahí que el perfil instrumental, esto es, el que se obtendría con una muestra perfectamente cristalina, sea simétrico.

En cuanto a la muestra, su influencia sobre la asimetría y desplazamiento de los máximos obedece a causas muy concretas, como es el caso, por ejemplo, de las colas a bajos ángulos que aparecen en la reflexión a 10 Å del grupo illita-moscovita relacionadas con la existencia de intercrecimientos irregulares de otros filosilicatos con espaciados entre 10-18 Å, o los ensanchamientos hacia ángulos de Bragg mayores en esta misma reflexión producidos por una cierta interestratificación con paragonita. Sin embargo cuando hablemos de ensanchamiento debido a la cristalinidad de la muestra, nos referiremos a conceptos más genéricos como son los de tamaño del dominio coherente y distorsión de la red, que se explicarán con detalle en el apartado siguiente. Ambos conllevan un ensanchamiento simétrico de la reflexión.

El conocimiento exhaustivo de las causas de tipo instrumental que influyen en la anchura de los perfiles no es un objetivo primordial de este trabajo. No obstante el estudio pormenorizado de los distintos factores instrumentales es esencial cuando se trata de conseguir un difractómetro con la máxima resolución espectral posible por parte de los constructores de los mismos o cuando se plantea seriamente una

experiencia. La contribución del aparato viene dada por los efectos de la función espectral, junto con una serie de factores instrumentales y geométricos como son la anchura de la fuente de rayos X, la divergencia axial del haz, aplastamiento de la superficie de la muestra, transparencia de la muestra y anchura de la rendija de recepción.

En nuestro caso, se pretende conocer este efecto del aparato para sustraerlo del perfil de difracción, y así cuantificar la influencia de la cristalinidad de la muestra sobre el mismo.

#### A. El concepto de cristalinidad.

No todas las imperfecciones cristalinas van a ser perfectamente estudiadas por una técnica concreta. Una técnica de estudio de la cristalinidad, sin apoyo de otras, que permita conocer y cuantificar las numerosas imperfecciones de los minerales no existe al menos por el momento. De hecho hay técnicas que van mejor para analizar cierto tipo de imperfecciones que otras, generalmente en función de la naturaleza de las mismas.

De cualquier forma, vamos a exponer a continuación una serie de ideas de tipo general referentes al cristal como ente imperfecto, que nos van a ayudar a establecer el concepto de cristalinidad mineral.

La teoría cristalina está basada en una serie de postulados: el postulado reticular, según el cual el cristal es un medio periódico infinito, definido por una red que corresponde a una de las 14 redes de Bravais; el postulado estructural, según el cual el cristal posee una estructura atómica cuya simetría corresponde

a uno de los 230 grupos espaciales; el postulado energético, según el cual los átomos en la estructura cristalina ocupan posiciones de equilibrio para las cuales la energía es mínima (Amorós, 1982). La teoría cristalina indica pues, el marcado carácter ordenado del cristal.

Sin embargo, el cristal real no es un ente matemático puro y abstracto con una ordenación atómica perfecta, sino que posee gran número de defectos. El hecho de que el cristal se origine por aposición de millones de átomos durante su nucleación y crecimiento y la posibilidad de una compleja historia posterior, hacen que probabilísticamente sea posible la existencia de imperfecciones en su estructura. La tendencia al aumento de la entropía en todos los sistemas termodinámicos hace que el desorden esté presente en los cristales. Todo cristal es real precisamente por poseer imperfecciones; es decir, su presencia es una característica esencial del cristal (Amorós, op. cit.).

La presencia de defectos se ha usado para diferenciar los Sólidos Reales de los Sólidos Ideales, que son, como se ha dicho, entidades matemáticas puras que, aunque no existen en el mundo conocido son muy útiles en los estudios teóricos.

La importancia de los defectos en los sólidos se debe no sólo al hecho de que termodinámicamente su existencia en algunos casos es inevitable, sino además debido a que sin su presencia en los sólidos reales sería imposible explicar una serie de propiedades que estos presentan (Rodríguez Gallego, 1983).

Tradicionalmente los textos relativos al estado sólido consideran dos, a veces tres tipos de defectos según las dimensiones de los mismos: Defectos Puntuales, Lineales y de

Superficie. Estos defectos han sido descritos con gran frecuencia y se ha hecho hincapié en su importancia, sobre todo en base a las propiedades físicas dependientes de los mismos: conductividad iónica, difusión, esfuerzos de deslizamiento, etc. (Amorós, 1982; Hannay, 1971; Azaroff, 1960).

En los últimos años, sin embargo, el número de defectos conocidos se ha incrementado notablemente, generalmente debido a dos razones principales. La primera es el aumento de la interacción entre las ciencias Químicas y Físicas en un área común como es el estado sólido. Esto ha mostrado la importancia de la composición (estequiometría) en el control de las propiedades fisico-químicas. La otra razón principal está relacionada con el desarrollo de poderosos métodos que permiten estudios con el máximo detalle. Los métodos de difracción, junto con la microscopía electrónica, han sido de gran importancia en su estudio. Defectos como son los Defectos Complejos o Defectos Clusters y los Defectos Extensivos, han sido los últimos en entrar en la lista continuamente creciente de defectos reconocidos en los sólidos.

Son muchas las clasificaciones sistemáticas dadas para los defectos. Nos limitamos a recoger una bastante reciente de Alario-Franco (1987). Para una información completa de los mismos remitimos al trabajo original del autor. No obstante, en los apartados posteriores desarrollaremos los defectos o grupo de defectos, susceptibles de ser estudiados mediante el análisis de perfil de línea.

La clasificación se hace sobre todo en función de sus dimensiones, según sea ninguna, una o más de una. Es como sigue:

1. Defectos Puntuales.
  - a. Vacantes: Defectos Schottky.
  - b. Intersticiales: Defectos de Frenkel.
  - c. Desórdenes antiestructurales.
2. Defectos Lineales: Dislocaciones.
  - a. De Filo.
  - b. Helicoidales.
3. Defectos Complejos: Defectos Clusters.
4. Defectos Extensivos.
  - a. Defectos Extensivos Estructurales.
    - a.1 Dominios de Antifase.
    - a.2 Desórdenes de Apilamiento.
    - a.3 Maclas Estructurales.
    - a.4 Superficies.
    - a.5 Bordos de Grano.
  - b. Defectos Extensivos Composicionales.
    - b.1 Planos de Deslizamiento Cristalográficos.
    - b.2 Microdominios.
    - b.3 Planos de Macla Químicos.
    - b.4 Defectos de Wadsley.

Antes de pasar a describir con detalle las imperfecciones cristalinas susceptibles de ser estudiadas mediante las técnicas de análisis de perfil de línea, es interesante fijar los conceptos de orden a corto y largo rango que facilitarán la posterior explicación de aquellos.

El orden a corto rango consiste en la permanencia de la geometría de la distribución de átomos alrededor de uno dado, de forma que este entorno considerado es del orden de las distancias interatómicas.

El orden a largo rango implica la existencia de un cierto átomo con una distribución atómica a su alrededor en la misma orientación que en otro tomado como referencia, cuando la distancia entre ellos es un múltiplo de una traslación reticular dada.

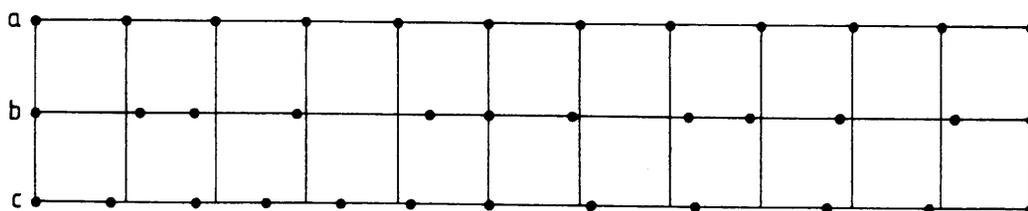


Figura 2.- a) Red lineal perfecta.  
 b) Red lineal con perturbaciones de primer género (fluctuaciones independientes de la distancia entre vecinos).  
 c) Red lineal con perturbaciones de segundo género (fluctuaciones crecientes con la distancia entre vecinos) (Guinier, 1964).

Análogamente podemos hablar de desórdenes a corto y largo rango, que equivalen, respectivamente, a los conceptos de desórdenes de sustitución o primera especie y de desplazamiento o segunda especie que aparecen con frecuencia en el análisis de perfil de línea (Guinier, 1964), y de los que luego haremos uso en el apartado a.2. Una ilustración gráfica de los mismos para un caso unidimensional se da en la figura 2.

#### a.1 Tamaños de grano y dominio coherente.

La primera imperfección del cristal es su propia limitación espacial. La teoría cristalina considera el medio cristalino como un medio periódico extendido indefinidamente en las tres direcciones del espacio. Un cristal real tiene un tamaño

determinado y está limitado, bien sea por caras, o bien por la presencia de otros numerosos cristales adyacentes, denominándose al conjunto agregado cristalino, y a las partes, granos cristalinos. Las caras del cristal y los bordes de grano son pues dos imperfecciones derivadas de la extensión del cristal, que quedarían englobados en la clasificación de Alario-Franco (1987) en los llamados defectos extensivos estructurales.

La característica fundamental de la cara cristalina es su estado de no saturación, lo cual se traduce, por una parte, en una tendencia a absorber determinadas partículas, esencialmente agua, dando lugar además a un orden en la deposición de los materiales extraños, formando epitaxias y películas orientadas. Por otra parte, el estado de no saturación condiciona una contracción del estrado atómico exterior del cristal, contracción que se ha calculado que equivale a un 6% de la distancia interatómica (Amorós, 1982).

El borde de los granos cristalinos en un agregado posee características muy diferentes de las caras de un cristal. Son zonas inestables debido a su alto contenido energético, y con gran facilidad para reaccionar, ya que forman las vías de menor resistencia a la difusión en estado sólido y son el lugar de arranque de los procesos de recristalización.

En lo que respecta a los pequeños tamaños de cristal es lógico pensar que, cuanto más pequeño sea el tamaño de los cristalitos más se apartarán del concepto de cristal idealmente infinito. Para entender mejor este defecto extensivo, y su efecto sobre el perfil de difracción, consideremos una materia homogénea, es decir, en la que la distribución de los átomos en

relación a uno de ellos es estadísticamente independiente del átomo que se elige como origen. Si el objeto es limitado, los átomos próximos a la superficie externa no tienen un entorno idéntico al entorno de los átomos del centro. Para clarificar esta imperfección relativa a la extensión que hemos llamado tamaños pequeños de cristalito, consideraremos que el objeto limitado es idéntico a un volumen marcado en la materia homogénea ilimitada por una superficie virtual. Dicho de otra forma, despreciamos todos los efectos físicos de la superficie, como los que pueden ser producidos por causa de fenómenos de tensión superficial, por ejemplo.

La figura 3 resume estas hipótesis: el objeto limitado se supone que tiene la estructura del esquema a) y no del esquema b).

En estas condiciones, y a efectos de su estudio mediante el análisis de perfil de línea, es posible separar en el perfil de difracción los efectos del tamaño limitado del objeto y de su estructura atómica media. Así pues, sea  $f_*(x)$  la función que define la distribución de los electrones en la materia ilimitada (densidad electrónica infinita) y sea  $\sigma(x)$  una función igual a 1 en el interior de la superficie externa del objeto real, e igual a 0 en el exterior;  $\sigma(x)$  es llamado el factor de forma del objeto. La densidad de la materia en el objeto es:

$$f(x) = f_*(x) \cdot \sigma(x)$$

De este modo podemos hablar de la densidad electrónica del cristal finito, donde la intensidad difractada por el mismo vendrá fuertemente condicionada por esta nueva función introducida como consecuencia de este defecto.

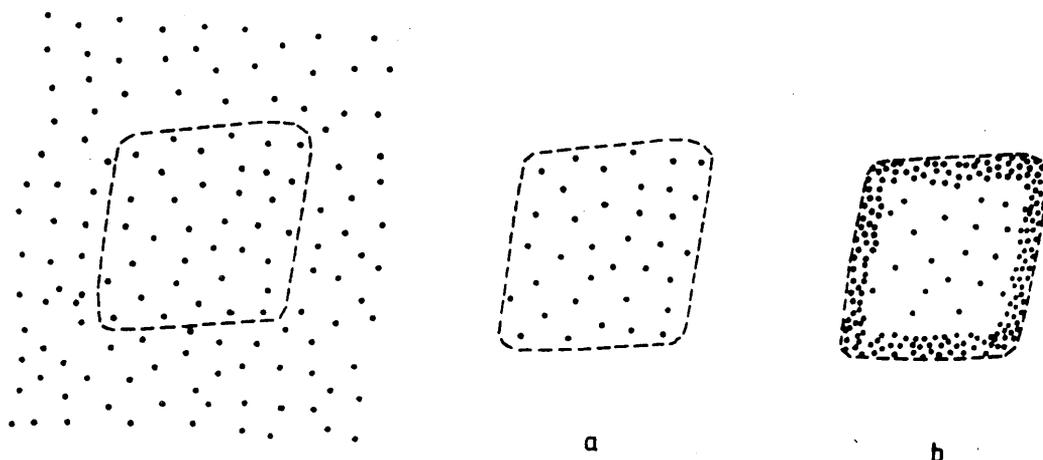


Fig. 3 a) Objeto de estructura homogénea  
 b) Objeto con estructura superficial particular (Guinier, 1964)

Antes de hablar del concepto de dominio coherente, así como de su diferencia con el tamaño de grano, es importante dar ciertas ideas de lo que se llama cristal mosaico.

Sabemos que el cristal ideal presenta una estructura cuya energía es mínima. Todas las imperfecciones no hacen más que aumentar la energía del cristal. Se pensó en un cristal mosaico formado por unidades de gran perfección cristalina y con orientaciones ligeramente diferentes, sin ser superiores a pocos minutos. La idea del mosaico ha sido consecuencia de los estudios de difracción de rayos X; así la intensidad integrada de las reflexiones de rayos X, correspondientes a un plano determinado del cristal es superior a lo que correspondería según la teoría; además la anchura de los mismos es del orden de minutos frente a los pocos segundos que permite la teoría de difracción de rayos X por los cristales ideales.

Se han dado dos posibilidades para explicar este efecto: o

el cristal está integrado por planos ligeramente ondulados o está formado por pequeños bloques adyacentes perfectos, no perfectamente paralelos entre sí.

El mosaico cristalino es, por tanto, un desorden de desplazamiento, a los cuales ya hemos aludido anteriormente, ya que puede expresarse en base a una traslación y un pequeño giro de los bloques.

Si bien se trata de una imperfección análoga a las que se indicarán en el siguiente apartado, el explicarlo aquí se justifica por la posible equiparación, de estos bloques perfectos con lo que se llama dominio coherente, concepto muy usado en el análisis de perfil de línea y que se explica a continuación.

Supongamos que una serie de presiones, en ausencia de altas temperaturas, produce una disposición de dislocaciones, cuyo efecto es subdividir los cristalitos originales en muchos dominios más pequeños, cada uno de los cuales difracta coherentemente. Estos dominios estarían lo suficientemente desorientados unos respecto a otros, de forma que estos difractarían incoherentemente entre ellos (sin una consistente relación de fase). Este no es el caso de los diferentes bloques ligeramente subparalelos que constituyen el cristal mosaico. Así los dominios se comportan como cristales muy pequeños, de forma que a lo largo del trabajo usaremos indistintamente los términos cristalito y dominio con el mismo sentido. Digamos además que, en la literatura especializada (e.g. Wilson 1963, 1964; Klug & Alexander 1973; Guinier 1964; Warren 1959; Grebille & Bérar 1985;...) se emplea también como sinónimo de tamaño de cristalito y dominio coherente, el de tamaño de partícula; aunque sin duda

alguna el término más usado es el de dominio coherente.

Hay que señalar que tamaño de dominio coherente y tamaño de grano de los minerales son dos características teóricamente independientes. Sin embargo puede existir una relación indirecta entre tamaño de dominio coherente y tamaño de grano, puesto que, minerales de buena cristalinidad (p.e. caso de las micas detríticas en un sedimento) y con mayor tamaño de dominio se acumulan en las fracciones de mayor tamaño de grano; y por otro lado aquellas que tienen menor tamaño de dominio se concentran en la fracción de menor tamaño de grano (fracción arcilla de un sedimento).

Así pues, a modo de resumen, podemos considerar un grano constituido por una serie de microdominios con diferente orientación, que difractan de forma incoherente, cada uno de los cuales sería un dominio coherente, que a su vez estará formado por pequeños bloques constituyentes del cristal mosaico, que difractarían coherentemente.

#### a.2. Distorsión de la red.

Cuando tratamos anteriormente del término cristalinidad, hemos definido el concepto de defectos de desplazamiento, de segunda especie o a largo rango, como aquellos que hacen que no se mantenga la periodicidad en el cristal a distancias múltiplos de la celdilla unidad; y señalábamos en la figura 2 un ejemplo unidimensional. Son muchos los defectos de este tipo, tanto relativos a la composición química (por ejemplo los intercrecimientos de otras fases minerales, modulaciones químicas, descomposición espinodal,...) como a la integridad

estructural (dominios de antifase, desórdenes de apilamiento, modulaciones estructurales, tensiones, dislocaciones, bordes de bajo ángulo,...), y que afectan a la periodicidad a largo rango en el cristal.

Sin embargo, por el planteamiento del trabajo, así como por la metodología usada (el análisis de perfil de línea), trataremos tan sólo los defectos de desplazamiento englobados en lo que vamos a llamar distorsiones de la red. No obstante se han estudiado aquí otros defectos que no entran dentro de lo que serían las distorsiones de la red, como es el caso de las estructuras moduladas y los intercrecimientos, mediante la microscopía electrónica de transmisión. Igualmente con esta técnica se han analizado otros defectos que claramente serían distorsiones de la red como son las deformaciones de las capas reticulares y los bordes de bajo ángulo, a efectos comparativos con otras técnicas.

Para comprender mejor el concepto de distorsión de la red, al que se hace referencia también como imperfecciones de la red, así como su relación con lo que anteriormente hemos denominado tamaño de cristalito, consideremos un material dúctil, un metal por ejemplo, que sufre una serie de tensiones internas al ser sometido a esfuerzos en frío. Como consecuencia de ello a este material policristalino con alto grado de perfección de los cristalitos inicialmente, podemos pensar que le ocurran procesos como los que indicamos:

1. El material se rompe en cristalitos, o dominios de difracción coherentes, muy pequeños, de 100 a 1000 Å por ejemplo.
2. El material se rompe en cristalitos del orden de una o

dos micras de tamaño, con espaciados reticulares variables.

3. Los cristalitas que constituyen el material permanecen bastante grandes (sobre una micra de tamaño), pero a) se distorsionan elásticamente cada uno de ellos, b) sufren defectos de deformación, o c) sufren ambos defectos.

Una interpretación general y razonable, es que el esfuerzo en frío a que ha sido sometido, produce una distribución de dislocaciones que subdivide los cristalitas originales en dominios de difracción coherente más pequeños. Del mismo modo, las dislocaciones que causan la subdivisión de los cristalitas, inicialmente más grandes, en dominios, también producen deformaciones compresivas y tensionales dentro de los dominios.

Los procesos que se producen así dentro de los dominios son pequeñas variaciones en los espaciados reticulares, distorsiones, deformaciones elásticas y defectos deformacionales, como las dislocaciones, que englobamos dentro del término distorsión de la red.

Veremos cómo afecta este tipo de imperfecciones cristalinas a la función densidad electrónica del cristal ideal, al igual que se ha hecho en el apartado anterior para el tamaño del dominio coherente.

La posición de un punto de una celdilla unidad particular  $m_1 m_2 m_3$  se define en el caso del cristal ideal por el vector

$$R_m = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3$$

En el caso de un cristal real, que presente distorsión de su red tendremos que expresarlo de la forma

$$R_m = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3 + \delta(m_1 m_2 m_3)$$

donde  $\delta(m_1 m_2 m_3)$  indica la posibilidad de que existan diferentes desplazamientos, consecuencia de la distorsión, entre varias celdillas unidad, y  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  son el número de celdillas unidad a lo largo de las direcciones  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  respectivamente.

Así pues, cuando se trata de "desórdenes" lo realmente interesante son las distancias en la red, de ahí que como veremos en apartados posteriores, en su estudio por el análisis de perfil de línea, se trabaje con las distribuciones de Patterson y su transformada de Fourier, concretamente la intensidad de la reflexión que es proporcional al cuadrado del factor de estructura.

## B. Métodos de estudio de la cristalinidad

Son diversos los métodos usados para el estudio de las imperfecciones cristalinas como son el análisis de perfil de línea, la microscopía electrónica, los infrarrojos, la topografía de rayos X, y en definitiva cualquier método basado en el estudio de las propiedades físicas que sean consecuencia de la presencia de algún tipo de defecto cristalino.

### b.1 Análisis de Perfil de Línea. Antecedentes.

El que aquí se haya elegido el análisis de perfil de línea como método de estudio de la cristalinidad mineral obedece a una serie de razones esenciales:

- Los equipos de difracción de rayos X de polvo están presentes en prácticamente todos los laboratorios de Mineralogía, Petrología y Edafología.
- En estos laboratorios tradicionalmente se ha usado la medida del ensanchamiento de los picos para comparar cristalinidades.
- La rapidez que supone este tipo de estudios, así como la posibilidad de informatizar todos sus pasos.
- Y por último, todos los cristalitos presentes en la muestra van a contribuir al perfil de difracción, esto es, el dato obtenido a partir del estudio de los picos de difracción tiene un carácter altamente estadístico.

Todas estas razones son indicativas de hecho de las ventajas que ofrece un método de este tipo frente a otras técnicas de estudio de la cristalinidad mineral menos disponibles y de poca representatividad estadística, aunque de mayor detalle en el

estudio puntual como es por ejemplo la microscopía electrónica.

Antes de hablar de las posibilidades del análisis de perfil de línea en el estudio de la cristalinidad trataremos un poco del efecto que la presencia de imperfecciones cristalinas en los minerales produce sobre el perfil de difracción de rayos X.

Una deformación a bajas temperaturas, como la que antes se ha apuntado, de un material policristalino da lugar a que en el diagrama original de difracción de rayos X de polvo los picos agudos del mismo se ensanchen, como consecuencia de haberse perdido el grado original de perfección de los cristalitos, tal y como se describió con anterioridad. Para ver cómo los pequeños tamaños de cristalito que ahora aparecen dan lugar a un ensanchamiento de los máximos de difracción, basta retomar la fórmula que dimos para la densidad electrónica del cristal finito, según la cual

$$f(x) = \int_{-x}^{+x} \sigma(x) dx$$

La intensidad a considerar es la difundida por los cristales de dimensiones finitas. Así pues es necesario ver el efecto del factor de forma sobre la distribución de la intensidad de difracción de rayos X en el difractograma.

Por ser la intensidad difractada la transformada de Fourier al cuadrado de la densidad electrónica, para el caso anteriormente expuesto habrá que escribirla de la forma:

$$I(s) \approx F^2(s) \cdot \Sigma^2(s)$$

donde F es el factor de estructura y  $\Sigma$  la transformada de Fourier del factor de forma, y s es la variable independiente que toma valores en el espacio recíproco.

Por otra parte, en el caso de un cristal unidimensional, donde  $a$  es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular a los planos difractantes, la función  $\Sigma^2$  será de la forma

$$\Sigma^2 (s) = \frac{\text{sen}^2 as}{(as)^2} \quad (\text{Guinier, 1964})$$

La gráfica de la figura 4.b muestra la transformada de Fourier de  $\sigma$ ,  $\Sigma$ , donde se puede observar cómo crece la anchura del pico a medida que disminuye el tamaño, que hemos llamado anteriormente  $a$ .

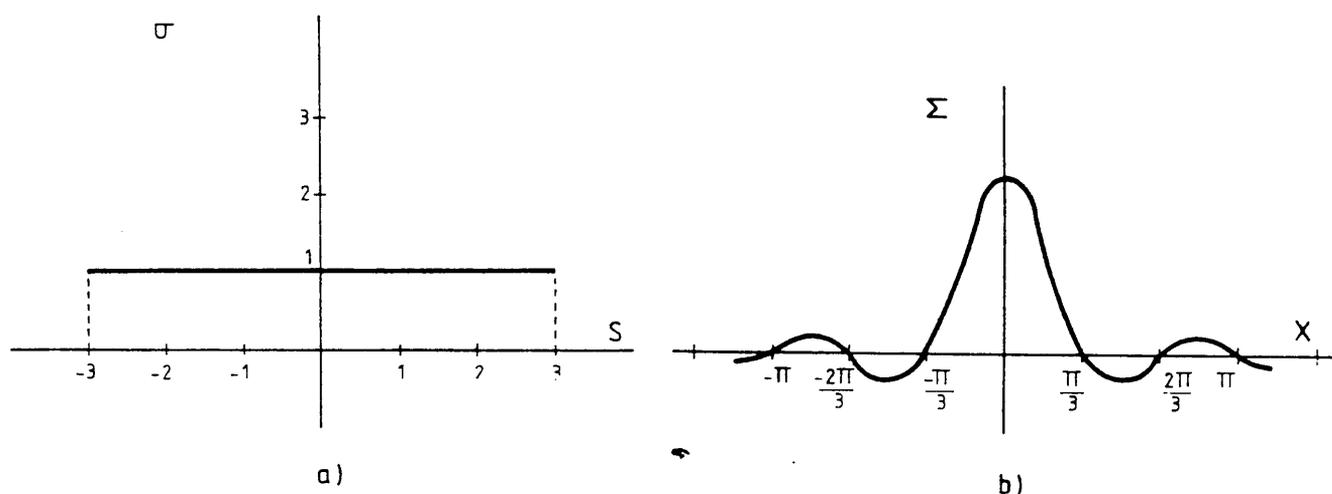


Figura 4. Factor de forma  $\sigma$  (a) y su transformada de Fourier  $\Sigma$  (b) (Guinier, 1964).

Si la única imperfección que existe en la muestra es la debida a su pequeño tamaño de cristalito, el perfil de la intensidad difractada se correspondería con el dado por  $\Sigma^2$ , puesto que el término relacionado con el factor de estructura,  $F^2$ , es una constante.

Al igual que el tamaño del dominio coherente, cabe pensar que la presencia de imperfecciones relativas a la distorsión de

la red produzca un efecto paralelo también de ensanchamiento de los máximos del diagrama.

De forma análoga a como se hizo con la función factor de forma, podemos introducir una función que represente la distorsión de la red llamada, por ejemplo, función distorsión, y que modifique la densidad electrónica del cristal.

No obstante, como ya hemos indicado, en este tipo de desórdenes de desplazamiento lo realmente interesante son las distancias en la red; puesto que es difícil representar los "desórdenes" en una estructura, ya que se reparten en el cristal sin obedecer a una periodicidad. Por otra parte sí nos es posible hacerlo en el espacio de Patterson, por ser aquellas deslocalizaciones, o dicho de otra forma, ramificaciones en el origen, lo que es fácil de representar en términos de frecuencia estadística.

Podemos considerar por ejemplo, una función distorsión y que sea igual a la probabilidad de que no exista un defecto en un conjunto de planos reticulares. Vamos a llamar  $\alpha$  a la probabilidad de que exista un defecto en un plano dado. La probabilidad de que no haya un defecto en un plano es  $(1-\alpha)$ ; y en  $m$  planos consecutivos  $(1-\alpha)^{|m|}$ . De este modo podemos escribir  $y$  de la forma

$$y_m = (1-\alpha)^{|m|}$$

Con lo que la intensidad difundida,  $I$ , la escribiremos en este caso como

$$I(s) \approx F^2(s) \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} (1-\alpha)^{|m|} \cdot e^{2\pi i s m}$$

haciendo la transformada de Fourier de  $y$  y tenemos que

$$I(s) = F^2(s) \cdot Y^2(s) = F^2(s) \cdot \frac{\alpha(2-\alpha)}{1+(1-\alpha)^2 - 2(1-\alpha) \cdot \cos 2\pi s}$$

donde  $F^2$  es de nuevo una constante que no afecta en modo alguno a la forma del perfil, que vendrá condicionada únicamente por la de la función  $Y^2$ .

En la figura 5 se aprecia que cuanto mayor es la probabilidad  $\alpha$  de que exista un defecto en un plano dado, mayor es el ensanchamiento del pico de difracción.

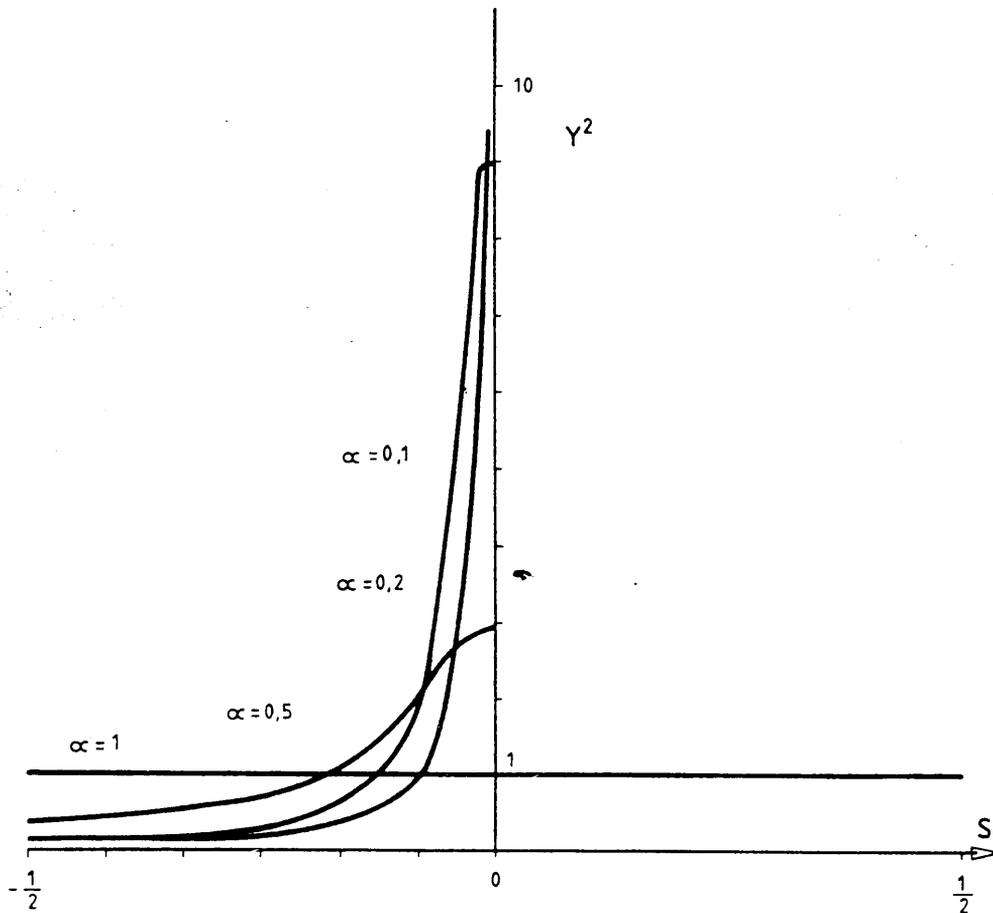


Figura 5. La función  $Y^2$  para diversos valores de  $\alpha$  (Guinier, 1964).

Son pues el tamaño de dominio coherente y la distorsión de la red los parámetros con mayor significado en el estudio de la cristalinidad mineral mediante el análisis de perfil de línea.

En cuanto a los diversos métodos que existen para el estudio del perfil de línea digamos que algunos de ellos se limitan a filtrar el efecto instrumental sobre el perfil de difracción, proporcionando tan sólo, lo que podríamos llamar, un índice de cristalinidad. Otros permiten distinguir la contribución de los pequeños tamaños y la de la distorsión de la red, con la posibilidad por parte de algunos de ellos de diferenciar en esta última las deformaciones elásticas, los defectos de apilamiento y las dislocaciones.

En nuestro caso se planteó que podía ser útil por un lado, el disponer de un método que nos diese el perfil puro de difracción, esto es, el perfil de difracción que obtendríamos tras quitar la contribución instrumental, ya que éste podría expresar perfectamente la pérdida de cristalinidad por ejemplo en un proceso de fuerte alteración con posible amorfización de los minerales, en donde no resulta especialmente útil el tener por separado los efectos del tamaño y la distorsión de la red. Sin embargo en otros casos, como por ejemplo en estudios de nucleación y crecimiento de cristales, en procesos de diagénesis y transición con el muy bajo grado metamórfico puede ser realmente interesante poder tener por separado ambos parámetros. También es útil en estudios de alteración de minerales.

En lo que se refiere a los diversos autores que han trabajado en estos temas hay que decir que el primero que se planteó el estudio de la cristalinidad usando el perfil de línea fue Scherrer en 1918 que mostró que el tamaño medio ( $D$ ), de los cristalitos constituyentes de un polvo está relacionado con el ensanchamiento del perfil puro de difracción de rayos X,  $\beta$ , por la ecuación

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Klug \& Alexander, 1973})$$

donde  $K$  es una constante aproximadamente igual a la unidad, y está relacionada con la forma del cristalito y modo en que se define  $\beta$  y  $D$ ; así por ejemplo unos autores definen  $\beta$  como la anchura a la mitad del máximo y otros como la anchura media integrada  $(\int I_{2\theta} \cdot \delta_{2\theta}) / I_{\text{max}}$ , sobre el perfil puro.

La necesidad de medir el parámetro de ensanchamiento  $\beta$ , llevó a que desde un principio se determinasen los factores que afectan al ensanchamiento instrumental (Spencer, 1949). Así mismo los factores instrumentales y geométricos fueron representados mediante formulaciones analíticas por Klug y Alexander (1973) en base a la convolución de cinco funciones:

- Anchura de la fuente de rayos X.
- Divergencia axial del haz.
- Aplastamiento de la superficie de la muestra.
- Transparencia de la muestra.
- Anchura de la rendija de recepción.

De forma que la función resultante de la convolución numérica de estas cinco, ha de ser a su vez convolucionada con una función espectral, suma de dos curvas Lorentzianas a las que se ajustan las líneas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ .

De cualquier modo, este perfil instrumental obtenido bien de forma teórica, o bien usando un estándar de alta cristalinidad ha de ser filtrado del perfil experimental registrado directamente con el difractómetro. Son muchos los métodos que se han usado para ello, generalmente basados en el análisis de

Fourier, en métodos algebraicos, o de mínimos cuadrados. Entre ellos están los de Le Bail y Louër (1976), Mencik (1974), Mendès et al. (1975), Moraweck et al. (1977), Robaux (1971), David y Matthewman (1985). Algunos de ellos realizan la corrección del ensanchamiento instrumental siguiendo el método de Stokes (Klug y Alexander, 1973) y usando el análisis de Fourier, con ayuda de un ordenador, por la inversión de Fourier (FTA: Fourier Transform Analysis) o por mínimos cuadrados (LSA: Least Squares Analysis) (Le Bail y Louër, 1976). Otros contemplan la posibilidad de representar el perfil instrumental, puro y experimental mediante funciones de expresiones analíticas conocidas, como es el caso de David y Mathewman (1985), o los basados en el método de Rietveld (Greaves, 1985). Esta técnica ya fue usada por Jones en 1938 (Klug y Alexander, 1973), que construyó una serie de ábacos que permitían obtener el  $\beta$  de la fórmula de Scherrer a partir del parámetro B, medido en el perfil experimental.

Una vez sustraído el efecto instrumental, el ensanchamiento del perfil puro, también llamado verdadero, se debe exclusivamente a la falta de cristalinidad mineral. Son muchos los trabajos que consideran esta carencia de cristalinidad como consecuencia de un efecto predominante del tamaño de partícula (Grebille y Bérrar, 1985; Yucel et al. 1980).

Otros autores utilizan un parámetro al que llaman justamente cristalinidad, el cual si bien ni siquiera está medido a partir de la anchura en el perfil puro, es obtenido siempre sobre la misma reflexión: es el caso del IC, índice de cristalinidad o índice de Kübler (1967). En otros casos la corrección instrumental consiste en una comparación de la anchura a la mitad del máximo en la muestra problema (001 de la illita, por

ejemplo),  $Hb_{(001)}$ , con la de una reflexión cercana de un estándar de alta cristalinidad, por ejemplo la (100) del cuarzo:

$$Hb_{rel} = \frac{Hb_{(001)illita} \text{ (mm)}}{Hb_{(100)cuarzo} \text{ (mm)}} \times 100$$

(Weber, 1972)

En cualquier caso los mejores métodos, en el sentido de que son capaces de separar los efectos instrumentales, y los debidos a los pequeños tamaños de cristalito y a la distorsión de la red, son los desarrollados por Wilson (1963) por un lado, y Warren y Averbach (1950) por otro.

El método de Warren y Averbach hace uso del análisis de Fourier, de ahí que también se llame Método de Fourier de Warren y Averbach, y pese a su complejidad es posiblemente más usado que el otro. Su teoría fue originalmente desarrollada para la investigación de deformaciones en metales pero posteriormente se aplicó a otros materiales, tanto con o sin presencia simultánea de pequeños tamaños de cristalito. Algunas aplicaciones del mismo son los trabajos de Warren (1959), Gay y Gasparoux (1965) y Kodama, Gatineau y Mering (1971).

El método de Wilson, también llamado método de las varianzas, el cual es el que fundamentalmente se usará en esta memoria y que posteriormente explicaremos con más detalle, se basa esencialmente en las varianzas como medidas de la dispersión de los perfiles de difracción y en ciertas propiedades de las mismas. Ejemplos de aplicación en los últimos tiempos de este método son los trabajos de Langford y Wilson (1978), Tóth (1980) y Arkai y Tóth (1983).

b.2 Otras técnicas de estudio de la cristalinidad usadas en el presente trabajo: HRTEM. Antecedentes.

La caracterización de los defectos es una parte esencial en el estudio de los defectos presentes en los minerales. Ha sido ampliamente utilizada, independientemente de otras experiencias, para describir cualitativamente la cronología de los eventos en un mineral: transformaciones polimórficas, exsolución, cambios de fase,... Sólomente, asociada a experimentos en el laboratorio como crecimientos, deformaciones,..., permite obtener informaciones más cuantitativas.

Entre los métodos de caracterización, la microscopía electrónica de transmisión presenta un alto poder resolutivo (del orden del Angstrom en las mejores condiciones) y unas posibilidades múltiples. De hecho, un microscopio electrónico puede ser considerado como el corazón de un laboratorio multifuncional, capaz de producir imágenes de alta resolución, modelos de difracción, microanálisis de elementos pesados y ligeros, determinación de estados de oxidación y geometría de coordinación, determinación del grado de ocupación de una posición estructural, determinación de la presencia o ausencia de centros de inversión (Mellini,1988).

Cada tipo de defecto implica una deformación específica de los planos reticulares, capaz de producir una distorsión en la imagen de HRTEM. De esta forma las diferencias de contraste en la imagen son el reflejo directo de dichos defectos y permiten su caracterización. Es necesario para ello obtener varias imágenes, en campo claro (construidas con el rayo transmitido) y en campo oscuro (con el rayo difractado) con las difracciones dadas por

las diferentes familias de planos reticulares. Las imágenes formadas conjuntamente con los rayos transmitidos y difractados tienen la ventaja de ser muy sensibles a las pequeñas deformaciones de la red, siempre que éstas ocupen un espacio superior al correspondiente al poder de resolución, y ponen en evidencia los principales defectos cristalinos por un fuerte contraste. Además permiten una caracterización global, tridimensional del defecto, cualquiera que sea su geometría en relación a la sección delgada observada en un momento dado. Este tipo de imágenes tienen un inconveniente inherente a la primera ventaja señalada: cualquier defecto que implique una deformación elástica a larga distancia, caso por ejemplo de las dislocaciones, hace que un importante volumen de material intervenga en el contraste del defecto; su imagen es pues muy grande (varias centenas de Angstroms) y no permite la separación de las pequeñas estructuras (alta resolución) comprendidas en el volumen considerado. Para subsanar esto podemos usar el método llamado "weak beam", consistente en formar una imagen en campo oscuro moviendo el cristal de la posición de difracción y haciendo que entre en difracción el volumen de material fuertemente deformado en el corazón mismo del defecto, de forma que se pueden observar estructuras pequeñas con un poder de resolución de 10 Å con una pequeña apertura de objetivo.

Señalemos por último que la obtención mediante la microscopía electrónica de alta resolución de imágenes estructurales de tipo bidimensional, que vendrían a ser proyecciones de la densidad de carga de la estructura cristalina, es particularmente interesante en la observación de heterogeneidades abundantes sobre todo en cristales constituidos

por "bloques estructurales componentes", que tienen dos dimensiones en común y una tercera variable. Ejemplos de este tipo se dan en minerales como los biopyriboles y sobre todo en sulfuros como la pirrotina (defectos columnares). Los defectos de apilamiento se producen en estructuras en capas como las de los filosilicatos. En los piroxenos son frecuentes los intercrecimientos de diferentes unidades estructurales, e incluso estados intermedios o transicionales correspondientes a reacciones que no se han completado.

Las primeras imperfecciones cristalinas estudiadas en los minerales fueron sus estructuras deformacionales, en parte porque al implicar éstas a un volumen muy grande de material no se hacía necesario una resolución excesiva.

La observación directa de las dislocaciones y estructuras deformacionales asociadas en muestras muy delgadas por microscopía electrónica de transmisión, fue conseguida por primera vez por Hirsch et al. (1956) y Bollman (1956), probando que éste era el método más fructífero para su estudio. Es interesante destacar que ya en estas etapas tempranas de su desarrollo, los cristales minerales fueron objeto de estudio: por ejemplo, las primeras observaciones de los peldaños de una superficie de crecimiento en la zona de emergencia de dislocaciones helicoidales, en la superficie del cristal, fueron hechas en cristales naturales de berilo (Griffin, 1950); y algunos de los primeros estudios por TEM de dislocaciones: dislocaciones parciales y defectos de apilamiento en estructuras en capas fueron hechas en grafito, talco, moscovita y clorita (Amelinckx y Delavignette, 1960a, 1960b, 1961); muestras todas ellas producidas por exfoliación. Sin embargo, la dificultad de

producir secciones delgadas en minerales con débil exfoliación retrasó los estudios por TEM hasta finales de los sesenta, en los que aparecieron los primeros adelgazadores iónicos (Paulus y Reverchon, 1961; Barber, 1970).

Los minerales en los cuales las estructuras de deformación han sido más intensamente estudiadas son el cuarzo, los piroxenos y el olivino (pe. Ardell et al., 1973; Green y Radcliffe, 1972; Darot y Gueguen, 1981). De modo que son representativos de los tres grupos mayoritarios en la clasificación estructural de los silicatos (es decir, tectosilicatos, inosilicatos y ortosilicatos, respectivamente). En cuanto a los otros grupos cuantitativamente importantes de minerales, como los filosilicatos, los óxidos y los carbonatos romboédricos han sido relativamente poco estudiados por TEM en lo que a sus estructuras deformacionales se refiere; a excepción de los tempranos estudios de Amelinckx y Delavignette, antes citados, de algunos filosilicatos, los de limos y calcitas deformadas de Barber y Wenk (1976), y los estudios por HVTEM de estructuras de deformación en brechas lunares (Christie et al., 1973).

La aparición de una nueva generación de microscopios electrónicos con poderes resolutivos del orden de varios Å (hasta 2.7 Å) permitió el estudio de los defectos en los minerales mediante la llamada microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).

Así se han obtenido en los últimos tiempos imágenes de alta resolución de defectos columnares en inosilicatos como la antofilita (Veblen y Buseck, 1980), en óxidos de manganeso (Turner y Buseck, 1979) y en sulfuros como la pirrotina (Buseck y

Veblen, 1978); así como de cristales de biopyriboles desordenados con las llamadas terminaciones en cremallera (Veblen y Buseck, 1979, 1980); defectos de apilamiento en micas y cloritas (Olives Baños, Amouric, Baronnet y De Fouquet, 1983; Jefferson y Thomas, 1974) e intercrecimientos de unidades estructurales en estructuras análogas o diferentes (Veblen y Buseck, 1980, 1981; Mellini y Merlino, 1983; Van Landuyt y Amelinckx, 1975; Veblen, 1983).

### b.3 Ventajas e inconvenientes de estos métodos.

La caracterización de los defectos presentes en los minerales es una etapa esencial en el conocimiento de las relaciones entre defectos y génesis del cristal. La microscopía electrónica de transmisión, si bien no es la herramienta más adecuada para el estudio estadístico y una exacta cuantificación de los defectos, es fundamental para una caracterización detallada de los mismos.

De cualquier modo cuando lo que se persigue es el carácter estadístico en las medidas de la cristalinidad, a efectos comparativos de unas muestras a otras con el fin de ver, por ejemplo, su evolución en una determinada serie sedimentaria o metamórfica, la elección del análisis de perfil de línea como método de trabajo es indiscutible. En este sentido el poder deslindar por estos métodos los efectos por un lado de los tamaños de partícula y la distorsión del retículo cristalino por otro, supone una importante ventaja. Si bien para un estudio más detallado de estas distorsiones, en lo que a caracterización de las imperfecciones se entiende y no de su cuantificación, se propongan, como se ha dicho, otras técnicas como pueda ser el

microscopio electrónico.

[The following text is extremely faint and illegible due to low contrast and scan quality. It appears to be a multi-paragraph document.]

### C. Importancia de la cristalinidad en Mineralogía y Petrología.

El estudio de los defectos cristalinos conlleva dos aspectos principales. El primero concierne a las relaciones entre la formación de los defectos y la formación del cristal. Así la naturaleza y la densidad de defectos están de hecho, regidos por las condiciones de crecimiento cristalino y las transformaciones posteriores. Esto es, un sólido cristalino ya sea natural o artificial, a lo largo de su crecimiento e incluso después reacciona a las variaciones de P, T, fugacidad de oxígeno, radiaciones, tensiones, etc; acomodándose a éstas, y frecuentemente esta adaptación genera defectos que persisten a lo largo del tiempo.

El segundo aspecto concierne a la influencia de los defectos en las propiedades físicas del cristal (propiedades mecánicas, químicas, eléctricas, ópticas,... Para los minerales como para todos los sólidos, este estudio presenta un interés fundamental cuando se consideran sus posibles aplicaciones industriales, puesto que en la fabricación de materiales con propiedades físicas bien determinadas, por ejemplo las propiedades mecánicas o los semiconductores, se necesita conocer el papel de los defectos y controlar su presencia en los sólidos. Esto ha hecho que el estudio de las imperfecciones cristalinas se haya desarrollado sobre todo en el campo de los sólidos artificiales.

En los minerales naturales el estudio de los defectos tiene un interés particular: los defectos son testimonios de la formación del mineral y el conocimiento de las relaciones entre defectos y génesis cristalina constituye una de las claves para descifrar un capítulo de la historia de la Tierra o del Espacio.

Son como dice Rodríguez Gallego (1983) "auténticas cajas negras de la Tierra, que esperan una correcta lectura para proporcionar un relato veraz de la porción de historia geológica de la que han sido mudos pero fieles cronistas".

A continuación hablaremos de los procesos geológicos donde el estudio de la cristalinidad mineral aporta una importante luz para la correcta descripción de los mismos.

Existen por ejemplo procesos que conllevan una clara disminución de la cristalinidad mineral como son los procesos edáficos, los fenómenos de erosión y transporte, los procesos de retrometamorfismo y las alteraciones de tipo hidrotermal, entre otras. Otros en cambio aumentan la perfección cristalina como son la diagénesis y el metamorfismo progresivo. Y finalmente hay que señalar los llamados procesos subsólidos que se dan en enfriamientos de rocas ígneas o metamórficas, donde aparecen imperfecciones como son los dominios de antifase, la descomposición espinodal, exsoluciones, o transformaciones polimórficas parciales.

c.1 Procesos petrológicos donde el estudio de la cristalinidad mineral es imprescindible.

c.1.1 Diagénesis, metamorfismo de grado muy bajo y bajo.

Los materiales de grano fino resultantes de la meteorización son posteriormente transportados y acumulados en el fondo de cuencas sedimentarias. La secuencia de sedimentos constituye un registro de las condiciones paleoclimáticas y paleogeográficas existentes durante la deposición. Sin embargo, a medida que

aumenta el espesor de sedimentos acumulados, la litología y la mineralogía original puede desaparecer debido a la diagénesis. La diagénesis conlleva una pérdida progresiva de agua en los sedimentos, cambios químicos, disminución progresiva de la porosidad, recristalización de minerales detríticos y neoformados, y la aparición de minerales autógenos. En general, los sedimentos aparecen cada vez más litificados cambiando su aspecto, por ejemplo, desde arcilla a filita pasando por argilita y pizarra.

El límite superior de la diagénesis es el comienzo del metamorfismo. No obstante, no existe una discontinuidad real entre ambos procesos, sino que más bien se trata de una serie continua de transformaciones desde la sedimentación hasta el metamorfismo. Sin embargo siempre ha sido útil establecer un límite entre rocas metamórficas y diagenéticas, por lo que se hace necesario buscar de alguna manera una demarcación entre ambas categorías.

Desde el punto de vista de la Petrología metamórfica el criterio seguido es el de la primera aparición de paragénesis minerales verdaderamente metamórficas. Por otro lado en petrogénesis sedimentaria la incomunicación de los poros es el criterio que define el final de la diagénesis. No obstante, estas dos condiciones no tienen por qué ser coincidentes.

En lo que se refiere a las paragénesis metamórficas, hay que señalar que minerales como la clorita o el cuarzo se forman tanto en condiciones metamórficas como diagenéticas.

Sin embargo el metamorfismo comienza y la diagénesis termina cuando se origina una asociación mineral que no puede formarse en

un ambiente sedimentario. De este modo las apariciones de minerales metamórficos como la prennita, pumpellita, actinolita, lawsonita, glaucofana, paragonita o pirofilita, indican el comienzo del metamorfismo.

Por otro lado, rocas constituidas por cuarzo clorita e illita (o fengita) persisten inalteradas desde la etapa diagenética, a través del metamorfismo de grado muy bajo, hasta el final del grado bajo, observándose sólo cambios en la cristalinidad y en la ordenación estructural de la illita (Winkler, 1976).

Así pues, sólo algunos tipos de rocas con una mineralogía específica pueden ser utilizados como indicadores del comienzo del metamorfismo. No obstante para los diferentes tipos de rocas se pueden establecer umbrales de temperatura, por encima de los cuales comienza el metamorfismo, mediante la primera aparición de una asociación metamórfica. Así según Kish (1987) el comienzo del metamorfismo tiene lugar generalmente entre los 150 y 200 °C.

Si bien donde más fácilmente se establece la evolución desde la diagénesis al metamorfismo de grado bajo es en el caso de rocas de composición básica, en los últimos años se ha dedicado especial interés a los estudios de los procesos diagenéticos que experimentan los minerales de la arcilla de las rocas metapelíticas, aunque los datos obtenidos son a veces confusos. Tanto la difracción de rayos X de polvo como los análisis por microsonda se han encontrado con el problema relativo al pequeño tamaño de grano de este tipo de material. Algunos interestratificados descritos (por ejemplo, una alternancia ordenada de diversos paquetes a modo de subunidades) pueden ser un artefacto analítico resultado de un caótico intercrecimiento

de fases discretas (Ahn y Peacor, 1986). De ahí que el estudio realizado con un TEM de los sedimentos de grano fino constituye una poderosa herramienta en la determinación mineralógica en secuencias sedimentarias.

En este tipo de estudios se hace necesario el uso combinado de los datos de la difracción de electrones y de los microanálisis de los diversos granos; obteniéndose además bandas reticulares (1) con el fin de conocer las relaciones estructurales y texturales más que de obtener una resolución extrema.

Un análisis detallado de los filosilicatos de los sedimentos de las series de la costa del Golfo de Méjico y de la formación Martinburg (USA), la primera más sedimentaria y la segunda metamorfizada, y que juntas representan una transición continua desde argilita a pizarra, ha sido realizado por Lee et al. (1985). En base a las imágenes de TEM obtenidas por estos autores señalan una tendencia de incremento de la perfección de los cristales de los filosilicatos.

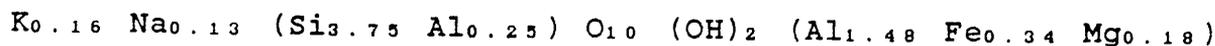
Las imperfecciones cristalinas encontradas como capas curvadas de esmectita, dislocaciones, disposiciones tipo mosaico de los filosilicatos, capas mezcladas, ..., decrecen en abundancia desde la parte superior a la inferior de la secuencia sedimentaria.

No sólo aprecian variaciones texturales a la escala del TEM,

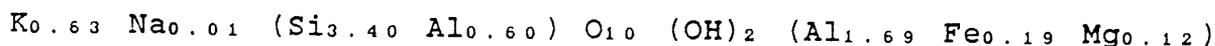
(1) Se ha traducido el término inglés de "lattice fringes", referido a las imágenes de TEM unidimensionales, por bandas reticulares.

sino también cambios mineralógicos a lo largo de la secuencia. Por ejemplo, las capas a 14 A de clorita están ausentes desde la muestra 1750-m del sedimento de Gulf Coast, y comienza a aparecer en la muestra 2450-m como paquetes lamelares de 100 a 150 A de espesor. Finalmente la clorita llega a dominar sobre las capas a 10 A de ilita-esmectita en la muestra 5500-m (Ahn y Peacor, 1985).

La misma serie sedimentaria ha sido estudiada por HRTEM y AEM por Ahn y Peacor (1986), haciendo especial hincapié sobre la transición de ilita a esmectita. Donde el trabajo previo de rayos X sugiere la existencia de un intercrecimiento entre ilita y esmectita, las bandas reticulares obtenidas por TEM muestran que los dos minerales aparecen juntos como paquetes discretos con diferentes composiciones. Así la esmectita tiene la siguiente composición media



y por su parte la ilita



### c.1.2 Procesos de alteración.

Existen una serie de procesos geológicos que conducen a un reequilibrio de fases minerales desde unas condiciones ambientales de P, T y quimismo originales, bajo las cuales se formaron hasta otras de menor presión y temperatura, y diferente quimismo. Entre ellos se pueden destacar los procesos de meteorización de las rocas, que tienen lugar continuamente sobre la superficie de la Tierra, y que es particularmente importante

para nosotros ya que es responsable de dos cosas que afectan de modo muy directo a los seres humanos como son la formación de suelos y el modelado de paisajes. Otros son los procesos de alteración hidrotermal. Por último estarían los procesos de retrometamorfismo que hacen que una roca que haya sido previamente metamorfozada hasta una determinada facies (por ejemplo facies de granulita) sufre una reequilibración retrógrada hasta llegar a unas facies de menor grado (por ejemplo facies de anfibolitas).

Muchos de los efectos producidos por estos procesos pueden ser comprendidos una vez que se conoce su mecanismo de actuación. Así importantes datos a este respecto pueden ser señalados por medio de HRTEM y AEM. Por ejemplo, la determinación de la composición química ; el grado de orden y naturaleza mineralógica de los primeros productos de alteración formados; determinación de las posibles características geométricas de interacción roca fluido (por ejemplo circulación por los poros en vez de película de fluido intergranular o difusión total); análisis de las relaciones texturales entre matriz alterada y primeros materiales formados; estudio de posibles efectos de deformaciones previas sobre la posterior alteración. No hay casi límite en lo que al número de reacciones que se pueden estudiar, usando muestras tanto naturales como tratadas. Los resultados obtenidos en este tipo de estudios pueden tener consecuencias en relación con problemas que se plantean en la Mineralogía Aplicada. Son ejemplos de ello la degradación de rocas y la preservación de objetos históricos y artísticos, así como el estudio de comportamientos esperados de muchos materiales bajo ciertas condiciones de reacción.

Debido a su abundancia en las rocas de la corteza terrestre, los feldespatos han sido desde muy pronto analizados exhaustivamente. Page y Wenk (1979) estudiaron la alteración de plagioclasas adyacentes a una vena hidrotermal ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ) en los depósitos de cobre de Butle. El progreso de la reacción de alteración fue estudiado realizando un corte de 10 cm a través del perfil de alteración, desde la plagioclasa fresca hasta progresivamente los materiales más alterados (esmectita, sericita, cuarzo y ortoclasa secundaria en este orden). Usando imágenes de bandas reticulares y determinaciones químicas en bordes delgados (AEM), Page y Wenk (1979) fueron capaces de reconocer los diferentes minerales y definir sus complejas relaciones texturales, describiendo una completa zonación a pequeña escala del perfil de alteración y sugiriendo el siguiente modelo de alteración: Primero la plagioclasa se altera a esmectita. Las capas de esmectita pasan luego a una sericita  $2M_1$  a través de una serie de filosilicatos intermedios. Este material intermedio es normalmente desordenado, apareciendo tan sólo unas pocas celdillas en la imagen, y constituyendo capas curvadas y parcialmente intercrecidas (Page, 1980). Desde el punto de vista composicional, el AEM indica que la sericita está fuertemente enriquecida en lo que al contenido en potasio se refiere con respecto a la esmectita.

Un proceso de alteración en un medio de menor temperatura fue estudiado por Eggleton y Buseck (1980), quienes prestaron especial atención a la separación de los efectos propios de la meteorización con las bajas temperaturas que implican, de los pequeños episodios ígneos o hidrotermales. Limitaron su estudio a la meteorización del feldespato potásico, bajo un clima húmedo,

con precipitaciones anuales de 1000 mm y temperaturas de 0-40 °C. En estas condiciones, la meteorización tiene lugar preferentemente en las superficies defectuosas (como límites entre los dominios maclados) más que sobre la superficie exterior del cristal. Se producen también agujeros circulares en el feldespató por disolución, y dentro de estos se forman estructuras anulares de tipo amorfo. Este material amorfo más tarde llega a ser el precursor de los filosilicatos de 10 Å.

Fundamentalmente se pueden reconocer dos tipos principales de texturas de alteración-meteorización. La primera se basa en fuertes relaciones de orientación, de forma que tanto los productos originales como los resultantes de la alteración presentan la misma orientación, posiblemente debida a un reemplazamiento topotáctico. Un caso de este tipo es la transformación retrógrada de biotita a clorita (Yau et al., 1984; Eggleton y Bandfield, 1985), donde pequeños paquetes de capas a 14 Å de clorita aparecen intercalados dentro de una matriz de biotita a 10 Å. Varios mecanismos alternativos se han propuesto para explicar esta reacción de reemplazamiento de biotita por clorita. En cualquier caso, aparte del mecanismo exacto que opera esta transformación, es un claro ejemplo de herencia estructural en los productos de alteración originados, es decir, epitaxia. La reacción puede ser favorecida por la existencia de defectos extensivos similares a estructuras en túnel localizadas en las "interfaces" de reacción y que permiten la difusión de iones (Ahn y Peacor, 1987).

El segundo tipo de textura supone una ausencia total de relaciones cristalográficas y, probablemente, es característica de los medios de más baja temperatura. Por ejemplo, la formación

de los bordes o recubrimientos de iddingsita sobre el olivino ha sido explicado por un proceso de dos etapas (Eggleton, 1984). Al principio, el olivino se fractura en un mosaico de cristales aciculares, de 50 Å de diámetro y separados por canales de 20 Å de anchura. La esmectita forma núcleos dentro de los canales y más tarde crece formando venas que están desorientadas con respecto al olivino. Especial interés revisten también los estudios sobre oxidróxidos de Fe-Si-Al no cristalinos realizados por Eggleton (1987). Este material está constituido por esferas vacías de material semicristalino, con un diámetro exterior entre 50 y 1000 Å. A pesar de que estos oxidróxidos no suponen un volumen importante de material en la corteza terrestre merecen especial atención a causa de su importante papel geoquímico, tanto en procesos de adsorción como de transporte.

### III

### METODOLOGIA

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is too light to transcribe accurately.

### III. METODOLOGIA.

#### A. Registro de los perfiles.

El modelo de difractómetro utilizado es un PHILIPS PW 1710 con monocromador de grafito, radiación CuK $\alpha$  y rendija automática, conectado con un ordenador compatible PC (bajo sistema operativo MS DOS) dotado de una puerta serie RS-232 para comunicaciones asíncronas. Se ha operado siempre a 40 Kv y 40 mA.

El lenguaje de programación elegido en el proceso de comunicaciones y toma de datos es el Basic (Olivetti GWBASIC) por ser muy versátil.

El control de la puerta serie bajo MSDOS se realiza mediante la interrupción INT14 de este operativo. La orden Basic "OPEN" COM... permite controlar el número de la puerta, la velocidad de transmisión, la paridad, los bits de datos y los bits de parada.

Por otra parte, el difractómetro que hemos usado se encuentra dotado con una tarjeta interfase de comunicaciones serie (modelo PHILIPS PW 1712/00). Esta tarjeta se encuentra en la unidad de control del difractómetro. La conexión con el ordenador se ha realizado usando un cable coaxial provisto de un anulador de "modem".

Las condiciones en que se establece la comunicación pueden elegirse dependiendo de la configuración del laboratorio entre las diversas posibilidades que permiten ambos aparatos, de acuerdo con el estándar RS-232C, y se fijan mediante hardware en la placa PHILIPS PW 1712/00, mediante selección de microinterruptores y mediante "software" en el ordenador (PHILIPS (C&I division) "Control system for automated powder

diffractometry PW1710/00").

La toma de datos del difractómetro se hace de forma discontinua, obteniéndose un registro estático de los perfiles de difracción. Los parámetros que hay que fijar son pues, el ángulo inicial, el ángulo final, el valor del salto (incremento) entre puntos de medida (grados de  $2\theta$ ) y el tiempo de lectura en cada uno de los saltos (segundos). La optimización del registro se consigue disminuyendo el incremento, paso o salto en la medida, y aumentando el tiempo de lectura en el valor angular que corresponda. No obstante es necesario obtener un compromiso entre la fiabilidad y la rapidez en el registro de los perfiles. Se suele usar un incremento de  $0.02^\circ$  de  $2\theta$  y un tiempo de medida de 5 a 10 segundos en cada paso; valores análogos a los usados por otros autores (p.e. Grebille & Bérrar, 1985) con lo que la oscilación del fondo queda bastante reducida.

La forma normal de operar es crear un fichero de condiciones que se graba en el disco con la extensión ".DIF". Este se suele hacer para cada tipo de muestras, y está compuesto por el número y modo de lectura de los diversos picos a registrar en una muestra, así como por los nombres de los ficheros de salida.

Aparte de esta opción anterior, donde basta dar el nombre del fichero de condiciones para que se lleve a cabo el registro de los perfiles indicados en el mismo, cabe la posibilidad de dar unas nuevas condiciones de registro, que a su vez pueden grabarse si se desea en un nuevo fichero de instrucciones para el difractómetro.

Las lecturas de intensidades y valores angulares se graban de forma secuencial en un fichero de datos previamente

seleccionado, con la extensión ".DAT".

Así pues la laboriosidad que requiere la toma de los datos para su estudio posterior por el análisis de perfil de línea, queda enormemente reducida al automatizar totalmente el proceso.

Es necesario, lógicamente, que el registro de los perfiles que van a ser la base de todo el tratamiento posterior, sea lo más correcto posible. Ello va emparejado con un alargamiento del proceso de toma de datos. Con anterioridad se han indicado unas condiciones de registro que constituyen un compromiso entre la exactitud y rapidez de dicho proceso. La informatización total del mismo hace que en un gran intervalo de tiempo no sea requerida la presencia del operador.

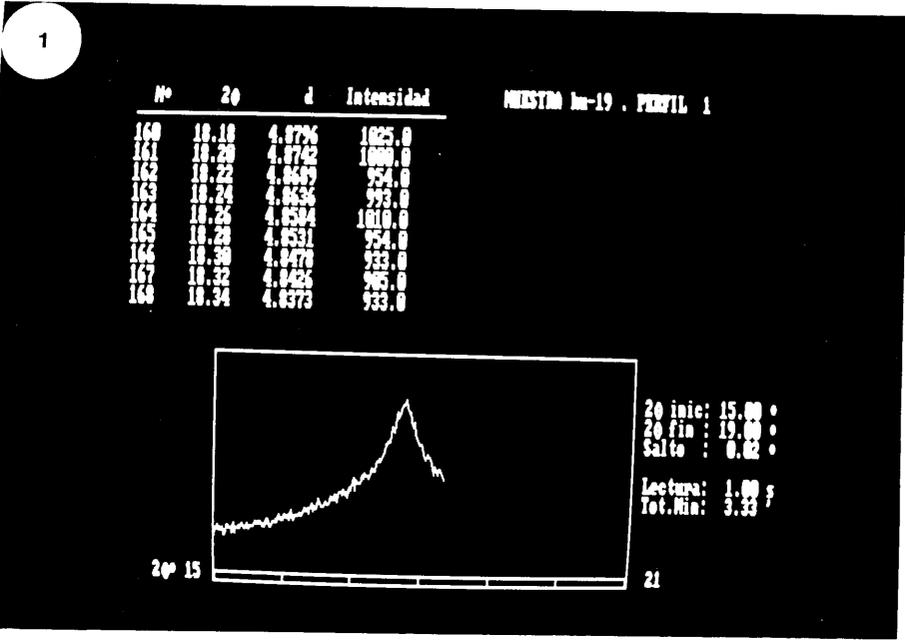
El programa de toma de datos, denominado DIFRAC, permite recoger automáticamente todos los perfiles que se quieran para una muestra. Tanto las condiciones de registro de los perfiles como el número de éstos pueden seleccionarse, bien introduciendo los datos desde el teclado, o bien haciendo uso de ficheros de condiciones de trabajo creados previamente con carácter general.

De este modo el programa en primer lugar pide el nombre de la muestra, y seguidamente el nombre del fichero de condiciones; si se trata de una configuración nueva en cuanto a índices de la reflexión, número de perfiles o incluso de tipo de muestra por ejemplo, es posible crear un nuevo fichero de condiciones introduciendo previamente los nuevos datos desde teclado. Los ficheros de condiciones se graban con la extensión ".DIF".

Los perfiles seleccionados se graban en ficheros individuales con el nombre de la muestra seguido de un número que

corresponde al orden de adquisición (normalmente la configuración se hará de forma que el número 1 será el pico de  $2\theta$  más bajo y el número más elevado el de  $2\theta$  más alto), y de la extensión .DAT. La grabación de cada perfil se realiza justo después de su registro, procediéndose luego en forma automática a la recogida del establecido a continuación en la configuración usada.

En la fotografía 1 de la lámina I se da una imagen del proceso de recogida de uno de los perfiles con una configuración determinada.



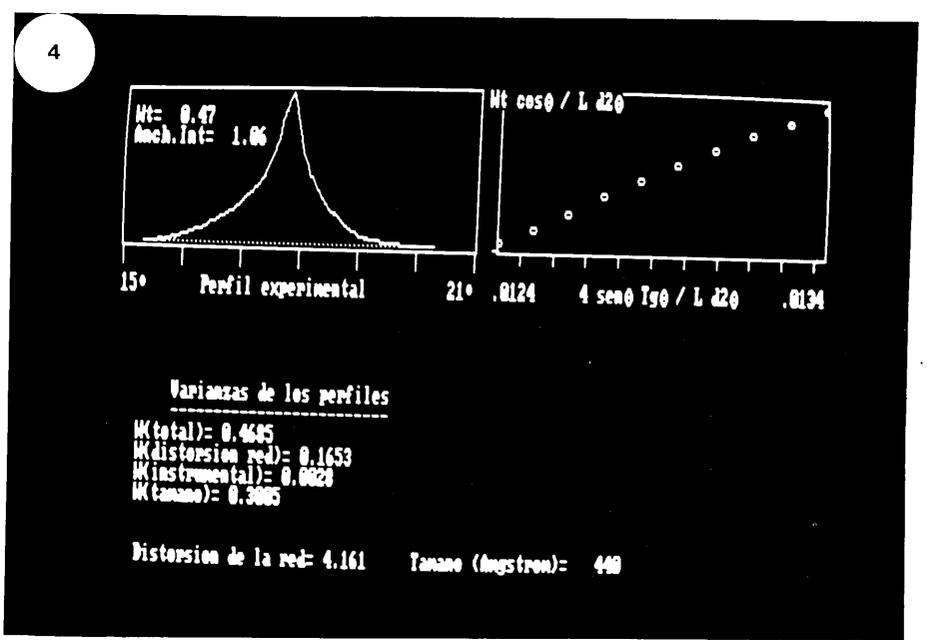
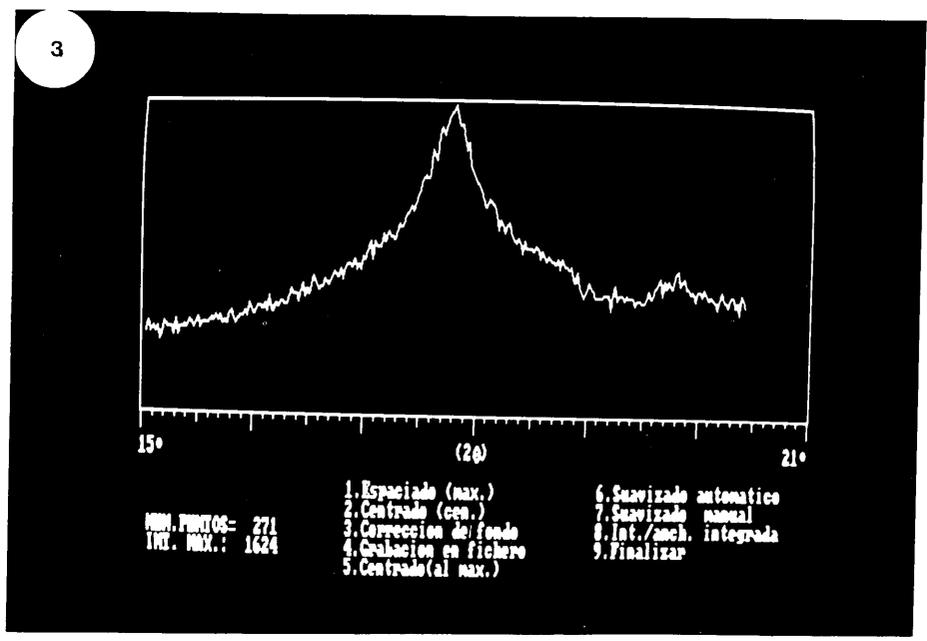
2

O P C I O N E S

1. TOMA DE DATOS DEL DIFRACTOMETRO
2. REPRESENTACION GRAFICA DE DIFRACTOGRAMAS
3. CALCULO DE VARIANZAS (DEFECTOS Y TAMAÑOS)
4. CALCULO DE DEFECTOS
5. CALCULO DE TAMAÑOS ABSOLUTOS
6. DECONVULCION (EXP/INSTR)  Gauss
7. FINALIZAR

SELECCIONE UNA OPCION

F1 HELP



LAMINA I.

Foto 1. Registro de los perfiles de una configuración dada.

Foto 2. Menu principal donde se dan las diversas posibilidades de registro y tratamiento de los perfiles.

Foto 3. Programa de tratamiento de los perfiles.

Foto 4. Salida por pantalla del programa VAR: Perfil experimental, recta de regresión entre la varianza de éste frente al rango de integración, y valores de  $W_{20}$ ,  $W_1$ ,  $W_d$  y  $W_p$  para un caso concreto.

## B. Tratamiento de los perfiles

Los diversos perfiles grabados en ficheros en disco han de ser objeto de una serie de correcciones previas a los cálculos que se realizarán sobre ellos.

El primer paso consiste en establecer los límites angulares del pico de difracción de rayos X. Esto ha de hacerse de forma que los efectos de la truncación del perfil de difracción sobre la intensidad integrada, el fondo, forma de las colas, etc, sean mínimos. En nuestro caso, la forma de las colas tiene gran influencia en el cálculo de la varianza, y por tanto en el cálculo de los tamaños como luego se verá. Por otra parte las reflexiones débiles sufren grandes errores de truncación cuando están cercanas o se superponen con otras más fuertes.

Para minimizar este efecto los perfiles han de registrarse con el mayor rango angular posible. Por otro lado, mediante un cursor, se puede acotar sobre la gráfica los límites del perfil; igualmente con la misma opción utilizada en el suavizado manual, como luego veremos, es posible recomponer la parte de las colas que hayan sido afectadas por una reflexión cercana. Por otro lado, en el caso de los ajustes de los perfiles a funciones dadas: Gaussiana, Lorentziana, ..., que luego usaremos, el efecto de truncación, motivado por el hecho de que las ramas del perfil se hacen asintóticas al fondo, queda disminuido de una forma considerable (Toraya, 1985).

La siguiente corrección consiste en la sustracción del fondo, debido a fenómenos de radiación de fluorescencia de la muestra, difusión de rayos X por el aire de la cámara y difusión Compton.

El fondo viene definido por la ecuación de la recta que une

dos puntos, uno a cada lado del máximo y lo suficientemente alejados del mismo para que sean realmente representativos del valor de fondo justo antes y después de la señal que constituye el pico. Cada uno de estos puntos es a su vez la media de las oscilaciones de la intensidad recogida en esas zonas (Figura 6).

La última corrección importante permite la supresión de las fluctuaciones en la intensidad que constituyen lo que se llama ruido de fondo o variación aleatoria de la señal (Figura 6). Estas oscilaciones en la intensidad de rayos X son debidas a que los fotones generados en el ánodo del tubo son emitidas de forma estadística respecto al tiempo y dirección de los mismos. De ahí que como antes se dijo, las medidas estáticas realizadas en el

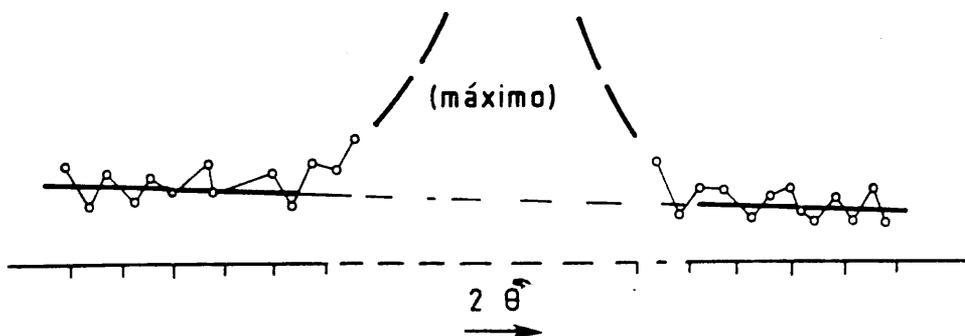


Figura 6. Recta de ajuste del fondo del perfil de difracción.

perfil con mayores intervalos de tiempo presentan menores desviaciones respecto al valor medio del ruido de fondo, con lo que en vez de una línea aserrada tendremos una línea más continua o suave.

No obstante, la necesidad de una mayor rapidez en la obtención de perfiles hace esto impracticable. Asimismo los perfiles correspondientes a reflexiones débiles en cuanto a

intensidad y los que poseen un gran ensanchamiento dan lugar a que los perfiles registrados presenten una fuerte fluctuación de la señal en torno a un valor medio. Ello conlleva la necesidad de suavizar dichos registros con el fin de optimizar una serie de cálculos que se realizarán *a posteriori* sobre los perfiles.

Se ofrece de este modo la posibilidad de llevar a cabo el suavizado de forma manual o automática. La primera es equivalente a dibujar la línea que pasaría por medio de todas estas fluctuaciones como si se trazara con un lápiz. La forma de operar consiste en mover puntos en cualquier dirección y fijarlos en su nueva posición. De cualquier modo facilita una más rápida actuación del suavizado automático, puesto que de esta forma se pueden corregir puntos muy desviados, cuya inclusión en el programa de suavizado automático retrasarían y entorpecerían esta segunda vía.

El suavizado automático se lleva a cabo usando filtros de señales (Davis, 1971; Rayner, 1975).

El filtraje es un nombre general que se da a los procesos que modifican sistemáticamente una secuencia de datos.

El promediado ("averaging", en inglés) es una forma de suavizado, que es a su vez una forma de filtraje, la cual permite quitar en parte oscilaciones de escala alta y media de los datos.

La aplicación esencial de la eliminación del ruido mediante un proceso de filtraje es la de realzar una señal respecto al ruido. De ahí que por ejemplo en programas de captura de picos en difracción de rayos X sea esencial su uso.

La forma más obvia de suavizar una serie de datos es por

medias móviles. Con este método el valor suavizado  $Y$  es calculado de la forma

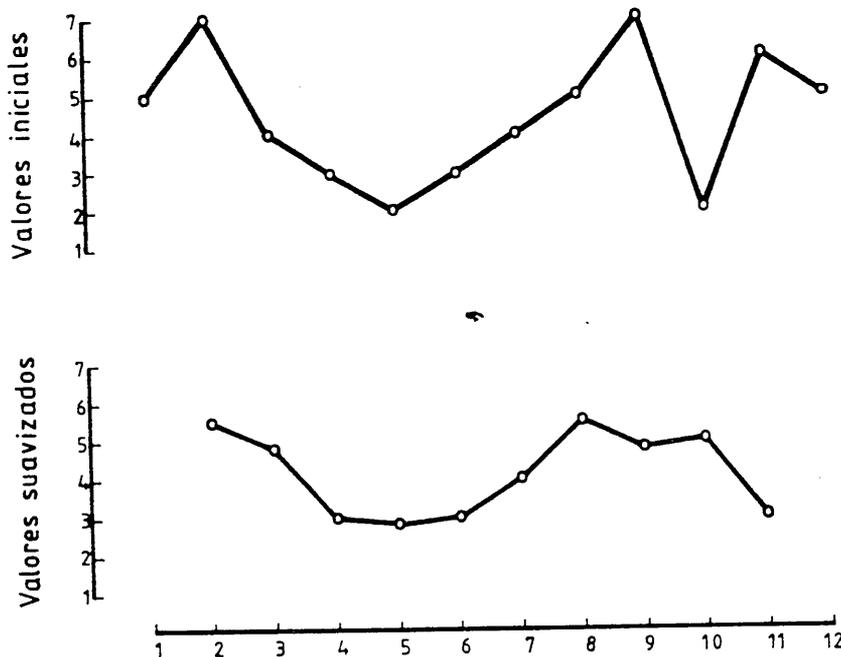
$$Y_i = \frac{\sum_{j=i-k}^{i+k} Y_j}{m}$$

donde

$$k = \frac{m-1}{2}$$

siendo  $m$  la longitud del intervalo de suavizado, o el número de puntos sobre el que se calcula la media.

El efecto sobre la función original del suavizado de los datos queda ilustrado en la figura 7. El suavizado reduce la



*Figura 7. Efecto del suavizado por medias móviles (Davis, 1971).*

varianza de la secuencia original, de forma que cuanto mayor sea el intervalo  $m$  mayor es la reducción. Sin embargo en el caso de

los picos de rayos X hay lógicamente un efecto paralelo, que consiste en un ensanchamiento del mismo mayor cuanto mayor sea el intervalo  $m$ .

Esto nos ha llevado a ser selectivos en lo que a la elección dentro de todas las funciones de filtrado existentes (función constante, rectángulo, triángulo, coseno Bell,...) se refiere.

En la figura 8 se muestran algunas de las funciones de promediado más usadas. Por ejemplo, la respuesta del filtro de la figura 8.f viene dada por la ecuación

$$Y_i = 0.31y_i + 0.16(y_{i+1} + y_{i-1}) + 0.08(y_{i+2} + y_{i-2}) \\ + 0.04(y_{i+3} + y_{i-3}) + 0.02(y_{i+4} + y_{i-4})$$

Han sido justamente filtros del tipo de la figura 8.f, con mínimos o nulos efectos, algunos de ellos, sobre el ensanchamiento de los perfiles, los que se han usado en el suavizado automático.

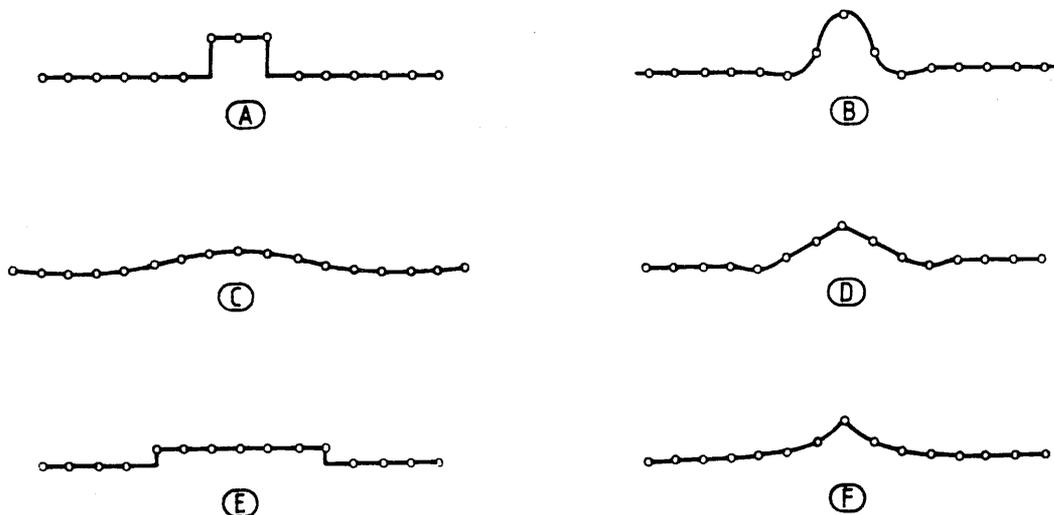
Otras opciones que se dan en esta posibilidad de suavizado automático de los registros, tendentes a corregir las oscilaciones del ruido de fondo sin alterar en modo alguno la anchura original del perfil, son las medias confinadas y el confinamiento.

El confinamiento consiste en redefinir un valor  $y_n$  de la curva, de modo que el nuevo valor quede dentro de un intervalo de la forma

$$(y_n - \sigma \cdot |y_n|^{1/2}, y_n + \sigma \cdot |y_n|^{1/2})$$

donde  $\sigma$  es la desviación típica deseada; siempre que ocurra que

$$|y_n - (y_{n-1} + y_{n+1})/2| < |\sigma \cdot |y_n|^{1/2}|$$



**Figura 8. Filtros de las ecuaciones más usadas para suavizar secuencias de datos: a) medias móviles de tres términos, b) ecuación de Sheppard, c) ecuación de Spencer, d) medias móviles de siete términos, e) ecuación de suavizado de siete términos, f) ecuación doble exponencial (Davis, 1971).**

Otro método de suavizado es la media confinada donde  $y_n$  se hace valer  $(r+y_{n+1})/2$ , siendo  $r=y_{n-1}$ , si y sólo si

$$|y_n - (r+y_{n+1})/2| < |\sigma \cdot |y_n|^{1/2}|$$

En caso contrario no se modifica su valor.

Aparte de estas correcciones anteriormente citadas, el programa de tratamiento de los perfiles ofrece otras posibilidades como son el estudio de la primera y segunda derivadas de la curva, útiles en el reconocimiento de picos, así como el cálculo de la intensidad integrada, anchura integrada, espaciado correspondiente al máximo o al centroide y centrado al máximo o al centroide del pico.

La forma práctica de operar sería como sigue:

Acabado el proceso de toma de datos, cuya duración se indica

en la pantalla, se vuelve al menú general, una de cuyas opciones es la toma de datos del difractómetro. Igualmente en el menú principal (foto 2 de la lámina I) se da la posibilidad del tratamiento de los perfiles, para lo cual se escoge la segunda opción del menú, cargándose el programa de tratamiento de perfiles denominado ANT. Este nos permite efectuar las correcciones relativas al fondo, suavizado, etc..., previa a la actuación de los programas que le siguen en el menú. Para ello en primer lugar se lee el fichero correspondiente al perfil a tratar. Seguidamente se marca sobre el mismo el trozo de diagrama que constituye el máximo que nos interesa estudiar. Por último se llevan a cabo sobre el mismo las correcciones antes citadas y que se indican en un submenú del programa (fotografía 3 de la lámina I).

Una vez finalizadas todas las correcciones oportunas se graba en un fichero el perfil suavizado. Sobre éste efectuaremos la corrección instrumental y obtención del perfil puro de difracción del posterior apartado ; así como todos los cálculos relativos al método de las varianzas (apartados siguientes).

C. Obtención de los parámetros de cristalinidad, tamaños y defectos, a partir de los perfiles de difracción de rayos X.

c.1 Obtención del perfil puro de difracción.

La relación existente entre la función experimental obtenida a partir de una muestra cualquiera con el difractómetro, el perfil instrumental, que reflejaría los efectos del aparato sobre el perfil, y el perfil puro relacionado con la cristalinidad mineral, puede ser expresado matemáticamente por el principio de superposición (Hsu, 1973 y apéndice A del presente trabajo); también llamado modelo matemático de caja negra. De modo que si llamamos al perfil puro función de entrada,  $f$ , al perfil instrumental función aparato,  $g$ , y al experimental función salida,  $h$  (Figura 9); podemos escribir

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) g(x-t) dt$$

que se representa abreviadamente  $h=f*g$ .

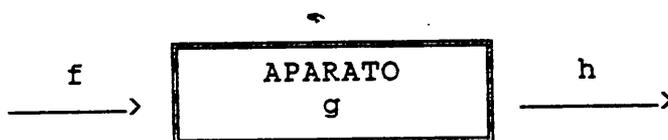


Figura 9. Expresión gráfica del principio de superposición.

Un sistema como el que nos ocupa con una función de entrada (o función de excitación) y una función de salida (o función respuesta) está completamente caracterizado si se conoce la naturaleza de la dependencia de la salida sobre la entrada.

El modo de operar va a ser obtener la función de entrada, o perfil puro  $f$ , a partir de las funciones previamente conocidas  $h$

y g. La función h se nos da de forma inmediata en el difractograma. La función aparato o instrumental, g, puede conocerse de forma teórica considerando todos los factores físicos y geométricos que la conforman, o bien usando como muestra una sustancia de alta cristalinidad, de modo que la contribución del perfil puro, f, al ensanchamiento del perfil sería nulo.

Esto es, la función de entrada f sería la  $\delta$  de Dirac puesto que carece de anchura alguna. Así tendremos que el perfil experimental h coincidirá con el instrumental g en este caso, puesto que

$$\delta * g = g$$

Va a ser esta segunda forma de obtener la función aparato o perfil instrumental la que emplearemos.

En los tres métodos que a continuación expondremos se va a determinar la función f a partir de las funciones conocidas h y g, aplicando el llamado teorema de convolución o circunvolución (Hsu, 1973). Según éste, si notamos por  $T\{f(x)\}$  la transformada de Fourier de una función f(x) y por \* el producto de convolución, tenemos que

$$T\{f(x)*g(x)\} = T\{f(x)\}.T\{g(x)\} = F(s).G(s) \quad (1)$$

Esto es, la transformada de Fourier de un producto de convolución de dos funciones es el producto de sus respectivas transformadas de Fourier.

La utilidad de esta propiedad en la obtención del perfil puro f es clara, ya que no es fácil despejar f en la igualdad

$$h = f * g$$

puesto que, si bien existe un producto de convolución, representado por el operador  $*$ , no existe lo que podríamos llamar "cociente de convolución". Así, al proceso por el que se obtiene la función  $f$  a partir de  $g$  y  $h$  usando la propiedad anterior se denomina deconvolución ("unfolding", en la bibliografía inglesa). Para ello basta considerar en (1) que

$$F(s) \cdot G(s) = H(s)$$

de forma que en espacio recíproco sí que es posible despejar  $F(s)$

$$F(s) = \frac{H(s)}{G(s)}$$

Con lo cual para obtener  $f$  basta hacer la transformada de Fourier inversa, que representaremos por el operador  $T^{-1}$ . De ahí que

$$f(x) = T^{-1}\{F(s)\}$$

#### c.1.1 El Método de Stokes.

La base teórica de este método es esencialmente la expuesta anteriormente.

Así, las funciones  $f$ ,  $g$  y  $h$  se relacionan con sus transformadas de la forma

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(s) e^{-2\pi i s x} ds$$

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(s) e^{-2\pi i s x} ds$$

$$h(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} H(s) e^{-2\pi i s x} ds$$

Al ser  $h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot g(x-t) dt$ , por el teorema de convolución anteriormente citado tenemos que

$$F(s) = \frac{H(s)}{G(s)} \quad (2)$$

Por el teorema de la inversión de Fourier (Hsu, 1973) podemos poner

$$H(s) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x) \cdot e^{2\pi i s x} dx$$

y considerando que

$$e^{2\pi i s x} = \cos sx + i \operatorname{sen} sx$$

tenemos que

$$\begin{aligned} H(s) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} h(x) \cos sx dx + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} h(x) \operatorname{sen} sx dx = \\ &= H_r(s) + H_i(s) \end{aligned} \quad (3)$$

siendo  $H_r$  y  $H_i$  (transformadas coseno y seno de Fourier) las partes real e imaginaria de la función  $H$ . E igual podemos poner para  $G$ , de modo que (2) lo escribiremos de la forma

$$F(s) = \frac{H_r(s) + i H_i(s)}{G_r(s) + i G_i(s)}$$

donde multiplicando numerador y denominador por  $G_r - i G_i$ , tenemos que

$$F = \frac{(H_r + i H_i) (G_r - i G_i)}{G_r^2 + G_i^2}$$

con lo que la parte real e imaginaria de la función  $F$  la podremos expresar como

$$F_r = \frac{H_r G_r + H_i G_i}{G_r^2 + G_i^2}$$

$$F_i = \frac{H_i G_r - H_r G_i}{G_r^2 + G_i^2}$$

Por último  $f$  vendrá dada de la forma

$$\begin{aligned}
 f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} (F_r(s) + i F_i(s)) (\cos sx - i \sin sx) ds = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} F_r(s) \cos sx ds + \int_{-\infty}^{\infty} F_i(s) \sin sx + \\
 &+ i \int_{-\infty}^{\infty} F_i(s) \cos sx ds - i \int_{-\infty}^{\infty} F_r(s) \sin sx ds
 \end{aligned}$$

como  $F_r$  y  $F_i$  son continuas en  $(-\infty, \infty)$  y además  $F_r(s) = F_r(-s)$  se cumplirá que

$$\int_{-\infty}^0 F_r(s) \sin sx ds = - \int_0^{\infty} F(-s) \sin sx ds$$

de donde

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(r) \sin sx ds = 0$$

Del mismo modo por ser  $F_i(s) = -F_i(-s)$ , la integral que constituye el tercer sumando también se anula, con lo que

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F_r(s) \cos sx dx + \int_{-\infty}^{\infty} F_i(s) \sin sx ds$$

Esta expresión junto con las dadas en (3) serán las que se usarán en la práctica para el cálculo del perfil puro  $f$  como veremos a continuación.

Las funciones de partida  $h$  y  $g$  se obtienen respectivamente a partir de los difractogramas de la muestra problema y del estándar de comprobada perfección cristalina. En este segundo caso hay que tener muy en cuenta el hecho de que el perfil instrumental  $g$  se va ensanchando más a medida que aumenta el ángulo  $2\theta$ , llegando a resolverse el doblete  $K\alpha_1 - K\alpha_2$  a partir de un cierto valor angular. De este modo es esencial que la reflexión del estándar escogido para representar el perfil instrumental esté lo más cercana posible, en lo que al ángulo de Bragg se refiere, a la de la muestra objeto de estudio. Los patrones que se han usado se dan en la tabla I, donde se ve que cubren prácticamente todo el rango angular posible.

TABLA I

<u>Angulo de Bragg (<math>\theta^\circ</math>)</u>	<u>Estándar usado</u>
10.425	Cuarzo
13.33	Cuarzo
14.23	Silicio
18.285	Cuarzo
19.75	Cuarzo
20.16	Cuarzo
21.245	Cuarzo
22.92	Cuarzo
23.67	Cuarzo
25.34	Silicio
28.085	Cuarzo
30.007	Silicio
32.047	Cuarzo
34.595	Cuarzo
36.769	Silicio
38.225	Cuarzo
41.96	Silicio
44.06	Cuarzo
45.46	Silicio
	Cuarzo

Las sustancias empleadas son cuarzo y la pastilla de silicio, ambas con una alta cristalinidad.

De este modo partiendo de las funciones h y g conocidas en n puntos (Fig 10) se calculan

$$H_r(s) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^n h(x_k) \cos x_k s \Delta x$$

$$H_i(s) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^n h(x_k) \sen x_k s \Delta x$$

$$G_r(s) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^n g(x_k) \cos x_k s \Delta x$$

$$G_i(s) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^n g(x_k) \sen x_k s \Delta x$$

donde n es el número de puntos de la partición del intervalo  $(-x_0, x_0)$  donde están definidas las funciones h y g,  $\Delta x = 2x_0/n$  y  $x_k$  va de  $-x_0$  a  $x_0$  expresado en grados de  $2\theta$  como desviación angular respecto al ángulo de Bragg, de modo que

$$x_0 = \frac{n \cdot \pi}{2.180} \quad (\pi \text{ en radianes})$$

$$y \ x_k = x_0 + k \ \Delta x.$$

Luego se calcularía en  $F_r$  y  $F_i$  en  $m$  puntos de la forma

$$F_r(s) = \frac{H_r(s) G_r(s) + H_i(s) G_i(s)}{G_r^2(s) + G_i^2(s)} \quad (4)$$

$$F_i(s) = \frac{H_i(s) G_r(s) + H_r(s) G_i(s)}{G_r^2(s) + G_i^2(s)}$$

Finalmente obtendremos  $f$  haciendo la sumatoria

$$f(x) = \sum_{k=1}^m F_r(s_k) \cos s_k x \ \Delta s + F_i(s_k) \sen s_k x \ \Delta s$$

donde  $s_k$  varía en  $(-m/2, m/2)$  con  $m$  valores y  $x$  en  $(-x_0, x_0)$  con  $n$  valores, siendo  $\Delta s=1$ .

La forma de las diversas funciones utilizadas se dan, a modo de ilustración, en la figura 10.

Hay que hacer por último dos puntualizaciones como consecuencia del cálculo realizado por métodos numéricos, con el fin de su posterior informatización. La primera de ellas deriva de la sustitución de la integral por una sumatoria, la cual por motivos de cálculo no es posible realizar desde  $-\infty$  a  $+\infty$ . De ahí que cuando deconvolucionemos a una función ella misma no obtengamos la  $\delta$  de Dirac (figura 11) de anchura nula, sino una función SINC del tipo de la indicada en la figura 4; de modo que mientras mayor sea  $m$  y  $n$  más se aproximará a la  $\delta$  de Dirac.

La segunda está relacionada con las réplicas que aparecen en  $f$  cuando  $x$  intercepta el eje de las  $X$ , y que son consecuencia de los cocientes (4) donde  $G_r$  y  $G_i$  se hacen más rápidamente próximos a cero que  $H_r$  y  $H_i$  haciendo que se divida prácticamente por cero

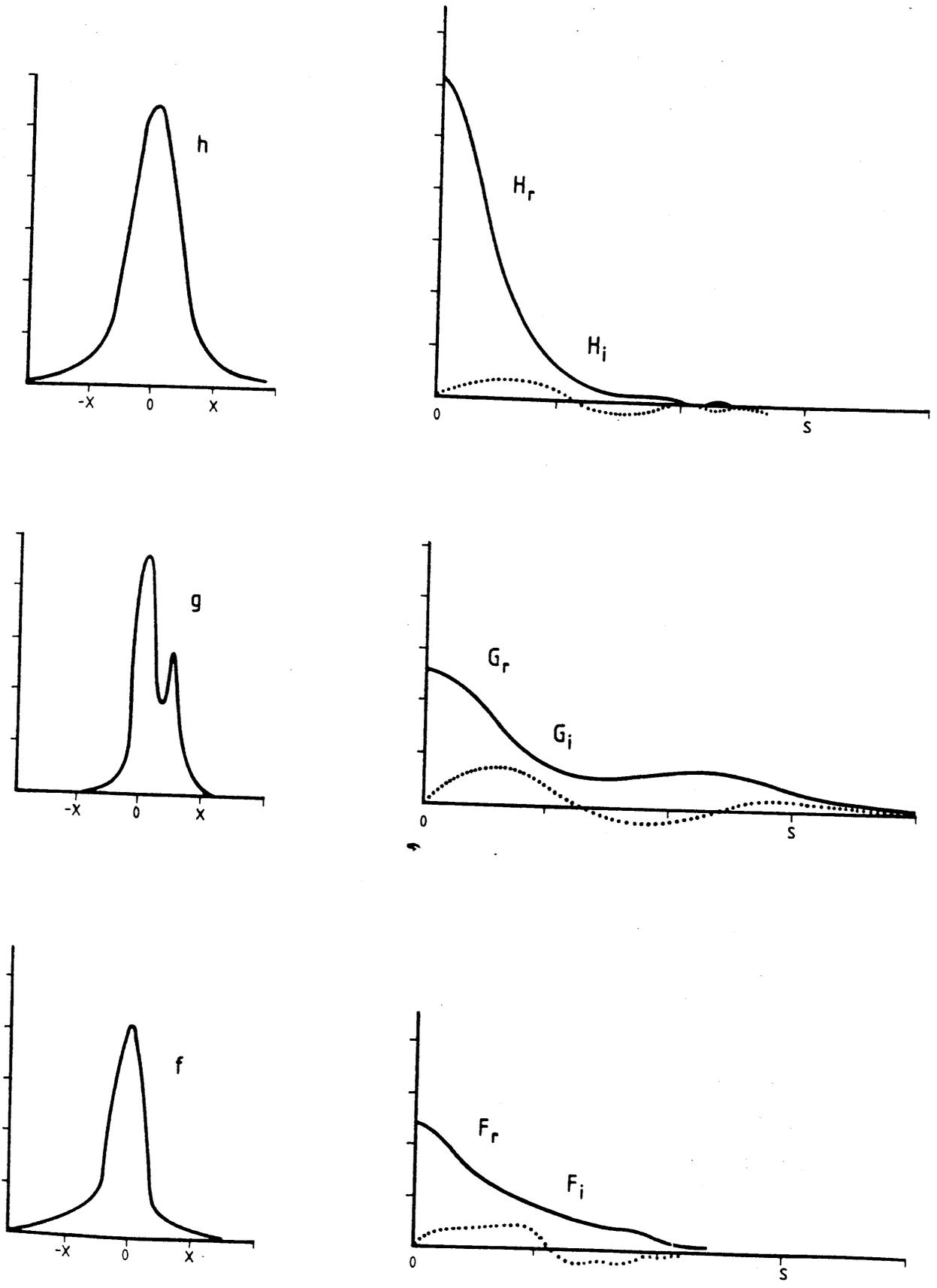


Figura 10. Gráficas de las funciones  $h$ ,  $g$  y  $f$ , y sus respectivas transformadas coseno y seno de Fourier.

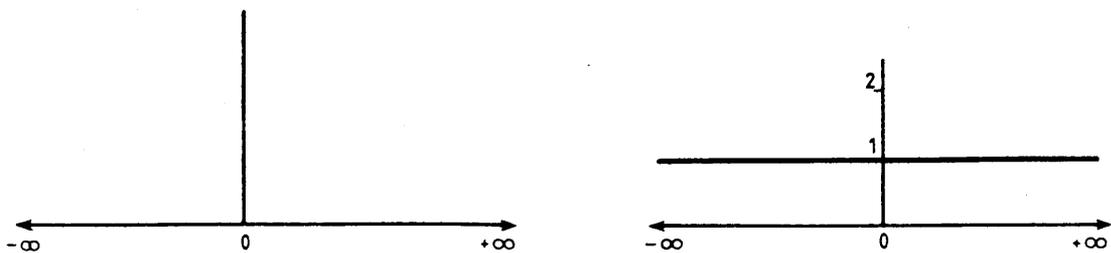


Figura 11. La función  $\delta$  de Dirac y su transformada de Fourier.

para algunos valores positivos y negativos de  $s$  alejados del cero.

El primer efecto es despreciable, y respecto al segundo se han desechado las réplicas.

c.1.2 Ajuste del perfil experimental, instrumental y puro a funciones Voigt, Gaussiana y Lorentziana, respectivamente.

En este método los perfiles instrumental y puro se ajustan mediante funciones matemáticas de expresiones analíticas bien determinadas. Así, la contribución instrumental al ensanchamiento del pico de difracción puede ser descrita por una función Gaussiana (Rietvelt, 1969); y a su vez el ensanchamiento inducido por los pequeños tamaños de cristalito y la distorsión de la red se expresa con gran aproximación por una función de Cauchy o Lorentziana (Keijer et al., 1982).

De este modo en nuestro caso el efecto instrumental se ha expresado mediante una función de Gauss de la forma

$$g(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp(-x^2/2\sigma^2)$$

donde  $x$  es la desviación angular, respecto al ángulo de Bragg, expresada en grados de  $2\theta$ ; esto es  $x=(2\theta-2\theta_0)$ .

Por otra parte, es de todos conocido el efecto de ensanchamiento en el perfil instrumental que conlleva el aumento del ángulo de Bragg. Gaglioti, Paoletti y Ricci (1958) demostraron que la dependencia angular del parámetro  $\sigma$  (desviación típica) de la Gaussiana se puede escribir de la forma

$$\sigma^2 = u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w \quad (5)$$

donde  $u$ ,  $v$  y  $w$  son constantes, que dependen exclusivamente de las condiciones instrumentales.

Esto es lógico puesto que la desviación típica constituye una medida de la dispersión de la distribución. Concretamente, si llamamos al máximo de la función  $C$ , la anchura de la distribución a una altura  $C.e^{-1/2}$  (esto es, cuando  $x=\sigma$ ) es justamente  $2\sigma$  (Figura 12).

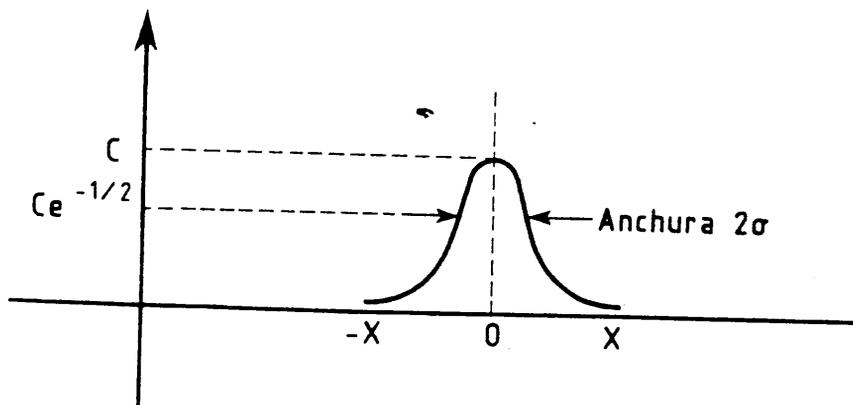


Figura 12. Relación de la desviación típica,  $\sigma$ , con la anchura del perfil.

Se ha utilizado aquí las reflexiones de cuarzo y silicio metálico de alta cristalinidad dadas en la tabla I para calcular  $u$ ,  $v$  y  $w$ , de modo que la forma del perfil obtenido se atribuya exclusivamente a la contribución instrumental. Para este

cálculo se ha minimizado una función de la forma  $\Sigma (g'(x)-g(x))^2$  donde  $g(x)$  es el perfil correspondiente a las reflexiones de la tabla I obtenido con el difractómetro, y  $g'(x)$  es una función resultante de la suma ponderada de dos funciones Gaussianas (una para la  $K\alpha_1$  y otra para la  $K\alpha_2$ ) con un desplazamiento de sus máximos dado por la diferencia  $\theta_2-\theta_1$ :

$$2\theta_2-2\theta_1 = 2 \operatorname{arsen}\left(\frac{\lambda \alpha_2}{2 d}\right) - 2 \operatorname{arsen}\left(\frac{\lambda \alpha_1}{2 d}\right)$$

y una relación de intensidades  $K\alpha_2/K\alpha_1 = 1/1.73$ .

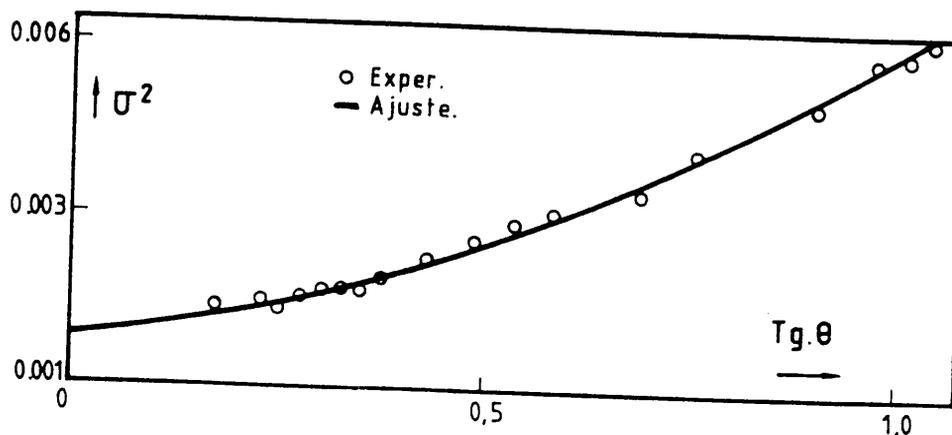
Los valores  $\sigma$  de la Gaussiana obtenidos para cada valor concreto de  $\theta$  de cada reflexión de la tabla I se dan en la tabla II.

TABLA II.

<u><math>\theta^\circ</math></u>	<u><math>\sigma</math></u>
10.425	0.0458
13.33	0.0469
14.23	0.0469
18.285	0.0490
19.75	0.0510
20.16	0.0529
21.245	0.0539
22.92	0.0557
23.67	0.0593
25.34	0.0611
28.085	0.0646
30.007	0.0688
32.047	0.0728
34.595	0.0806
36.769	0.0879
38.225	0.0895
41.96	0.1018
44.06	0.1135
45.46	0.1163

Con estos valores se han calculado los coeficientes de la ecuación (5) por ajuste a un polinomio de orden 2, donde  $\operatorname{tg} \theta$  y  $\sigma^2$  se consideran la variable independiente y dependiente respectivamente. La gráfica y la ecuación resultante del ajuste

se dan en la figura 13. Con lo cual mediante esta ecuación



$$\sigma^2 = 1.628055 \cdot 10^{-2} \text{ tg}^2 \theta - 5.629792 \cdot 10^{-3} \text{ tg } \theta + 2.607614 \cdot 10^{-3}$$

Coefficiente de Correlación = 0.9986

Figura 13. Gráfica y ecuación de ajuste entre los  $\sigma$  de la Gaussiana y los valores angulares  $\theta$ .

podemos conocer la función instrumental a deconvolucionar al perfil experimental, a partir del ángulo de Bragg correspondiente a la reflexión.

Tras esto el siguiente paso es la obtención de la función de entrada o perfil puro. Para ello ajustamos a ésta una función de Cauchy o Lorentziana cuya ecuación es de la forma

$$f(x) = \frac{2 \tau}{\tau^2 + (2\pi x)^2}$$

donde  $x$  es la desviación angular y  $\tau$  un parámetro de la expresión.

De este modo basta conocer el valor de  $\tau$  para tener el perfil puro.

El perfil experimental consecuentemente será la convolución

de esta función de Cauchy con la Gaussiana, que representarían respectivamente el perfil puro e instrumental. El producto de convolución de estas dos funciones es lo que se ha dado en llamar función "Voigt" (Keijser et al, 1983; Suortti et al., 1979).

El teorema de convolución nos decía que la transformada del producto de convolución de las funciones  $f$  y  $g$  era igual al producto de sus transformadas  $F$  y  $G$ . En este caso estas últimas se corresponden con las transformadas de las funciones Lorentziana y Gaussiana de expresiones conocidas, esto es

$$G(s) = \exp(-2\pi\sigma^2 s^2)$$

$$F(s) = \exp(-\tau |s|)$$

En el producto de funciones  $F.G$  la incógnita la constituye  $\tau$ , puesto que  $\sigma$  es calculado por (5) para cada ángulo  $\theta$  de Bragg. La forma de determinarla consiste en ir variando  $\tau$  efectuando seguidamente el producto  $G(s).F(s)$  que nos da la nueva función  $H(s)$ . A ésta se le calcula su transformada inversa de Fourier con lo que obtendremos  $h(x)$ , a la cual hemos llamado anteriormente función "Voigt", viéndose el grado de ajuste con el perfil experimental  $h'(x)$  minimizándose para ello la sumatoria

$$\Sigma ( h'(x) - h(x) )^2 \quad (6)$$

Es decir,  $h$  y  $h'$  serían respectivamente los valores teóricos y experimentales.

La forma de conseguir el  $\tau$  que permita el mejor ajuste es por un simple proceso de horquillamiento. Este se realiza informáticamente; y el algoritmo es muy simple ya que consiste en buscar por aproximaciones sucesivas un cierto valor (en nuestro caso es el  $\tau$ ) que haga mínima una diferencia (expresión (6) aquí).

Por su parte la obtención de la función "Voigt",  $h(x)$ , a partir de su transformada directa de Fourier  $H(s)$  se hace usando el algoritmo de la transformada rápida de Fourier FFT2 (Yfantis y Borgman, 1981). Para ello la función  $H$  se evalúa en  $2^n$  puntos, de ahí que si no se cumple esta condición se complete la función con ceros a ambos lados del perfil. Es necesario especificar si se trata de la transformada directa o inversa y si la función es real o imaginaria (en nuestro caso lógicamente es real). El algoritmo nos calcula la parte real e imaginaria de la función, con lo que para obtener la función real positiva  $h(x)$  es necesario calcular lo que se denomina el espectro de amplitudes, esto es, los módulos de los números complejos obtenidos con la FFT.

Este espectro de amplitudes es justamente la función  $h(x)$ , puesto que, por una parte un número real positivo coincide con su módulo, y por otra, la transformada de Fourier de una función real positiva es otra función real positiva.

Resumiendo todo lo dicho, para obtener los perfiles puros de un diagrama de difracción por este segundo método hay que efectuar los siguientes pasos:

- a) A partir de cada pico situado a un  $\theta$  dado hay que evaluar el  $\sigma$  correspondiente por la ecuación (5) y previo cálculo de los parámetros del difractómetro  $u$ ,  $v$  y  $w$  con un estándar muy cristalino.
- b) Variar el valor de  $\tau$  y efectuar el producto  $F(s) \cdot G(s)$ .
- c) Para cada uno de estos valores de  $\tau$  se hace la transformada inversa de Fourier del producto.

d) La función obtenida (producto de convolución de f y g) se compara con la función de salida h' obtenida experimentalmente, minimizando la diferencia (6).

e) El mejor ajuste entre la curva experimental y teórica nos da el valor de  $\tau$  correspondiente a la Lorentziana buscada, y que constituye el perfil puro.

Por último digamos que además del ajuste de f y g a una Lorentziana y una Gaussiana respectivamente, se da la posibilidad de ajustar ambas a funciones de tipo Gaussiana, con lo que en este caso el valor a calcular sería el  $\sigma$  de la función de Gauss correspondiente al perfil puro f(x).

### c.1.3 Otros Métodos simplificados: Curvas de corrección del ensanchamiento instrumental.

Generalmente se llaman métodos simplificados a aquellos que determinan sólo el perfil puro f(x) y parten de una medida directa de anchura en el perfil, como es la anchura a la mitad del máximo ( $W_{1/2}$ ), la anchura integrada ( $W_1$ ) y la varianza ( $W_{2\theta}$ ).

La más comunmente usada, aunque la menos susceptible de ser tratada matemáticamente es  $W_{1/2}$ .

La anchura integrada se define

$$W_1(2\theta) = \frac{1}{I_{\text{máx}}} \int I(2\theta) d(2\theta)$$

En cuanto a la varianza será tratada extensamente con posterioridad.

Aquí designaremos por B tanto a  $W_{1/2}$  como  $W_1$ , y por  $\beta$

simplemente los parámetros  $\beta_{1/2}$  y  $\beta_1$  correspondientes al perfil puro.

Jones (Klug y Alexander, 1973) demostró que tanto para el caso de la medida a la mitad del máximo como para la anchura integrada, se cumple que

$$\frac{\text{Anchura del perfil } f(x)}{\text{Anchura del perfil } h(x)} = \frac{\beta}{B} = \frac{\int f(x) g(x) dx}{\int g(x) dx}$$

$$\frac{\text{Anchura del perfil } g(x)}{\text{Anchura del perfil } h(x)} = \frac{b}{B} = \frac{\int f(x) g(x) dx}{\int g(x) dx}$$

y que para el caso en que tanto  $f$  como  $g$  se consideren Gaussianas ocurre que

$$B^2 = b^2 + \beta^2$$

Si se ajustan ambas a funciones Lorentzianas la relación es de la forma

$$B = b + \beta \quad (7)$$

relaciones que se cumplen tanto para las anchuras integradas como para las de a mitad de altura.

Para estas dos posibilidades Gaussiana-Gaussiana y Cauchy-Cauchy y sus posibles combinaciones, como es por ejemplo la de perfil instrumental representado por una función de Gauss y perfil puro por una de Cauchy, Jones desarrolló una serie de curvas de  $\beta/B$  frente a  $b/B$  casi todas ellas para corregir el ensanchamiento instrumental en la anchura de las líneas de Debye-Scherrer. No obstante, las curvas más usadas, sobretudo para difractogramas son las desarrolladas por Ruland (1968), que están basadas en el método de Jones, y de las se tratará posteriormente.

### c.1.3.1 Corrección del doblete $K\alpha_1\alpha_2$ .

Si determinamos  $\beta$  mediante las curvas dadas por Jones, obviamente esta medida estará sujeta al error debido a la separación del doblete  $K\alpha$ . Este factor es usualmente imperceptible a bajos ángulos donde la separación angular de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  es pequeña, pero llega a ser progresivamente importante cuando  $\theta$  aumenta (figura 14).

Se hace imprescindible en consecuencia efectuar la corrección del doblete  $K\alpha$  en un gran número de perfiles.

Las curvas de la figura 15 nos permiten hacer esta corrección; donde  $\Delta$  es la separación angular del doblete  $K\alpha_1\alpha_2$  que puede calcularse mediante la relación

$$\Delta = \frac{360}{\pi} \cdot \frac{\lambda \alpha_2 - \lambda \alpha_1}{\lambda} \operatorname{tg} \theta \quad (8)$$

En este trabajo llamaremos  $b_0$  y  $B_0$  a las anchuras de los perfiles  $g$  y  $h$  observadas experimentalmente, y  $b$  y  $B$  las correspondientes anchuras corregidas del ensanchamiento producido por la función espectral.

### c.1.3.2 Corrección de la anchura instrumental.

Las curvas A y B de la figura 15 han sido calculadas ajustando ambas funciones  $f$  y  $g$  a funciones de Cauchy, mientras en la C ambas se han ajustado a perfiles de forma intermedia entre Gaussiana y Cauchy. Las tres curvas se refieren a anchuras de perfiles medidas a mitad del máximo.

Como se dijo anteriormente, las curvas de Jones, donde se representan  $\beta/B$  frente a  $b/B$ , fueron desarrolladas para las

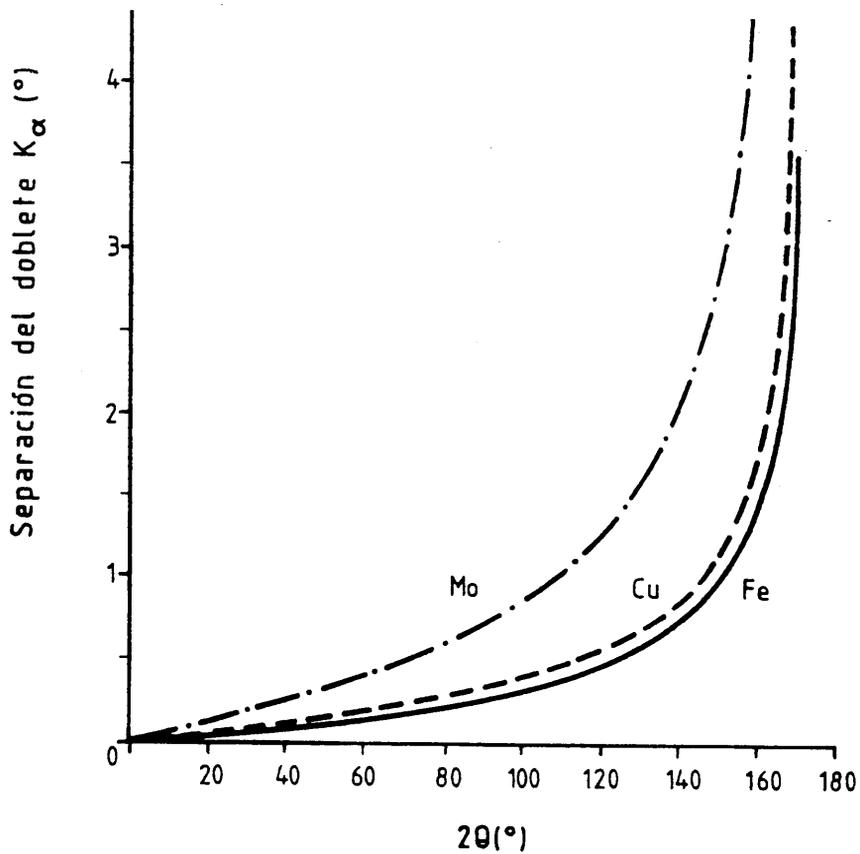


Figura 14. Separación angular del doblete  $K\alpha$  en función de  $2\theta$  para tres radiaciones comunes (Klug & Alexander, 1973).

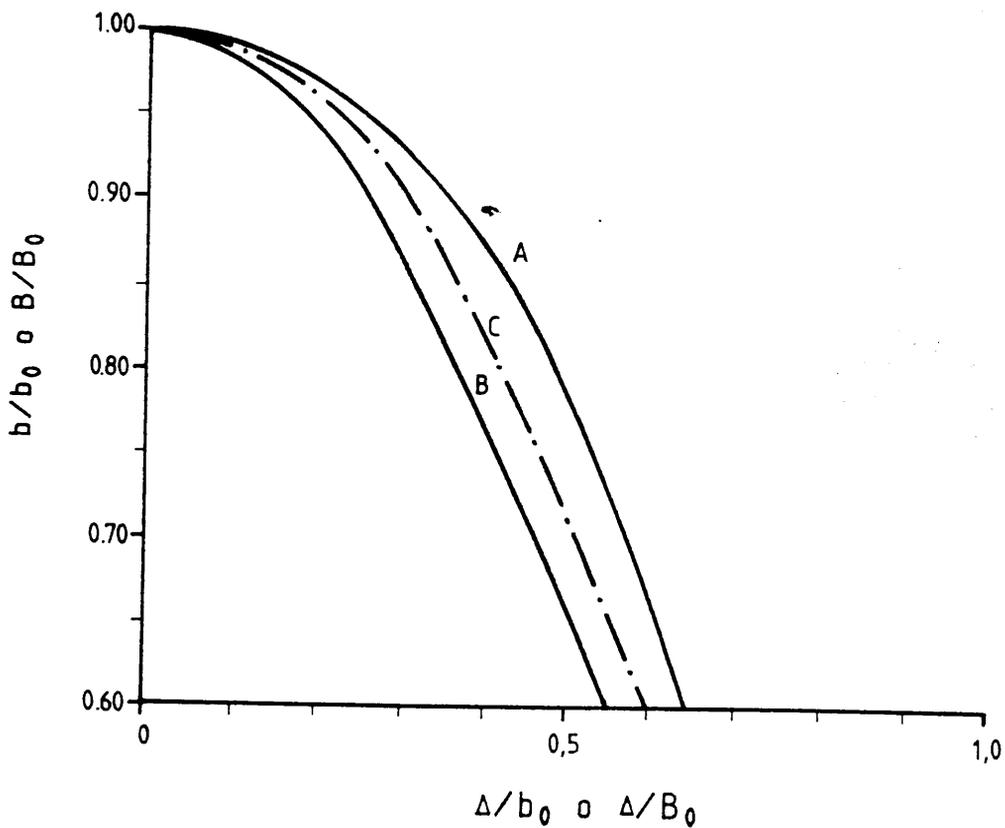


Figura 15. Curvas para la corrección del ensanchamiento de la anchura del perfil debido al doblete  $K\alpha$  (Klug & Alexander, 1973).

líneas de Debye-Scherrer, de ahí que posteriormente Ruland desarrollase otras curvas de corrección para perfiles obtenidos por difractómetros, con una geometría de gran resolución, como es el caso de los difractómetros modernos. Los cálculos realizados bajo estas condiciones de alta resolución lo llevaron a dos curvas límite para altos y bajos ángulos de Bragg (Figura 16).

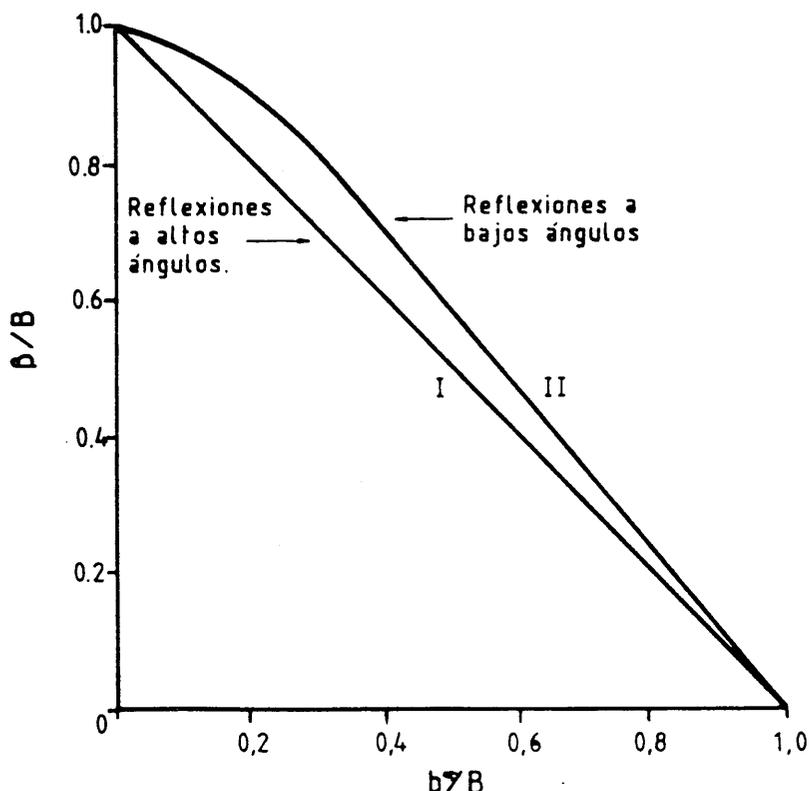


Figura 16. Curvas para la corrección del ensanchamiento instrumental en la anchura de las líneas de difracción de rayos X obtenidos con un difractómetro en condiciones de alta resolución (Klug & Alexander, 1973).

Estas curvas son válidas siempre que se asuma que la función asignada al perfil puro,  $f(x)$ , es una función de Cauchy; y no obstante hay pequeñas diferencias entre las curvas para las anchuras integradas y a mitad del máximo.

A grandes ángulos de Bragg el ensanchamiento debido a diversos factores instrumentales llega a ser muy pequeño en

relación al ensanchamiento resultante de la natural distribución espectral de la radiación. Una buena aproximación en lo que a la función espectral se refiere puede obtenerse asignando a cada línea espectral  $K\alpha_1$  o  $K\alpha_2$  una función de Cauchy. Así se llega para este caso a una expresión de la forma

$$\frac{\beta}{B} + \frac{b}{B} = 1$$

mejor que la simple aditividad dada en (7), para el caso en que tanto  $f$  como  $g$  se asocien a funciones de Cauchy. Esta condición se aplica para medidas con difractómetros modernos que caigan en la zona de los altos ángulos. Así pues la curva de corrección notada como "back-reflections" es de gran importancia en la aplicación de la fórmula de Scherrer para regiones angulares en las cuales  $\cos\theta$  toma valores mínimos, permitiendo por tanto medidas de cristalitas de dimensiones relativamente grandes.

Resumiendo, la forma de operar precisa los siguientes pasos:

- a) Medida de las anchuras a mitad del máximo  $B_0$  en la muestra problema, y  $b_0$  en un estándar próximo, así como de la separación angular  $\Delta$  del doblete  $K\alpha$ .
- b) Obtención de las anchuras corregidas  $B$  y  $b$  a partir de la curva  $B$  de la figura 15.
- c) Cálculo de la anchura del perfil puro  $\beta$  mediante las curvas I y II de la figura 16 según la reflexión se localice en la zona de los grandes o pequeños ángulos respectivamente.

#### c.1.4 Significado del perfil puro.

Tan sólo indicaremos en este apartado que el perfil puro de difracción de rayos X constituye el dato mínimo a tener en un

estudio de cristalinidad mineral en el cual se comparen no sólo muestras de diferente naturaleza o procedencia, sino datos relativos a la perfección cristalina obtenidos en diferentes laboratorios.

De cualquier modo en estudios de rutina donde se pretende ver cómo evoluciona la cristalinidad en una zona donde el interés fundamental no sea el estudio detallado de las imperfecciones cristalinas, sino otros, como por ejemplo de tipo regional; o procesos de alteración con fuerte amorfización de los minerales, puede ser suficiente disponer del dato de este índice de cristalinidad suministrado por el perfil puro.

Estos métodos anteriormente expuestos serían también apropiados para casos donde tengamos un efecto mayoritario de los tamaños de cristalito; o en otro extremo, cuando el material estudiado esté formado por cristalitos mayores de unas micras, pero con espaciados reticulares variables debidos a deformaciones de la red.

## c.2 El método de Wilson

Este método, al igual que el de Warren y Averbach, permite conocer por separado la contribución de los tamaños y la distorsión de la red al ensanchamiento del perfil puro. Hace uso de las varianzas, como medida de ensanchamiento de los perfiles, y de las propiedades de las mismas. Se trata de un método, si bien complejo en su desarrollo teórico, de fácil aplicación práctica, en parte por la posibilidad de informatizar todos sus pasos.

### c.2.1 La varianza. La aditividad de las varianzas. Su aplicación al Análisis de Perfil de Línea.

En el apéndice A damos, usando un lenguaje formal, las definiciones de media o esperanza matemática, momentos centrados y no centrados, varianza, covarianza, sistemas lineales, así como una serie de teoremas relacionados con la aditividad de las varianzas (Hsu, 1973; Rohatgi, 1976) cuya utilidad en el análisis de perfil de línea vamos a ver a continuación.

En los perfiles de difracción de rayos X la media, también llamada centro de gravedad o centroide,  $\langle 2\theta \rangle$ , vendrá dada de la forma

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

y la varianza,  $W_{2\theta}$ ,

$$W_{2\theta} = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

Si llamamos  $W_{2\theta}$  a la varianza del perfil experimental, h,  $W_1$

a la del instrumental,  $g$ , y  $W_p$  y  $W_d$  a la de las funciones  $f_1$  y  $f_2$  relativas al tamaño y distorsión de la red respectivamente, que contribuyen al ensanchamiento del perfil puro  $f$ ; podemos escribir (Wilson, 1963):

$$W_{2\theta} = W_i + W_p + W_d \quad (9)$$

Segun el teorema 3 del apéndice A existe una relación lineal entre las funciones  $h$ ,  $g$  y  $f$ , y por ser la función aparato  $g$  un sistema lineal, según la definición de éste dado anteriormente, existirá esta misma relación entre  $h$ ,  $g$ ,  $f_1$  y  $f_2$ .

La relación existente entre los perfiles experimental, instrumental y puro en el método de la varianza difiere notablemente de la establecida en los apartados anteriores relativos a la obtención del perfil puro donde  $h=f*g$ . Esto es, la varianza de un perfil tiene la gran ventaja sobre la anchura a la mitad del máximo  $B_{1/2}$  y la anchura integrada  $B_1$  de poder ser corregida del ensanchamiento instrumental por una simple sustracción de la varianza del perfil instrumental en vez de por deconvolución. Además, cuando tenemos pequeños tamaños de cristalito ( $p$ ) y distorsión de la red ( $d$ ), que actúan simultáneamente ensanchando el perfil puro de difracción, su varianza total  $W_{p,d}$  es simplemente la suma de las varianzas  $W_p$  y  $W_d$ .

### c.2.2 Obtención de $W_i$ , $W_d$ y $W_p$ .

El perfil instrumental  $g(x)$  cuya varianza hemos notado por  $W_i$ , viene dado al igual que en el método explicado en el apartado c.1.2 por la suma ponderada de dos funciones Gaussianas (una para la  $K\alpha_1$  y otra para la  $K\alpha_2$ ). El  $\sigma$  de estas funciones es determinado igualmente a partir del ángulo de Bragg  $\theta$  de la

reflexión objeto de estudio por medio de la curva de la figura 13.

Por otro lado el método de Wilson permite calcular  $W_d$  directamente a partir del perfil experimental. Para ello usaremos tres importantes conclusiones obtenidas por Wilson (1963) y que exponemos a continuación:

1.- Existe una relación lineal entre la varianza del perfil experimental y el rango de integración de la misma. Esta propiedad es extensiva a todo tipo de función cuyas colas se aproximen asintóticamente a un fondo en la forma  $x^{-2}$ . Si llamamos a los límites de integración  $-\sigma_1$  y  $\sigma_2$  y al rango de integración  $\Delta(2\theta) = \sigma_1 + \sigma_2$ , podemos expresar la linealidad entre la varianza y el rango de la forma

$$W_{2\theta} = A \cdot \Delta(2\theta) + B \quad (10)$$

donde A y B son constantes relacionadas con las aberraciones instrumentales y las condiciones físicas de la muestra; con la peculiaridad de que A depende sobre todo del comportamiento de la función para grandes valores de x y B para los pequeños supuesto que  $\Delta(2\theta)$  es suficientemente grande.

Como consecuencia de esta dependencia de la varianza respecto al rango de integración se deduce la sensibilidad de la varianza frente al fondo establecido, y la necesidad de seleccionar lo más adecuadamente posible el mismo.

2.- El tamaño del dominio coherente y la distorsión de la red se obtienen a partir de la anterior relación lineal entre la varianza del perfil experimental y el rango de integración ya que (10) se puede escribir de la forma:

$$W_{2\theta} = \frac{\lambda}{2\pi^2 p \cos\theta} \cdot \Delta(2\theta) + \frac{4 \sin\theta \operatorname{tg}\theta \langle e^2 \rangle}{\cos\theta} \quad (11)$$

donde  $W_{2\theta}$  es la varianza del perfil experimental para un rango de integración  $\Delta(2\theta)$ ,  $\theta$  el ángulo de Bragg,  $\lambda$  la radiación usada,  $p$  el tamaño del dominio coherente en la dirección perpendicular a los planos difractantes y  $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$  la distorsión de la red, de modo que  $\langle e^2 \rangle$  también se llama varianza de la distribución de las deformaciones de la red; siendo  $e$  una deformación local que viene expresada matemáticamente por  $e = \Delta d/d$  ( $d$  espaciado interplanar).

Despejando en (11) y representando  $W_{2\theta} (\cos\theta) / \lambda \Delta(2\theta)$  frente a  $4(\sin\theta \operatorname{tg}\theta) / \lambda \Delta(2\theta)$  podemos obtener  $p$  a partir de la ordenada en el origen y  $\langle e^2 \rangle$  de la pendiente (figura 17) ya que podemos poner

$$\frac{W_{2\theta} \cos\theta}{\Delta(2\theta)} = \frac{1}{2\pi^2 p} + \frac{4 \sin\theta \operatorname{tg}\theta}{\lambda \Delta(2\theta)} \langle e^2 \rangle$$

Observando esta nueva forma de expresar la ecuación (11) y teniendo en cuenta lo dicho sobre la dependencia de los parámetros  $A$  y  $B$  de la expresión (10), tenemos que la disminución del tamaño del dominio coherente se reflejará en el perfil por un ensanchamiento sobre todo de la parte inferior del pico que se hace asintótica a la línea base o fondo, mientras que el aumento de la distorsión se muestra en el perfil por un ensanchamiento de la parte superior del máximo.

3.- La varianza debida a distorsión de la red  $W_d$ , se relaciona con  $\langle e^2 \rangle$  de la forma

$$W_d = \frac{\langle e^2 \rangle}{d} = \frac{4 \sin^2\theta}{\lambda^2} \langle e^2 \rangle \quad (12)$$

Con lo que conocido  $\langle e^2 \rangle$  podemos obtener fácilmente  $W_d$ .

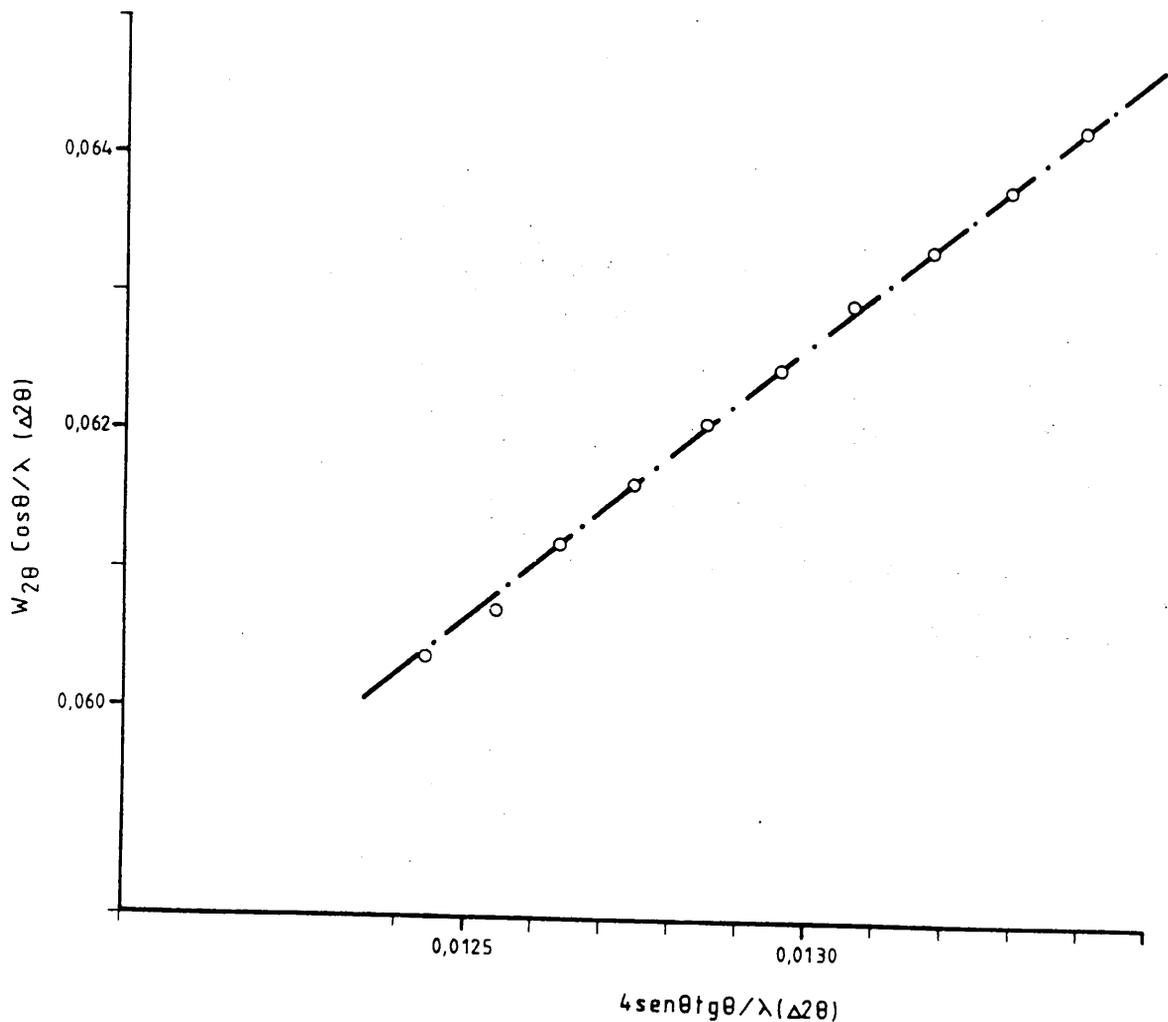


Figura 17. Relación entre la varianza y el rango de integración.

Dado que en (9) ya conocemos  $W_d$  y  $W_i$ , que se calcularían como se ha mostrado, así como  $W_{2\theta}$  obtenido a partir del perfil experimental usando el mayor rango de integración posible,  $W_p$  se tendría por una simple sustracción.

### c.2.3 Modificación del método de Wilson.

La aplicación práctica del método de Wilson, en lo a que la forma final de obtener los tamaños del dominio coherente y defectos de la red se refiere, ha hecho que el planteamiento aquí

adoptado difiera del anterior.

El método de las varianzas y otros análogos, que se comenzaron a desarrollar en los años 50, si bien poseen en general una fuerte base teórico-matemática, suelen concluir en una serie de normas o fórmulas de fácil aplicación que nos permiten conocer los tamaños de cristalito a partir de ciertas medidas de ensanchamiento.

La medida de ensanchamiento de los perfiles aquí empleada es la varianza. En el método de Wilson se obtiene en primer lugar la ecuación lineal que relaciona el rango de integración con la varianza del perfil experimental obtenida para cada intervalo donde se calcula la integral. Conocida aquella, la obtención de los parámetros  $p$  y  $\langle e^2 \rangle$  de la ecuación (11) es inmediata.

El planteamiento fundamentalmente práctico que ha movido este trabajo desde un principio, nos ha permitido apreciar la extremada sensibilidad del valor de la ordenada en el origen respecto a posibles variaciones experimentales como pueden ser pequeñas diferencias en el suavizado o establecimiento del fondo del perfil experimental. Se observa cómo la ordenada en el origen pasa fácilmente de valores positivos a negativos pasando por cero que correspondería al tamaño infinito, puesto que la ordenada es igual a  $1/2\pi^2 p$ . Es claro que el valor de tamaño de cristalito  $p$  obtenido así es poco fiable.

Sin embargo el valor de la pendiente, que hemos llamado  $\langle e^2 \rangle$ , permanece prácticamente constante frente a pequeños posibles errores experimentales como los citados anteriormente.

Por otro lado, el valor de  $\langle e^2 \rangle$  tiene una fuerte dependencia

del ángulo  $2\theta$ , lo cual es lógico ya que su cálculo se ha operado sobre el perfil experimental.

Esto nos ha llevado a preferir  $W_d$  como parámetro representativo del grado de distorsión de la red ya que la dependencia angular anterior viene corregida por la ecuación (12). Del mismo modo ello nos permite obtener  $W_p$  mediante la simple sustracción  $W_{2\theta} - (W_1 + W_d)$ . Si bien no obtenemos valores concretos de tamaños de partícula, no es menos cierto que disponemos de una medida de ensanchamiento  $W_p$  debida al efecto individualizado de los tamaños del dominio coherente sobre el perfil. La foto 4 de la lámina I es un ejemplo de la salida por pantalla del programa VAR, donde se da  $W_{2\theta}$ ,  $W_1$ ,  $W_d$  y  $W_p$ , además de la distorsión de la red y el tamaño de cristalito obtenido a partir de la ordenada en el origen según el método de Wilson.

En el presente trabajo se ofrece un método empírico para pasar de la magnitud de ensanchamiento  $W_p$  a valores relativos a tamaños. Así para el cálculo de los tamaños de cristalito se ha establecido, mediante patrones de tamaños conocidos y ensanchamientos  $W_p$  medidos sobre los perfiles, una curva que nos permite obtener el tamaño a partir de la medida de  $W_p$  en el perfil de difracción.

Por su parte en cuanto al parámetro de ensanchamiento debido a la distorsión de la red  $W_d$ , si bien su magnitud es ya indicativa de la cantidad de defectos reticulares por ser directamente proporcional a ésta, permite asimismo obtener la probabilidad o tanto por ciento ( $\alpha$ ) de planos reticulares defectuosos en la dirección perpendicular a los planos difractantes. Para ello  $W_d$  se compara con el ensanchamiento de

una función del tipo de la representada en la figura 5, donde se ha establecido que el valor  $\alpha=1$ , esto es, la totalidad de los planos son defectuosos, corresponde a una anchura del pico de  $10^\circ$  de  $2\theta$ .

Así, cualquiera que sea el parámetro que se use para valorar el número de imperfecciones reticulares, sus valores van a ser relativos, y razonablemente válidos a efectos comparativos.

En los apartados posteriores se explica con detalle el modo de calcular los tamaños de dominio coherente usando la curva de tamaños frente al parámetro de ensanchamiento  $W_p$ , así como la forma en que se ha obtenido dicha curva.

### c.3 Determinación del tamaño del dominio coherente.

#### c.3.1 La curva de tamaños frente al parámetro de ensanchamiento $W_p$ . Patrones utilizados.

Sabemos que existe una clara relación entre los tamaños de las partículas que constituyen un polvo según la dirección perpendicular a los planos que dan una reflexión del diagrama y el ensanchamiento de la misma. Sin embargo es necesario restar al ensanchamiento total del perfil experimental las contribuciones instrumental y debidas a la distorsión de la red, para conocer justamente la dispersión producida por el efecto individual del tamaño. Utilizando las varianzas como medida de dispersión, que podríamos equiparar groseramente con el cuadrado de la anchura (con unidades equivalentes a  $^\circ$  de  $2\theta$  al cuadrado), hemos llegado a que el ensanchamiento producido exclusivamente por los pequeños tamaños de cristalito viene dado por el parámetro  $W_p$ . Así pues como el valor de  $W_p$  puede ser perfectamente calculado según se ha descrito en el apartado anterior a partir de los perfiles de difracción, basta usar una serie de muestras de tamaños conocidos para conocer exactamente la relación entre el tamaño de cristalito y el parámetro de ensanchamiento  $W_p$  de forma empírica.

Ha sido precisamente esto lo que se ha hecho, de forma que se han preparado una serie de muestras patrones de tamaños conocidos, y que cubren toda la gama de tamaños de cristalito. De esta forma, el método desarrollado permitirá comprobar la validez de los cálculos, exclusivamente teóricos, aplicados hasta el momento y ajustar de forma experimental los coeficientes utilizados en los mismos, que constituían su auténtico "talón de Aquiles". A continuación se dan los estándares utilizados,

explicando sus particularidades así como la preparación y medida de los tamaños medios de los mismos.

c.3.1.1 Patrones para los grandes tamaños. Preparación. Medida de los tamaños medios.

Para la preparación de muestras de polvo que sirvan como patrones para los grandes tamaños, (tamaños del orden de la micra), se pensó en la obtención de fracciones homogéneas en lo que a tamaño y forma de grano se refiere. Respecto a la forma de las partículas se ha preferido una forma aproximadamente esférica dado que de este modo se obvian problemas relativos a la orientación de los granos de la muestra en el proceso de medida de tamaños, y de correlación de los tamaños según las diferentes direcciones en el cristal con las reflexiones correspondientes.

Se partió de una fluorita hidrotermal de alta cristalinidad de Minas Gloria (Córdoba), la cual se molió con un mortero mecánico con tiempos variables según la fracción a obtener.

Posteriormente, mediante técnicas de sedimentación, y recogiendo los volúmenes superiores (diez primeros centímetros) de una columna de agua según los tiempos indicados en la tabla III se obtienen las fracciones menores de un cierto tamaño, procediéndose seguidamente a la eliminación de la fracción inmediatamente menor mediante sucesivas decantaciones hasta que la parte superior correspondiente de líquido se quede totalmente clara. Con ello se logra acotar el tamaño entre dos valores lo más próximos posibles.

Hay que señalar que las fracciones y tiempos indicados en la tabla III son para partículas con una densidad aproximada de 2.75

TABLA III (Jackson et al. (1950)).

$\mu$	h/min	sg
<2	8 <sup>h</sup>	-
2	3 <sup>h</sup> 50	-
3	1 <sup>h</sup> 43	-
4	58	-
5	37	30
10	9	15
15	4	10
20	2	20
25	-	89
30	-	62
40	-	35
50	-	22
60	-	15
70	-	11
100	-	6
150	-	2.5
200	-	1.5

(10 primeros cm.)

y forma esférica, de ahí que se escogiese la fluorita con densidad 2.9 y exfoliación octaédrica. Además para acotar por debajo la fracción menor de  $2\mu$  se centrifugó reiteradamente esta fracción durante 20 minutos a 2500 revoluciones por minuto desechándose el sobrenadante.

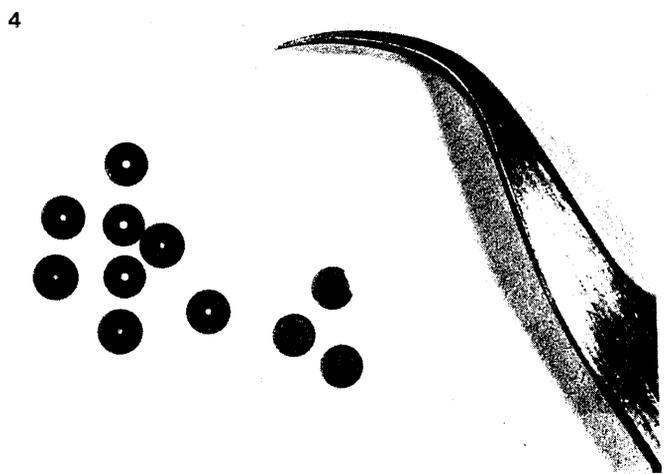
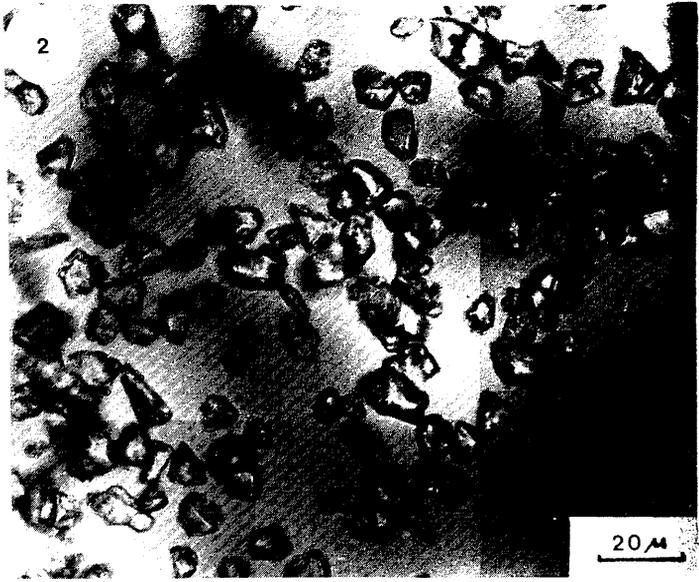
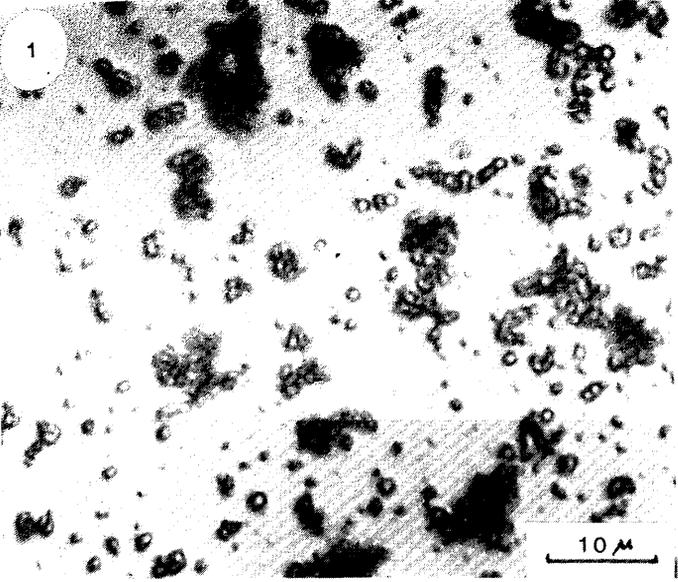
Posteriormente las fracciones desecadas son extendidas sobre un portaobjetos, y mediante microscopía óptica se comprobó la separación conseguida, lográndose una granoselección muy homogénea para las fracciones  $1-2\mu$  y  $10-15\mu$  (fotografías número 1 y 2 de la lámina II) que fueron usadas como patrones.

Tras esto se llevó a cabo un estudio estadístico de las mismas, en base a fotografías análogas a la 1 y 2 de la lámina II, sobre una población de unos 1000 y 500 granos para las fracciones pequeña y grande respectivamente. Uno de los parámetros analizados mediante el Procesador de Imágenes sobre estas fotografías de lámina delgada con el microscopio óptico sin analizador es, por lo que a forma de los granos se refiere, el

llamado coeficiente de elipticidad, definido como  $4\pi A/p^2$  (Gateau, 1978), siendo A y p, el área y el perímetro de la proyección de la partícula observada. En el caso de que las partículas sean totalmente esféricas lógicamente este coeficiente valdrá 1. Por su parte el parámetro usado para medir el tamaño del "grano medio" es la media de una serie de radios trazados desde el centro del grano.

Estas dos medidas tomadas para cada grano son tratadas estadísticamente con el fin de conocer los valores medios y la dispersión frente a estos. Los resultados obtenidos mediante este análisis para las dos fracciones separadas se dan en las figuras 18 para la de 1-2 $\mu$  y 19 para la mayor. Se observa aquí una gran equidimensionalidad y granoselección de los cristales, así como una bajísima dispersión de ambas variables; donde tenemos que el 65% de los granos están entre 1.5 y 2 $\mu$  para la fracción pequeña, y el 70% entre 8 y 12 $\mu$  para la más grosera.

Esto es debido, como ya se ha apuntado, a la elección de una fluorita con exfoliación octaédrica y densidad aproximada 2.9, que ha permitido, por un lado una buena separación por los métodos tradicionales de sedimentación en lo que a los tamaños se refiere, aunque con una cierta desviación en los tamaños grandes respecto a los valores teóricos dados por la tabla III, ya que la fracción corresponde a 8-12  $\mu$  más que a 10-15  $\mu$  como indica la misma; y por otro un ensanchamiento equivalente de los diversos picos de los perfiles puros de difracción de rayos X, dado que el espesor es el mismo según cualquier dirección cristalográfica, debido a su manifiesta equidimensionalidad.



LAMINA II.

Foto 1. Imagen de microscopio óptico (sin analizador) de la fracción comprendida entre 0.5 y 2  $\mu$ .

Foto 2. Idem para la fracción 10-15  $\mu$ .

Foto 3. Cristalitos glomerulares de halloysita edáfica.

Foto 4. Aros de cobre en donde se pega el fragmento del mineral o roca seleccionado con el microscopio óptico; y rejillas de soporte.

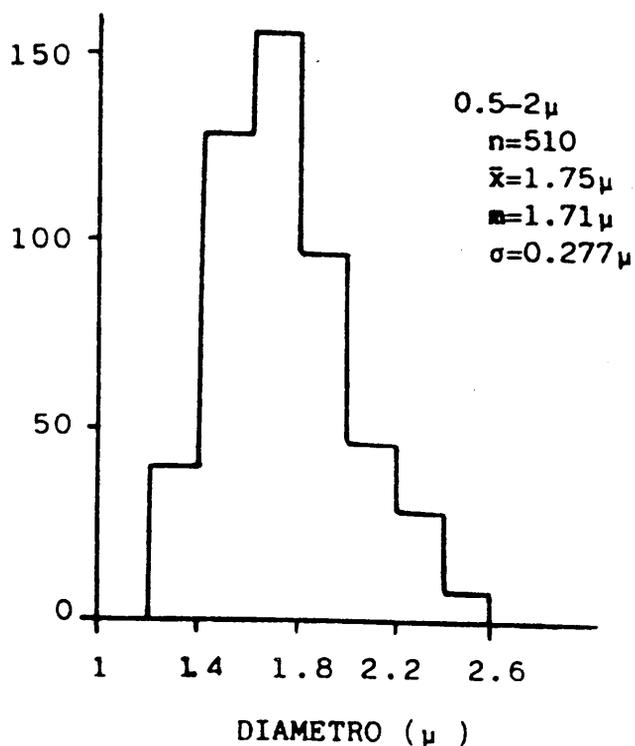


Figura 18. Distribución de tamaños de la fracción comprendida entre 0.5 y 2  $\mu$ .

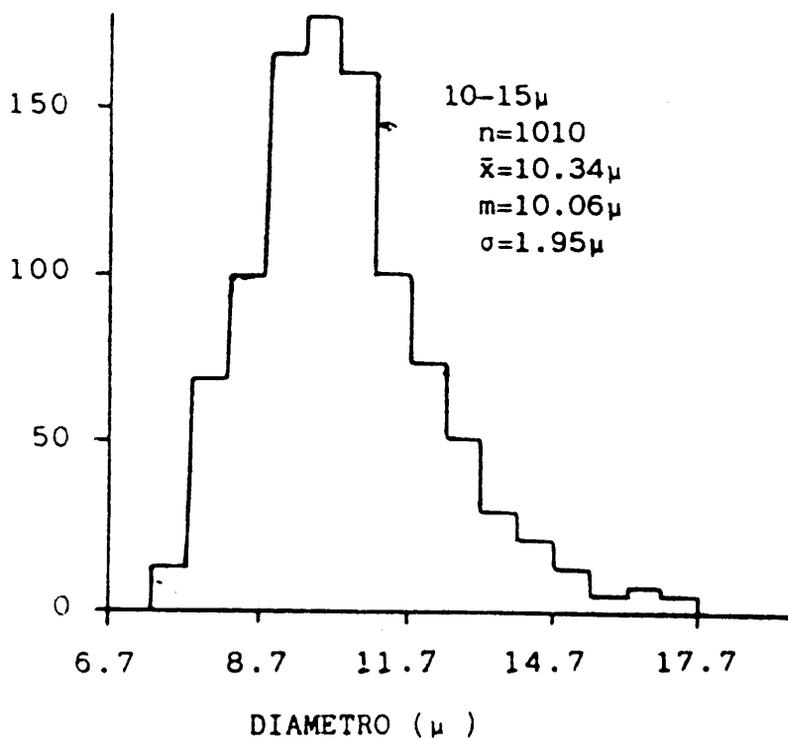


Figura 19. Idem fracción comprendida entre 10 y 15  $\mu$ .

c.3.1.2 Patrones para los tamaños intermedios. Preparación:  
El bombardeo iónico y el evaporador de carbono. Medida de los  
tamaños medios.

En el presente trabajo se ha denominado tamaños intermedios los situados en torno a los 1000 Å. En este caso se ha usado como patrones micas blancas y cloritas de pizarras que han sufrido un metamorfismo de grado muy bajo.

En este caso los tamaños se han medido perpendicularmente al apilamiento de las capas de estos filosilicatos, es decir según la dirección de  $c^*$ .

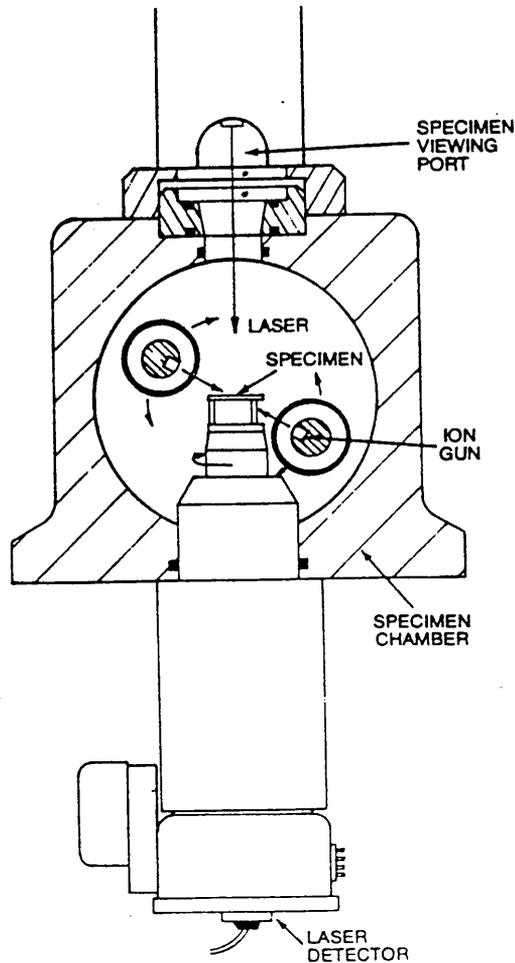
Dada la magnitud de los tamaños que hemos llamado intermedios, alrededor de los 1000 Å, no es posible el uso de la microscopía óptica para su medida.

De este modo para tamaños inferiores a las 0.3  $\mu$  (límite de resolución del microscopio óptico) se hace necesario la utilización de técnicas altamente resolutivas como la microscopía electrónica. La utilidad de este tipo de técnicas y concretamente la de la microscopía electrónica de transmisión (Apéndice B) en estudios relativos a caracterizaciones morfológicas de minerales ha sido ampliamente demostrada desde bastante tiempo atrás, mediante fotografías donde quedan perfectamente definidas tanto la forma de los cristalitas como sus dimensiones. Véase a modo de ejemplo la fotografía 3 de la lámina II de halloysitas glomerulares.

El proceso seguido para la obtención de los tamaños de estos patrones es laborioso. Dado que los tamaños que se quieren medir son perpendiculares a las capas de estos filosilicatos, es

necesario en primer lugar realizar una lámina delgada de un corte perpendicular a la exfoliación. Esta lámina delgada de unas 30  $\mu$  ha de hacerse con bálsamo del Canadá y sin cubrir. El siguiente paso consiste en seleccionar en la lámina delgada mediante el microscopio óptico una zona constituida por una "pasta" de microcristales de filosilicatos menores de 3  $\mu$ , con cuidado de no incluir ninguna mica de mayores dimensiones con un origen posiblemente detrítico. Sobre la zona seleccionada se pega un aro de cobre con un diámetro de agujero de unas 1000  $\mu$  (fotografía 4 de la lámina II) usando un pegamento de cianocrilato o similar. Después con un punzón muy fino se retira todo el material de la zona situada alrededor del aro, profundizando hasta llegar al vidrio. Aislado el aro adherido a la zona seleccionada del resto de la roca de la lámina, se calienta el vidrio, por debajo, con un soldador de estaño o similar, hasta conseguir la fusión del bálsamo del Canadá (unos 110 ° C). Acto seguido se retira el aro de cobre con el trozo de roca adherido en su parte inferior mediante unas pinzas. Por último, con una lija muy fina (por ejemplo de triple cero) se consigue retirar el bálsamo del Canadá pegado al trozito de roca, así como rebajar un poco el grosor del mismo. Tras esto ya está preparada para proceder a su adelgazamiento con el bombardeo iónico.

El estudio de cualquier tipo de muestras mediante la microscopía electrónica de transmisión precisa secciones muy delgadas de las mismas (<900 Å). En el caso de las muestras minerales el método usado generalmente para conseguir estos grosores es el adelgazamiento iónico. De este modo la muestra con el aro de cobre soporte se sitúa en el adelgazador iónico en la posición indicada en la figura 20, sobre una torreta giratoria.



*Figura 20. Esquema del adelgazador GATAN DUAL ION MILLING.*

En el modelo usado, el GATAN DUAL ION MILLING, existen dos cañones, con un sistema de colimación y alineamiento que hacen que los haces de iones de argon incidan con un ángulo  $\alpha$  sobre la muestra situada en la parte central del aro. El impacto de este chorro de partículas junto con el movimiento giratorio antes aludido va retirando paulatinamente material de la parte superior e inferior del conjunto aro-muestra según se indica en el esquema 21.

Las condiciones instrumentales usadas en el proceso de adelgazamiento son las dadas en la tabla IV.

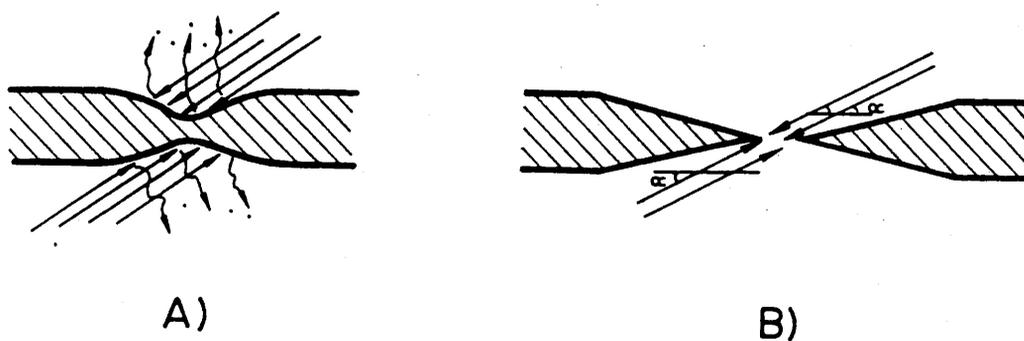


Figura 21. Proceso de adelgazamiento (a ángulo de incidencia del haz de inones).

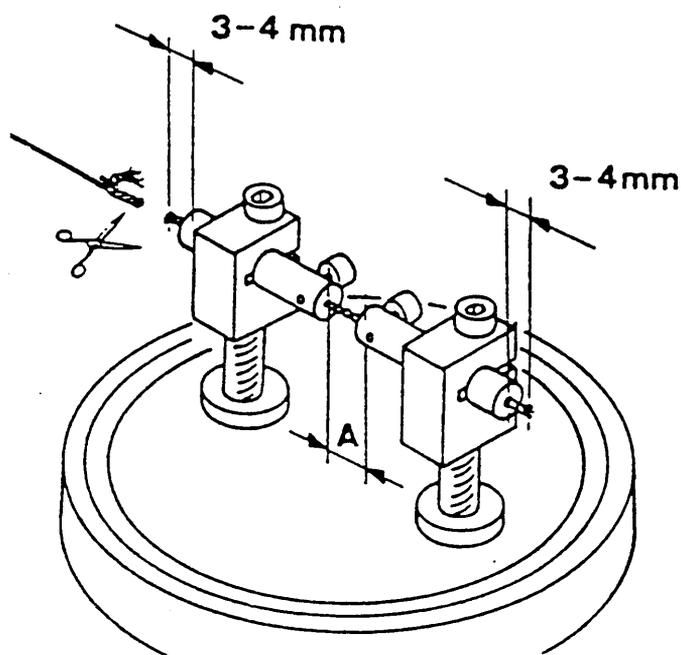
TABLA IV.

Diferencia de potencial	$\alpha$	tiempo
5 Kv	20°	Hasta aparición del primer orificio
3 Kv	15°	2 horas
1 Kv	12°	1 hora

Al final obtenemos cristales con sus bordes adelgazados  $\approx$  100 A que permiten su estudio por microscopía electrónica de transmisión.

Por último, la muestra debe ser cubierta con una fina película de carbono de menos de 100 A de espesor por la parte que se va a exponer al haz de electrones. Su objeto es el de garantizar la continuidad de la conductividad eléctrica y térmica con el portamuestras, ya que la generación de cargas en la muestra conlleva roturas y movimientos en la imagen. La grafitización se realiza con el evaporador de carbono, del que se da un esquema en la figura 22. Con este aparato se consigue poner incandescente un hilo de carbón mediante una diferencia de potencial entre dos electrodos comunicados por este hilo,

realizándose la evaporación del carbono sobre la muestra situada en la posición notada como A. La cantidad de carbono depositada sobre la misma depende tanto de la longitud del hilo como de la altura a la que se sitúa la muestra.



*Figura 22. Esquema del evaporador de carbono.*

Para obtener imágenes de los paquetes que forman los cristalitas de mica y clorita, así como para poder individualizar sus dominios coherentes, se ha hecho necesario el uso de las técnicas propias de la microscopía electrónica de alta resolución (Apéndice B).

Las imágenes obtenidas son del tipo de las que se dan en las fotografías 1 (lámina III) para la muestra MY-26, y 2 (lámina III) y 1 (lámina IV) para la MY-27.

Mediante la técnica SAD ("Select Area Diffraction") se puede distinguir la mica de la clorita de forma rápida por la imagen de difracción. De este modo se realizaron gran número de

1



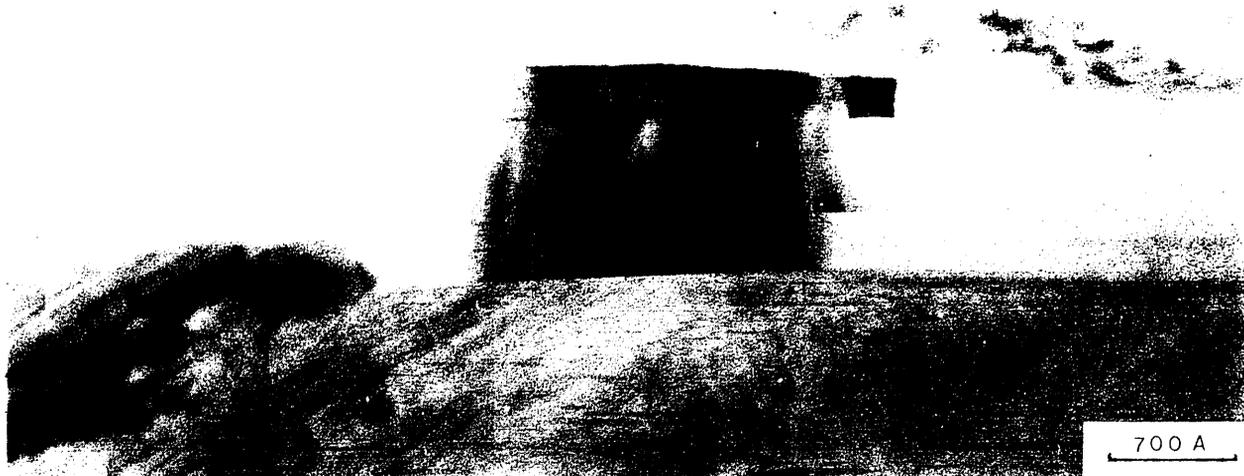
2



LAMINA III.

Foto 1. Paquetes de mica blanca de la muestra MY-26 usada como patrón.

Foto 2. Paquetes de mica blanca (Mi) y clorita (Cl) correspondientes a la muestra MY-27 (las flechas indican dislocaciones dentro de la clorita).



13=



400 A



LAMINA IV.

Foto 1. Paquete de clorita (muestra MY-27).

Foto 2. Cristal de illita/esmectita con espaciado regular a 10 Å salvo en los bordes donde las capas se ensanchan con espesores entorno a los 13 Å.

Foto 3. Apilamiento paralelo de los paquetes de arcilla con sus ejes  $c^*$  coincidentes.

fotografías de micas en la muestra MY-26, y de micas y cloritas en la MY-27 (véase por ejemplo las fotografías 2 (lámina III): mica + clorita, y 1 (lámina IV): paquete de clorita).

Posteriormente se procedió a la laboriosa medida de los tamaños de estos paquetes con el fin de llevar a cabo el estudio estadístico. Llegado este punto es importante señalar el hecho de que el paralelismo aproximado de unos paquetes respecto a otros dificulta en gran medida el establecimiento de lo que es un dominio coherente y su límite con otro dominio diferente. Según se dijo en el capítulo II se han considerado como diferentes dominios, en este caso paquetes de capas, aquellos que están lo suficientemente desorientados unos respecto a otros de forma que difractarían incoherentemente. Es decir, aquellos paquetes que en difracción de electrones mediante el diafragma selector de campo dan modelos individualizados ligeramente girados, esto es, a modo de puntos desdoblados. En la fotografía número 2 de la lámina III tenemos un borde de bajo ángulo que limita un paquete o dominio coherente de clorita de otro de mica; y además otra superficie más irregular que separa dos paquetes de mica. No obstante, imperfecciones como pequeñas ondulaciones de capas, dislocaciones de filo, las denominadas terminaciones de capas ("layers termination" en la bibliografía inglesa) o las superficies turbostáticas entre paquetes más pequeños (las cuales dan un fuerte contraste sin que se pierda el paralelismo entre paquetes), son consideradas como distorsiones de la red. Algunas de estas imperfecciones cristalinas están fuertemente relacionadas con el concepto de cristal mosaico, y de cualquier modo su presencia en un paquete de capas no impide que el paquete en su totalidad difracte coherentemente para las reflexiones

(001).

Por último hay que señalar que la presencia de las denominadas bandas reticulares ("lattice fringes" en la bibliografía inglesa, como se dijo) a 10 y 14 Å en el caso de las micas y cloritas respectivamente son de gran ayuda en la determinación de los dominios. En cualquier caso la medida de estas unidades ha de hacerse individualmente, constituyendo un proceso lento y difícil a la vez. Se han estudiado micas de la muestra MY-26, y micas y cloritas de la MY-27.

El tratamiento estadístico realizado sobre estas medidas con el fin de determinar los valores medios y la dispersión de las medidas se resume en las figuras 23, 24 y 25 para las tres muestras MC26 (micas), CLH27 (cloritas) y MC27 (micas) respectivamente. Donde se aprecia que el número de puntos en los tres casos supera el centenar, siendo los valores medios obtenidos del orden de los 1000 Å y la dispersión de los datos bastante grande. Este último hecho es muy significativo en un doble sentido: Uno aparentemente negativo puesto que resta validez a los "patrones de tamaños" al no ser estos homogéneos. En realidad el hecho es positivo en el sentido de que es realmente aquella la situación que nos vamos a encontrar en las muestras naturales; esto es, tamaños muy diversos dentro, como es lógico, de un cierto rango. Visto de este modo, las muestras utilizadas son adecuadas para la medida de tamaños medios en otros minerales de origen natural, puesto que las usadas como patrones son en cualquier caso razonablemente análogas a las muestras problema y dan una idea cabal del significado real del término "tamaño medio de cristalito".

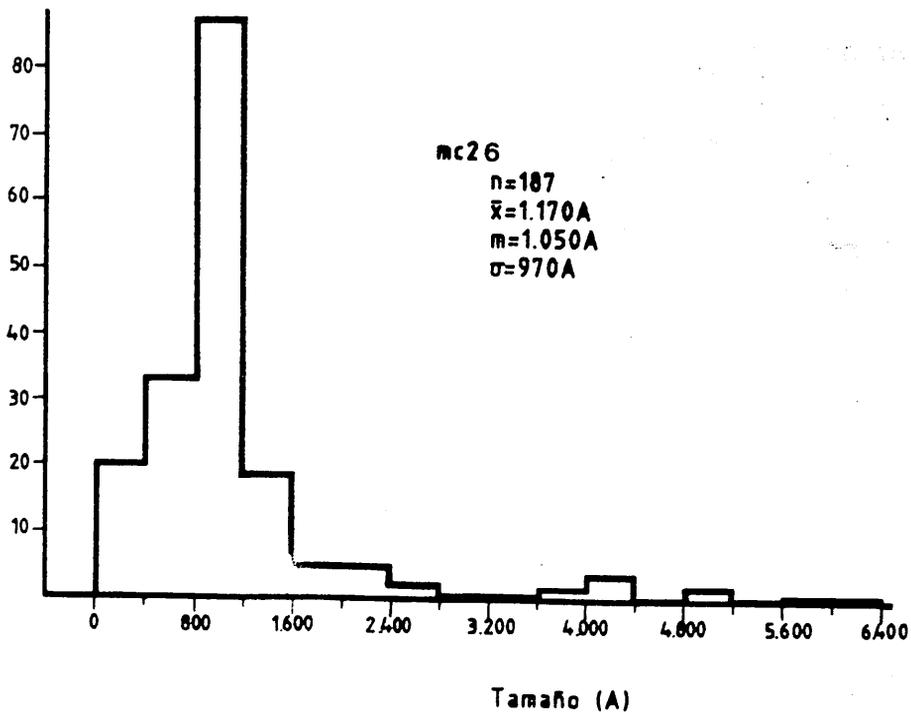


Figura 23. Distribución de tamaños de la muestra MC26.

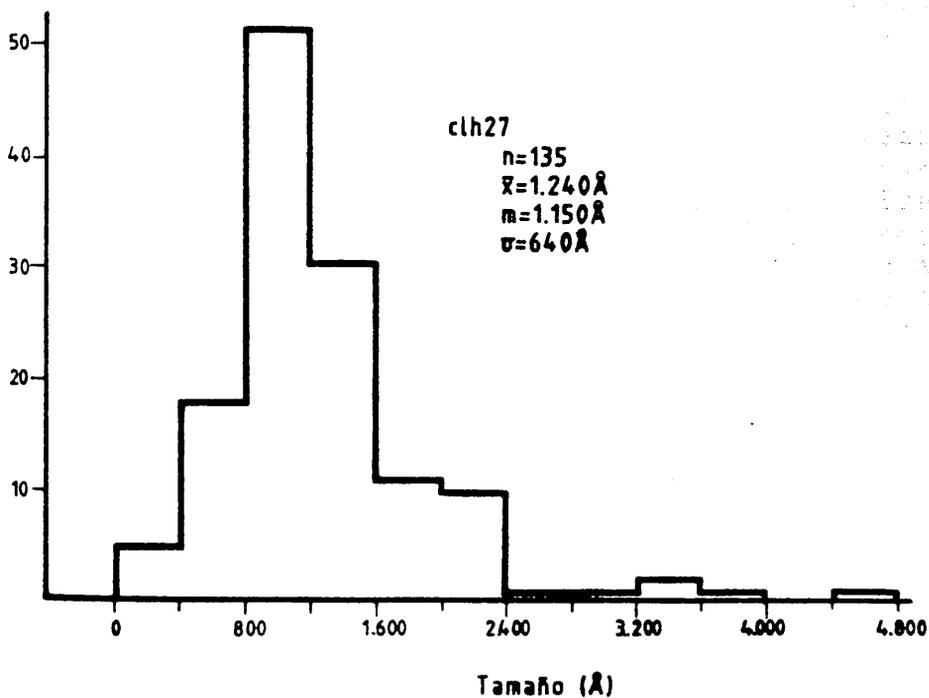


Figura 24. Idem de la muestra CLH27.

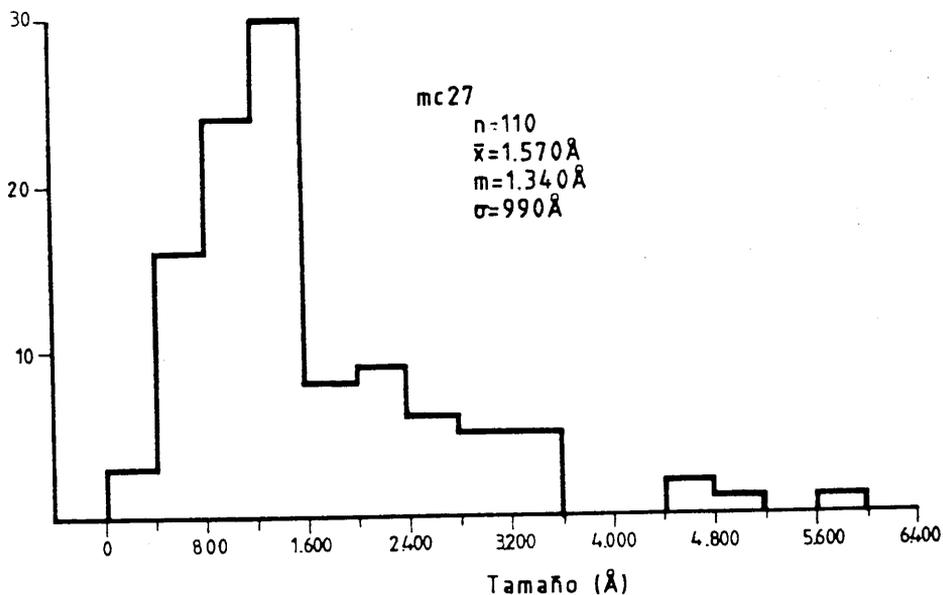


Figura 25. Idem de la muestra MC27.

c.3.1.3 Patrones para los pequeños tamaños. Preparación: Ultramicrotomía. Medida de los tamaños medios.

Falta finalmente disponer de patrones que cubran el rango de tamaños situados en torno a las decenas y centenas de Å. Para ello se ha utilizado una serie de muestras de minerales de la arcilla de diferentes grados de cristalinidad. Concretamente son muestras ilíticas, donde existe un cierto contenido esmectítico que aparece reflejado en los diagramas de difracción de rayos X por las colas hacia bajos ángulos de la reflexión a 10 Å de la ilita (interestratificados ISII). Las fotografías de microscopía electrónica de transmisión, imprescindible en estudios de partículas tan pequeñas como son los minerales de la arcilla, nos permiten ver, a parte de la forma y tamaños de los cristalitos, su estructura misma, observándose que los paquetes de ilitas presentan en su totalidad un espaciado regular a 10 Å salvo algunos casos en los bordes de los mismos donde se ensanchan con espesores en torno a los 13 Å (figura 26 y fotografía 2 de la

lámina IV). Se puede decir que los paquetes medidos, que van a servir de patrones, están compuestos en su totalidad por capas de 10 Å.

Lógicamente, al igual que en el caso anterior, los tamaños se miden según el apilamiento de las capas. El hecho de que las

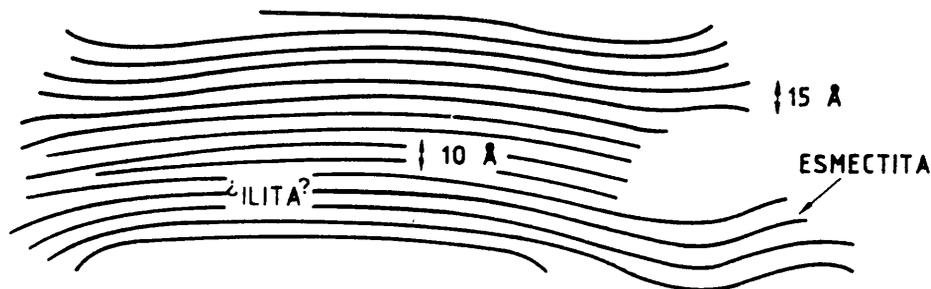


Figura 26. Paquete regular de ilita con ensanchamiento de las capas en los bordes del mismo.

dimensiones de los cristalitas utilizados se midan según una dirección determinada, concretamente  $c^*$ , obliga a orientar las partículas de forma que su posterior visualización con el microscopio electrónico permita observar en la mayor parte de ellas secciones que contengan al eje  $c^*$ . Del mismo modo las reflexiones del difractograma que se van a usar para la medida del ensanchamiento debido a los pequeños tamaños serán necesariamente las generadas por los planos basales de la ilita.

Junto a los problemas de la orientación fija y el de pequeñísimos tamaños de partícula, nos encontramos el problema relacionado con el estado de agregación de las mismas. El hecho de que se parta de un sedimento poco o nada consolidado conlleva una fuerte dificultad adicional, puesto que nos impide utilizar técnicas como las de adelgazamiento por medio de bombardeo iónico al ser imposible la preparación de una lámina delgada.

El problema de la preparación de este tipo de muestras se ha solucionado usando un método análogo al descrito por Eberhart y Triki (1972). Para ello se parte de la fracción menor de 2  $\mu$ , con la que justamente se ha obtenido los perfiles de difracción, la cual se dispersa en agua destilada mediante ultrasonidos.

El segundo paso consiste en embeber las partículas en una resina "epóxica de Spurr" con baja viscosidad; para lo cual se pesan en una probeta unos diez miligramos de muestra y se deshidratan con óxido de propileno una o dos veces dependiendo del contenido en agua. Las partículas de arcilla deshidratadas se añaden entonces directamente a la resina, se dispersan en ésta y tras unas horas de centrifugación y posterior reposo, se decanta la resina. El mismo proceso se repite, y después del segundo tratamiento, se deja la muestra en la resina toda la noche. Entonces la resina se decanta otra vez y el sedimento se deja unas pocas horas en el desecador. Finalmente el material se agita en 1 ml de resina, y tras ello se echa en un molde como el de la figura 27.a dejando que las partículas de arcilla se sedimenten lentamente, lo que permite que se orienten todas con sus planos basales paralelos, como en un agregado orientado. Ello se consigue cuando se concentra toda la muestra en la parte inferior del molde (Figura 27.a). Luego los moldes se meten en una estufa a 65 °C hasta que la resina polimerice. Tras ello se saca el bloque de la resina con la muestra del molde.

Puesto que para la visualización de la estructura en capas se requieren secciones perpendiculares a los planos basales, es necesario dar los cortes indicados en la figura 27.a. El bloque cortado se orienta ahora a 90 ° y se pega justamente en la forma dada por la figura 27.b. Luego se talla con una cuchilla afilada

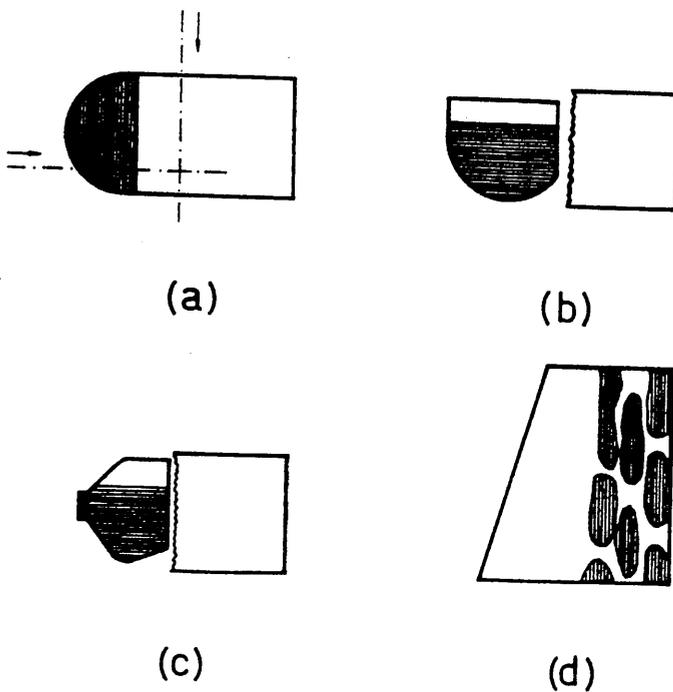


Figura 27. Proceso de preparación de las muestras de arcilla para el estudio por TEM.

el extremo del bloque, y posteriormente se retalla con el ultramicrotomo hasta formar el llamado trapecio (figura 27.c). Finalmente se sujeta el bloque al brazo del ultramicrotomo y con el goniómetro del mismo se ajusta la orientación del bloque hasta que se sitúen las partículas de arcilla con sus planos perpendiculares al filo de la cuchilla, para lo cual puede usarse algún tipo de superficie plana dejada por el molde como referencia. El corte ha de hacerse necesariamente con una cuchilla de diamante, dada la dureza de las partículas y los espesores que son necesarios para obtener las imágenes de alta resolución. Los cortes óptimos son de grosores de unos 400 Å aunque para conseguir este tipo de imágenes se van a usar preferentemente los bordes con forma más o menos de cuña de las partículas de arcilla.

Las secciones obtenidas (figura 27.d) se dejan caer sobre una rejilla de cobre (fotografía 4 de la lámina II) con un film

de carbón de soporte, que se ha preparado previamente evaporando el carbono sobre una cara lisa de un cristal de NaCl, y reflatando la película al introducir el cristal en agua destilada, para finalmente recoger trozos de la misma con las rejillas de cobre.

Por último hay que metalizar la preparación por el lado que va a exponerse al haz de electrones con el fin de que la muestra sea conductora.

Cuando se lleva a cabo su estudio mediante el microscopio electrónico de transmisión se aprecia en una primera observación a bajos aumentos el apilamiento de las partículas planares de arcilla con sus ejes  $c^*$  situados en un mismo plano (fotografía 3 de la lámina IV). No obstante, al igual que en el apartado anterior, nos encontramos con una seria dificultad a la hora de establecer el dominio coherente. De ahí que sea imprescindible el uso de la técnica de alta resolución. Este tipo de imágenes nos permiten establecer los paquetes con un paralelismo de capas tal, que éstas pueden asignarse a un dominio coherente en el modo descrito en el apartado anterior. Sin embargo en las muestras de ilitas de menor cristalinidad esta asignación se complica como consecuencia de que el grado de desorientación de unos paquetes respecto a otros es en algunos casos pequeño, haciendo que todo el conjunto parezca una sola unidad (fotografía 3 de la lámina IV).

Así pues, la determinación y medida de los paquetes de capas asignables a un dominio coherente constituye un proceso lento y que en modo alguno podría hacerse sin el concurso de la alta resolución, que nos permite como poco individualizar capas de

aproximadamente 10 Å de las ilitas.

Se han realizado alrededor de unas 200 medidas en seis muestras de arcillas (IZ-16, CLZ-2, PA-13, HU-19, SP-7 y FV-6) de diferente cristalinidad según la anchura de los picos de difracción de rayos X (fotografía 1 de la lámina V caso de la muestra menos cristalina, IZ-16; y 2 (lámina V) la de mayor cristalinidad PA-13).

Los valores medios de los tamaños de los paquetes y su dispersión se muestran en la figura 28.

El rango de variación de los valores medios de los tamaños va desde varias decenas de Å para las muestras menos cristalinas a unos centenares en las de mayor cristalinidad, observándose al igual que en el caso de los filosilicatos de las pizarras del apartado anterior una notable dispersión de los tamaños respecto de su valor medio.

#### c.3.1.4 Medida de $W_p$ en los diversos patrones. Ajuste de la curva.

La varianza  $W_p$ , adoptada en este trabajo como medida de ensanchamiento representa, como se ha dicho, el efecto individualizado de los tamaños de cristalito sobre la anchura del perfil. Ello garantiza su correlación con los tamaños de partícula.

Los diversos tamaños medios medidos sobre los patrones, van a tener una relación con sus respectivos valores de  $W_p$  lógicamente inversa, ya que a menores tamaños de dominio cristalino corresponde un mayor ensanchamiento de los máximos de

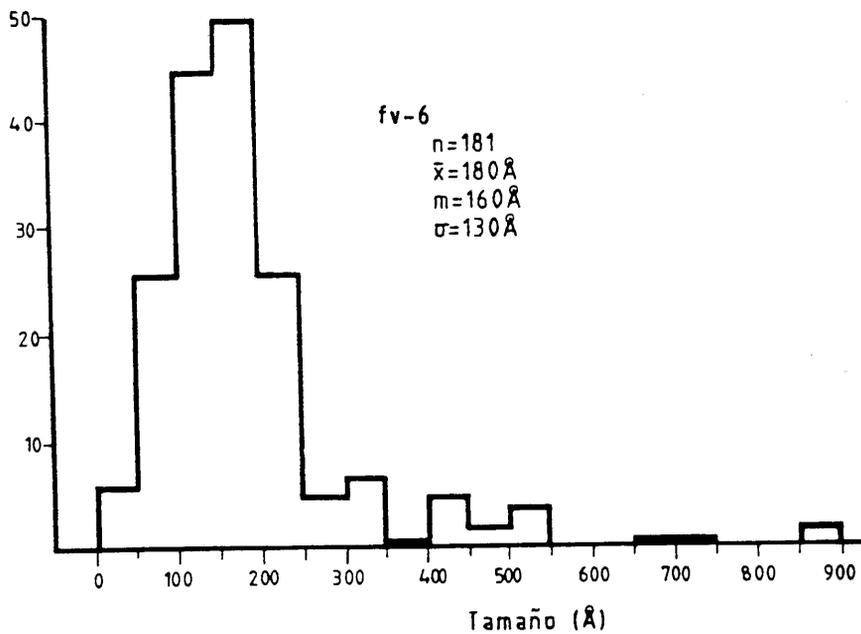
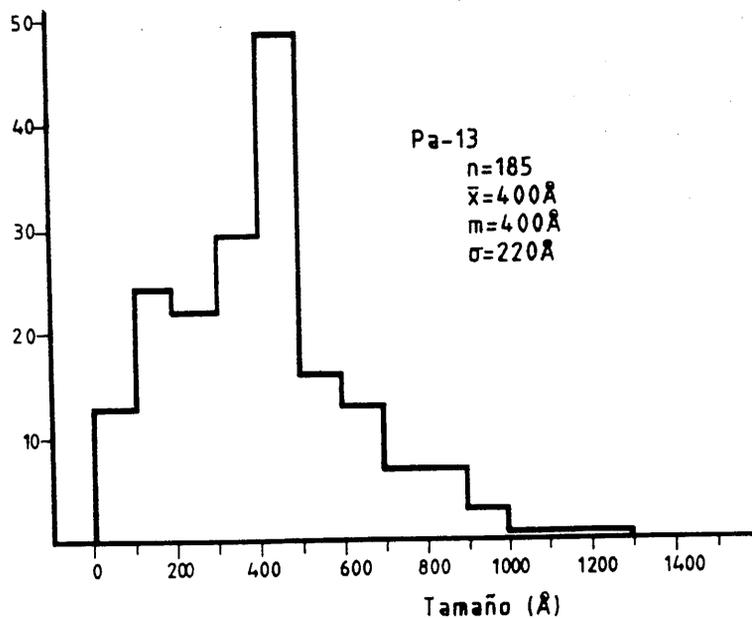


Figura 28. Distribución de tamaños en las muestras de arcillas estudiadas.

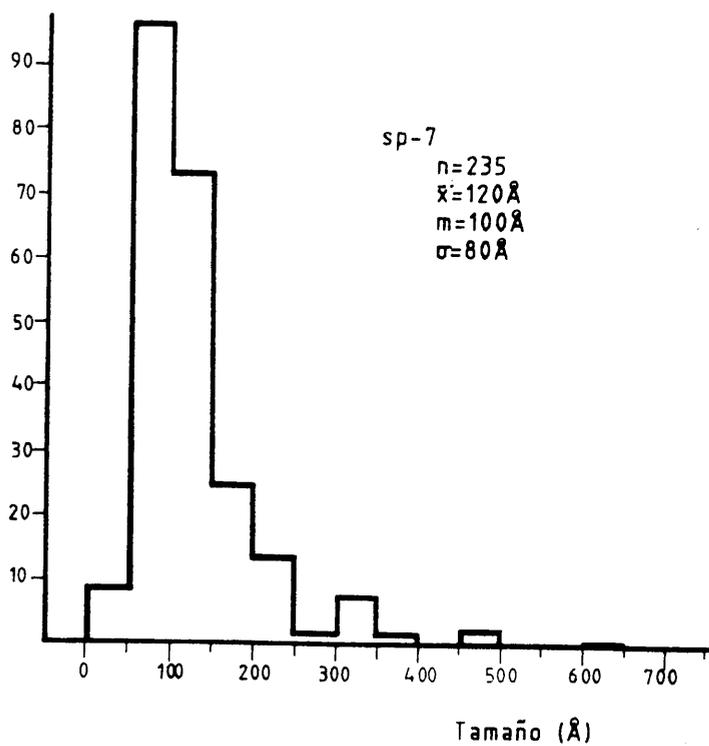
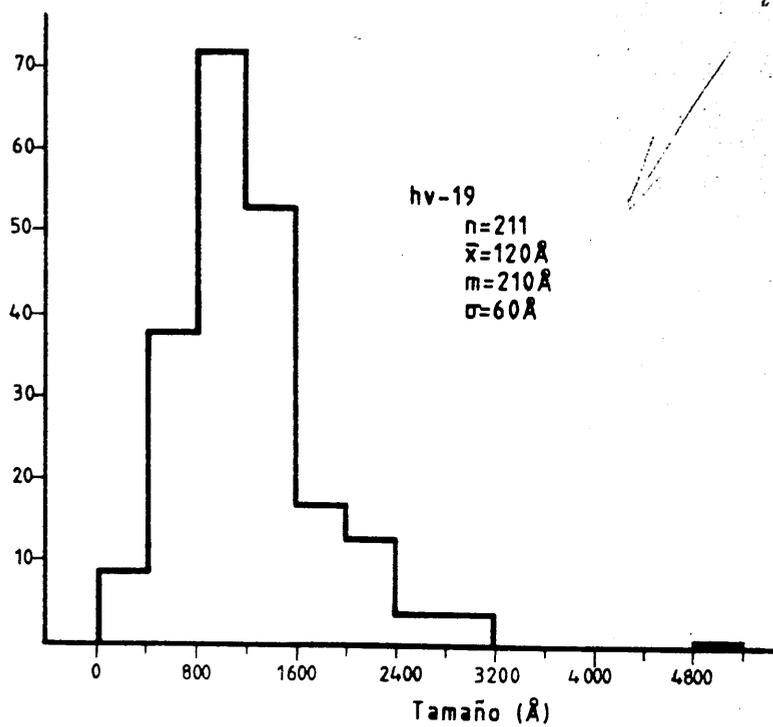


Fig. 28 (continuación).

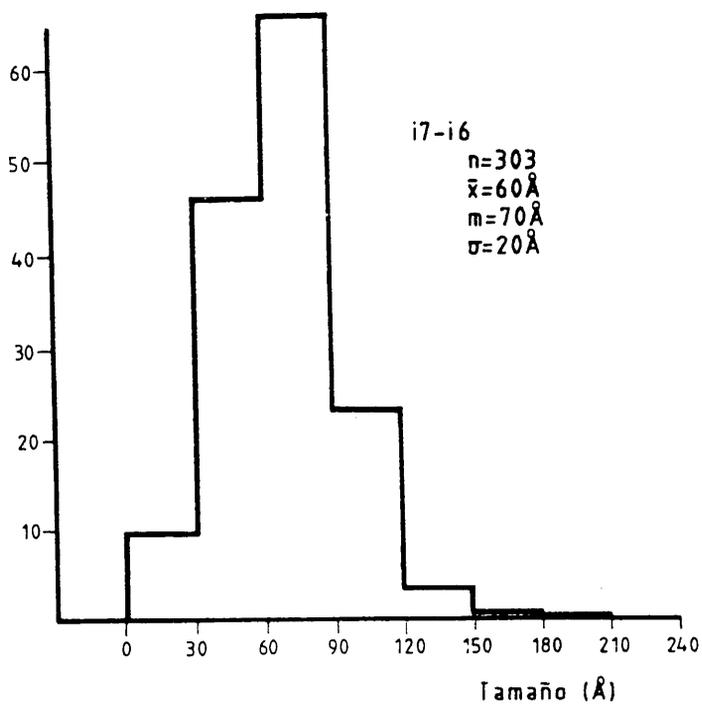
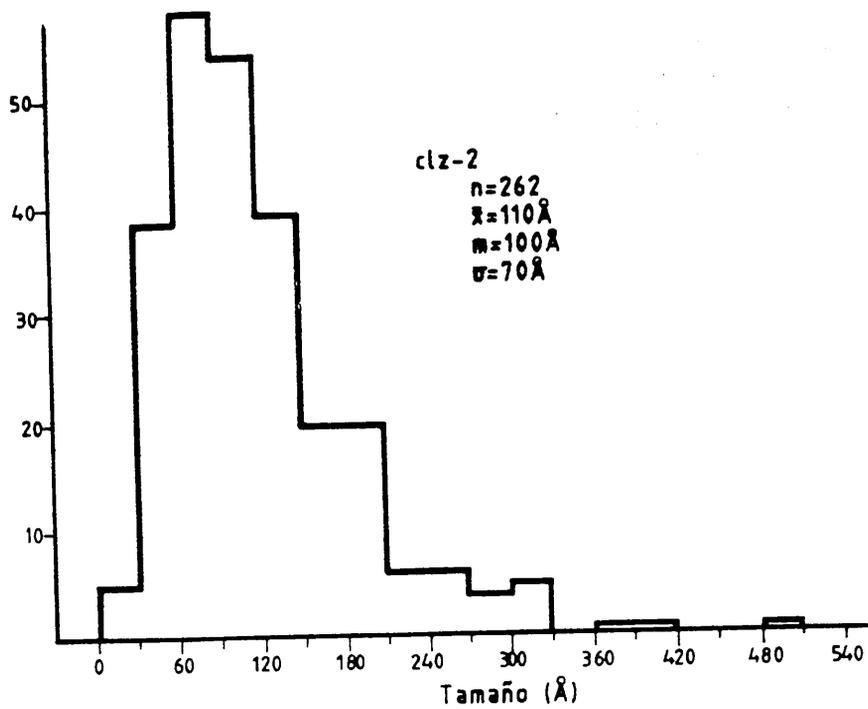


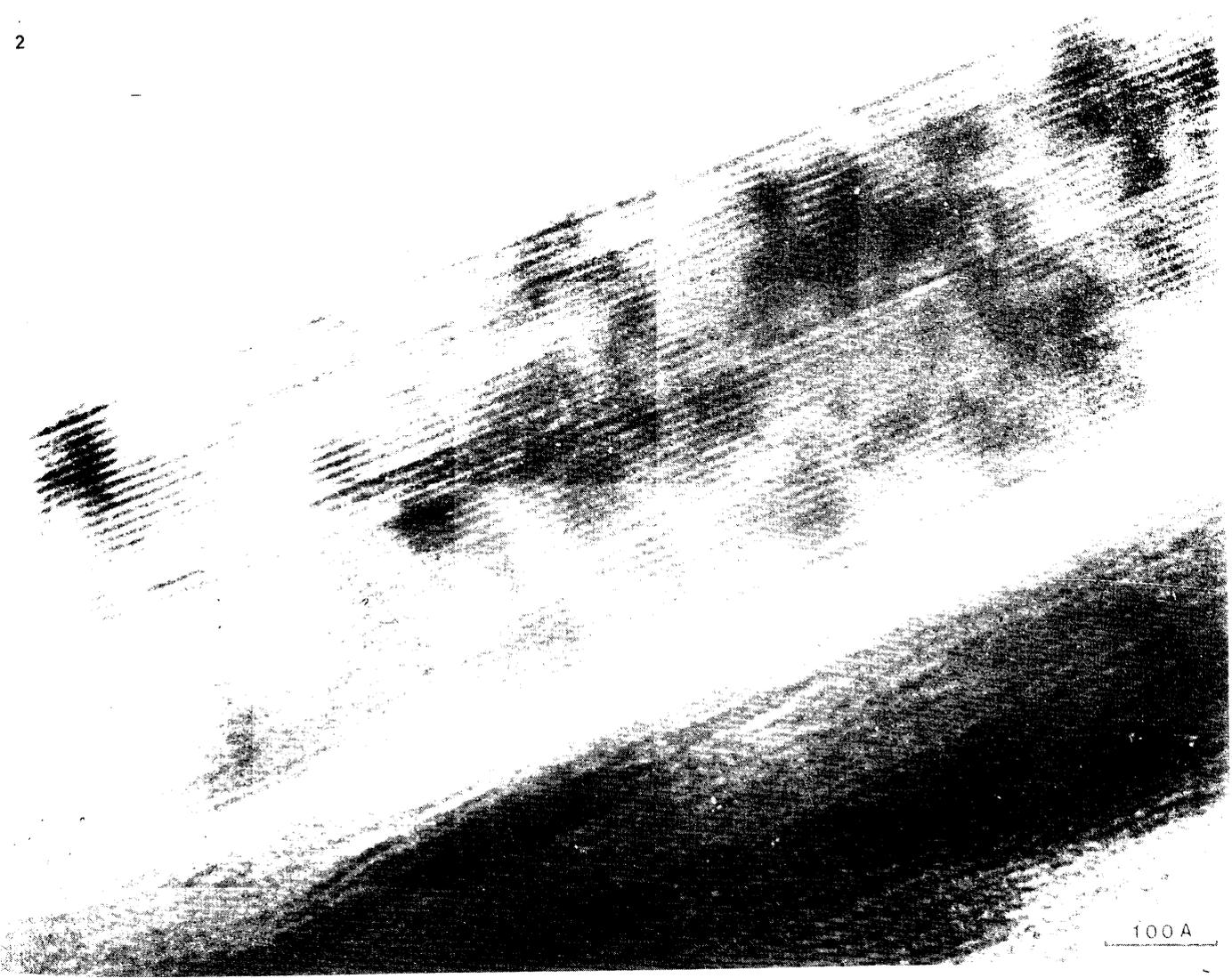
Fig. 28 (continuación).

1

L.V



2



100 A

LAMINA V.

Foto 1. Imagen de cristales de illita/esmectita correspondientes a la muestra de menor cristalinidad.

Foto 2. Cristales de illita de la muestra PA-13. Los tamaños son, como puede apreciarse, bastante grandes (unos centenares de Å).

difracción.

Las reflexiones usadas en la medida del parámetro de ensanchamiento  $W_p$  difieren notablemente de las muestras patrones de los grandes tamaños a las de tamaños intermedios y pequeños. La causa radica en el hecho de que en el primer caso la equidimensionalidad de las partículas ha permitido usar indistintamente cualquier reflexión del diagrama para obtener  $W_p$ . Sin embargo en el resto de las muestras su claro hábito planar, así como la selección para este estudio de las dimensiones perpendiculares al apilamiento de las capas ha restringido las reflexiones a las (001) exclusivamente.

De este modo para las dos muestras de fluorita se han usado las reflexiones (111), (220), (311), (400), (331) y (422). El valor de  $W_p$  obtenido en todas ellas para la fracción de  $\approx 10 \mu$  es cero, puesto que esta muestra representa el tamaño  $\infty$  en el análisis de perfil de línea.

Por su parte el valor medio de  $W_p$  de las seis reflexiones para la muestra de una micra de tamaño, es sumamente pequeña ( $W_p = 0.01$ ), si bien está totalmente claro que existe un ensanchamiento adicional de los perfiles a parte de la normal anchura instrumental.

Para el resto de las muestras la medida de los tamaños en una dirección cristalográfica determinada hace que las reflexiones usadas para la medida de  $W_p$  sean las basales.

En las muestras de pizarras se ha utilizado la fracción menor de  $20 \mu$ , y para las de arcilla la menor de 2; con las que se han preparado agregados orientados a fin de realzar las

reflexiones (001).

La medida de  $W_p$  se ha hecho sobre el máximo de  $\approx 5$  Å en todos los casos. La razón es bien clara puesto que en esta reflexión, a parte de los efectos instrumentales, los pequeños tamaños y la distorsión de la red, no existe ninguna otra contribución en lo que a la forma del perfil se refiere. Efectos por ejemplo, como el de los interestratificados, presencia de esmectita o sustitución isomórfica K-Na están ausentes o son insignificantes en relación a los mencionados arriba.

En la tabla V se pormenoriza cada uno de los tres efectos antes indicados y su contribución a la varianza,  $W_{2e}$ , o ensanchamiento total del perfil experimental.

TABLA V.

	$W_{2e}$	$W_i$	$W_d$	$W_p$
Fluorita ( $\approx 10\mu$ )	-	-	0	0
Fluorita ( $\approx 1\mu$ )	-	-	0.01	0.01
MC27	0.0465	0.00275	0.023	0.020
CLH27	0.050	0.00275	0.012	0.034
MC26	0.0675	0.00275	0.027	0.037
PA-13	0.2058	0.00275	0.082	0.121
FV-6	0.366	0.00275	0.11	0.25
HU-19	0.4685	0.00275	0.165	0.30
SP-7	0.4719	0.00275	0.171	0.298
CLZ-2	0.4876	0.00275	0.177	0.308
IZ-16	0.5219	0.00275	0.18	0.339

En esta tabla para el caso de las fluoritas no se dan los valores  $W_{2e}$  y  $W_i$  ya que lógicamente son diferentes para cada una de las seis reflexiones usadas, siendo los valores de  $W_d$  y  $W_p$  la

media de los obtenidos para las seis reflexiones usadas.

El error de  $W_p$  estimado es de  $\pm 0.003$ . Para ello se ha calculado el valor de  $W_p$  repetidas veces a partir de un mismo perfil experimental, suavizándose el perfil y modificando el límite del fondo escogido cada vez. Asimismo este valor coincide aproximadamente con el de la dispersión de los valores de  $W_p$  para las seis reflexiones usadas en la fluorita de  $\approx 1 \mu$ .

En la figura 29 se muestra la curva tamaños- $W_p$  ajustada mediante 11 puntos conocidos, donde el  $(0,100000A)$  estaría sobre el eje Y, y constituye una de las asíntotas de la curva. Por otro lado en la figura 30 se suprime el otro punto obtenido con el estándar de fluorita, esto es el  $(0.01,17500A)$ , puesto que no es éste el método más indicado para estudiar tamaños del orden de  $1 \mu$  dado que pequeñas variaciones de ensanchamiento se corresponden con tamaños muy diferentes. De ahí que para estudiar los tamaños que hemos denominado grandes se haya ajustado una función SINC de la forma  $\text{sen}^2 sa / (sa)^2$  a la que ya se aludió en el capítulo II. Exactamente lo que se ajusta es el incremento donde se define esta función usando igualmente los patrones de fluorita de tamaños absolutos similares a los que vamos a calcular.

Es importante señalar que, en modo alguno es posible ajustar con todos los puntos conocidos la función SINC del modo anteriormente dicho, puesto que la relación inversa entre tamaños y ensanchamiento del perfil dada por la misma tiene un marcado carácter lineal frente a la fuerte curvatura que presenta la gráfica de tipo empírica que se da en la figura 30.

Las curvas de las figuras 29 y 30 demuestran, sin lugar a dudas, dada la pequeñísima dispersión de los puntos, que, una vez

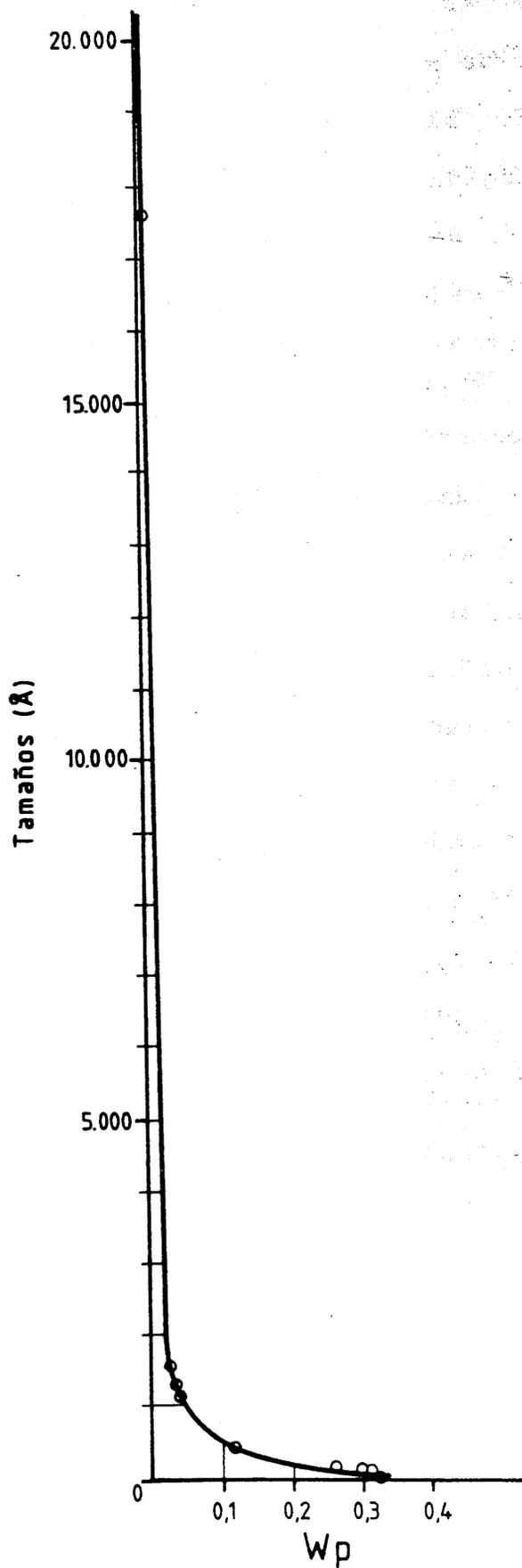


Figura 29. Curva  $W_p$  - Tamaños.

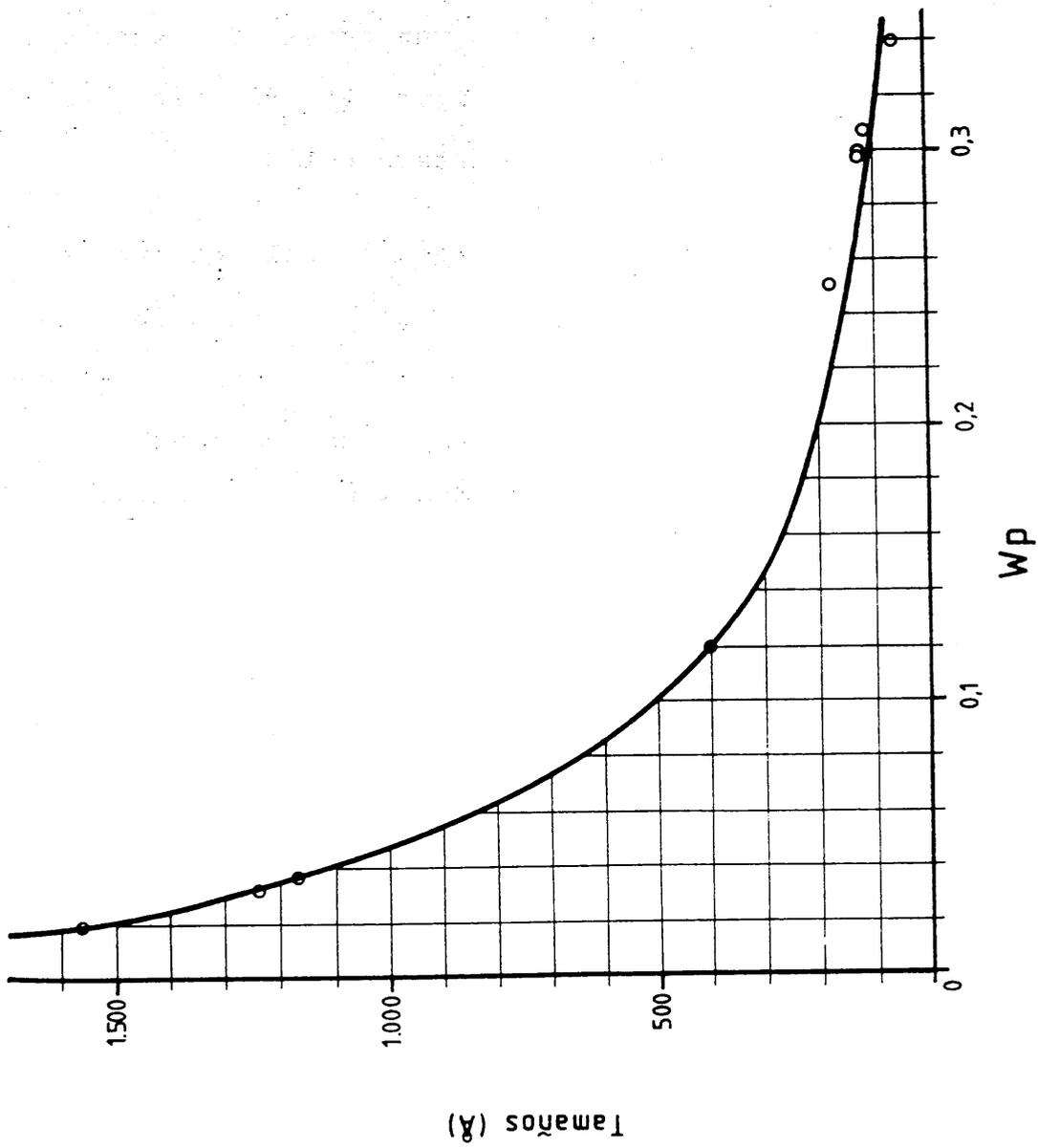


Figura 30. Idem anterior, sin los puntos de la fluorita.

sustraídos los efectos del perfil instrumental y de la distorsión de la red, existe una relación prácticamente perfecta entre tamaño de dominio cristalino y ensanchamiento del perfil de difracción.

c.3.2 Las curvas de tamaños frente a anchuras a mitad de altura ( $\beta$  y  $W_{1/2}$ ).

Análogamente se ha establecido una curva de tamaños de cristalito frente al parámetro  $\beta$  (figura 31) descrito en los llamados métodos simplificados del apartado c.1.3.

Aquí se realiza igualmente la corrección del ensanchamiento instrumental según el modo señalado en dicho apartado, aunque como ya se indicó quedan englobados los efectos de los pequeños tamaños y distorsiones de la red en el mismo parámetro  $\beta$ . No obstante el mero hecho de que sea un método bastante corriente en cuanto a utilización justifica el que presente esta otra curva.

Igualmente puede ser perfectamente válido en el caso de estudios de muestras de polvo donde exista un efecto predominante de los tamaños. Este, claramente no es el caso de los filosilicatos en muestras pelíticas, como demuestra el hecho de que la dispersión de los puntos en relación a la curva de la figura 30.

Por último se da otra curva de tamaños frente al ensanchamiento a mitad del máximo,  $W_{1/2}$  (figura 32), obtenida para un ángulo de Bragg fijo y sobre una reflexión concreta (5 A de la ilita). Los patrones utilizados para la misma son naturalmente los tamaños medidos perpendicularmente al apilamiento de las capas en las muestras de ilita exclusivamente.

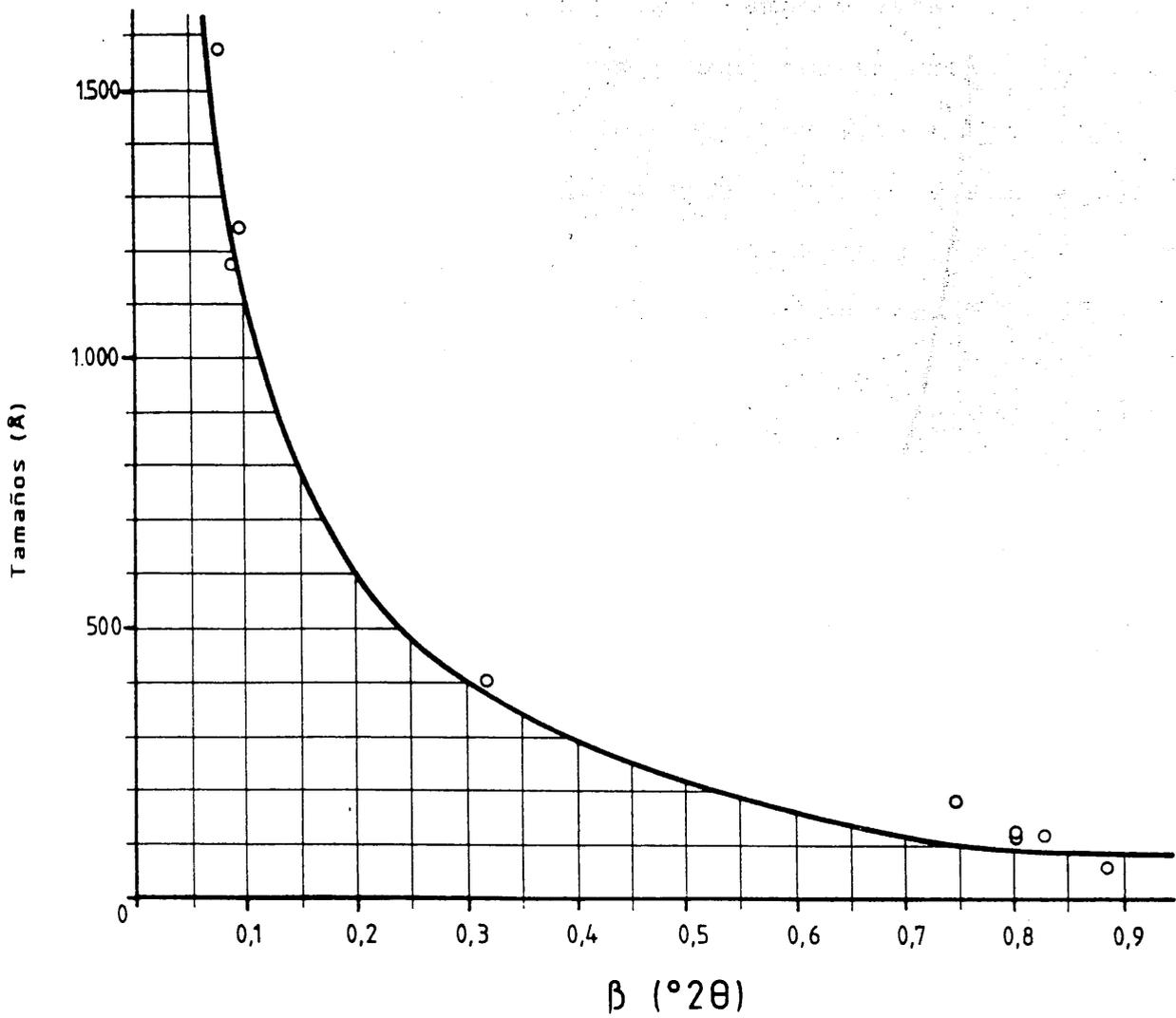


Figura 31. Curva  $\beta$  - Tamaños.

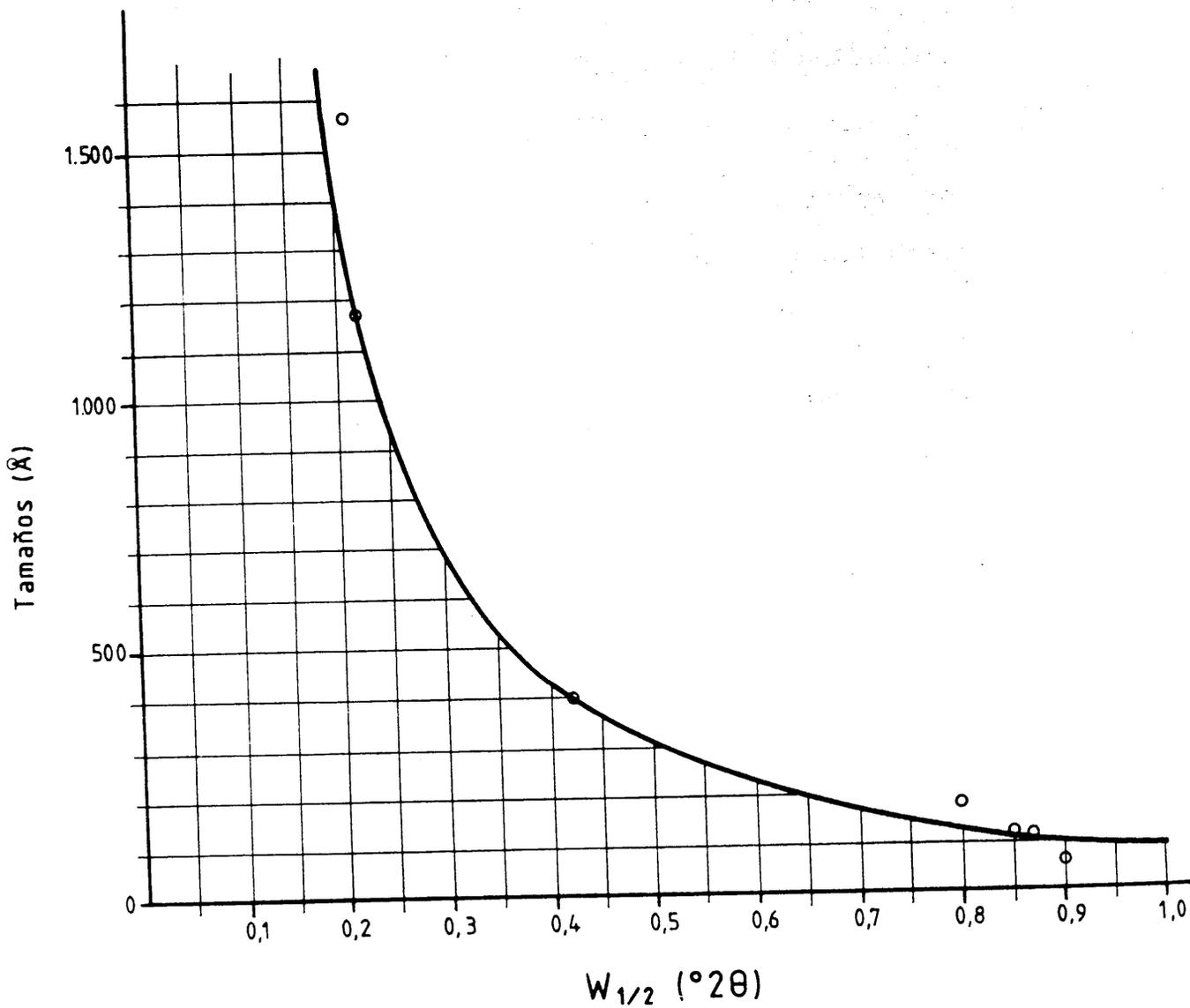


Figura 32. Curva  $W_{1/2}$  - Tamaños.

Lógicamente el grado de dispersión de los puntos es muy semejante al de la figura 31.

Esta otra curva no está corregida de la anchura instrumental, lo cual tampoco es necesario ya que como se ha señalado  $\Theta$  y  $(hkl)$  son constantes. Tampoco está sustraído el efecto de la distorsión de la red. Como contrapartida la medida del ensanchamiento a mitad del pico  $W_{1/2}$  es sumamente rápida, de ahí que sea posible su utilización en estudios sistemáticos de tamaños en ilitas análogas en cuanto a génesis a las usadas como patrones y con contenidos de defectos en la red similares por tanto.

Finalmente es muy importante señalar la posibilidad de dar una expresión analítica a este tipo de curvas. La ecuación que se ajusta a estas gráficas es la de una rama hiperbólica, expresada de la forma

$$y = \frac{C}{x}$$

donde la  $y$  es el tamaño y la  $x$  el ensanchamiento. Esta expresión se corresponde claramente con la fórmula de Scherrer, dada en el apartado b.1 de la Introducción, ya que podemos poner

$$D_{hkl} = \frac{C}{\beta} \quad \text{siendo} \quad C = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \Theta_{hkl}}$$

De este modo hemos calculado el valor de la constante  $K$  de la fórmula de Scherrer (variable entre 0.7 y 1.7) para los puntos de la figura 31. El valor de  $K = 1.25$  obtenido, nos da como se ve en la figura 31 (curva trazada) un buen ajuste, lo que hace en este caso perfectamente válida su utilización.

#### D. Resumen y conclusiones.

El uso del microscopio electrónico de transmisión como herramienta para la visualización directa de los defectos cristalinos ha permitido comprobar, perfeccionar y calibrar un método indirecto, como es el caso del análisis de perfil de línea de difracción de rayos X. Una vez llevada a cabo tal valoración, este último se revela como el método más apropiado, dado su carácter altamente estadístico, representatividad y su rapidez. De esta forma el TEM será el método idóneo para la caracterización de defectos y el análisis de perfil de línea para su cuantificación.

La modificación e informatización del método de Wilson llevadas a cabo en el presente trabajo permiten obtener fácil y rápidamente una información individualizada sobre los efectos del aparato, de los defectos y del tamaño a a partir de la anchura de una línea de difracción. Asimismo, una vez sustraídos los dos primeros, las curvas de las figuras 29 y 30 ofrecen una cuantificación, calibrada experimentalmente para la determinación absoluta y exacta de tamaños de dominio cristalino.

Alternativamente, para casos menos complejos o necesidades menores de precisión, se ofrece la puesta a punto e informatización de diversos métodos descritos en bibliografía que no permiten la separación de la contribución de los defectos y de los tamaños al ensanchamiento del perfil.

También, la comparación de anchuras de líneas de difracción directamente con tamaños de cristalito, como se da en las figuras 31 y 32 respectivamente con y sin sustracción del efecto instrumental, ha puesto de manifiesto que, salvando la

contribución de los defectos de la red, la fórmula de Scherrer refleja fielmente la realidad. Por primera vez se ofrece una comprobación y calibración empírica de la misma, siendo la constante K para nuestras condiciones de trabajo y tipo de muestras igual a 1.25.

FOR THE DIRECTOR OF THE BUREAU OF REVENUE

AND COMMISSIONER OF THE CUSTOMS AND EXCISE

INDIA

IN REPLY TO A RESOLUTION OF THE BOARD OF REVENUE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

IN THE MATTER OF THE APPEAL OF THE

COMMISSIONER OF CUSTOMS AND EXCISE

#### IV

#### APLICACIONES

#### IV. APLICACIONES.

##### A. Corrección instrumental del perfil y obtención del perfil puro de difracción de rayos X en diagramas de $\tau$ -MnO<sub>2</sub>.

###### a.1 Introducción y antecedentes.

Se comparan aquí los dos métodos más importantes de los tres que se han descritos en el apartado C.1 del capítulo III para la corrección del efecto instrumental en perfiles de difracción de rayos X. Concretamente se ha estudiado el comportamiento de muestras de MnO<sub>2</sub> de pilas alcalinas durante su descarga, a partir fundamentalmente de la variación de la cristalinidad de las mismas.

Para ello se ha obtenido el ensanchamiento del perfil puro,  $\beta$ , mediante dos de los métodos anteriormente descritos: 1) ajustando el perfil experimental, instrumental y puro a funciones Voigt, Gaussiana y Lorentziana respectivamente, y 2) usando las curvas de corrección del apartado c.1.3.

Estos valores de ensanchamiento  $\beta$ , inversamente proporcional al grado de cristalinidad de la muestra, se han reconvertido a tamaños de cristalito mediante la fórmula de Scherrer suponiendo, si bien esto no es totalmente correcto, la existencia de un efecto predominante de los pequeños tamaños sobre los defectos de la red.

El interés de este tipo de muestras de MnO<sub>2</sub>, se debe al hecho de que los depósitos de óxidos de manganeso proporcionan una fuente muy importante de recursos naturales particularmente para su uso en baterías eléctricas y en la industria del acero

(Hueber, 1976).

En las pilas secas los óxidos de manganeso naturales suelen ser utilizados después de la obtención de la variedad  $\tau$ -MnO<sub>2</sub> mediante métodos electrolíticos, aunque en ocasiones, cuando el mineral es muy puro se utiliza en forma directa. En ambos casos es conveniente conocer las características cristaloquímicas y estructurales de los compuestos, puesto que tienen una importancia fundamental durante el proceso de reducción del manganeso que tiene lugar con el uso y descarga de la batería, que termina con la transformación en MnOOH, Hetaerolita e incluso Hausmanita, dependiendo del tipo de pila y la forma de descarga (Kano et al., 1986).

Los óxidos de manganeso naturales y artificiales poseen muy baja cristalinidad. En este término hay que incluir tanto los pequeños tamaños de cristalito que presentan, como los defectos estructurales muy extendidos por todo el volumen de los cristales (vacancias alineadas que constituyen defectos columnares, cambios de valencia de Mn, etc.). Ambos dan lugar al ensanchamiento de los perfiles de difracción y se traducen en que la estequiometría del  $\tau$ -MnO<sub>2</sub> sea muy variable, por lo que es más conveniente hablar de  $\tau$ -MnO<sub>(2-x)</sub> para estos materiales (Ohzuku, 1986).

El primero de los métodos usados para el estudio de la cristalinidad de estas muestras se basa en la deconvolución del perfil instrumental al experimental, ajustándolos a una Gaussiana, el primero, y a una función Voigt, el segundo, según el proceso descrito en el apartado c.1.2 del capítulo III, y usando para ello el programa denominado FT2 del apéndice. Se obtiene así el perfil puro (véase la figura 33 para las

reflexiones (120) y (160) usadas) correspondiente a cada reflexión, sobre el cual se calcula la anchura integrada,  $\beta$ , que se ha definido como  $\int I(2\theta) d(2\theta) / I(2\theta_{\text{máx}})$ .

En este caso, los tamaños medios aparentes se han calculado a partir de una modificación de la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K(\theta) \lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde  $K(\theta)$  es una función experimental que toma los valores, en cierto modo arbitrarios, de 0.5 para la reflexión (120) y de 0.65 para (160) de la variedad  $\tau\text{-MnO}_2$ , con el único objeto de que los valores así obtenidos sean del mismo orden de magnitud, y por tanto comparables, con los obtenidos por el segundo método.

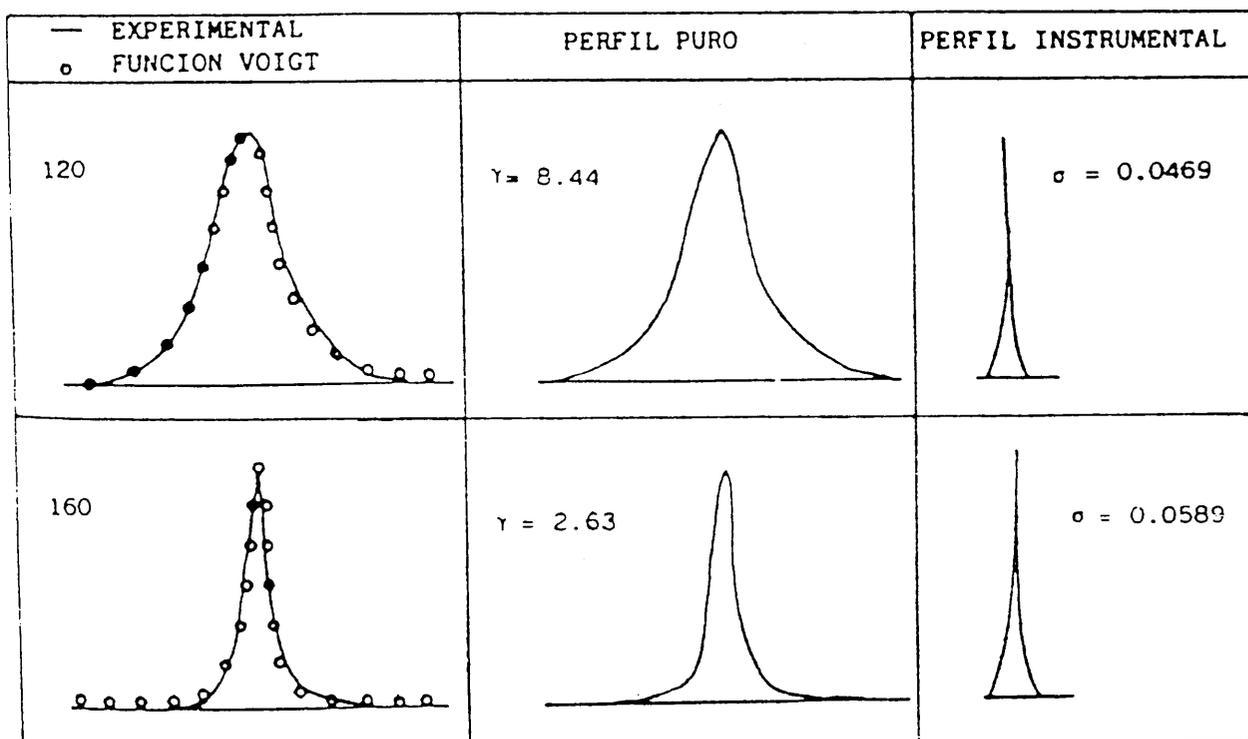


Figura 33. Perfil experimental, instrumental y puro de las reflexiones (120) y (160).

Este segundo método utilizado es el descrito en el apartado c.1.3 del capítulo anterior, basado en la medida de la anchura de las reflexiones a mitad de altura ( $W_{1/2}$ ). El valor utilizado para la constante K ha sido el habitual de 0.9. Las curvas de corrección usadas han sido las A y B de la figura 15 y las I y II de la figura 16.

## a.2 Resultados y conclusiones.

En la tabla VI se muestran los parámetros cristalográficos calculados durante el proceso de descarga de las pilas, que se han obtenido sobre una estructura rómbica  $\tau$ - $MnO_2$  (columna 1 a 4) y tetragonal  $(Mn,Zn)_3O_4$  (columna 5). Los valores de cristalinidad son obtenidos con el procedimiento de filtraje de la contribución instrumental al perfil tras un suavizado del mismo con el fin de que los datos experimentales se adapten mejor a las

TABLA VI Tamaños (A).

	HKL	INICIAL	2 HORAS	10 HORAS	25 HORAS	FINAL
Decon-	120	38	39	43	45	-
volu-	160	88	95	117	117	-
ción	211	-	-	-	-	550
Curva	120	44	45	45	49	-
A	160	96	99	101	97	-
	211	-	-	-	-	630
Curva	120	41	42	43	47	-
B	160	86	89	90	88	-
	211	-	-	-	-	545
a (A)		6.340	6.369	6.332	6.309	5.740
b (A)		10.114	10.112	10.227	10.313	5.740
c (A)		4.078	4.133	4.161	4.155	9.251
Vol. ( $\text{Å}^3$ )		261	266	269	270	305

distribuciones en que se basa el modelo matemático utilizado. Es en este paso donde se encuentra la única fuente de error que

produce el método de deconvolución, y que se ha estimado en  $\pm 2 \text{ \AA}$  en todos los casos, frente a los  $\pm 25 \text{ \AA}$  de error cuando se usan las curvas de corrección, que procede de la medida de la anchura a la mitad del pico, y sobre todo al hecho de que las curvas A y B presentan una pequeñísima pendiente en la zona en donde caen nuestras muestras, con lo que se hace difícil diferenciar dos valores relativamente cercanos.

Por último, a modo de conclusión señalemos que las variaciones durante el proceso de descarga de las pilas de los parámetros cristalográficos medidos, se deben a la reducción progresiva del  $\tau\text{-MnO}_2$ , lo que modifica la estructura del compuesto y por tanto el volumen de su celdilla media, de tal forma que aumenta conforme lo hace  $x$ , es decir, su grado de reducción.

Al mismo tiempo se observa un incremento paralelo en la cristalinidad. Si la atribuimos exclusivamente al aumento de tamaño, podremos concluir que esta variación se debe al agotamiento progresivo de los granos iniciales de  $\tau\text{-MnO}_2$  más pequeños (o bien más defectuosos, si se tiene en cuenta este segundo factor), por lo que el residuo queda enriquecido con los de mayor granulometría (o menos defectuosos), en síntesis con los más perfectos. Esta conclusión se corrobora al observar que las intensidades absolutas de los picos de difracción disminuyen a medida que transcurre el proceso, que termina con la formación de Hausmanita (o Hetaerolita), que es una fase tetragonal muy cristalina (columna 5, Tabla VI).

En definitiva, los óxidos de manganeso utilizados en la fabricación de pilas secas deben poseer estados de oxidación

máximo ( $x=0$ ), lo que puede ser controlado mediante el cálculo de la celdilla unidad; y un tamaño de grano suficientemente elevado para garantizar una descarga homogénea y prolongada, lo que puede ser estudiado mediante el cálculo de la cristalinidad a través del perfil puro obtenido por deconvolución del perfil instrumental al experimental.

## B. Análisis tridimensional de micritas.

### b.1 Introducción.

Se han determinado los tamaños medios absolutos según diversas direcciones cristalográficas en micritas calcíticas y dolomíticas pertenecientes a diversos ambientes sedimentarios y edades estratigráficas (Tabla VII), con el fin de conocer en cada caso la forma y tamaño del "grano medio".

TABLA VII.

<u>Muestra</u>	<u>Edad</u>	<u>Localización</u>	<u>Ambiente Sedimentario</u>
R-1-5	Retiense	Unidad de las Nieves (Rondaides)	Plataforma carbonatada, relativamente profunda y restringida.
CN-17	"	"	"
CN-13	"	"	"
JI-3B	Kimmeridgiense	Sierra de Cazorla (Prebético Externo)	"
JI-2	"	"	"
687	Sinemuriense	Unidad de Pereida (Rondaides)	Pelágico (relleno de dique neptúnico)
AC-111	Lías inferior	Sierra Arana (Subbético interno)	Plataforma carbonatada somera
AC-105	"	"	"
AT-L	"	"	"
A2-25-B	"	"	"
A2-25-A	"	"	"

Para ello se determina el valor del ensanchamiento debido a tamaños,  $W_p$ , para cada reflexión, el cual se compara con el ensanchamiento de la función SINC ajustada con los estándares de fluorita de tamaños análogos según se indica en el apartado

c.3.1.4 del capítulo de Metodología. En cada caso se obtiene un valor  $a$  de tamaños en la dirección perpendicular a los planos cristalográficos que dan esa reflexión. Los tamaños de grano que se obtienen son del mismo orden de magnitud que los que aparecen en las fotografías de microscopía de barrido números 4 y 5 de la lámina VI, correspondientes a las mismas muestras estudiadas.

## b.2 Resultados.

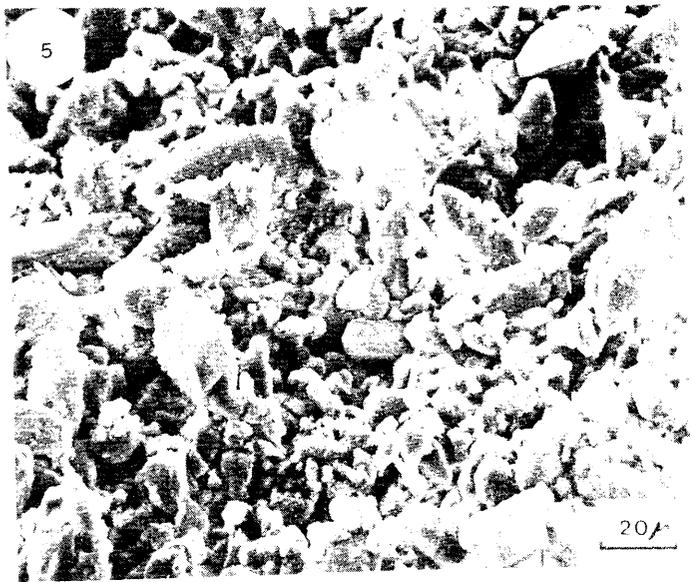
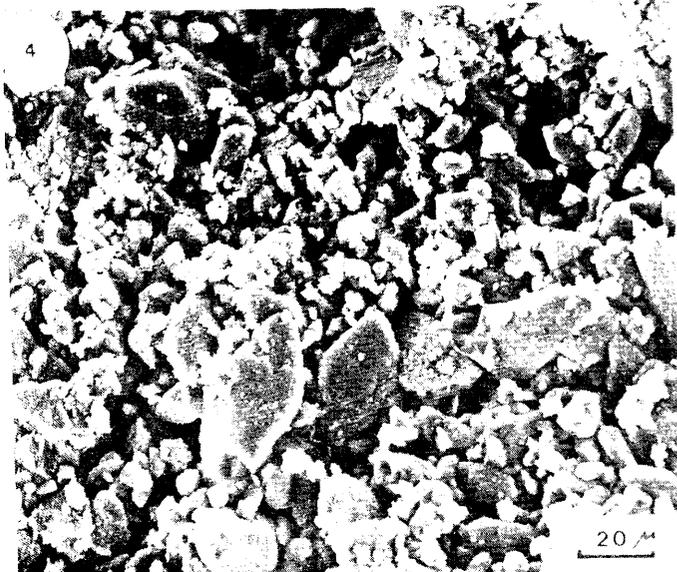
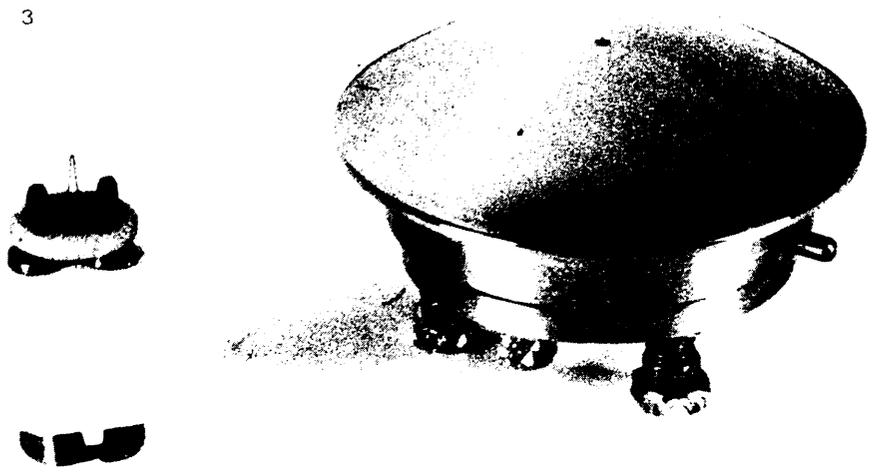
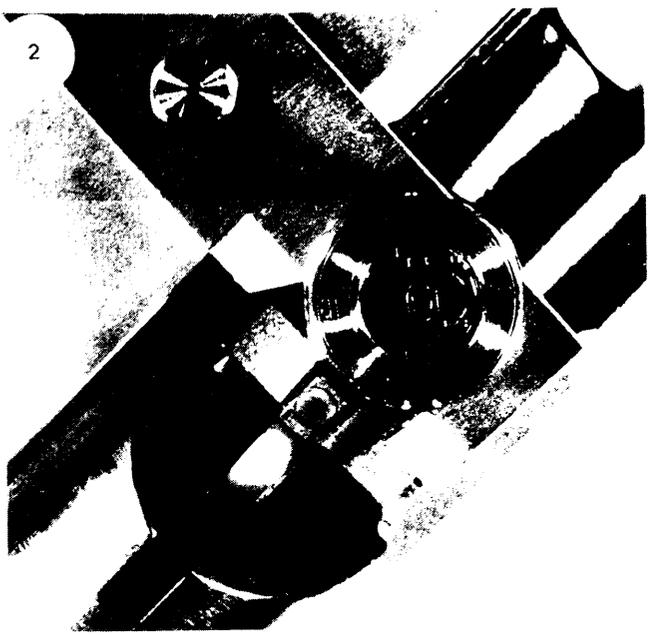
En la tabla VIII se dan los valores de los tamaños, expresados en  $\mu$ , en las direcciones dadas por las reflexiones que se han usado para las muestras de micritas.

TABLA VIII.

<u>CALCITAS</u>		(Indices de Miller)					
Muestra	102	104	001	110	113	101	116
R-1-5	2.64	1.94	3.76	4.04	2.75	4.01	6.30
JI-2	2.72	1.82	7.70	2.20	1.94	2.14	10.00
JI-3B	2.67	2.20	3.05	2.72	2.97	4.58	2.68
AC-111	1.88	1.94	2.18	2.44	1.68	2.36	2.00
AC-105	2.18	1.77	1.83	3.69	2.05	3.01	1.79
A2-25-A	2.34	3.26	2.44	2.54	1.85	10.00	1.96
A2-25-B	1.81	1.81	1.91	2.49	1.99	2.33	1.52
687	1.55	1.73	1.97	1.60	1.71	1.95	1.65
CN-17	3.03	2.09	2.33	2.27	1.67	2.44	1.58

<u>DOLOMITAS</u>		(Indices de Miller)					
Muestra	012	104	001	015	110	113	021
AT-L	1.94	2.64	2.69	1.88	2.36	1.70	2.19
CN-13	2.97	2.42	3.84	2.30	5.70	1.91	3.07

Estos datos permiten hacer un análisis tridimensional de los tamaños, obteniéndose geometrías del "grano medio" como las que se dan en la figura 34 para las diversas muestras estudiadas. En estas figuras cristalinas, la superficie de cada cara es inversa al tamaño medido según su normal. La simetría y los parámetros reticulares (en este caso  $\bar{3}$  (grupo de simetría) y  $a = 4.84 \text{ \AA}$ ,  $b =$



LAMINA VI.

Foto 1. Microscopio EM 10C de Zeiss.

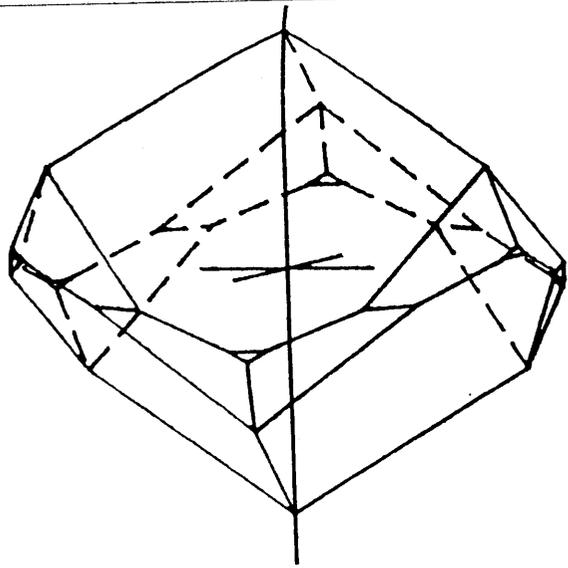
Foto 2. Portamuestras goniométrico tipo "top entry" del microscopio EM 10C de Zeiss.

Foto 3. Filamento estándar de tungsteno en forma de V y anticátodo.

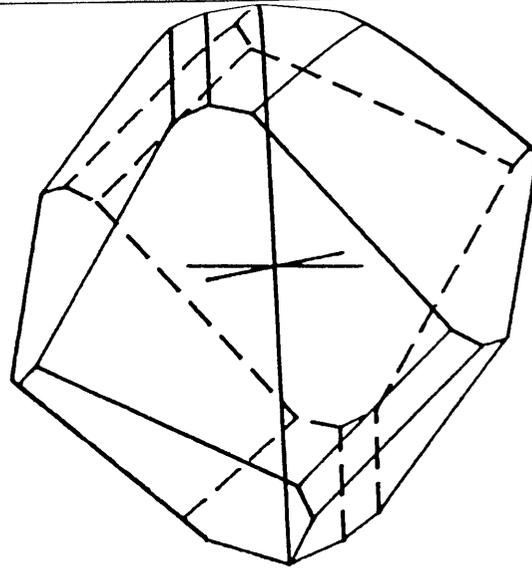
Fotos 4 y 5. Imagen de microscopía de barrido de las muestras micríticas 687 y R-1-5 respectivamente.

15.95 A (celdilla) nos darían el resto de las caras equivalentes. La figura 35 es otro ejemplo de representación que refleja más fielmente lo que sería el grano medio; puesto que en este caso no se dibuja la cara asociada a los vectores de dirección y módulo dados por la tabla VIII, sino simplemente la superficie envolvente de los mismos.

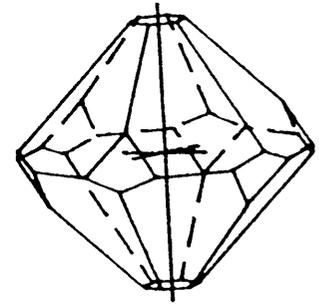
Por último se han aplicado métodos de análisis cluster con el fin de ver la similitud entre las muestras, a los valores de tamaños en las distintas direcciones dados en la tabla VIII. Los criterios de similitud adoptados han sido el coeficiente de correlación lineal y la distancia cartesiana en un espacio n-dimensional. En base a los resultados expresados en la figura 36, parece ser que ni el ambiente sedimentario ni la edad de deposición son factores controladores de la forma y tamaño de los granos ; si no que más bien son los procesos diagenéticos los que actúan posteriormente sobre este tipo de sedimentos homogeneizándolos incluso, mediante procesos de recristalización de los granos posiblemente. De ahí la similitud encontrada, la cual también se ha observado en las fotografías de microscopía de barrido.



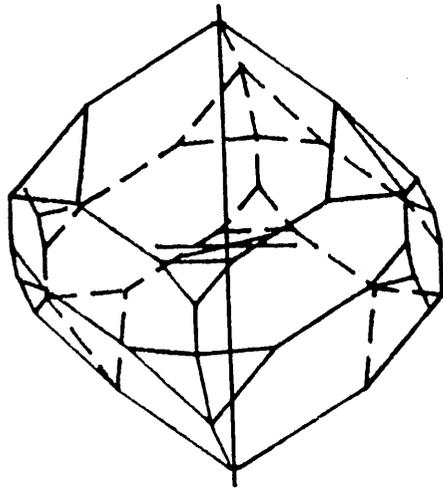
R-1-5



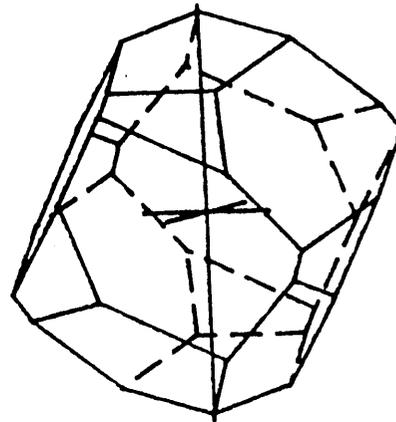
CN-13



A2-25-B



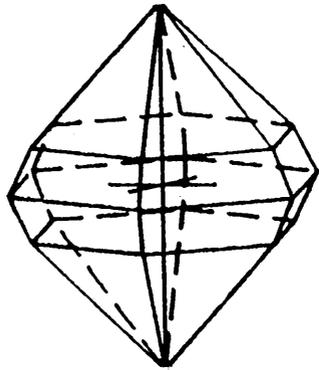
JI-3B



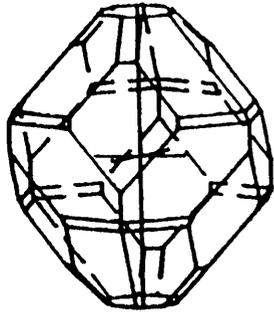
AT-L

1 $\mu$

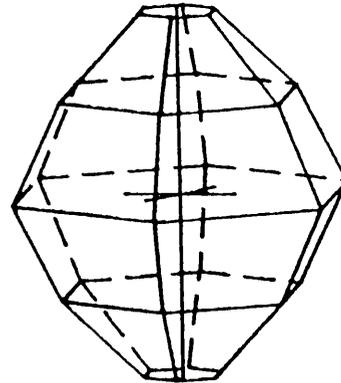
Figura 34. Geometrías de las muestras.



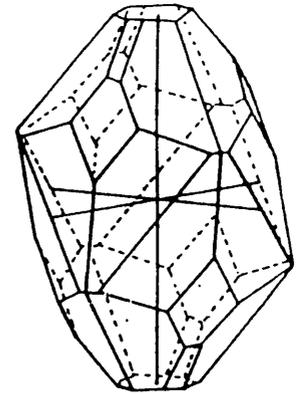
CN-17



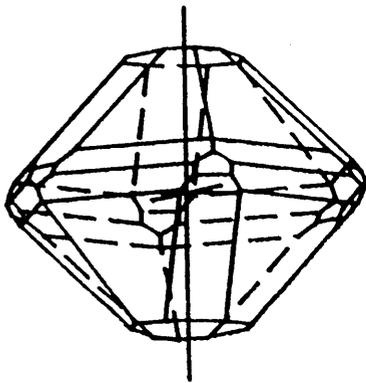
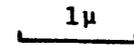
687



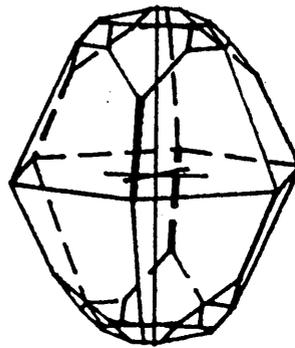
A2-25-A



JI-2

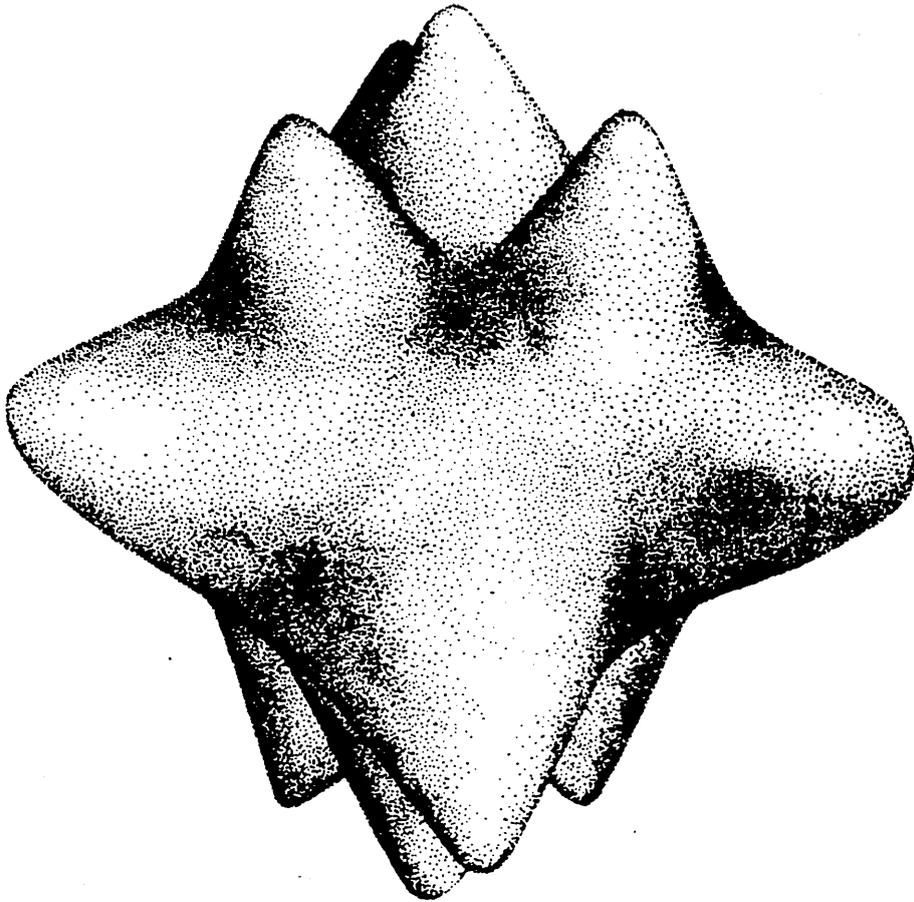


AC-105

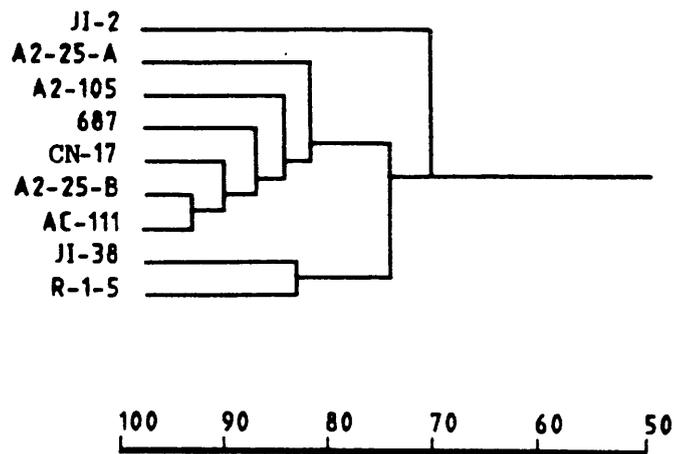


AC-111

Figura 34. (continuación).



*Fig. 35. Forma del "grano medio" para la muestra 687.*



*Figura 36. Análisis cluster de las muestras estudiadas.*

C. Estudio de la evolución de la cristalinidad en la diagénesis y el metamorfismo de grado muy bajo y bajo. Aplicación a muestras del Subbético Medio y Externo de las Cordilleras Béticas, y Carbonífero Superior y Medio del borde meridional de la Sierra de la Demanda.

Sobre las muestras de arcillas (PA-13, FV-6, HU-19, SP-7, CLZ-2, IZ-16) y pizarras (MY-26 y MY-27) que se usaron en el apartado c.3.1 para obtener las curvas de tamaños frente a ensanchamiento, se ha realizado además una cuantificación del contenido de defectos, así como una completa caracterización de los mismos, con el fin de ver la evolución de ambos a medida que avanza la diagénesis y el metamorfismo de grado muy bajo.

Las muestras de arcillas pertenecen al Subbético Medio y Externo de las Béticas y han sufrido distintos grados de diagénesis, sin llegar ninguna de ellas al grado muy bajo de metamorfismo (Palomo, 1987). Los tamaños aquí son en general del orden de un centenar de Å, salvo la muestra PA-13 perteneciente a la serie del Pozo del Algar (varios centenares de Å).

Por otra parte, en lo que a la cantidad de defectos se refiere, si bien los valores de  $W_d$  son perfectamente representativos de la cantidad de defectos, de modo que a mayor cantidad de éstos mayor ensanchamiento  $W_d$  debido a las distorsiones de la red; es posible, como se dijo en el apartado c.2.3 del capítulo de Metodología, pasar de este parámetro de varianzas a otro notado por  $\alpha$  que representa la probabilidad o tanto por ciento de planos reticulares defectuosos en la dirección perpendicular a los planos difractantes, mediante la comparación de  $W_d$  con el ensanchamiento de una función del tipo de la representada en la figura 5. De este modo al valor  $\alpha=1$  (o

100 %), que supone que la totalidad de los planos son defectuosos se le ha hecho corresponder una anchura de  $10^\circ$  de  $2\theta$ . Los valores expresados de este modo para las ilitas estudiadas con menor grado de diagénesis son del orden de un 30 % ( $W_d=0.18$ ), y las más diagenéticas del 15 % ( $W_d=0.082$ ). Aunque tales valores deben considerarse siempre con un carácter bastante relativo debido a que no se ha podido llevar a cabo una calibración experimental de este parámetro del tipo de la realizada con el tamaño de dominio cristalino en el apartado c.3, ya que el número de defectos es algo mucho más difícil y arbitrario de cuantificar.

Por su parte las micas y cloritas de las pizarras pertenecientes al borde meridional de la Sierra de la Demanda (Carbonífero Superior y Medio) que han sufrido posiblemente un metamorfismo de grado muy bajo, tienen tamaños del orden de los 1000 Å, y dan porcentajes de defectos de alrededor de un 8 % para las micas y un 5 % para las cloritas.

Por último, es importante señalar, en parte por hacer hincapié en la necesidad de conocer por separado los tamaños de cristalito y el contenido de defectos, el hecho de que las cloritas que aparecen en el grado muy bajo, si bien tienen tamaños análogos a los de las micas blancas, presentan un contenido en defectos reticulares mucho menor, como se ha indicado (también en las imágenes de bandas reticulares de TEM se observa una mayor perfección estructural en las cloritas frente a las micas). Así pues en la evolución desde la diagénesis al comienzo del grado bajo tenemos un aumento de los tamaños de los paquetes, así como una disminución del contenido en defectos en las micas; sin embargo las cloritas presentes en el grado bajo si bien experimentan también un crecimiento de la cristalinidad en

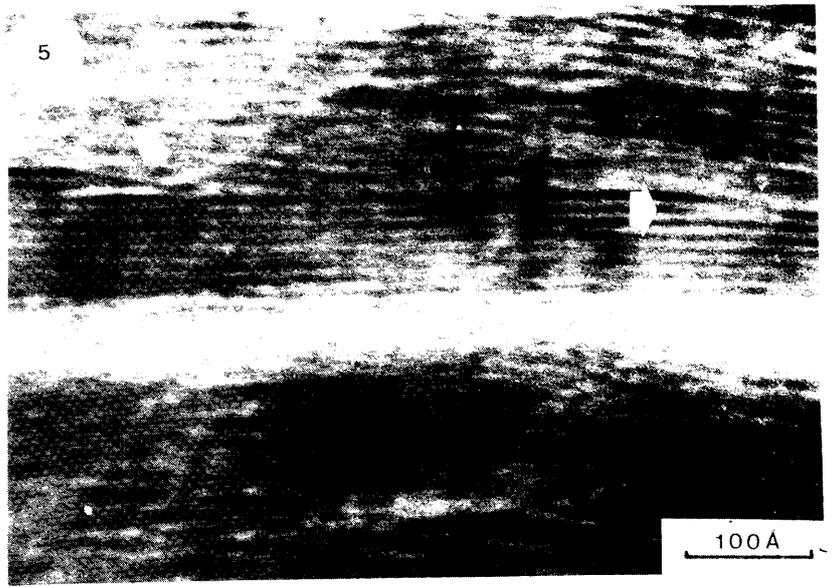
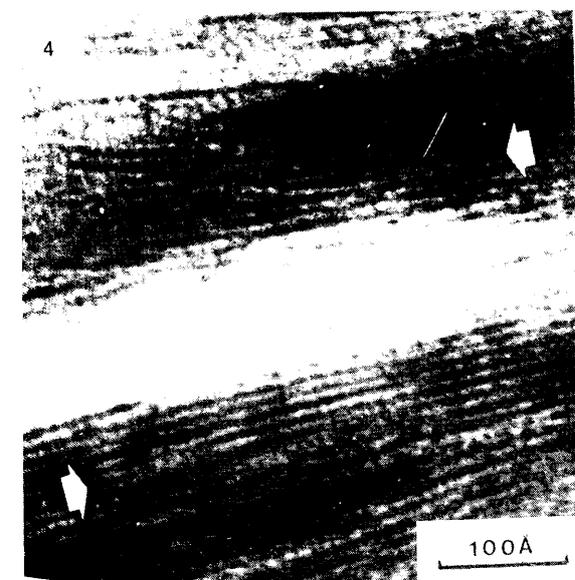
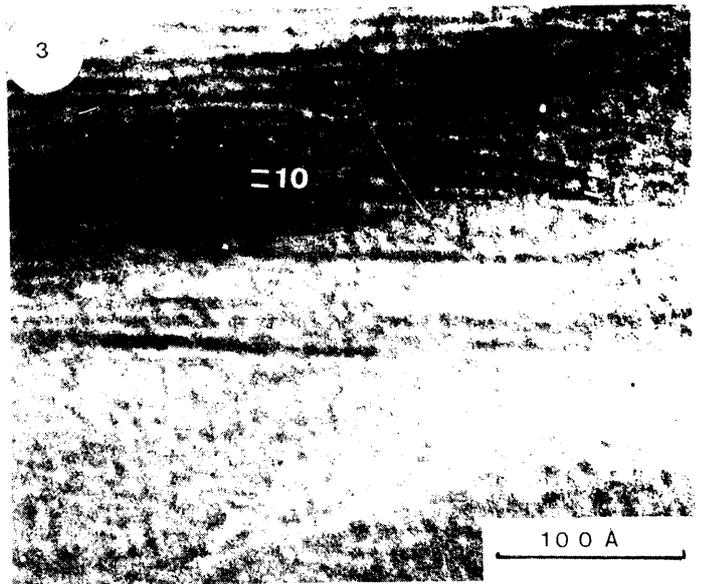
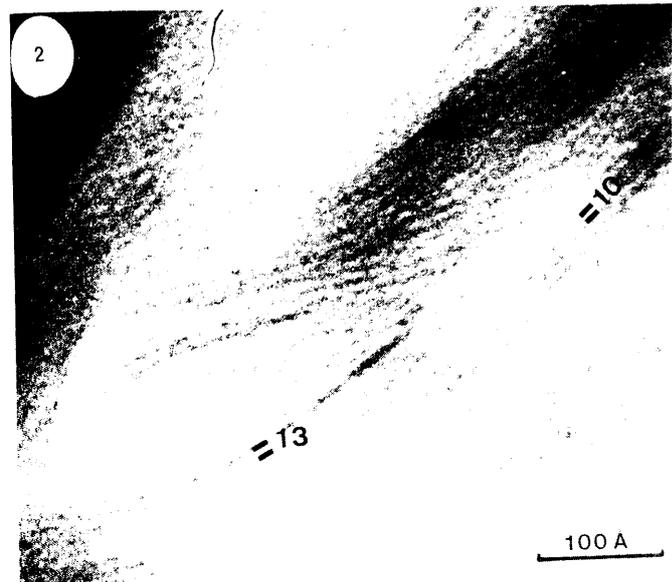
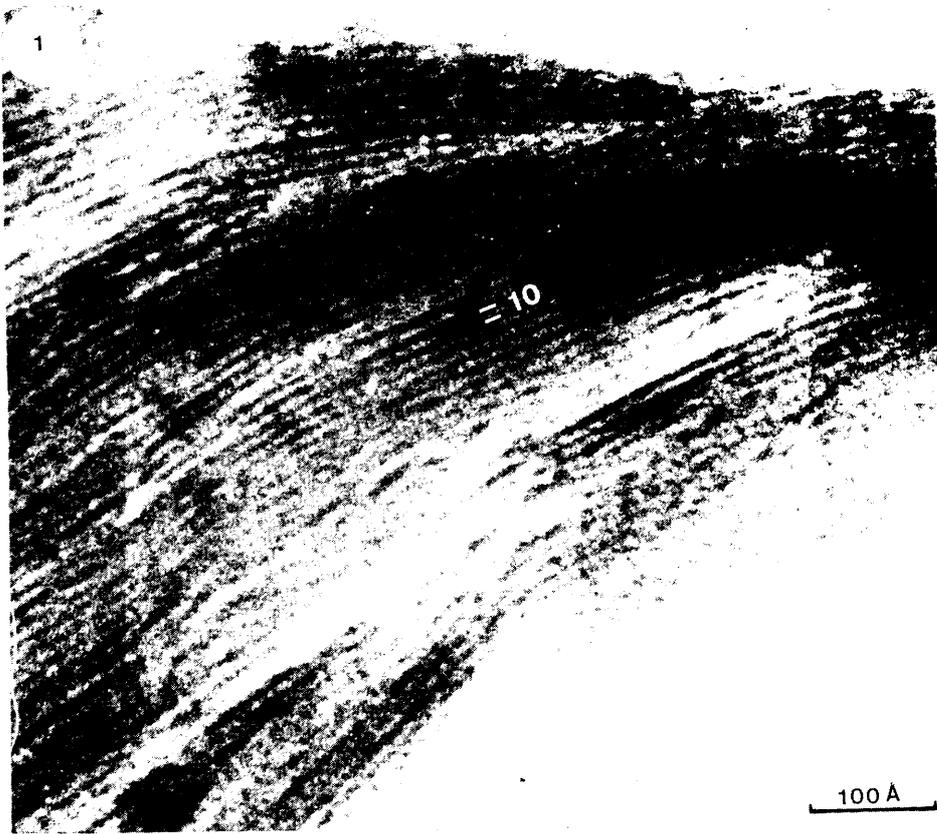
este doble sentido, reordenan más fácilmente su estructura que aquellas, seguramente porque la energía necesaria para ello sea menor. Otra posibilidad es que las cloritas sean neoformadas a partir del Fe y Mg de las esmectitas que las ilitas no aceptan totalmente en su red durante el proceso de transformación de esmectita a ilita (Ahn y Peacor, 1986); con lo que los cristales de clorita crecen libres de defectos reticulares frente a las micas que en cierto modo heredarán algo del carácter defectivo de las esmectitas.

En cuanto a la caracterización de los defectos cristalinos presentes en las muestras de tipo sedimentario, describiremos en primer lugar las imperfecciones estructurales presentes en el componente ilítico mayoritario, indicando su variación con el aumento del grado diagenético; proponiendo posibles explicaciones en cuanto a su génesis, a la luz del estado actual de conocimientos de este tema. Para ello se han obtenido imágenes de alta resolución que muestran los planos reticulares (001) de los paquetes de arcilla situados perpendicularmente al plano de la muestra (fotografía 3 de la lámina IV). Ha sido necesario cortar láminas de 500 Å para disponer de bordes suficientemente delgados, mediante ultramicrotomía con cuchilla de diamante. Este tipo de imágenes permite ver, incluso a pequeños aumentos, el aspecto fusiforme así como los pequeños tamaños de los paquetes de arcilla, en el caso de las muestras menos diagenéticas (fotografía 1 de la lámina IX). Además de estas características texturales a escala de TEM, pueden observarse gran cantidad y diversidad de imperfecciones reticulares que hacen que junto con los pequeños tamaños, del orden de algo menos del centenar de Å, la cristalinidad de este tipo de muestras sea muy pobre.

Entre los diversos tipos de imperfecciones tenemos capas irregulares curvadas, con desórdenes en el espaciado interplanar, que varía dentro de una misma capa de 10 a 13 Å (fotografías 1, 2 y 3 de la lámina VII), lo cual puede ser el resultado de una deshidratación diferencial de las capas de esmectita como consecuencia del efecto de vacío del TEM (Ahn y Peacor, 1986).

Otros defectos observados son las terminaciones de capas. Las capas que dan estas terminaciones se curvan al llegar a éstas para acomodarse a la distribución de esfuerzos (fotografías 4 y 5 de la lámina VII). Estas terminaciones constituyen también las denominadas dislocaciones de filo, las cuales se distribuyen al azar en el interior de los granos en estas primeras etapas de la diagénesis para posteriormente, a medida que avanza la diagénesis y entramos en el metamorfismo, concentrarse dando una distribución planar de dislocaciones. En las fotografías 1 y 2 (lámina VIII) pertenecientes a una muestra más cristalina, concretamente la de mayor grado diagenético del grupo de muestras sedimentarias del Subbético, se puede observar una concentración de dislocaciones de filo situadas paralelamente, y constituyendo pequeños bordes de bajo ángulo. Sin embargo, va a ser en el comienzo del metamorfismo donde este tipo de estructuras alcanzan su gran desarrollo como luego veremos.

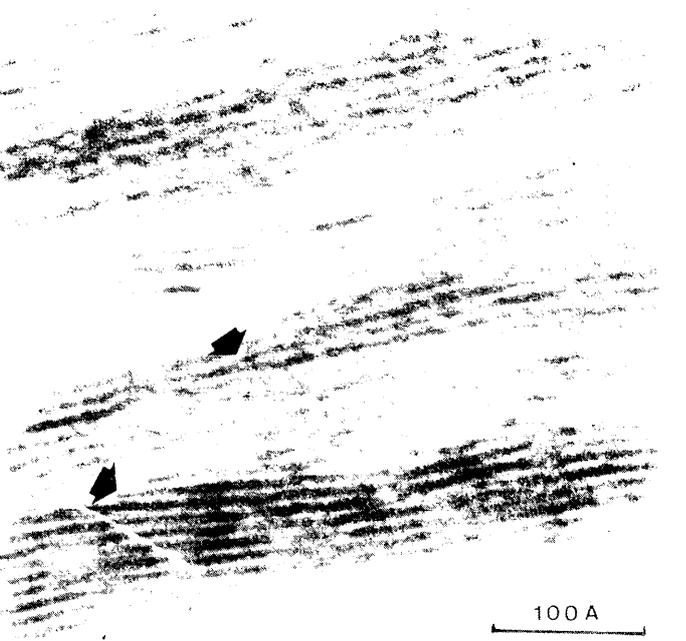
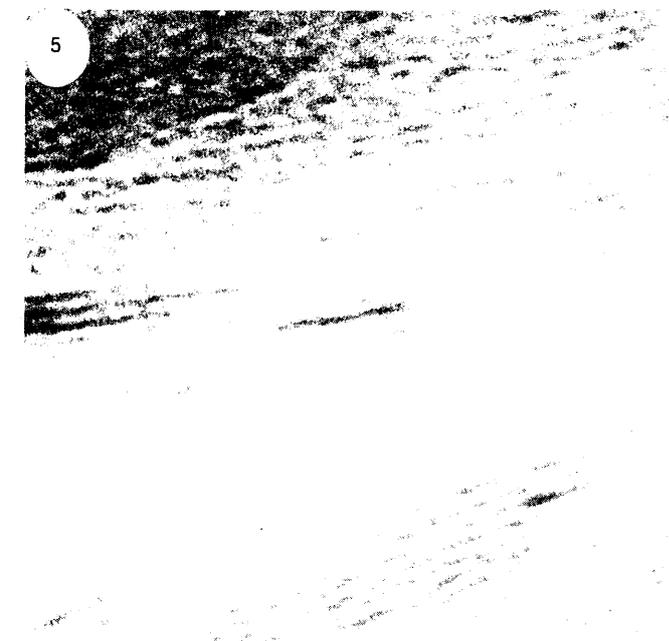
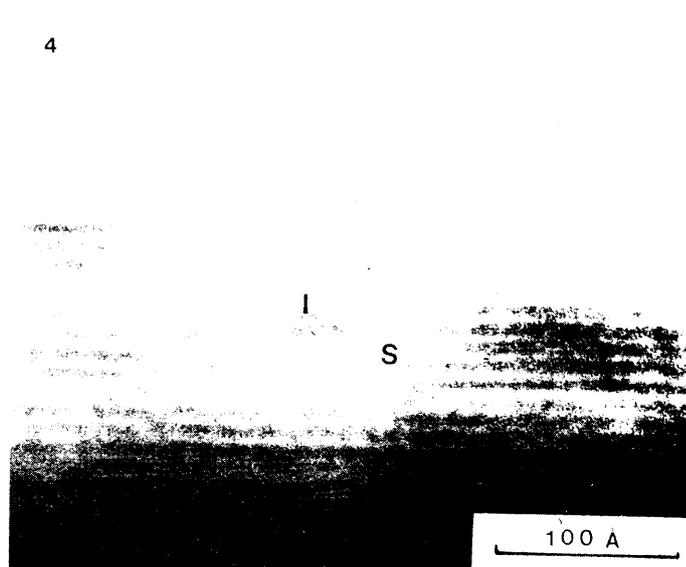
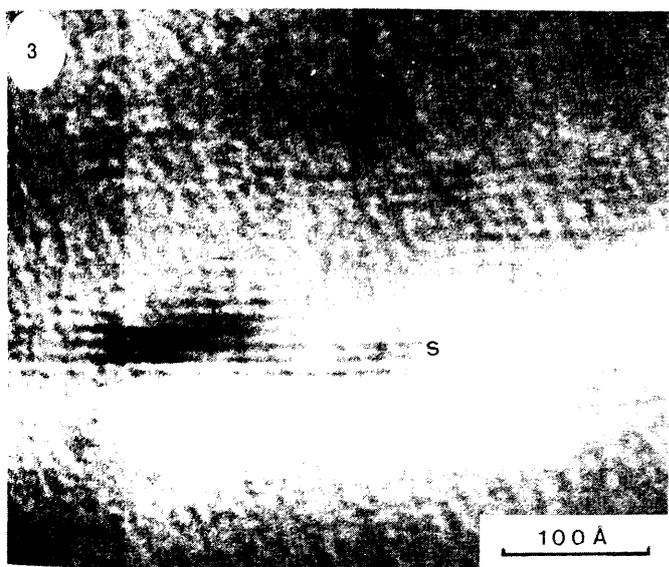
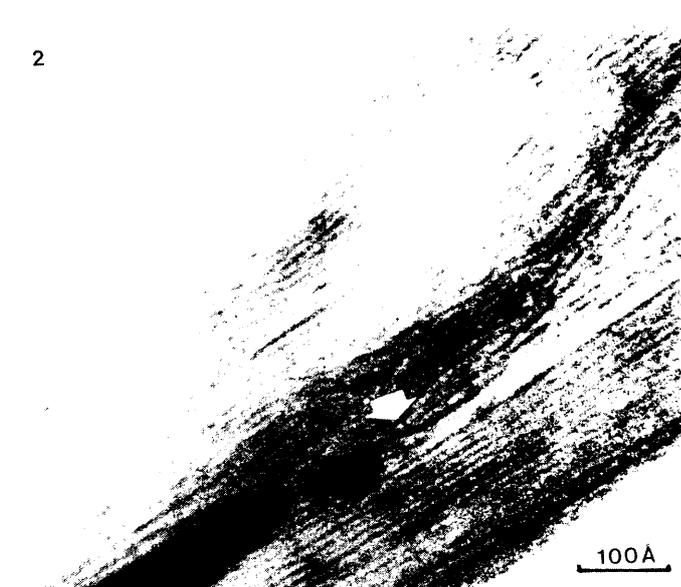
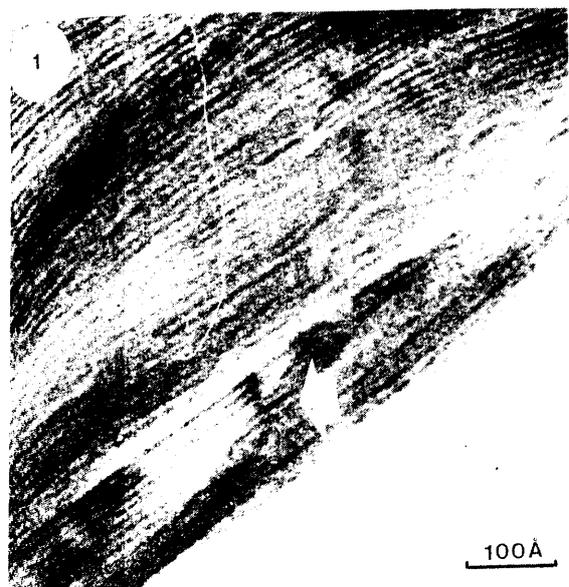
Indicaremos la esporádica existencia de secuencias muy cortas, donde encontramos capas mezcladas de illita y esmectita (fotografías 3 y 4 de la lámina VIII). Aunque lo que normalmente se observa es que esta última forma capas onduladas de tipo esmectítico ( $\approx 13$  Å de espesor) que se sitúan generalmente en la periferia de los paquetes de illita (fotografía 5 de la lámina VIII). También se presentan de forma muy generalizada formando



LAMINA VII.

Fotos 1, 2 y 3. Capas de ilita curvadas y con espaciados interplanares variables (10 a 13 Å).

Fotos 4 y 5. Dislocaciones de filo, también llamadas terminaciones de capas.



LAMINA VIII.

Fotos 1 Y 2. Concentración de dislocaciones de filo dando bordes de bajo ángulo.

Fotos 3 y 4. Capas mezcladas tipo ilita y esmectita en el interior de los paquetes.

Foto 5. Paquetes fusiformes de esmectita con gran cantidad de dislocaciones y capas onduladas con espesores de unos 13 Å situadas en su periferia.

una especie de haces o paquetes de arcilla fusiformes claramente separados de los paquetes de ilitas, y con gran cantidad de dislocaciones de filo (fotografías 5 (lámina VIII) y 1 (lámina IX)). Incluso constituyen capas aisladas muy cortas, englobadas en un material de fuerte contraste (fotografías 1 de las láminas IX y X).

Generalmente la esmectita se ha considerado como un precursor de la ilita mediante procesos como

Esmectita -> Interestratificado -> Iilita

o reacciones que utilizan minerales heredados, del tipo

Esmectita + K-Feldespatos + Mica --> Iilita + Clorita + Cuarzo

Para la transformación de esmectita a ilita se han propuesto dos mecanismos: uno de transformación en estado sólido, que conlleva un reemplazamiento directo de la fase preexistente; y otro de neoformación, por disolución de aquella y posterior precipitación que da como resultado los cristallitos de ilita (Whitney y Northrop, 1988; Yau et al., 1988).

Se ha observado en estas muestras un proceso de transformación análogo al descrito por Amouric y Parrón (1985) para la glauconita. Las capas de ilita se formarían por un proceso de crecimiento a partir de una fase inicial esmectítica S, cuyas capas ( $\approx 13$  Å) se van desvaneciendo lateralmente pasando a un material A, que constituye una región semiamorfa a expensas de la cual crecería la ilita con una estructura micácea bien definida, I (capas a 10 Å). Estas zonas no cristalinas marcan generalmente el frente de evolución entre la fase S y la fase cristalina I que crece a partir de S (fotografía 2 de la lámina X).

Por último puede observarse un material no cristalino tipo gel entre los paquetes de aspecto fusiforme; el cual se ha indicado por una letra G en la fotografía 1 de la lámina IX. Presenta un aspecto moteado, con cierto contraste que sugiere la presencia de átomos pesados. La aparición de esta fase G rodeando generalmente a la esmectita, S, hace pensar en algún tipo de relación genética del gel con ésta, bien como precursor, o bien como fase previa de la transformación de esmectita a ilita.

A medida que avanza la diagénesis aumenta la cristalinidad de estos sedimentos. Las características más notables son los mayores tamaños de los paquetes de ilita, ahora superiores al centenar de A (fotografía 2 de la lámina V), y el aspecto tabular bien definido de los mismos. Ello es lógicamente debido a un crecimiento de los granos a medida que aumenta la profundidad de enterramiento, y por ello la temperatura. Paralelamente los cristalitos presentan una buena ordenación reticular con capas a 10 A perfectamente definidas. Los defectos cristalinos anteriormente descritos desaparecen casi por completo. Las imperfecciones reticulares que aparecen en estas muestras más cristalinas son pequeños pliegues de capas de ilita que en algunos casos pueden afectar incluso a todo un paquete (fotografía 3 de la lámina XI), y que serían el resultado de una compactación durante el crecimiento del grano. También existen defectos de apilamiento que se ponen de manifiesto por el oscurecimiento de algunos bordes de capas, de forma que las rayas negras corresponden a paquetes de capas con la misma orientación (fotografías 3 (lámina X) y 1 y 2 (lámina XI)).

Señalemos finalmente, en lo que a las muestras sedimentarias se refiere, la presencia de algunos paquetes de clorita, en muy

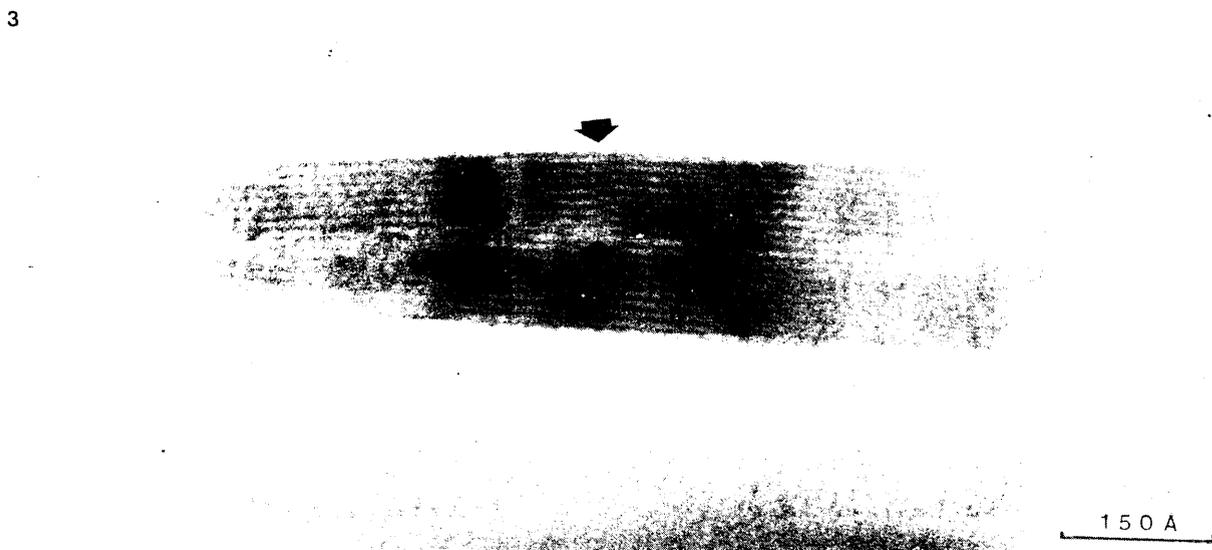
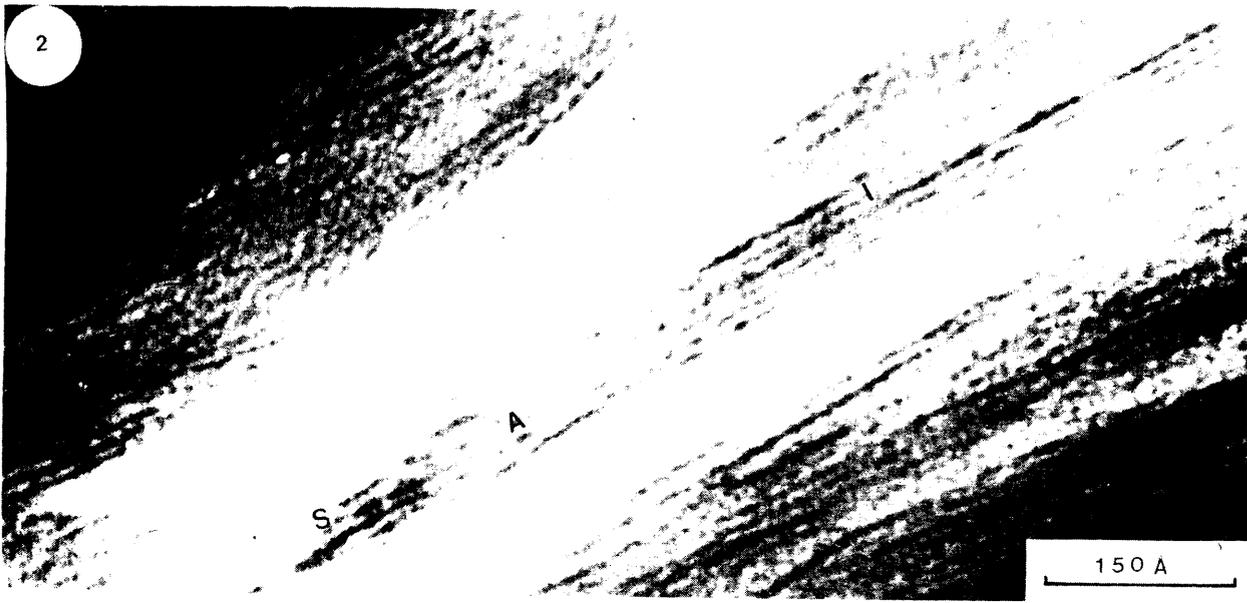
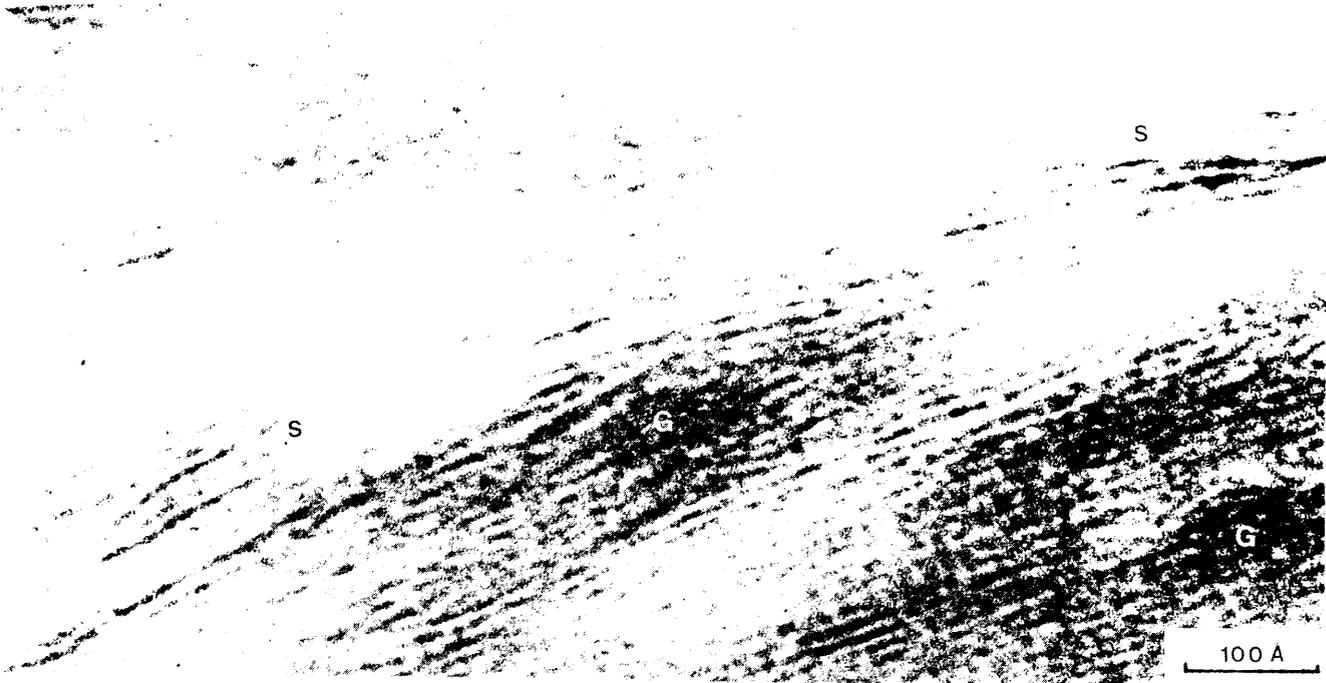


300 A

LAMINA IX.

Foto 1. Paquetes de aspecto anastomosado de esmectita (S) con dislocaciones y capas onduladas de unos 13 Å de espesor en la periferia. Material no cristalino tipo gel (G) situado entre dichos paquetes.

L.X



LAMINA X.

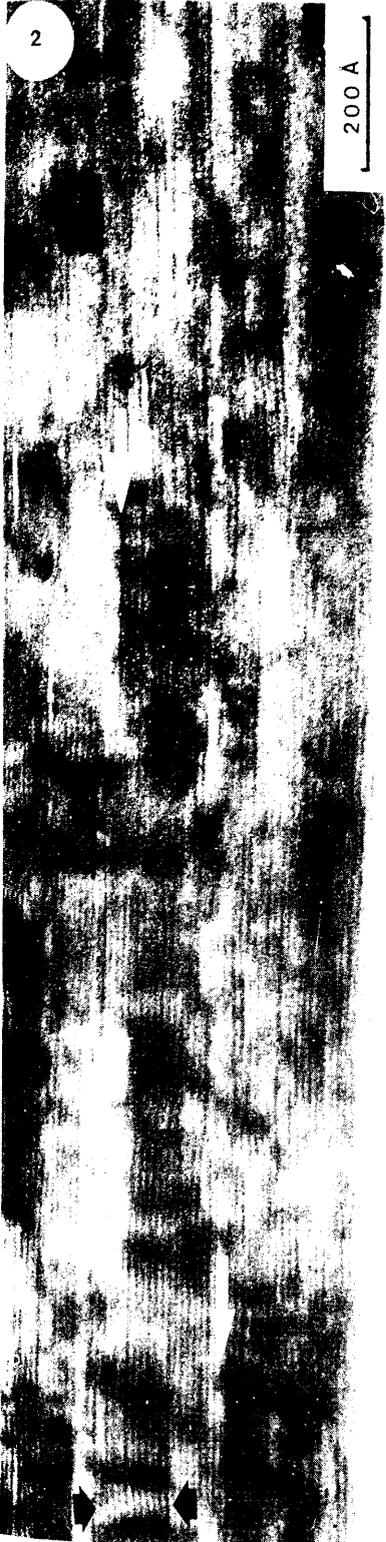
Foto 1. Capas aisladas de esmectita (S) dentro de un material amorfo de fuerte contraste (G).

Foto 2. Capas de esmectita (S) con unos 13 Å que pasan lateralmente a capas de illita (I) con 10 Å a través de una fase semiamorfa (A) intermedia.

Foto 3. Defectos de apilamiento que se ponen de manifiesto por el mayor contraste de algunas capas.



250 Å



LAMINA XI.

Foto 1 y 2. Idem foto 3 de la Lámina X.

Foto 3. Pliegues de las capas de ilita resultado de una compactación durante el crecimiento del grano.

pequeñas cantidades como también se desprende de la observación de los diagramas de rayos X. En la fotografía 1 de la lámina XII se puede apreciar un paquete de clorita con algunas capas ligeramente expandidas ( $d_{001} > 14 \text{ \AA}$ ), que podrían significar una hidratación de la estructura; también hacia un extremo del paquete aparecen unas cuantas capas de tipo ilítico ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ).

Las pizarras estudiadas han sufrido un metamorfismo de grado muy bajo. Su aspecto en microscopía óptica es de una pasta microgranular, donde se aprecia una esquistosidad preferencial. Existen además unos cristales de moscovita mayores de  $2 \mu$  relativamente orientados que parecen dar una segunda esquistosidad. La microscopía electrónica a baja resolución nos permite observar igualmente dos esquistosidades bien definidas (fotografía 2 de la lámina XII), constituidas por paquetes de mica no muy diferentes en cuanto a tamaños. Ambas orientaciones podrían atribuirse a dos posibles fases de deformación: una de baja y otra de media presión, en base a los datos obtenidos sobre estas mismas muestras por otros autores (Nieto y Alvarez, comunicación personal), que obtienen una distribución bimodal en el parámetro  $b_0$  indicativo del grado de fengitización en las micas. No obstante, esto no se ha podido confirmar mediante estudios microanalíticos con el microscopio electrónico disponible, puesto que como se ha dicho anteriormente no existe la posibilidad de analizar áreas pequeñas cuando se trabaja en alta resolución.

La cristalinidad encontrada en estos sedimentos ya metamorfizados es mucho más elevada que en el caso anterior. Los paquetes de mica y de clorita alcanzan tamaños del orden de los mil Angstroms. Por su parte la tipología de defectos reticulares

es diferente, así como la cantidad de los mismos. Su número es menor y su diversidad se limita a la existencia de bordes de bajo ángulo (fotografía 1 de la lámina XIII) formados por una concentración de dislocaciones de filo, siendo en algunas ocasiones su número especialmente notable. A veces aparecen también dislocaciones en el interior de los cristales, como en el caso del cristal de clorita de la fotografía anterior. Lo normal es que las bandas reticulares aparezcan rectas y exentas de dislocaciones, salvo en zonas muy concretas como la anterior.

Relacionadas con las dislocaciones y bordes de bajo ángulo aparecen superficies de granos muy irregulares como las de la fotografía 2 de la lámina XIII.

Se observan además estructuras deformacionales tipo "kink band" y pequeños pliegues poco curvados, que indican deformaciones pequeñas, posiblemente resultado de una compactación durante el crecimiento del paquete (fotografía 3 de la lámina XIII).

En la fotografía 1 de la lámina XIV se aprecia una curiosa imperfección reticular en una región de clorita donde se observa la falta de una capa tipo brucita. Existen pues, seis capas tipo talco (rayas oscuras más gruesas) y cinco tipo brucita (rayas finas situadas en la parte clara, y que en algunas capas no se llegan a resolver), con lo que tendremos cinco capas de clorita y una adicional de talco. Para la formación de esta estructura puede pensarse en un proceso de cizalla donde la muestra sufriría un estiramiento, separación y posible torsión a lo largo del contacto entre el paquete tipo talco y la capa tipo brucita.

Se observan también intercalaciones de capas a 7 Å en las

1



2

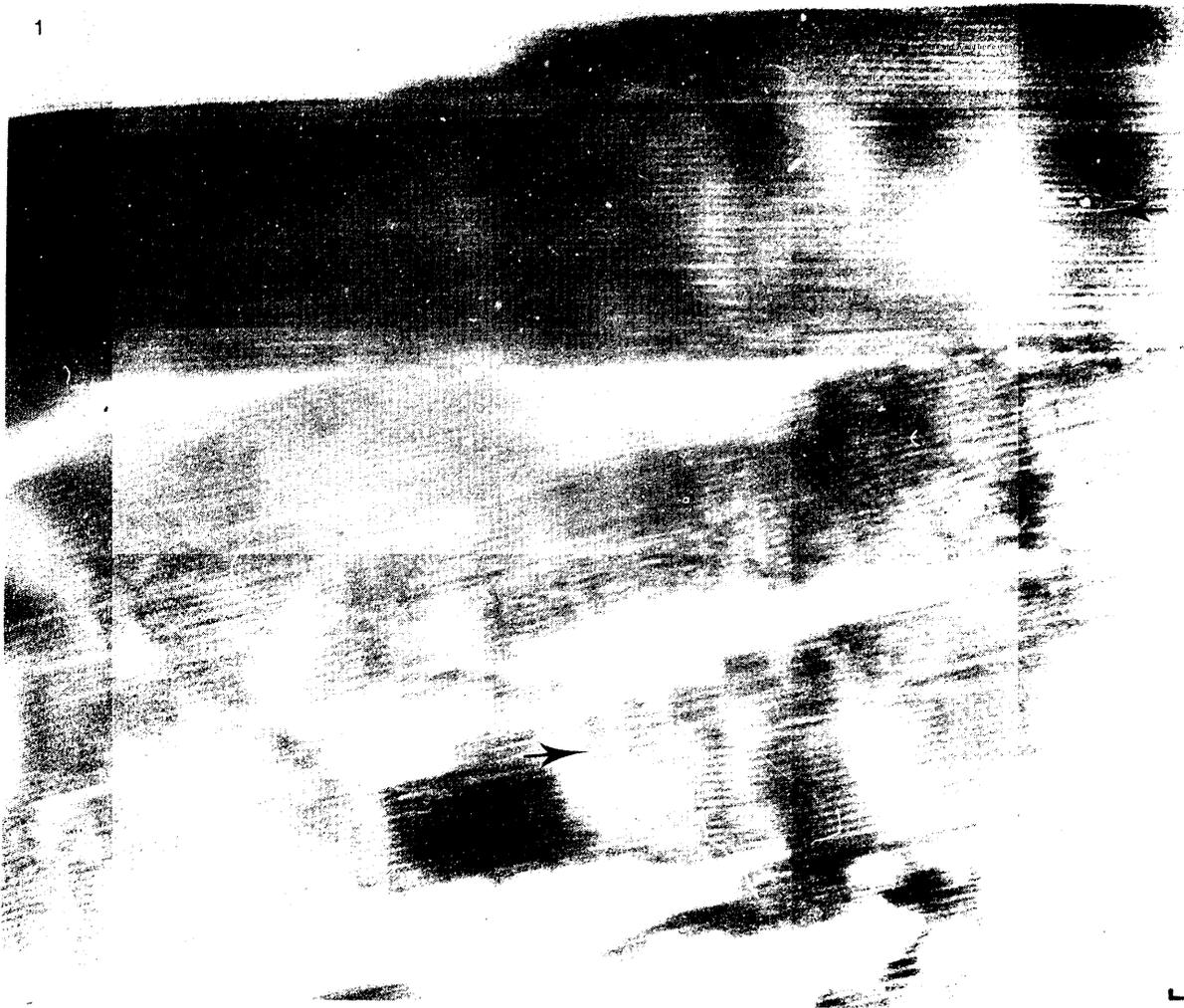


LAMINA XII.

Foto 1. Paquete de clorita (CL) con algunas capas algo hinchadas (>14 Å) que pasan hacia un extremo a capas de tipo ilítico (IL) de unos 10 Å de espesor.

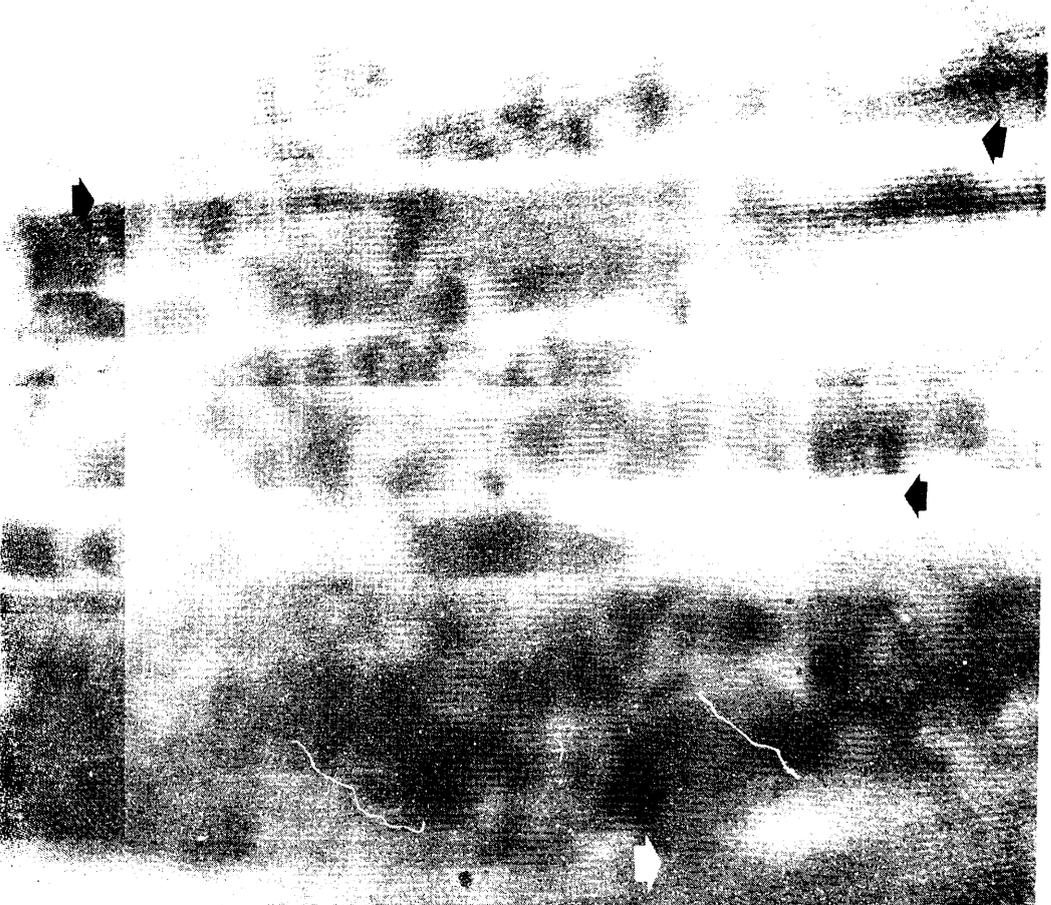
Foto 2. Imagen de baja resolución donde se pueden observar dos esquistosidades bien definidas.

1



200 A

2



3

200 A

200 A

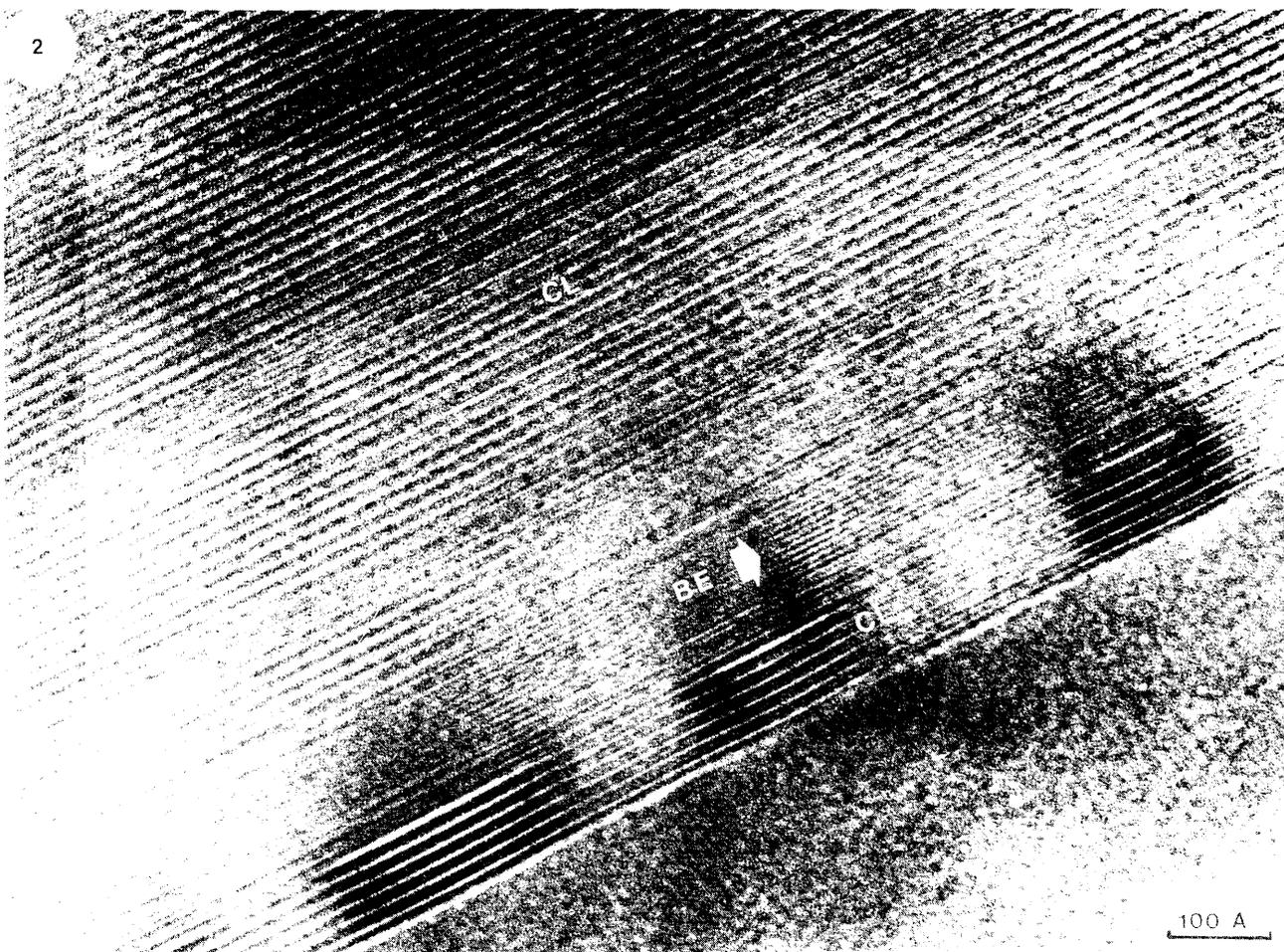
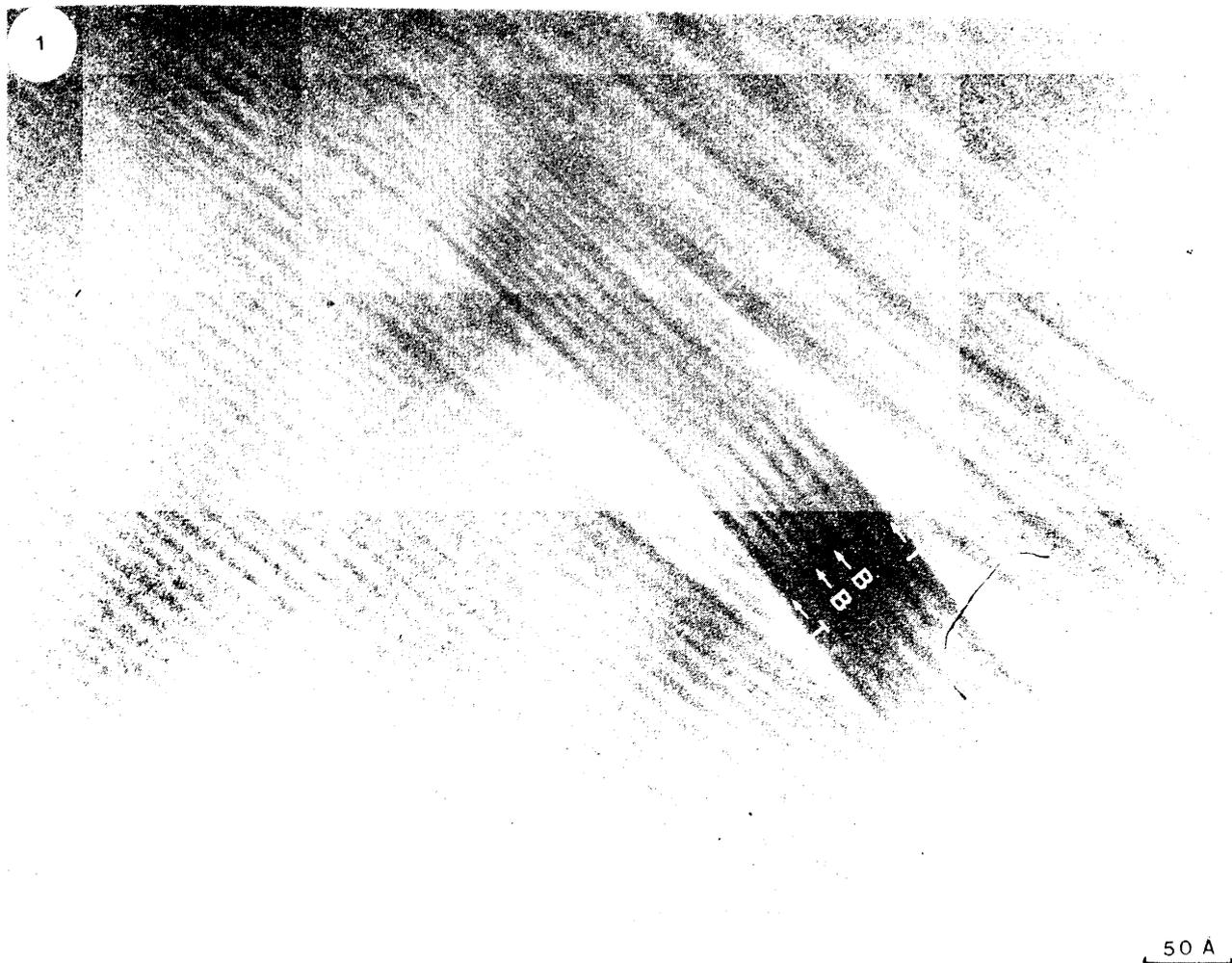
L.XIII

LAMINA XIII.

Foto 1. Bordes de bajo ángulo formados por una concentración de dislocaciones de filo (flechas gruesas). También aparecen dislocaciones en el interior de los cristales de clorita (flechas finas).

Foto 2. Superficies de grano muy irregulares, relacionadas con las dislocaciones y bordes de bajo ángulo, en micas.

Foto 3. Pequeños pliegues poco curvados resultado de una compactación durante el crecimiento del paquete, en micas.

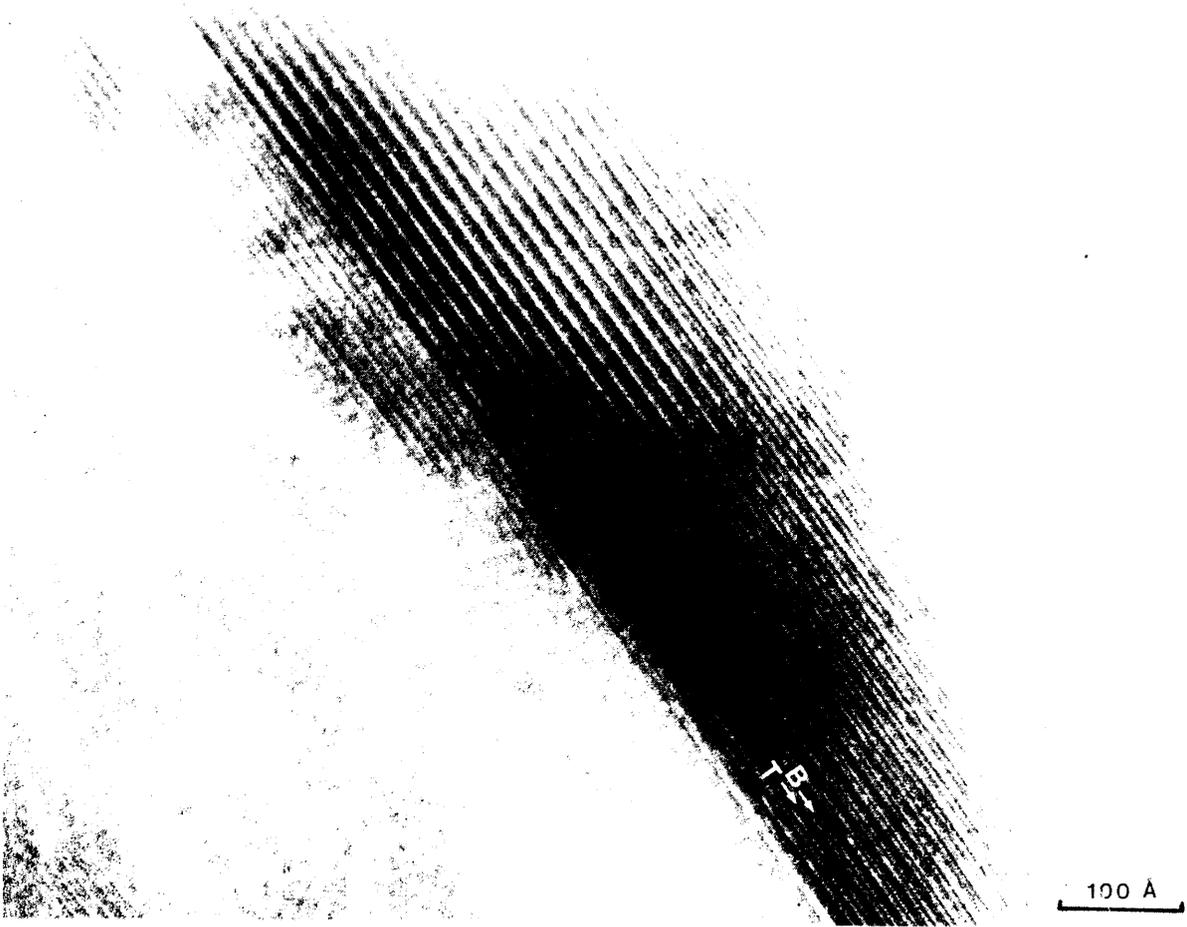


LAMINA XIV.

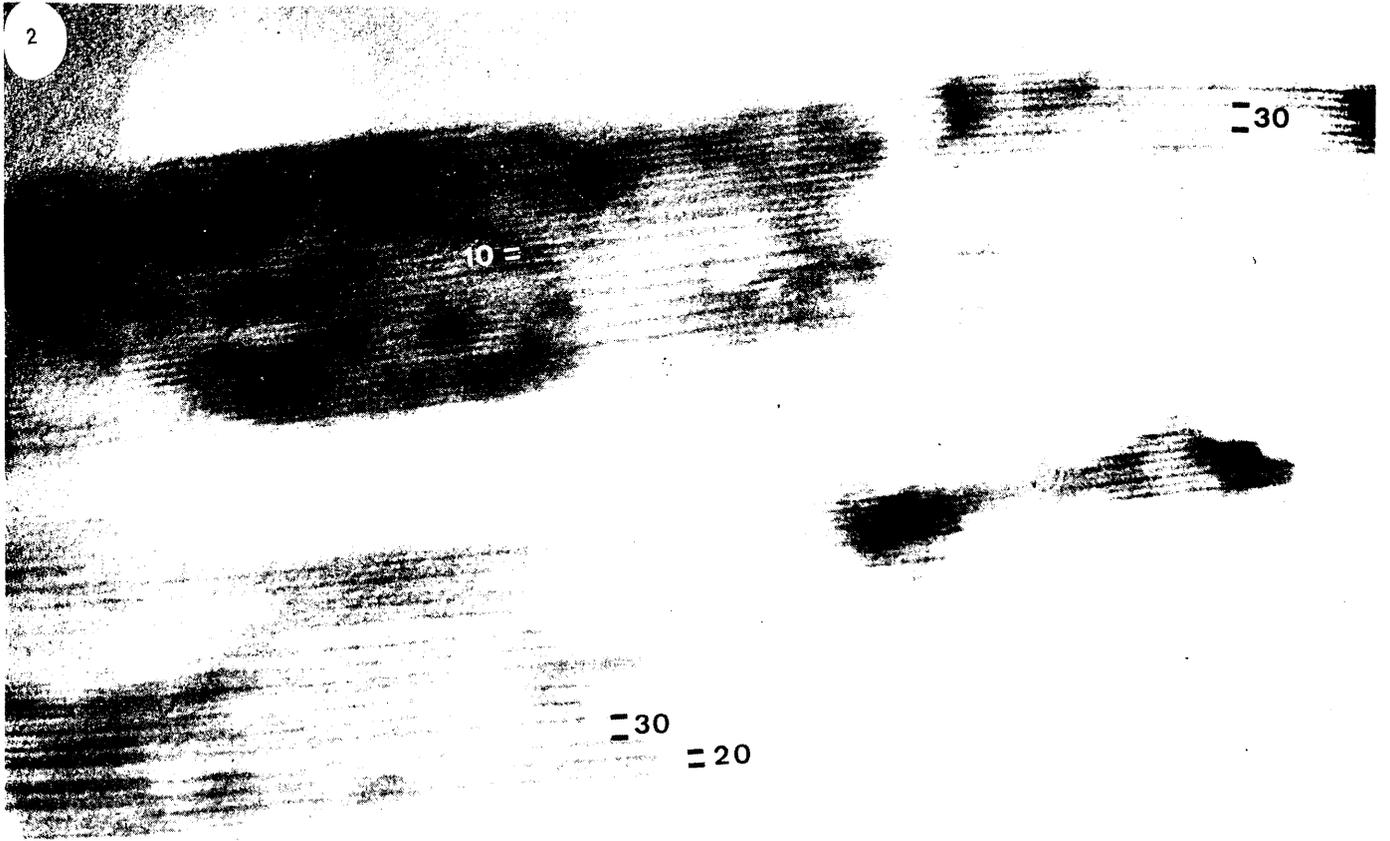
Foto 1. Estructura deformacional en un cristal de clorita, resultado de un efecto de cizalla ( B: capa tipo brucita; T: paquete tipo talco).

Foto 2. Intercalaciones de capas a 7 A (Berthierina: BE) en las cloritas (CL).

1



2



LAMINA XV.

Foto 1. Diferenciación de los paquetes tipo talco (T) y las capas tipo brucita (B) en la clorita.

Foto 2. Paso lateral de una periodicidad a 20 y 30 Å a una secuencia monótona de capas a 10 Å al variar el espesor y orientación del cristal de mica de una zona a otra.

cloritas (fotografía 2 de la lámina XIV) que podrían ser Berthierina, un mineral con una estructura tipo serpentina y una composición similar a la de la clorita, posible precursor metaestable de esta última en los procesos diagenéticos (Ahn y Peacor, 1985).

Finalmente pueden apreciarse también aspectos estructurales como es la diferenciación de las capas talco y brucita en la clorita (fotografía 1 de la lámina XV); así como periodicidades a lo largo de  $c^*$  de las micas a dos capas, esto es a 20 Å, que indicarían la existencia de un politipo 2 M, e incluso en algunos casos además de dos y tres capas, de forma que se pasa lateralmente al variar el espesor a una secuencia monótona de capas a 10 Å (fotografía 2 de la lámina XV). Ambas imágenes se obtuvieron inclinando el cristal de forma que  $c^*$  no fuese perfectamente perpendicular al eje óptico del TEM, con el fin de realzar la modulación debida al politipismo (Veblen, 1983).

Las cantidades y tipología de defectos descritos anteriormente, relativos a las etapas diagenéticas y metamórficas de grado bajo, concuerdan con el esquema evolutivo descrito por Lee et al. (1985) y Ahn y Peacor (1986) para este tipo de muestras metapelíticas. Se da no obstante, una descripción variada y con detalle que nos permite establecer perfectamente la evolución de la cristalinidad mineral en la diagénesis y metamorfismo de grado muy bajo, y que complementa ampliamente los estudios realizados por estos autores que, a diferencia de lo que se ha hecho aquí, han tratado de forma amplia el problema desde el punto de vista de la evolución del quimismo en las diversas fases minerales que aparecen.

D. Estudio de procesos de alteración y deformación en diques leuceocráticos asociados a rocas ultramáficas de la Serranía de Ronda. Defectos cristalinos que aparecen e implicaciones de los mismos.

d.1 Marco geológico.

Los macizos lertzolíticos de la Serranía de Ronda (Complejo Alpujarride de las Zonas Internas de las Cordilleras Béticas; Sur de España) y Beni Bousera (Séptides de las Zonas Internas de la Cadena del Rif; Norte de Marruecos) corresponden a porciones de Manto Superior emplazados tectónicamente en la base de la corteza continental, que presentan una aureola metamórfica de alta temperatura. Su zonación desde lertzolita con granate en el exterior, lertzolita con espinela, hasta lertzolita con plagioclasa en el núcleo, se asocia con un enfriamiento dinámico y procesos de fusión parcial del diapiro peridotítico durante su ascenso (Obata, 1980; Frey et al., 1985). En la aureola metamórfica que afecta al material metapelítico suprayacente se observa la siguiente sucesión: kinzigitas, gneises y migmatitas, esquistos y filitas (Torres-Roldan, 1981; Tubia, 1985). A estas rocas metamórficas se les asigna un metamorfismo de contacto de alta temperatura (750-800 °C) y alta presión (6-9 Kb) relacionado con la intrusión peridotítica. El cuerpo lertzolítico a alta temperatura (unos 900 °C) con su aureola metamórfica cabalgó sobre una serie metasedimentaria carbonatada a lo largo de un contacto dinamometamórfico dando milonitas cuarzo-feldespáticas de alta temperatura y baja presión (Tubia, 1985). Así pues, las partes superior e inferior del macizo lertzolítico se generaron bajo diferentes condiciones de P y T. Finalmente las peridotitas sufrieron una fuerte serpentización, principalmente a lo largo

de las fracturas tectónicas más tardías.

Las asociaciones minerales que se han estudiado constituyen la ganga de uno de los tipos de mineralizaciones filonianas estudiadas por Gervilla (1989). Según este autor se puede apreciar en el macizo ultrabásico un peculiar tipo de mineralización constituida por cuerpos con forma de "pods" y filones, que se extienden lateralmente unas decenas de metros y menos de 1-2 metros de anchura. Este mismo autor ha identificado tres tipos principales de mineralizaciones: la primera y la segunda están compuestas esencialmente de *cromita* y *arseniuros de Ni* con piroxenos, *cordierita* y puntualmente *plagioclasa* y *cordierita*, como ganga mineral, y que se denominan respectivamente mineralizaciones de *cromita-arseniuro de Ni s. str.* y mineralizaciones de *cromita*. Son justamente los diques de *plagioclasitas* con *flogopita* y *cordierita* asociados a las mineralizaciones de *cromita-arseniuro de Ni s. str.* los aquí estudiados. El tercero incluye menas de *sulfuros de Fe-Ni-Cu* con *grafito* en proporciones variables, y piroxenos, *plagioclasas* y/o *flogopita* como ganga.

Respecto al origen de los minerales de estos filones según Gervilla (op. cit.), en el caso del *ortopiroxeno* y la *cromita* es indiscutible su formación mediante un proceso de *cristalización magmática*. Respecto a la *cordierita*, si bien se relaciona generalmente con procesos *metamórficos*, puede encontrarse también como *fase magmática* en rocas *anatécticas* de alta temperatura y baja presión (Irvine, 1967). A partir de una serie de evidencias texturales y mineralógicas las mineralizaciones de *cordierita-Mg*, *cromita* y *niquelina* cristalizaron después de las que contienen *ortopiroxeno* con *cromita* y *niquelina*, y seguidamente lo hicieron

las de plagioclasa y flogopita . Esta cristalización podría ser debida a una fraccionación magmática resultante de un proceso de enriquecimiento de aluminio, álcalis y agua en el líquido residual (Gervilla, 1989).

En cuanto al emplazamiento de estas mineralizaciones magmáticas durante la evolución del diapiro de manto superior, señalemos que los cuerpos minerales se han inyectado en la lertzolita formando diques y venas. La mayoría de ellas son concordantes con respecto a la foliación de la lertzolita (Gervilla, op. cit.).

El emplazamiento y cierre térmico de estos macizos lertzolíticos están datados entre 23 y 19 Ma, tanto para la lertzolita como para las muestras metamórficas que la rodean, por diversos métodos y numerosos autores (Gervilla , op. cit).

Finalmente se ha observado en las plagioclasitas asociadas a las mineralizaciones Cr-Ni un proceso de alteración hidrotermal por fluidos ricos en agua de procedencia desconocida por ahora, y que ha dado las alteraciones que se estudian en el siguiente apartado.

## d.2 Alteraciones minerales: los intercrecimientos.

### d.2.1 Introducción.

Una característica esencial de las alteraciones hidrotermales es la conversión de una agrupación mineral inicial en un nuevo grupo de minerales más estables bajo las condiciones hidrotermales de temperatura, presión y especialmente, composición del fluido. Son corrientes los cambios en la

composición química de la roca alterada cuando reacciona con la solución hidrotermal, así como zonaciones regulares que reflejan cambios en la composición del fluido con el tiempo. En algunos casos la alteración resultante es esencialmente monomineral, sin embargo en otros, nuevos minerales reemplazan selectivamente a ciertos minerales originales, dejando otros prácticamente inalterados, o incluso puede ocurrir que diferentes productos de alteración reemplacen distintos minerales. En nuestro caso, como luego explicaremos, nos encontramos en el segundo, esto es, existe un reemplazamiento bastante selectivo por parte de los productos de alteración.

La alteración hidrotermal se puede considerar como un tipo de metamorfismo que conlleva la recristalización de una roca madre dando minerales más estables bajo las nuevas condiciones (Rose y Burt, 1979). Por ello, la mayoría de las técnicas de la petrología metamórfica pueden ser aplicadas a las rocas alteradas hidrotermalmente, siempre que se tengan en cuenta algunas características distintivas. La más importante de estas características diferenciadoras de la alteración hidrotermal es la importancia del fluido hidrotermal en lo que a medio de transferencia de los constituyentes químicos.

Las alteraciones hidrotermales llevan asociadas grandes cantidades de fluido que atraviesan rocas de considerable permeabilidad debida a fisuras o a la existencia de poros conectados. Como consecuencia, las velocidades de flujo son probablemente más altas que para los fluidos de otros tipos de metamorfismo, así como el gradiente térmico, con lo que los fluidos no están en equilibrio químico y térmico con respecto a las fases sólidas circundantes.

La aplicación de la teoría de los procesos metasomáticos a las alteraciones hidrotermales ha llevado a algunos autores a considerar estas alteraciones como procesos de "desequilibrio" (Rose y Burt, 1979). Como consecuencia de ello, la aplicabilidad de la regla de las fases y otros principios termodinámicos se ha cuestionado. Sin embargo, autores como Thompson (1959) han demostrado que puede asumirse una especie de equilibrio local o mosaico, esto es, por zonas; lo que permite un tratamiento de muchos procesos metasomáticos usando unas versiones modificadas de las tradicionales relaciones termodinámicas. El equilibrio local puede darse siempre que la velocidad de reacción entre los sólidos y el fluido sea rápida en relación a la migración de material por flujo o difusión. De este modo Thompson (1959,1970) ha demostrado que en situaciones metasomáticas, la regla de las fases de Gibbs y la regla mineralógica de las fases se pueden modificar, escribiéndose  $P = C - M$ , donde P es el número máximo de fases presentes en la asociación a una temperatura, presión y composición de fluidos dados, C es el número total de componentes en el sistema, y M es el número de componentes "móviles" cuya concentración o potencial químico no está controlado por el sistema, sino externamente; esto es, no está controlado por la composición global inicial del mismo. En la mayoría de los sistemas hidrotermales muchos componentes son móviles, y como consecuencia el número de fases presentes en la roca alterada es bajo, en algunos casos sólo uno.

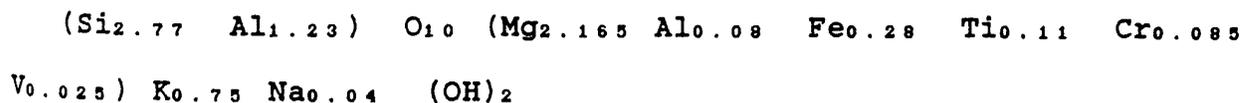
Así pues de todo lo dicho anteriormente se desprende el hecho de que en cualquier proceso de alteración hidrotermal es imprescindible establecer dos características muy importantes en estos procesos como son las condiciones físicas y la

transferencia de masa. Estas dos, junto con los mecanismos de reacción se van a intentar establecer para el caso de la alteraciones hidrotermales sufridas por los diques de plagioclasitas con flogopita y cordierita por infiltraciones de fluidos a través de las fracturas presentes en la roca, cuyo origen preciso es desconocido. No obstante posiblemente tienen un componente magmático primario, un componente metamórfico, así como un componente meteórico.

El material original en nuestro caso lo constituyen los minerales asociados a las mineralizaciones de cromita y arseniuro de níquel (mineralizaciones Cr-Ni): cordierita, flogopita, plagioclasa, cordierita, apatito y zircón.

El estudio del proceso de alteración de flogopita a clorita constituye el principal objetivo del presente apartado, así como la descripción e interpretación de los intercrecimientos de ambos minerales que aparecen.

En un principio, los análisis de microsonda electrónica llevados a cabo sobre cristales de aspecto claramente biotítico, en microscopía óptica, hizo pensar en la posibilidad de que existiese una mezcla de capas de flogopita y clorita a pequeña escala. Las fórmulas medias que se obtienen con la microsonda son de la forma



con todo un amplio rango de déficit de carga en la capa interlaminar. Ello llevó a pensar, como se ha dicho, en la presencia de intercrecimientos, fenómeno consistente en la existencia de dos o más tipos de capas química o estructuralmente

distintas dentro de un cristal; fenómeno muy común entre los filosilicatos.

Algunos intercrecimientos, como sabemos, se han identificado y estudiado utilizando las técnicas de difracción de rayos X, recibiendo en tal caso el nombre de interestratificados. No obstante la microscopía electrónica de alta resolución se ha revelado como la técnica más adecuada para estudios de este tipo (Veblen y Buseck, 1979, 1980; Turner y Buseck, 1979; Veblen, 1983; Page y Wenk, 1979; Page, 1980; Eggleton y Bandfield, 1985; Yau et al., 1984).

#### d.2.2 Antecedentes.

Ferry (1979) estudió procesos de alteración análogos a los que aquí se presentan (en el sentido de que en ambos casos existe una clara selectividad en lo que al reemplazamiento de los minerales por parte de las nuevas fases se refiere), estableciendo relaciones petrogenéticas entre los minerales primarios y sus alteraciones.

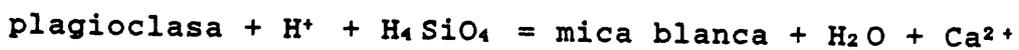
Recientes estudios de alteración de filosilicatos formadores de rocas por procesos hidrotermales o meteóricos, parecen indicar que elementos estructurales de los minerales primarios pueden ser heredados por los minerales de la arcilla formados como productos de alteración (Veblen y Buseck, 1980).

Existen dos mecanismos principales para explicar la alteración de flogopita a clorita. Uno de estos mecanismos, quizás el dominante, es el descrito por Veblen y Ferry (1983), según el cual la alteración a clorita se produce por

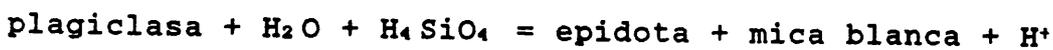
reemplazamiento de paquetes tipo mica TOT por capas de tipo brucita, es decir mediante la pérdida de ambas capas tetraédricas con la consiguiente disminución de volumen ( $\approx 30\%$ ). El otro mecanismo es el propuesto por Olives Baños y Amouric (1984) que también han usado el TEM para investigar la cloritización de flogopitas metamórficas. Su conclusión es que este proceso consiste esencialmente en un reemplazamiento de la capa interlaminar de potasio por una capa tipo brucita, en contraste con el mecanismo dominante de Veblen y Ferry.

#### d.2.3 Resultados.

La observación petrológica por lámina delgada ha permitido establecer relaciones petrogenéticas entre los minerales primarios y sus alteraciones. Estas últimas están constituidas por mica blanca, epidota y clorita. Respecto a la plagioclasa, con una textura claramente ígnea en lámina delgada, presenta localmente dos tipos de alteraciones (fotografías 1 y 2 de la lámina XVI): una a mica blanca de la forma



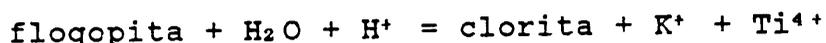
y la otra a mica blanca más epidota:



donde en la primera se asume que en la reacción se conservan tanto el aluminio como la molécula de albita, y en la segunda además el Ca.

Respecto a la flogopita puntualmente aparece alterada a clorita en lámina delgada (fotografía 3 de la lámina XVI). Los estudios por HRTEM indican que su alteración es claramente generalizada en todos los cristales, si bien a una escala no siempre visible al microscopio óptico, como posteriormente se

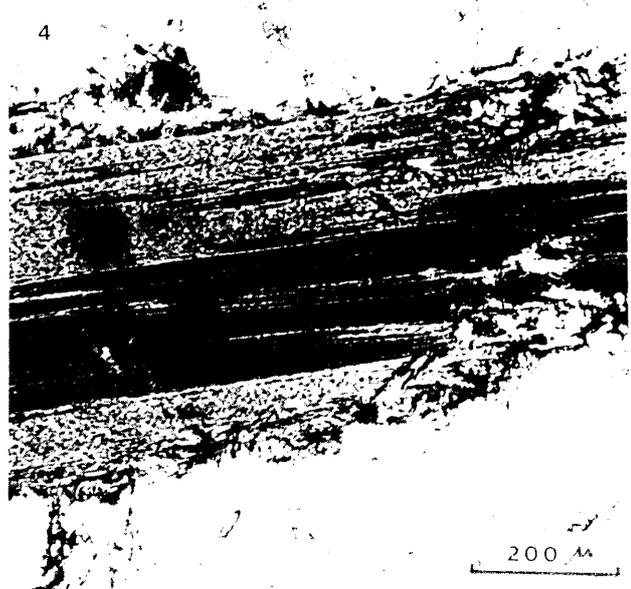
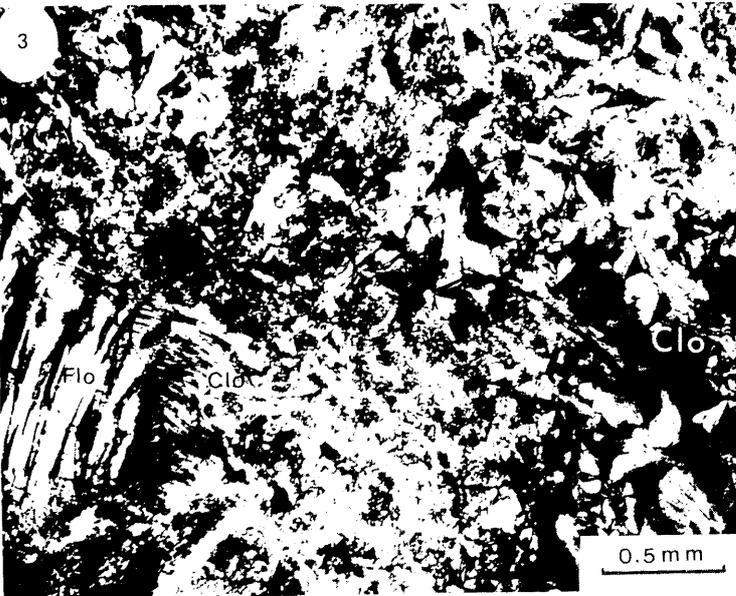
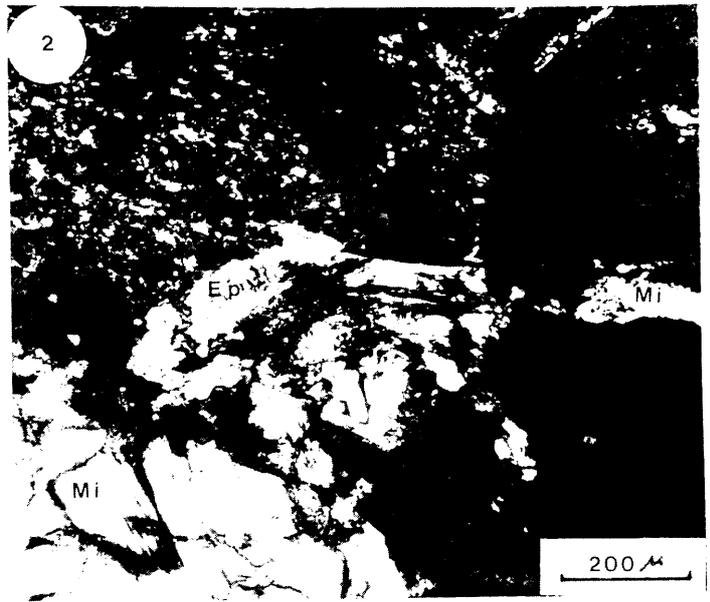
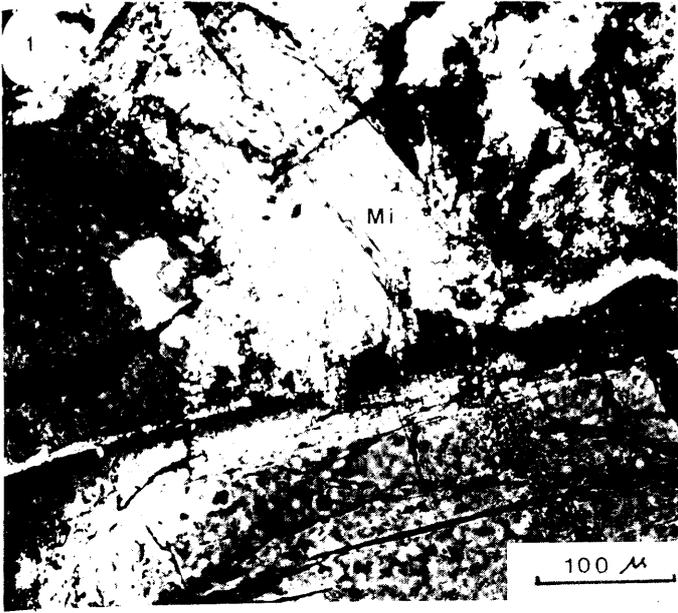
verá. La alteración de la flogopita podría expresarse de la forma siguiente:



Finalmente se observa en la cordierita existente una alteración a pinnita (clorita + ilita).

Respecto a la transferencia de masa y las condiciones físicas del proceso de alteración hidrotermal, tan sólo podemos decir, en lo que a esta última se refiere, que por comparación con otros datos relativos a las últimas etapas de metamorfismo sufridas por la metapelitas encajantes (Gervilla, 1989), puede pensarse que las condiciones físicas durante el proceso hidrotermal fueran aproximadamente:  $P \approx 2-3.5 \text{ Kb}$  y  $T \approx 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ; condiciones apropiadas para producir la alteración de la plagioclasa y flogopita con el concurso de un fluido en un principio con sólo especies moleculares como  $\text{H}_2\text{O}$ . Respecto a la transferencia de masa, si bien no se ha calculado es posible que pequeñas cantidades, aunque significativas de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}^+$  pudieran ser añadidas por los fluidos a la plagioclasita durante la alteración, y se hayan lavado elementos como el  $\text{K}^+$  y  $\text{Ti}^{4+}$ .

El presente estudio de los interestratificados flogopita-clorita realizado por HRTEM permite diferenciar dos tipos de intercrecimientos dentro de los cristales de aspecto biotítico seleccionado con el microscopio óptico. Uno de ellos es el que se muestra en la fotografía 1 de la lámina XVII donde unas pocas capas de clorita (una o dos en algunos casos) aparecen dentro de las capas de flogopita, dando lugar a un intercrecimiento a escala reticular. La cristalinidad de estas áreas es baja, apreciándose gran número de capas onduladas que en algunos casos



LAMINA XVI.

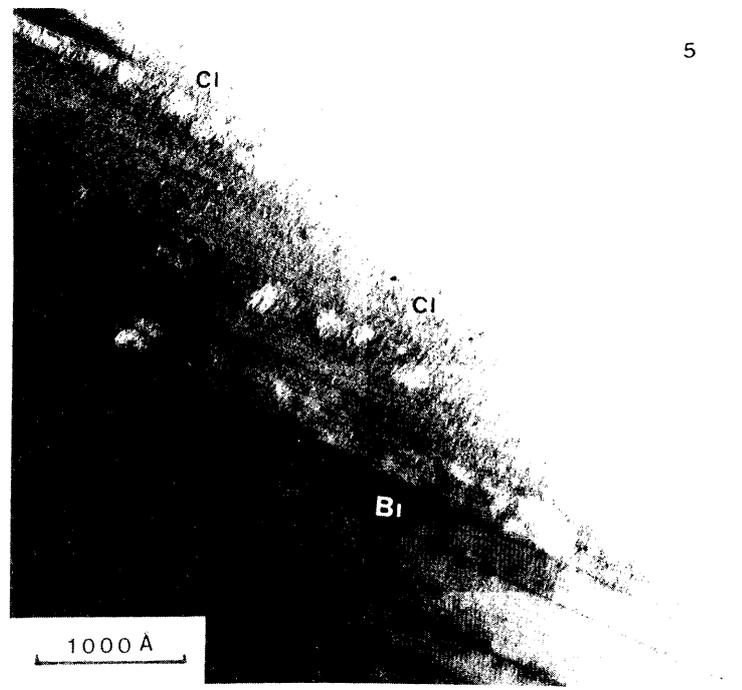
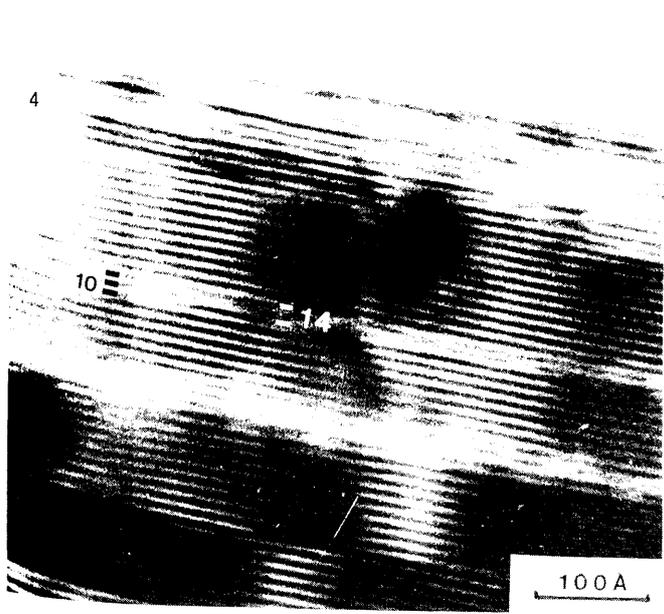
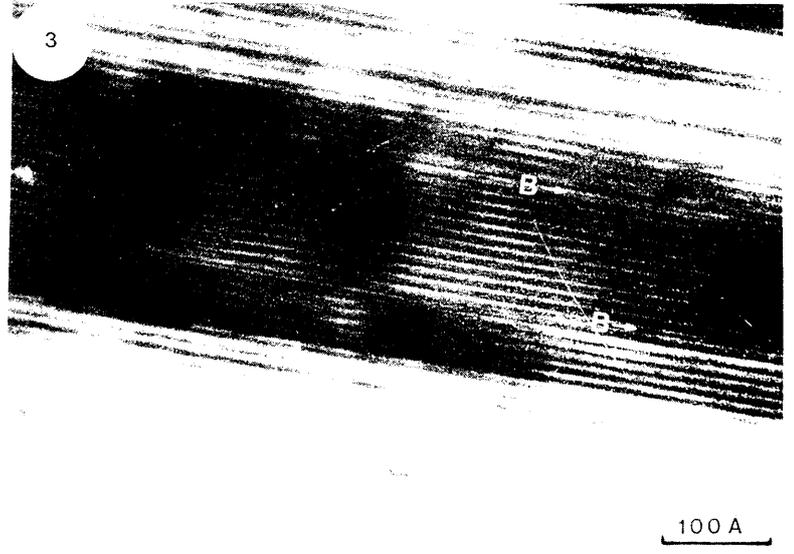
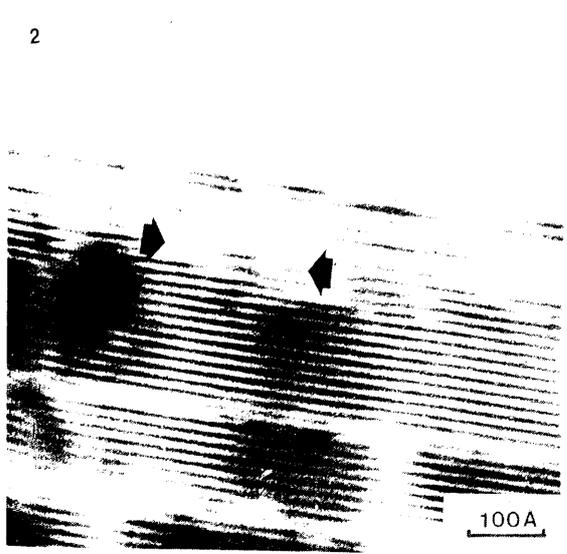
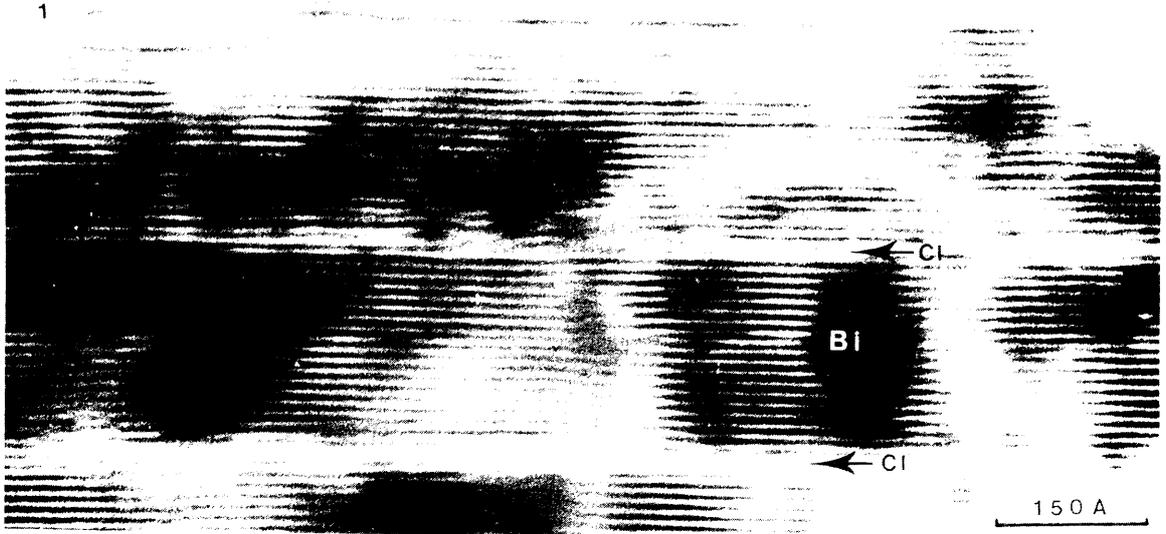
Foto 1 y 2. Alteraciones a mica blanca (Mi), y epidota (Ep) más mica blanca en la plagioclasita.

Foto 3. Zona donde puede observarse ópticamente la alteración de flogopita (Flo) a clorita (Clo).

Foto 4. Cristal de flogopita con zonas que presentan diferente absorción de luz como resultado de un intercrecimiento con clorita.

Foto 5. Epidota (Ep) que precipita en pequeñas fracturas de la flogopita (Flo) que siguen la exfoliación.

Foto 6. Monocristales de flogopita con estructuras deformacionales tipo kink band.



LAMINA XVII.

Foto 1. Intercrecimiento a escala reticular de capas de clorita (Cl) dentro de un cristal de biotita (Bi).

Foto 2. Zona de baja cristalinidad con capas onduladas y dislocaciones de filo que se neutralizan entre sí.

Fotos 3 y 4. Transición lateral de biotita a clorita. En la foto 3 la B corresponde a una capa tipo brucita de la clorita.

Foto 5. Intercrecimiento a mayor escala que en el caso de la foto 1 de paquetes mayores de 1000 Å de clorita (Cl) dentro de la biotita (Bi).

llegan a desaparecer prácticamente dando un aspecto amorfo, así como gran número de dislocaciones de filo, siendo corriente que incluso varias de ellas se neutralicen entre sí (fotografía 2 de la lámina XVII). Estas zonas representan el primer estadio del proceso de alteración de la flogopita. Se observan gran cantidad de pasos laterales de capas de flogopita a capas de clorita: en la fotografía 4 de la lámina XVII se ve cómo dos capas de flogopita pasan a una de clorita; imagen que sin embargo no permite establecer cual de los dos mecanismos anteriores ha actuado. No obstante el mecanismo propuesto por Olives Baños y Amouric parece estar representado en la fotografía 3 de la lámina XVII, donde puede observarse cómo la capa brucítica de la clorita se pierde pasándose lateralmente a una capa a 10 Å tipo mica. Existe una estrecha relación entre las microestructuras que aparecen en este tipo de zonas, en el sentido de que se tratan claramente de zonas de nucleación heterogénea de una nueva fase, y la clorita (Putnis y McConnell, 1980), dada la falta de cristalinidad de estas muestras. No obstante haremos un mayor hincapié en este tipo de aspectos en el apartado final referente al significado mineralogénico de los defectos cristalinos encontrados.

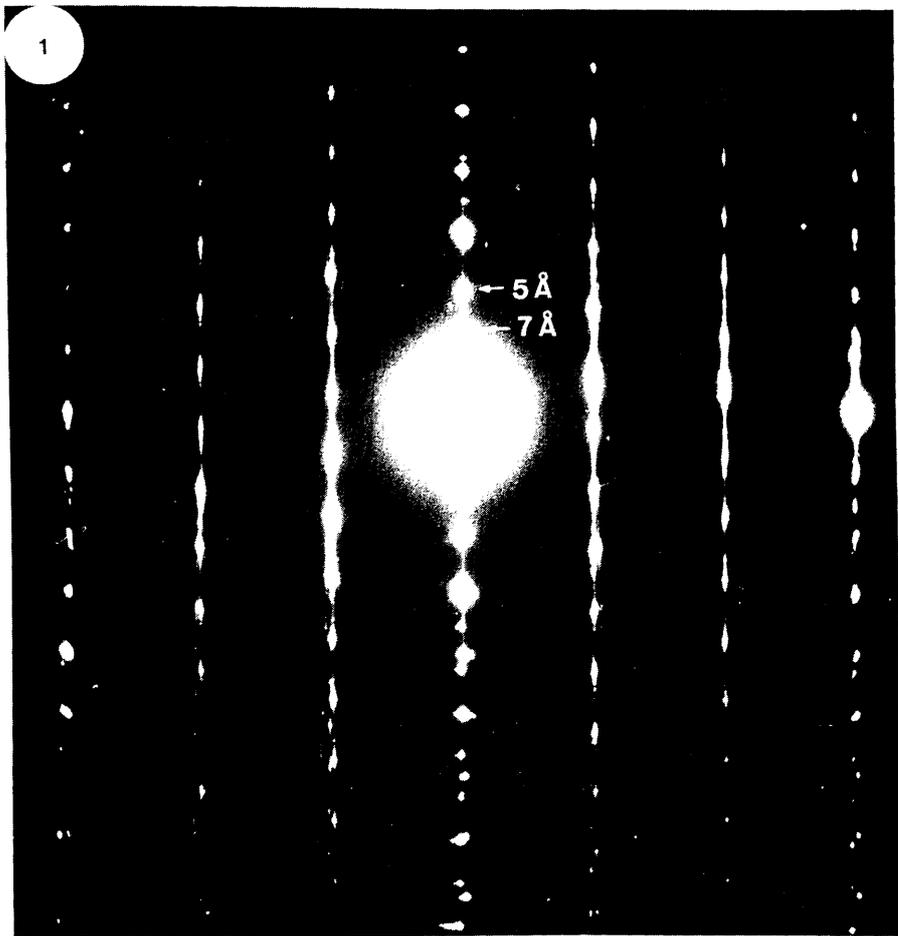
El otro tipo de intercrecimientos encontrado consiste en la alternancia a una escala mucho mayor que en el caso anterior, de paquetes de unos 1000 Å de clorita y de paquetes mayores de flogopita (fotografía 5 de la lámina XVII), y constituye el caso general en los cristales de flogopita seleccionados para este estudio. En la fotografía 1 de la lámina XVIII se da la imagen de difracción de zonas de este tipo con un alto contenido de clorita, donde se observan tanto las reflexiones a 10 Å de la

mica como la de 14 A de la clorita. En estas zonas, mediante el uso de un diafragma selector de campo suficientemente pequeño, se puede individualizar el modelo de difracción de la clorita (fotografía 2 de la lámina XVIII), donde se aprecia el desorden de apilamiento en base a la difusión que presentan las filas de difracción con  $K \neq 3n$  característico de las cloritas. El que no haya una sola dirección  $c^*$  indica un desorden rotacional de las capas de clorita sobre un eje paralelo a las mismas.

Es importante señalar que estas zonas indicarían lógicamente un estadio más avanzado del proceso de alteración, habiéndose producido un crecimiento progresivo de los paquetes de clorita a partir de los núcleos propios de zonas donde la alteración está aún en sus inicios, como las del caso anterior.

Indicaremos también la existencia de unas zonas que podríamos denominar intermedias, como la de la fotografía 1 (lámina XIX), en donde existen paquetes de clorita con espesores desde una capa hasta otros de algo más de un centenar de A, con contactos de bordes de bajo ángulo entre estos y los paquetes de mica; así como transiciones laterales de capas de flogopita a clorita.

Finalmente en lo que respecta al estudio por HRTEM de este proceso de cloritización es importante señalar que las estructuras con forma de lente convexa que aparecen en algunas fotografías, como la 2 (lámina XIX), no constituyen en modo alguno un inicio de cloritización. Se tratan en cambio, de estados iniciales de separación de capas de mica, resultado de los esfuerzos mecánicos producidos durante la preparación de la muestra (Iijima y Zhu, 1982).

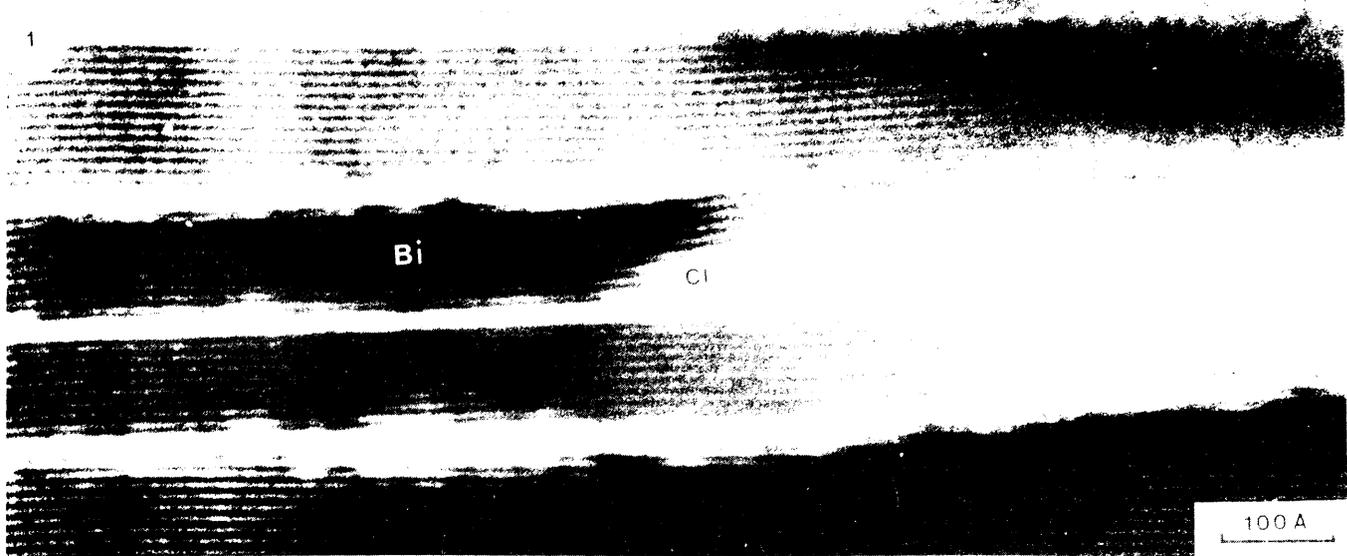


LAMINA XVIII.

Foto 1. Imagen de difracción de la zona que aparece en la foto 5 de la Lámina XVII con un alto contenido de clorita, donde se observan tanto las reflexiones de la mica como de la clorita.

Foto 2. Modelo de difracción de la clorita exclusivamente. Se aprecia un desorden de apilamiento en base a la difusión de las filas con  $k \neq 3n$ , y un desorden rotacional de las capas de clorita sobre un eje paralelo a las mismas por la existencia de más de un eje  $c^*$  (flechas).

1

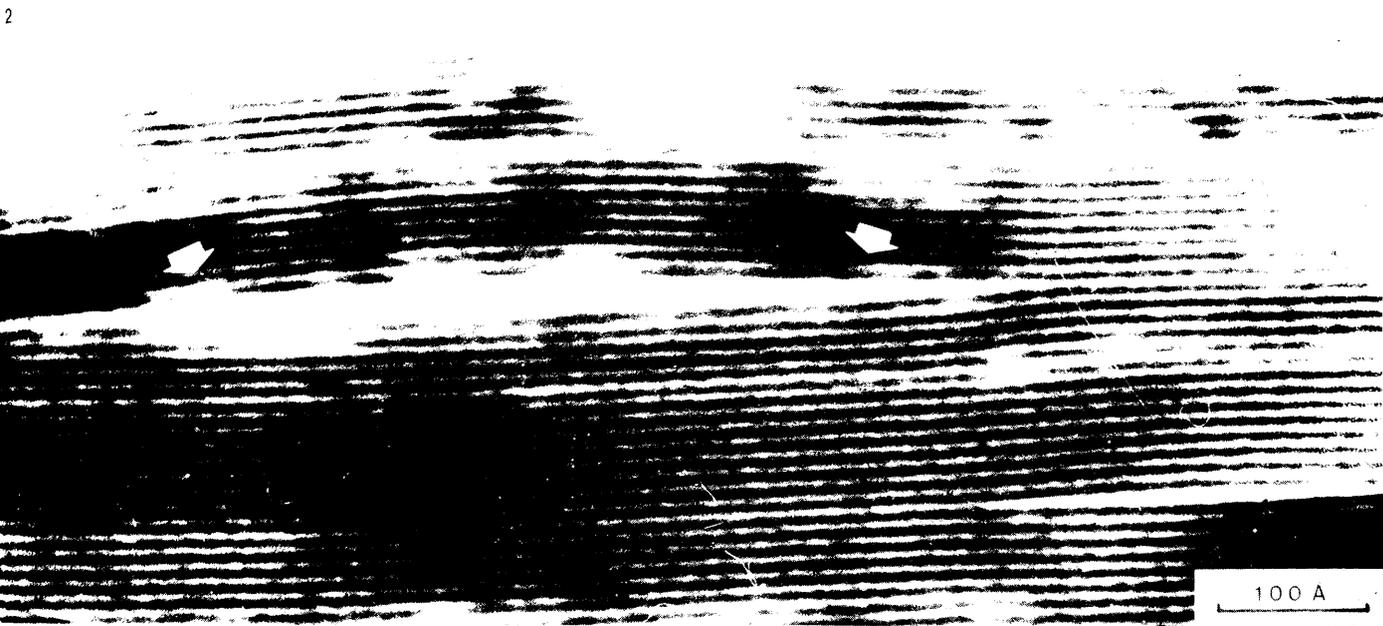


Bi

Cl

100 A

2



100 A

3



2 μm

LAMINA XIX.

Foto 1. Zonas intermedias, en cuanto a cristalinidad se refiere, entre las de las fotos 1 y 5 de la Lámina XVIII, con bordes de bajo ángulo y transiciones irregulares de los paquetes de clorita (Cl) de un centenar de Amsgtroms.

Foto 2. Estructuras con forma de lente biconvexa resultado de los esfuerzos mecánicos producidos durante la preparación de la muestra.

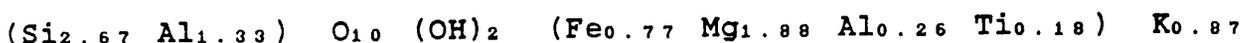
Foto 3. Imagen en baja resolución de un "kink boundary" en una biotita.

Se desprende de todo lo dicho que en los cristales de flogopita seleccionados con el microscopio óptico existen claramente zonas con diverso grado de alteración, siendo mayoritarias aquellas donde los paquetes de clorita y mica aparecen ya bien diferenciados. Este último caso, si bien a escala de TEM indicaría un estadio bastante acusado de alteración, a la escala de microscopía óptica parece todo lo contrario ya que el aspecto del cristal es el de una biotita, si bien existen zonas en donde el color de interferencia parece bajar, y es posible que se correspondan con áreas de ese tipo (fotografía 4 de la lámina XVI). En relación con el color de interferencia hemos de indicar que paralelamente existen zonas dentro de los cristales de mica donde éste es mayor del que debiera ser, lo cual se justifica por la presencia de crecimientos de otra nueva fase producto del proceso de alteración de estas rocas; concretamente nos referimos a la epidota, que precipita en pequeñas fracturas que siguen la exfoliación (fotografía 5 de la lámina XVI), y que trataremos con más detalle en el apartado siguiente.

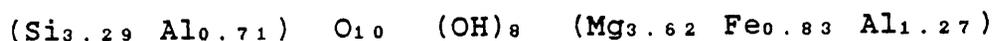
En lo que respecta a la concentración de estas alteraciones de clorita, existen áreas donde el grado de alteración alcanzado ha permitido que se lleguen a formar cristales de clorita visibles incluso a la escala del microscopio óptico (fotografía 3 de la lámina XVI); lo cual viene a reafirmar el carácter local de este proceso de alteración, en lo que a su grado de desarrollo se refiere.

Por último, los ambiguos resultados obtenidos con la microsonda electrónica se han explicado fácilmente gracias a la posibilidades resolutivas en el microanálisis de los TEM que se

usan en el campo de la Mineralogía (para este caso se ha utilizado un Philips 400T) con sondas del orden de los 100 Å frente a las algo más de una micra de la microsonda. Concretamente se ha usado una sonda de 500 Å de diámetro, lo que ha permitido obtener, según el modo descrito por Mellini et al. (1985) las fórmulas estructurales de ambas fases intercrecidas. Así para la flogopita tenemos la siguiente fórmula:



y para la clorita



Puede observarse en la flogopita un aumento en la ocupación de la capa interlamina frente a la fórmula de microsonda dada anteriormente para otro grano mineral de otra zona de la roca, lo cual se explicaría como consecuencia del intercrecimiento con clorita. El contenido de Fe que aquí encontramos es mayor. Para este caso podríamos utilizar incluso el término biotita en lugar del de flogopita, ya que la relación Mg/Fe se encuentra prácticamente en el límite entre ambas.

d.3 Estructuras deformacionales: los pliegues kink en las micas.

#### d.3.1 Introducción.

En cualquier proceso de alteración hidrotermal la existencia de un proceso de deformación previa va a tener importantes efectos. De hecho las alteraciones hidrotermales se caracterizan por altas velocidades de flujo de los fluidos frente a las que

intervienen en otros procesos metamórficos, así como por un fuerte gradiente térmico, favorecidos por una buena permeabilidad debida bien a fisuras o a la existencia de poros conectados.

En nuestro caso existe un proceso de deformación que se pone claramente de manifiesto por estructuras deformacionales de las flogopitas, dando lugar a pliegues de tipo "kink" en las micas. Este proceso es claramente anterior a la alteración hidrotermal ya que se observa cómo los productos de la reacción están englobados en las pequeñas fracturas de los pliegues de las micas, tanto por microscopía óptica (fotografía 5 de la lámina XVI), como en HRTEM como luego veremos. Además en ningún caso la deformación afecta a los minerales producto de la alteración.

Los "kink band" que pueden verse ópticamente (fotografía 6 de la lámina XVI) en los monocristales de flogopita son estructuras deformacionales producidas bajo esfuerzos relativamente pequeños: 20 % en compresión paralela a  $[100]$ ,  $[110]$  y  $[010]$  a tres kb de presión confinante y temperaturas de 300 a 600 °C, según pruebas de deformaciones experimentales de monocristales de flogopita realizadas por Etheridge, Hobbs y Paterson (1973).

Generalmente los "kink bands" que se observan son secundarios, existiendo los llamados "kink bands" de segunda generación.

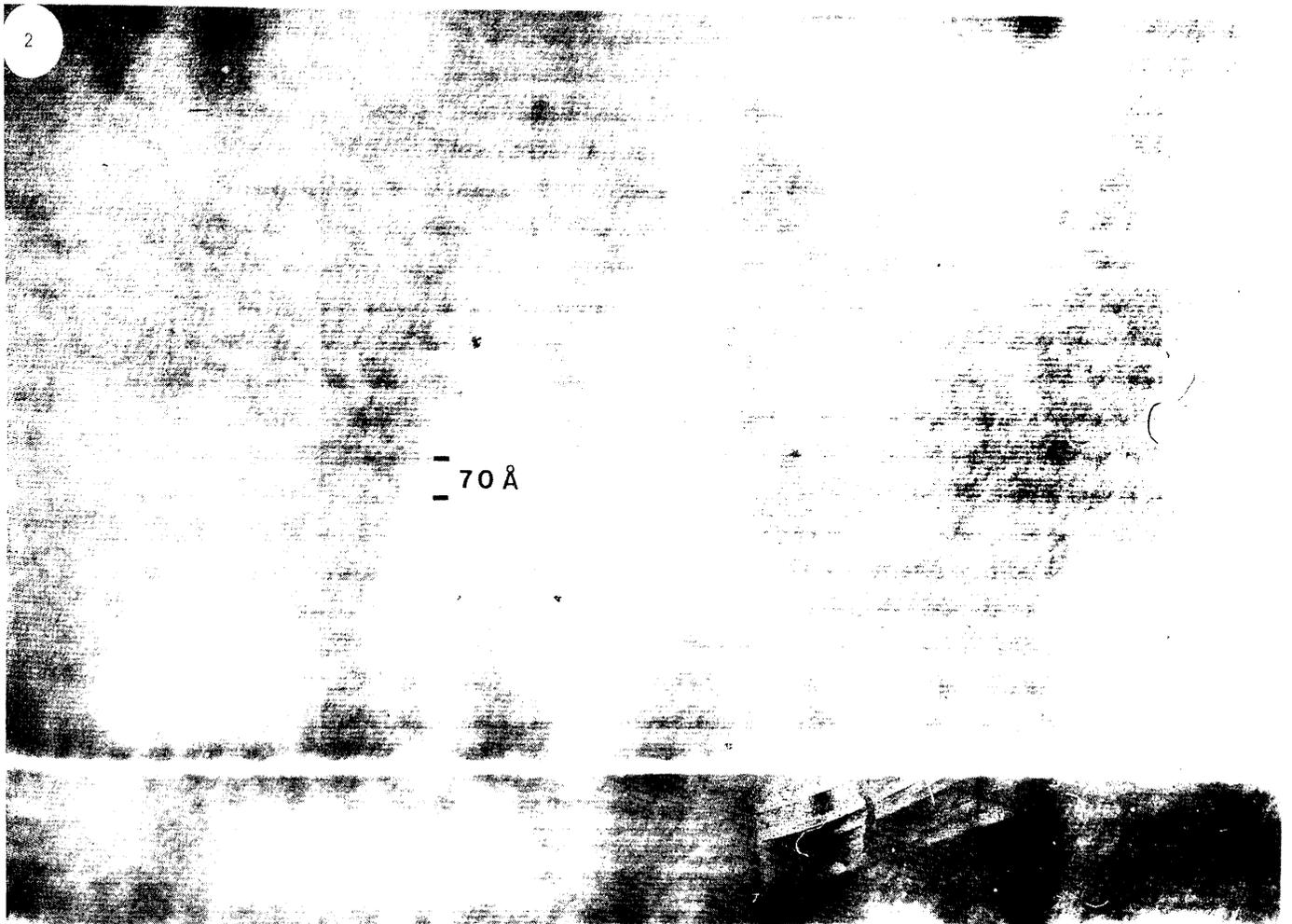
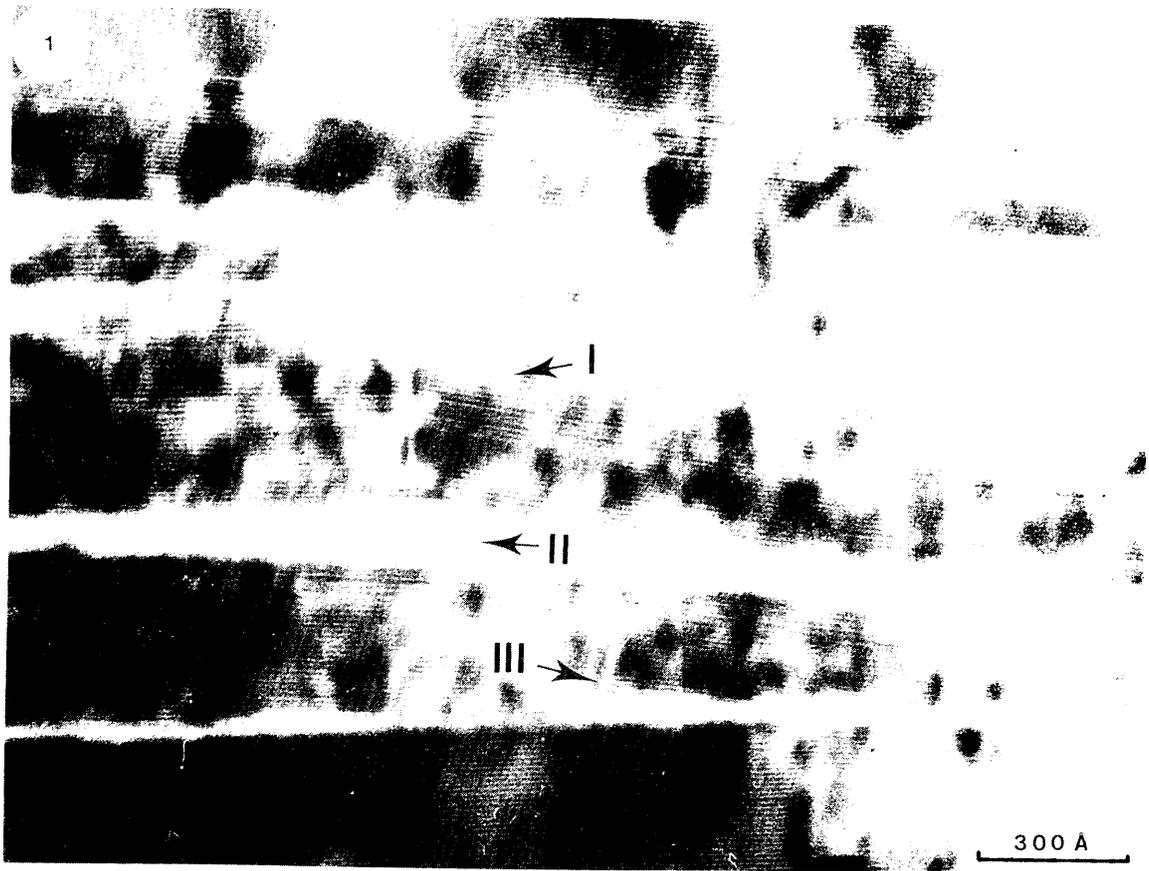
El mecanismo de formación de estas estructuras, al menos en este caso natural, habría que interpretarlo, en general, en base a los modelos de deformación a partir del plegamiento de un "multilayer" (Pulgar, 1980). De hecho ópticamente aparecen geometrías propias de este mecanismo de "buckling" como son

formas sinusoidales junto con los kink, de forma que la aparición de uno u otro es únicamente función de parámetros físicos como la diferencia de elasticidad o viscosidad entre las capas y el medio, el número de capas del "multilayer", etc (Johnson, 1969, 1977).

#### d.3.2 Resultados.

Por microscopía electrónica de transmisión se ha observado una diversidad estructural y textural que choca con la aparente homogeneidad de un "kink boundary" que se ve con el microscopio óptico. Ello hace pensar en la posible actuación de otros mecanismos de plegamiento distintos del anterior.

La fotografía 1 de la lámina XX muestra la parte superior del "kink boundary" de la foto 3 de la lámina XIX, en alta resolución, y nos permite apreciar esa heterogeneidad antes aludida, la cual se hace patente cuando se pasa desde la parte más exterior de la charnela a la más interna. En la zona más externa existen pliegues kink simétricos (zona I de la foto) con ángulos entre sus flancos muy bajos, entre 90 y 130 °, como es normal en los kink. Esta situación obedece a un comportamiento muy acorde con el mecanismo del plegamiento "multilayer", con fácil deslizamiento entre capas e incluso la aparición a nivel reticular de zonas de menor deformación en las charnelas, donde cristalizan nuevas fases minerales, concretamente los materiales que constituyen los productos de alteración como mica blanca, y epidota. Esta última aparte de rellenar fracturas dentro de la flogopita a escala óptica (fotografía 5 de la lámina XVI), puede formar parte de esta especie de sombra de presión que aparece en



## LAMINA XX.

Foto 1. Imagen en alta resolución de la parte más externa del "kink" de la foto 3 de la Lámina XIX. En la zona I de esta foto se aprecian "kinks" simétricos que responden a un mecanismo de plegamiento "multilayer" con deslizamiento de capas. La zona II se corresponde con un área de baja deformación donde precipitan los productos de alteración. En la zona III se observan bordes de bajo ángulo que pasan progresivamente a dar bordes aserrados hacia el interior de las charnelas (foto 3-Lámina XIX).

Foto 2. Imagen de red de la periodicidad a 70 Å según el eje  $c^*$  dentro de la biotita.

la zona II de la foto 1 (lámina XX) de TEM con gran seguridad, ya que los microanálisis realizados en esta zona dan contenidos en Ca.

Por otro lado, la existencia hacia el interior de la charnela de bordes de bajo ángulo (zona III de la fotografía anterior), que es una estructura claramente deformacional resultado de la concentración de gran número de dislocaciones de filo, la cual pasa hacia el interior a bordes aserrados (bordes de alto ángulo en definitiva), hace pensar en la existencia de una componente importante de plegamiento por "flexural slip". Posiblemente los enlaces intercapa no son tan débiles como lo que en un principio cabría suponer. Puede que se trate de un deslizamiento de capas constituidas por un número variable de unidades estructurales a 10 Å, según el modelo "multilayer" y que daría los "kink" observables ópticamente. Paralelamente existiría un plegamiento interno de estos paquetes que se explicaría en base al modelo mixto antes indicado.

Finalmente parece ser que no habría un importante control deformacional sobre la nucleación y orientación de los granos minerales producto de la alteración hidrotermal a medida que estos van creciendo. El papel desempeñado por las fracturas y los bordes de bajo ángulo es el de ser zonas que favorecen la difusión de los fluidos en la roca; limitándose posteriormente a albergar las alteraciones minerales. Lógicamente la cristalización de esas nuevas fases va a venir fundamentalmente controlada por los cambios químicos y mineralogénicos, y en menor medida por las deformaciones locales, esfuerzos o defectos de la estructura cristalina.

#### d.4 Estructuras moduladas.

##### d.4.1 Introducción.

El estudio termodinámico de las transformaciones que se producen en los minerales es uno de los aspectos más importantes a considerar cuando se describe el comportamiento de los minerales frente a los cambios en las condiciones externas. En la obtención de diagramas de fase se asume que se mantiene el equilibrio durante todo el proceso; no obstante a lo largo del mismo se producen cambios que requieren pequeñas reorganizaciones estructurales, o bien cambios que conllevan una completa reconstrucción del ordenamiento atómico o una difusión de átomos a gran escala en la red. Así las transformaciones que implican una importante reorganización de átomos son generalmente muy lentas y por ello será más probable la desviación del equilibrio dado en el diagrama de fase.

Una cuestión importante es la de cómo una fase desordenada AB se transforma para producir un compuesto ordenado AB, o bien se desdobra dando dos regiones distintas A y B. En los estadios iniciales de transformación hay dos posibilidades: bien que se formen partículas discretas del producto final dentro de la fase desordenada, o alternativamente que se produzca un proceso gradual a lo largo de la totalidad de la fase inicial desordenada hasta que se alcance el producto final.

El primero de estos mecanismos conlleva un cambio grande en cuanto al grado del mismo y pequeño en cuanto a extensión; es decir, aparecen pequeñas regiones de la fase producto o final, que se desvían fuertemente en lo que se refiere a estructura y/o

composición de la matriz. Así en un estado intermedio del proceso tendremos regiones de la muestra que se han transformado y otras que no, existiendo una interfase que separaría cada uno de los núcleos, formados por este mecanismo, de la matriz inicial. En el diagrama de difracción, las reflexiones de la nueva fase aparecerán de forma repentina o lo que es lo mismo "discontinua en el tiempo". De ahí que a tales transformaciones se les denomine discontinuas (Putnis y McConnell, 1980).

Por otro lado puede que ocurra una transformación continua simultáneamente en toda la matriz original por medio de un mecanismo que produzca fluctuaciones en la composición o en el grado de orden. El cambio es pequeño en cuanto a su grado pero grande en extensión. La similitud química y estructural entre las fases originales y productos hace que no exista un auténtico límite espacial entre las fases. El modelo de difracción de la nueva fase se desarrolla gradualmente a partir de la inicial y es muy similar a ésta.

Estas fluctuaciones dentro de la estructura original van a estar fuertemente controladas por la simetría y las propiedades elásticas de dicha estructura. Cualquier fluctuación, en estas circunstancias, habrá de ser periódica, y en los estadios iniciales de esta transformación continua hablaremos de modulación dentro de la estructura original. Al estar estas modulaciones estrechamente ligadas con la estructura inicial (no se forman lo que en inglés se denomina "interfaces") no se puede hablar de una nueva fase en sentido estricto, sino de una modulación en la fase original (Putnis y McConnell, 1980).

Si bien la mayoría de los minerales y muchos materiales cristalinos sintéticos se han descrito por medio de estructuras cristalinas ideales que son perfectamente periódicas, constituidas por una repetición regular de la celdilla unidad, en muchos casos no es posible establecer una celdilla unidad que contenga todas las características esenciales del cristal. Uno de ellos lo constituye el de las estructuras moduladas, que se caracterizan como hemos visto por una variación estructural o química que se repite más o menos regularmente a espaciados que son grandes. Estas estructuras pueden ser periódicas estrictamente o bien sólo estadísticamente periódicas, y las distancias de repetición son comunmente mayores de varias decenas de  $A$  de longitud.

#### d.4.2 Antecedentes.

El número y variedad de modulaciones estructurales conocidas es grande (Buseck y Cowley, 1983). Algunos minerales que presentan modulaciones son por ejemplo silicatos como los feldespatos (Eggleton y Buseck, 1980; Horst, Tagai, Korekawa y Jagodzinski, 1981), piroxenos (Veblen y Buseck, 1979a) y serpentinas (Veblen y Buseck, 1979b); sulfuros como la pirrotina (Pierce y Buseck, 1974), digenita (Pierce y Buseck, 1978) y bornita (Koto y Morimoto, 1975); óxidos como la hollandita y romanechita (Bursill y Grzanic, 1980).

En cualquier caso las estructuras moduladas son importantes porque son estados intermedios que se forman durante los procesos de transformación de una estructura en otra o durante la exolución de una fase en varias. Son pues un medio por el cual los cristales pueden asumir composiciones o estructuras que son

transiciones entre dos o más términos finales diferentes. La descomposición espinodal en piroxenos, anfíboles y feldespatos es un claro ejemplo. En estos casos las estructuras moduladas representan estados intermedios metaestables e informan acerca de los mecanismos de transformación (Buseck y Cowley, 1983).

#### d.4.3 Resultados.

Se ha estudiado una estructura modulada en las flogopitas alteradas a clorita. La periodicidad de la misma es de 70 Å según el eje  $c^*$ , como puede observarse en las bandas reticulares de la fotografía 2 (lámina XX); análogamente en el modelo de difracción de electrones de la foto 1 de la lámina XXI se pueden ver los picos satélites, en número de siete, situados entre las manchas de la subestructura que son mucho más intensas, en correspondencia con la modulación a siete capas del espacio real.

La fotografía 2 (lámina XXI) es una imagen de contraste de fase en campo oscuro, realizada aproximadamente en la misma zona que la número 2 (lámina XX). Este tipo de imágenes se construyen sólo con los rayos difractados, y permiten realzar las periodicidades presentes en una estructura. En ella puede apreciarse que aparte de la periodicidad a 70 Å que es la más marcada, existen otras a 20, 40 y 30 Å más débiles dentro de la de 70 Å. Por otro lado en zonas algo alejadas de aquella pueden verse otras periodicidades a 100 Å y en menor número otras a 140 Å (fotografías 1 y 2 de la lámina XXII), pudiéndose apreciar difilmente las capas a 10 Å en estas zonas.

Ante esta modulación estructural a 70 Å cabría plantear dos posibilidades: 1) que fuese producida por desplazamientos

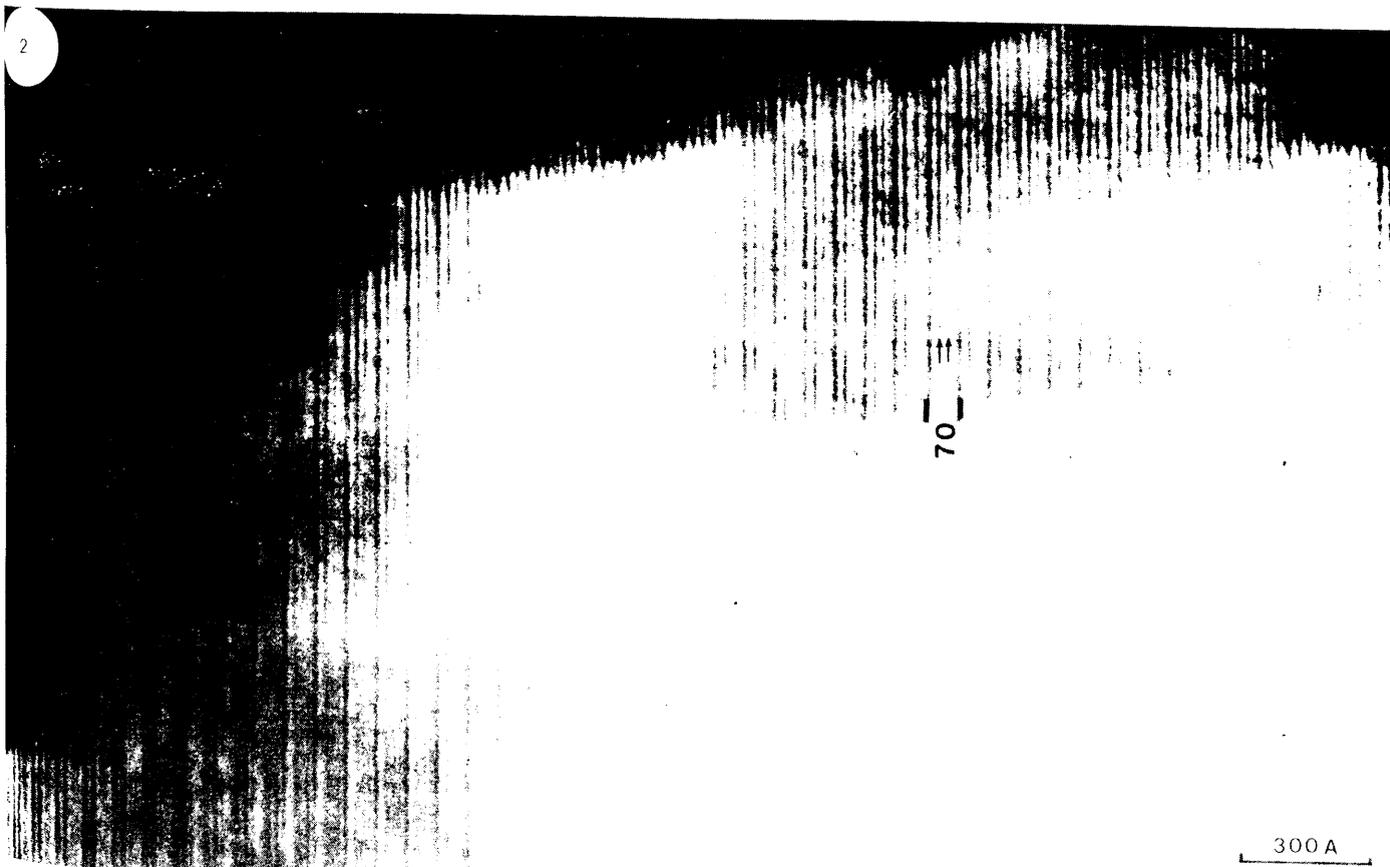
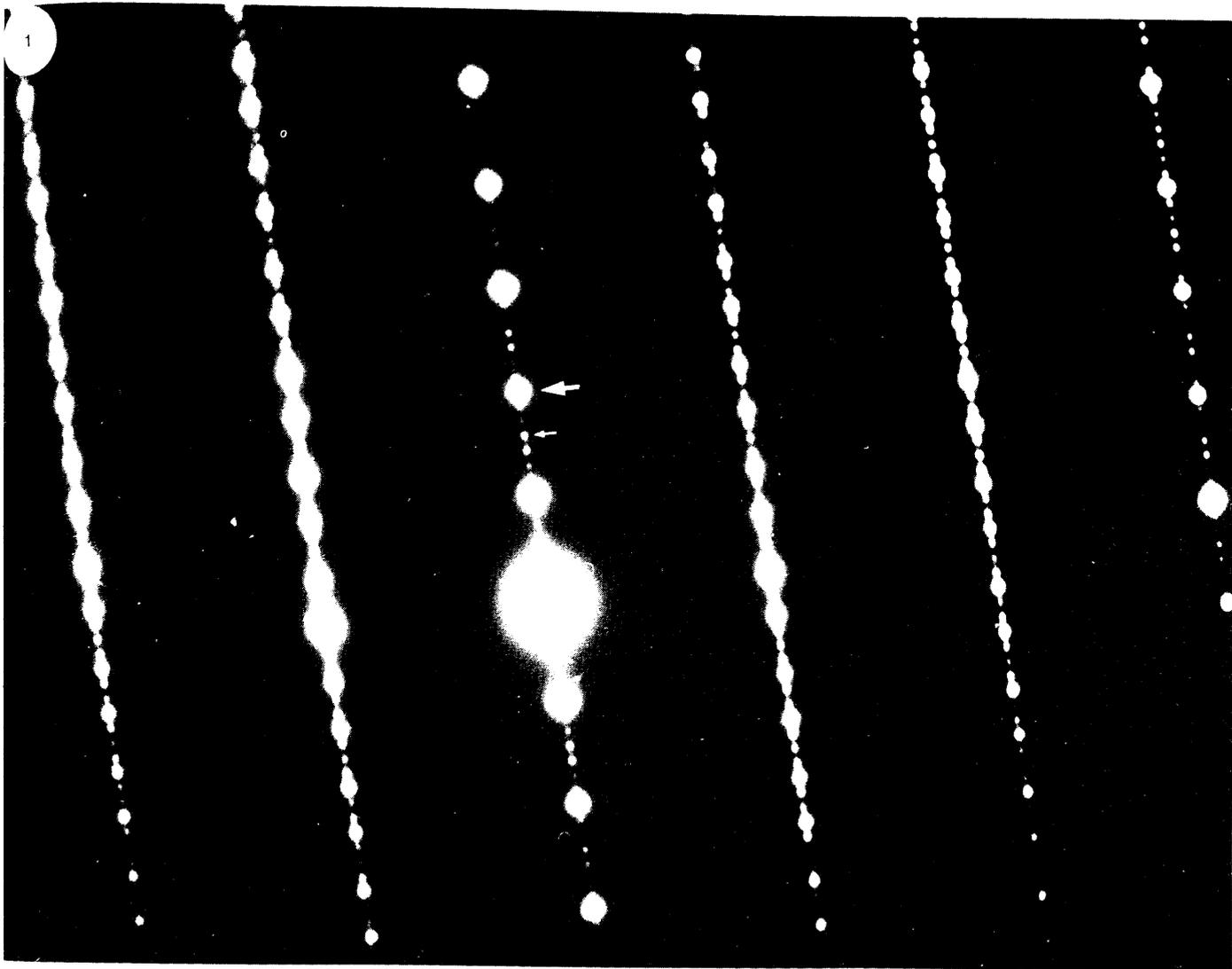
atómicos en una estructura con quimismo homogéneo, como podría ser el caso de una sucesión periódica de dos politipos:  $-2M-2M-3T-2M-2M-3T-\dots$  2) o que el origen de esta modulación es un ordenamiento químico.

Cabe pensar que si la periodicidad a 7 capas es consecuencia de un cierto tipo de apilamiento, representado por un vector de apilamiento ("stacking vector") tal que a la séptima capa los átomos de la celdilla estén localizados en una posición equivalente a la inicial, obteniendo una imagen estructural ("structure images") podremos resolver la modulación. La fotografía 3 de la lámina XXII es una imagen bidimensional obtenida sobre una zona de este tipo, donde no se aprecia en modo alguno esa periodicidad estructural a 70 Å.

En base a estudios relativos a la teoría cinemática de la difracción Buseck y Cowley han establecido de un modo general, las distribuciones de intensidades de los picos satélites para una fila de la red recíproca que pase por el haz directo en función de una modulación estructural y otra composicional (figura 37).

En nuestro caso se ve en la imagen de difracción de electrones de la fotografía 1 de la lámina XXI, que la distribución de intensidades de los picos satélites a lo largo de la fila  $c^*$  coincide con la de la figura 37.b).

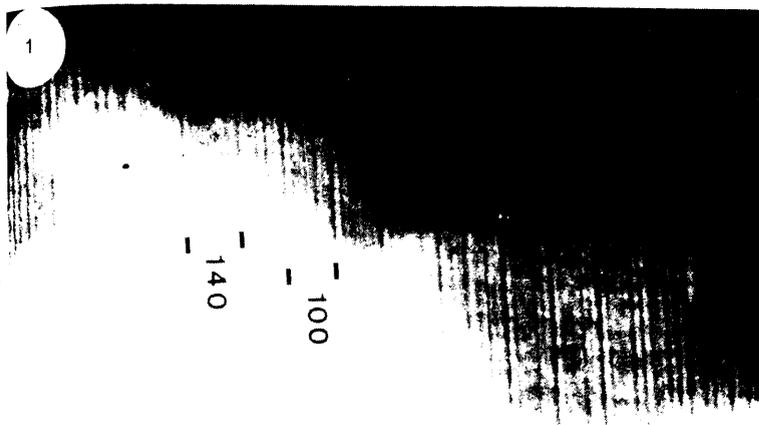
Ross et al. (1966) propusieron un método para designar politipos complejos de mica. Las técnicas por ellos descritas permiten la generación y verificación de todas las posibles secuencias de apilamientos de capas de politipos de micas, y están basadas esencialmente en estudio de filas de la red



LAMINA XXI.

Foto 1. Modelo de difracción de la zona de la foto 2 de la Lámina XX, donde pueden verse los picos satélites (flecha pequeña), en número de siete, situados entre los puntos de la subestructura mucho más intensos (flecha más grande).

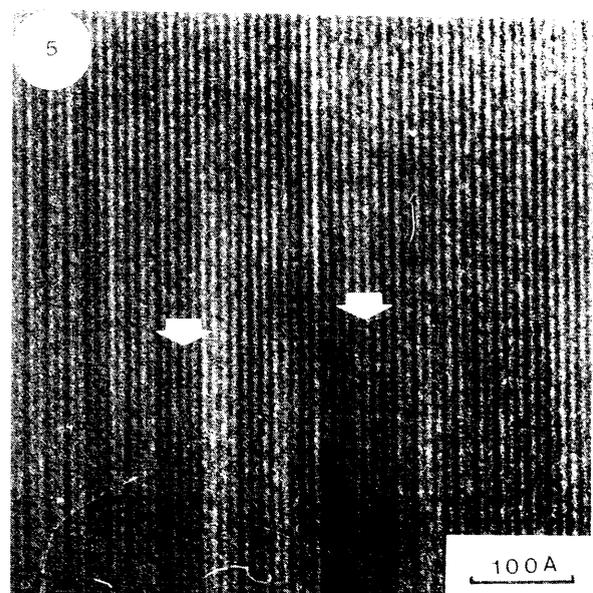
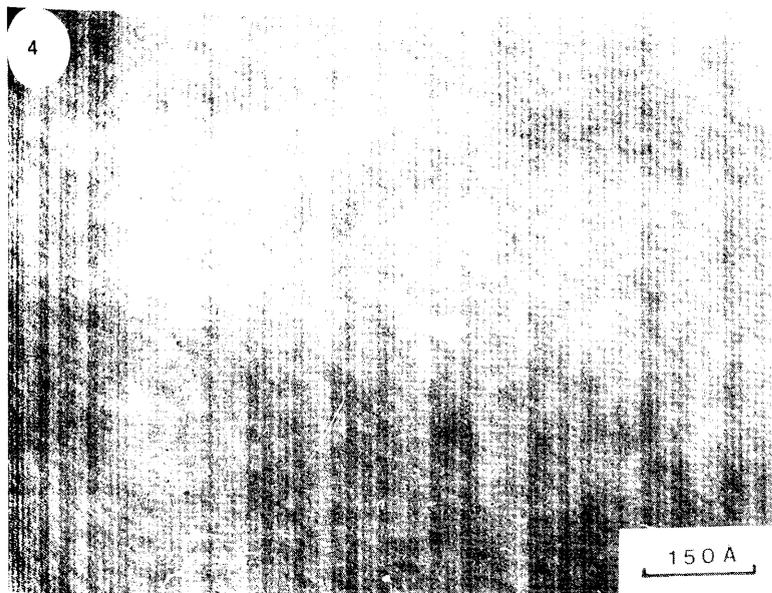
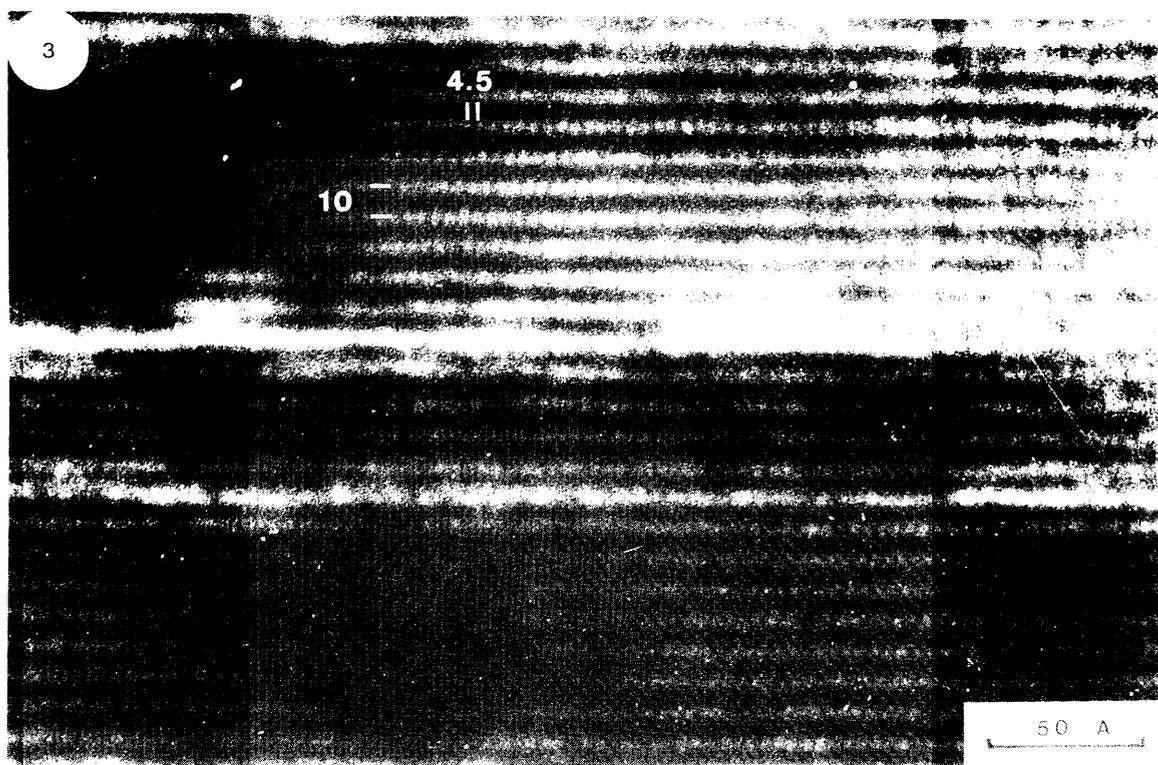
Foto 2. Imagen de contraste de fase en campo oscuro, realizada en la misma área que la foto 2 de la Lámina XX. Pueden apreciarse periodicidades a 20, 30 y 40 Å (indicadas por flechas), además de la de 70 Å.



300A



300A



LAMINA XXII.

Fotos 1 y 2. Otras periodicidades a 100 y 140 Å en zonas próximas a la de la foto 2 de la Lámina XXI.

Foto 3. Imagen bidimensional obtenida en la zona donde aparece la modulación a 70 Å.

Fotos 4 y 5. Contrastes en las capas de biotita análogos a los que dan la periodicidad a 70 Å de la foto 2 de la Lámina XX.

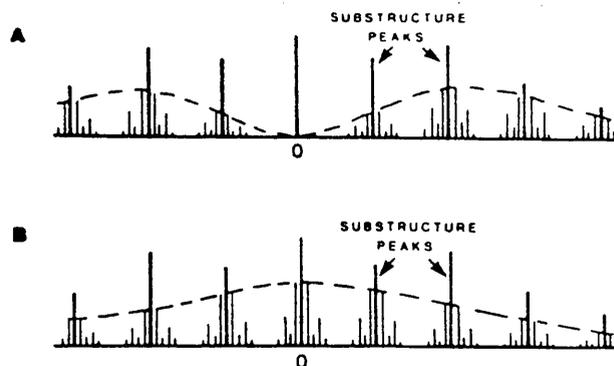


Figura 37. Dibujo esquemático de las intensidades difractadas (vertical) frente al espaciado reticular (horizontal) para condiciones de difracción cinemática, con los diversos órdenes de reflexión obtenidos con un cristal delgado. La posición del haz directo se ha marcado por "0". La distribución de intensidades de los picos satélites varía, dependiendo de si la modulación se debe a: a) pequeños desplazamientos atómicos o b) ordenamiento atómico (Buseck y Cowley, 1983).

recíproca paralelas a  $c^*$ . Concretamente la distribución de intensidad de los picos satélites que en ellas aparecen.

Algunos trabajos de la bibliografía como el de Ahn et al. (1985) o el de Bell y Wilson (1981) describen estructuras de este tipo en micas, donde en las imágenes de difracción de electrones obtenidas por ellos aparecen modulaciones a lo largo de la fila (001). Estas han sido interpretadas erróneamente en ambos casos como modulaciones estructurales dadas por una secuencia de apilamiento concreta. Concretamente en el caso del primero se hace un uso equivocado de la teoría desarrollada por Roos et al. (1966).

El hecho determinante que hace que se deseché la posibilidad de que la modulación encontrada sea por desplazamientos atómicos, es que una modulación de este tipo no afectaría de ninguna forma a la fila (001) de la red recíproca, no apareciendo por lo tanto

picos satélites en ésta, al contrario de lo que se observa en la imagen de difracción. La explicación de ello está en el hecho de que la proyección de la estructura sobre el eje  $c^*$  ( $f(00z)$ ) es la misma independientemente del apilamiento de capas que exista, y por tanto  $F_{001}$  valdrá siempre lo mismo, puesto que

$$F_{001} = c_0 \int f_{00z} \cdot e^{2\pi i 1z} dz$$

Por otra parte la síntesis de Fourier unidimensional sobre la densidad electrónica  $f_{00z}$  queda fuertemente afectada por una modulación química, ya que la densidad electrónica según  $c^*$  varía grandemente. De este modo la estructura modulada ha sido resuelta mediante la comparación de las intensidades de las difracciones (001) obtenidas a partir de un modelo estructural a 7 capas con modulaciones químicas de diverso tipo, con sus respectivas en la imagen de difracción de electrones (Figura 38).

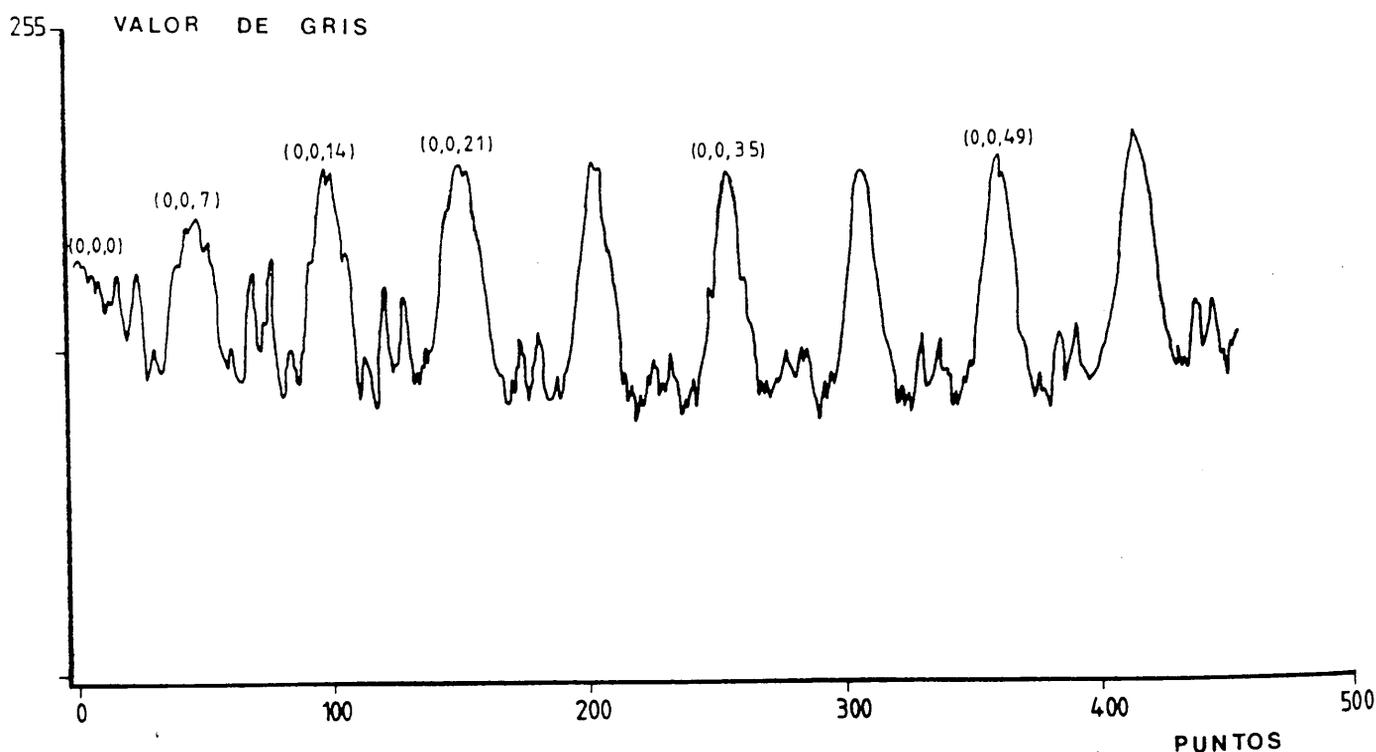


Figura 38. Perfil densitométrico realizado sobre la fila recíproca (001) del diagrama de difracción de electrones de la fotografía 1 de la lámina XXI.



TABLA IX.

Z	OC.	z/c	Z	OC.	z/c	Z	OC.	z/c
Mg	2.56	.00000	Al	.665	.03871	O	1	.09785
Al	.26	.00000	O	1	.04500	Si	1.335	.10414
Ti	.18	.00000	O	1	.04814	Al	.665	.10414
O	1	.01442	O	1	.04825	O	2	.12751
O	1	.01534	K	1	.07142	O	1	.12842
O	1	.01542	O	1	.09460			
Si	1.335	.03871	O	1	.09471			
Fe	2.56	.14285	Al	.665	.18157	O	1	.24071
Al	.26	.14285	O	1	.18785	Si	1.335	.24700
Ti	.18	.14285	O	1	.19100	Al	.665	.24700
O	1	.15728	O	1	.19111	O	2	.27037
O	1	.15820	K	1	.21428	O	1	.27128
O	1	.15828	O	1	.23745			
Si	1.335	.18157	O	1	.23757			
Mg	2.56	.28571	Al	.665	.32442	O	1	.38357
Al	.26	.28171	O	1	.33071	Si	1.335	.38985
Ti	.18	.28171	O	1	.33385	Al	.665	.38935
O	1	.30014	O	1	.33397	O	2	.41322
O	1	.30105	K	1	.35714	O	1	.41414
O	1	.30114	O	1	.38031			
Si	1.335	.32442	O	1	.38042			
Fe	2.56	.42857	Al	.665	.46728	O	1	.52642
Al	.26	.42857	O	1	.47357	Si	1.335	.53271
Ti	.18	.42857	O	1	.47671	Al	.665	.53271
O	1	.44300	O	1	.47682	O	2	.55608
O	1	.44391	K	1	.50000	O	1	.55700
O	1	.44400	O	1	.52317			
Si	1.335	.46728	O	1	.52328			
Mg	2.56	.57142	Al	.665	.61014	O	1	.66928
Al	.26	.57142	O	1	.61642	Si	1.335	.67557
Ti	.18	.57142	O	1	.61957	Al	.665	.67557
O	1	.58585	O	1	.61968	O	2	.69894
O	1	.58677	K	1	.64285	O	1	.69985
O	1	.58685	O	1	.66602			
Si	1.335	.61014	O	1	.66614			
Mg	2.56	.71428	Al	.665	.75299	O	1	.81214
Al	.26	.71428	O	1	.75928	Si	1.335	.81842
Ti	.18	.71428	O	1	.76242	Al	.665	.81842
O	1	.72871	O	1	.76254	O	2	.84180
O	1	.72962	K	1	.78571	O	1	.84271
O	1	.72971	O	1	.80888			
Si	1.335	.75299	O	1	.80900			
Mg	2.56	.85714	Al	.665	.89585	O	1	.95500
Al	.26	.85714	O	1	.90214	Si	1.335	.96128
Ti	.18	.85714	O	1	.90528	Al	.665	.96128
O	1	.87157	O	1	.90540	O	2	.98465
O	1	.87248	K	1	.92857	O	1	.98557
O	1	.87257	O	1	.95174			
Si	1.335	.89585	O	1	.95185			

$d_{001} = 70 \text{ \AA}$   
Grupo espacial unidimensional 1  
Z: símbolo del elemento químico  
z/c: coordenada fraccionaria del elemento  
OC.: factor de ocupación del elemento en la posición

Como se ha dicho anteriormente la nucleación de una nueva fase conlleva bien grandes redistribuciones de material en lugares localizados, o pequeños reajustes distribuidos sobre amplias regiones de la fase inicial. El primero de estos procesos de nucleación produce núcleos discretos con mínima energía libre, y es el tipo de mecanismo que ha imaginado el geólogo tradicionalmente. El segundo proceso, sin embargo, requiere más energía que el primero, pero cinéticamente es más favorable puesto que implica mecanismos de difusión más sencillos (Cahn, 1961). Este segundo proceso lleva asociado pequeñas fluctuaciones en la composición química, y aunque sus productos son metaestables, pueden persistir simplemente por razones cinéticas.

Así en este caso, las capas ricas en Mg de la estructura modulada pasarían a formar capas tipo brucita, que tienen un empobrecimiento relativo en Fe frente a los paquetes tipo talco (Nieto, 1983), con lo que esta estructura se podría considerar como un estado intermedio en el proceso de cloritización.

Existen igualmente dos tipos de observaciones que pueden apoyar esta hipótesis: la primera es que en las zonas que hemos dicho que se corresponderían con los primeros estadios de cloritización, aparecen pequeños paquetes de tan sólo una o dos capas de clorita, intercrecidos con la flogopita. Esta distribución es claramente equivalente a la del Mg en la estructura modulada, el cual se enriquece tan sólo en algunas pocas capas seguidas (figura 39).

El segundo tipo de observación aparece en las fotografías 4 y 5 (lámina XXII) donde se aprecian contrastes en las capas, iguales al que da la periodicidad a 70 Å de la fotografía 2 (lámina XX). Concretamente la foto 4 anterior corresponde a un área situada a 100-200 Å de la 2 (lámina XX), y pertenece además al mismo negativo. Estas imágenes guardan también una clara relación con las de campo oscuro de las fotografías 1 y 2 (lámina XXII) donde se ve que existen unidades irregularmente distribuidas, con 100 y 140 Å de espesor junto a las de 70 Å (fotografía 2 de la lámina XXI) correspondientes a la modulación descrita. Con todo esto queremos decir que, además de la zona donde está localizada la estructura modulada, existen otras áreas donde se producen enriquecimientos Fe-Mg análogos, pero a diferencia de aquellas sin guardar una clara periodicidad. Los espesores de estas franjas más claras (de 10 a 60 Å) así como la distribución irregular de las mismas son equivalentes a los espesores de las paquetes de clorita y su distribución en las áreas de incipiente cloritización.

La otra hipótesis plantea la posibilidad de una dependencia en la distribución del Fe y del Mg con respecto a la de otros elementos de la capa octaédrica como el Al. Puede pensarse que el Al y el Mg (elementos ligeros) se comportan análogamente frente al Fe. Según este tipo de razonamiento el origen de la modulación estaría en un principio de exsolución entre micas trioctaédricas (ricas en Mg y Fe) y dioctaédricas (ricas en Al).

De cualquier modo es incluso posible que esta estructura modulada no sea un estadio intermedio (complejo activado), sino un producto final de un proceso de cristalización, cuya razón de ser es la de una mayor estabilidad estructural bajo esa

configuración.

d.5 Significado mineralogenético de los defectos cristalinos encontrados.

Si bien al final de cada uno de los apartados anteriores se ha indicado la importancia mineralogenética de los defectos estudiados, resumiremos a continuación a modo de conclusión lo dicho, haciendo especial hincapié en su interés como controles químicos o deformacionales de procesos de nucleación heterogénea y coherente.

Como claro ejemplo de control de tipo deformacional en la nucleación y crecimiento de la clorita se encontrarían las numerosas dislocaciones de filo asociadas a las zonas que constituyen, según se dijo en el apartado d.2.3, el primer estadio en el proceso de alteración. Del mismo modo, los defectos cristalinos encontrados en estas áreas (dislocaciones y bordes de grano fundamentalmente), permiten asignar un importante carácter heterogéneo al proceso de nucleación de la clorita; en el sentido de que la existencia de tales defectos en el sistema reduce esa barrera que supone la energía de activación, al nuclearse las nuevas fases sobre los mismos.

La nucleación y crecimiento de la clorita dentro de la estructura micácea ha de ser interpretada también en términos de nucleación coherente, puesto que existe un alto grado de semejanza reticular dada por el hecho de que ambos minerales están constituidos por unidades estructurales muy parecidas. Esto favorece la continuidad estructural a lo largo de la "interface" entre la clorita y la matriz flogopítica, "interface" que por

otro lado tendrá una baja energía superficial. Por lo tanto se requerirá una baja energía de activación en la formación de estos núcleos coherentes, en relación a la denominada nucleación incoherente y semicoherente (Putnis y McConnell, 1980).

Finalmente señalaremos el interés del estudio de estructuras moduladas como la del apartado d.4 como mecanismo químico controlador de procesos de recristalización. Basta para ello pensar en la importante repercusión en este sentido que tendría demostrar que realmente existe una relación entre la modulación química citada y la alteración a clorita.

### E. Fiabilidad y ventajas de las técnicas usadas.

Una de las ventajas fundamentales del uso del análisis de perfil de línea en estudios de cristalinidad mineral deriva de la fácil disponibilidad de este tipo de técnicas, al existir equipos de difracción de rayos X de polvo en casi todos los laboratorios de Mineralogía, Petrología, Edafología, Cerámica o Metalurgia.

Por otro lado la posibilidad de conocer de forma rápida y fiable dos parámetros tan importantes como son el tamaño medio absoluto de cristalito o dominio cristalino y el contenido de imperfecciones reticulares, hace que su aplicación llegue a ser sistemática en el estudio de muestras minerales por difracción de rayos X, ya que la presencia de imperfecciones cristalinas más que una excepción constituye un hecho generalizado en los sólidos naturales. La rapidez se consigue gracias a la informatización de todo el proceso.

La fiabilidad es resultado del carácter estadístico del método. Así por ejemplo, dos muestras con parecidos tamaños o contenidos de defectos, pueden diferenciarse fácilmente ya que el error de cálculo de los parámetros  $W_p$  y  $W_d$  es pequeñísimo; del orden de  $\pm 0.005$ . Se ha visto incluso que, en la zona de tamaños de centenares de Å los errores pueden ser inferiores a  $\pm 10$  Å.

Es impensable intentar hacer algo parecido mediante otras técnicas como puedan ser las relacionadas con la microscopía óptica o electrónica, sobre todo a tenor de los valores de la desviación típica obtenidos en los cálculos de tamaños de los apartados c.3.1.1, c.3.1.2 y c.3.1.3 del capítulo III.

Es importante señalar la importancia mineralogénica de la agrupación de las imperfecciones cristalinas en pequeños tamaños

de cristalito y distorsiones de la red. En procesos tanto naturales como artificiales, donde hay crecimiento en el tamaño de los cristales puede ser interesante conocer la relación entre éste y el contenido en defectos reticulares (dislocaciones, deformaciones de capas,...). Por otro lado en procesos paralelos de aumento de espesor de los dominios coherentes y disminución de defectos reticulares, podemos encontrar casos, como el indicado en el apartado C de aplicaciones, para las cloritas, donde este segundo efecto es más acusado, lo cual nos permite aventurar hipótesis acerca de las energías puestas en juego en la recristalización. En este sentido el aporte energético es suficiente para reordenar casi totalmente la estructura, pero no para aumentar el espesor de los paquetes, dando cristales "euhedrales" de no muy grandes dimensiones pero de gran perfección reticular. Puede pensarse pues, que la red de la clorita se reordena más fácilmente que la de la mica blanca para un mismo aporte de energía al sistema. O bien simplemente los cristales de clorita nacen libres de defectos y los de illita son el resultado de la evolución de la esmectita, y por tanto conservan defectos.

Análogamente, el hecho de que ambos efectos evolucionen de forma paralela, como se acaba de indicar, puede hacer que se dé el caso que a lo largo de una serie pelítica a medida que aumenta la profundidad aumente el grado de cristalinidad, de las illitas por ejemplo, pero permaneciendo constante los tamaños medios de los paquetes. Un fenómeno de este tipo, perfectamente controlable con este tipo de métodos, puede llevarnos a conclusiones genéticas importantes, como las que indican que los cristales del mineral no resultan de un continuo crecimiento a

partir de los formados a profundidades más someras, al menos en la dirección del apilamiento de capas (Yau et al, 1987).

Son pues muchas y variadas las posibles aplicaciones de esta técnica en el campo de la Mineralogía debido esencialmente a la representatividad estadística que tienen ambos parámetros.

Sobre la fiabilidad y ventajas de la otra técnica utilizada en el presente trabajo es innecesario a estas alturas del desarrollo de la ciencia mineralógica insistir en la importancia del TEM como técnica de análisis, puesta ya, por otra parte, de manifiesto en numerosos trabajos. A modo de síntesis tan sólo señalemos su importancia como método que permite una perfecta caracterización de las imperfecciones presentes en los minerales basada, como ponen de manifiesto las fotografías que aquí se presentan, en su alto poder resolutivo, a lo que hay que unir, sobre todo cuando se trabaja en estudios mineralógicos y petrológicos, su gran resolución espacial en el análisis. Esto es, la posibilidad de disponer de microanálisis de las microestructuras que se observan en alta resolución; de modo que es necesario un desarrollo paralelo de la resolución espacial de la imagen y del análisis químico.

En síntesis, difracción de rayos X y TEM no son métodos alternativos sino complementarios. El segundo permite la caracterización de defectos y el primero su rápida cuantificación.

**APENDICE A**

## Algunos conceptos matemáticos utilizados.

**Esperanza matemática** Sea  $x$  una variable aleatoria de tipo discreto y  $p_k = p\{x=x_k\}$  su función masa de probabilidad. Si  $\sum_{k=1}^{\infty} |x_k| p_k < \infty$ , definimos  $\mu = E_x = \sum_{k=1}^{\infty} x_k p_k$  y le llamamos esperanza matemática o media.

Si  $x$  es de tipo continuo y  $f$  su función de distribución definimos  $E_x = \int x f(x) dx$ , supuesto que  $\int |x| f(x) dx < \infty$ .

**Momentos** Se define el momento de  $x$  respecto del origen de orden  $n$  ( $n \in \mathbb{Z}^+$ ) como  $E_x^n$ .

Se define el momento de  $x$  respecto del punto  $c$ , de orden  $n$  ( $n \in \mathbb{Z}^+$ ) como  $E(x-c)^n$ .

Llamamos momento central, o momento respecto de la media de  $x$ , de orden  $n$  ( $n \in \mathbb{Z}^+$ ), a  $E(x-\mu)^n$  y también se nota  $\mu_n$ . Naturalmente, hemos supuesto que existe  $E_x = \mu$ .

**Varianza** Si existe  $E_x^2$ , llamamos a  $E(x-\mu)^2$  la varianza de  $x$  y se escribe  $\sigma^2 = \text{var}(x) = E(x-\mu)^2$ .

También podemos escribir que  $\sigma^2 = \mu_2 = E_x^2 - (E_x)^2$ . Esto último es debido a la propiedad siguiente:

Si tenemos  $h_1, \dots, h_n$  funciones de una variable aleatoria  $x$  y existen  $E_{h_i}(x)$   $i=1, \dots, n$ , entonces existe  $E\{\sum_{i=1}^n h_i(x)\}$  y se cumple  $E\{\sum_{i=1}^n h_i(x)\} = \sum_{i=1}^n E_{h_i}(x)$ .

**Covarianza** Dadas  $x$ ,  $y$  variables aleatorias definimos covarianza entre  $x$  e  $y$  y escribimos

$$\text{cov}(x, y) = E\{(x - E_x)(y - E_y)\}$$

También podemos notar  $\text{cov}(x, y) = E(xy) - E_x \cdot E_y$

**Teorema 1** Sean  $x_1, x_2, \dots, x_n$  variables aleatorias tal que

$E|x_i| < \infty \quad i=1,2,\dots,n$ . Si tenemos  $s = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n \quad (a_i \in \mathbb{R})$  entonces  $E s$  existe y  $E s = \sum_{j=1}^n a_j E x_j$ .

**Teorema 2** Si suponemos que  $x_1, \dots, x_n$  son independientes y tales que  $E|x_i| < \infty \quad i=1, \dots, n$  entonces

$$E(\prod_{i=1}^n x_i) = \prod_{i=1}^n E x_i$$

**Corolario** Si  $x$  e  $y$  son independientes entonces  $\text{cov}(x,y) = 0$ .

**Teorema 3** Si  $x_1, x_2, \dots, x_n$  son variables aleatorias tal que existe  $E|x_i|^2 < \infty \quad i=1, \dots, n$ . Sean  $a_1, \dots, a_n \in \mathbb{R}$  y sea  $s = \sum_{j=1}^n a_j x_j$ , entonces existe la varianza de  $s$  y tenemos  $\text{var}(s) = \sum_{i=1}^n a_i^2 \text{var}(x_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n a_i a_j \text{cov}(x_i, x_j)$ .

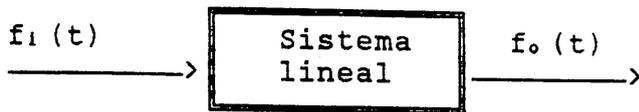
En particular si  $\text{cov}(x_i, x_j) = 0 \quad \forall i, j = 1, \dots, n \quad i \neq j$  entonces  $\text{var}(s) = \sum_{i=1}^n a_i^2 \text{var}(x_i)$ . Este es el caso en que  $x_1, \dots, x_n$  sean independientes.

#### Demostración

$$\begin{aligned} \text{var}(s) &= E \{ \sum_{i=1}^n a_i x_i - \sum_{i=1}^n a_i E x_i \}^2 = \text{por Teorema 1} = \\ &= E \{ \sum_{i=1}^n a_i^2 (x_i - E x_i)^2 + \sum_{i \neq j} a_i a_j (x_i - E x_i) (x_j - E x_j) \} = \\ &= \sum_{i=1}^n a_i^2 E (x_i - E x_i)^2 + \sum_{i \neq j} a_i a_j E \{ (x_i - E x_i) (x_j - E x_j) \} \end{aligned}$$

**Sistemas lineales** En todo sistema hay una función de entrada (o función de excitación)  $f_i$ , y una función de salida (o función de respuesta)  $f_o$ . Un sistema está completamente caracterizado si se conoce la naturaleza de la dependencia de la salida sobre la entrada.

Si se supone que la respuesta de un sistema a la excitación  $f_1(t)$  es la función  $f_{o,1}(t)$ , y si la respuesta de ese sistema a la excitación  $f_2(t) = a_2 f_{1,2}(t)$  es  $f_{o,2}(t) = a_1 f_{o,1}(t) + a_2 f_{o,2}(t)$ , se dice que es un sistema lineal.



Por tanto, un sistema lineal se puede definir como un sistema al cual se le puede aplicar el principio de superposición.

**APENDICE B**

## Microscopía electrónica de alta resolución: HRTEM.

La técnica HRTEM que se ha aplicado ya con éxito en varios estudios de carácter cristalográfico-mineralógico desde hace al menos una década, no ha conocido ciertamente una difusión comparable al análisis mediante difracción de rayos X. Esto puede deberse en parte a los costes de un TEM de buena calidad, bastante elevado y a la necesidad de personal cualificado que se encargue de ello. Si se requieren además prestaciones de alto nivel de dicho instrumento éste deberá ser mantenido en condiciones de perfecta eficiencia. Existe por otra parte toda una serie de operaciones (que van desde el mantenimiento general periódico del TEM, al control del funcionamiento del circuito de refrigeración, etc.) que tienen una gran importancia, y a las que a menudo no se les ha dado la suficiente importancia.

Hablaremos a continuación del funcionamiento del TEM, y sobre el significado de las informaciones que se pueden obtener de él. La descripción tiene un valor general aunque implícitamente nos referiremos al microscopio instalado en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada que se ha utilizado y que es el modelo EM 10 C de Zeiss (fotografía 1 de la lámina VI).

### b.1 Los comienzos del TEM.

El primer microscopio electrónico de transmisión fue diseñado por Ruska (1934). En aquella época se conocía ya la naturaleza ondulatoria de los electrones en movimiento, según la hipótesis teórica de De Broglie (1925), y probada experimentalmente por Davisson y Germer (1927); pensándose en la posibilidad de que un haz de electrones fuera difractado por una

red cristalina periódica. Sin embargo durante muchos años la utilización del TEM como instrumento de análisis en las investigaciones mineralógicas ha tenido un carácter esporádico.

En años más recientes como consecuencia de los progresos en el campo tecnológico (mejores prestaciones del microscopio, perfeccionamiento de las técnicas de adelgazamiento de muestras), se ha difundido el uso del TEM como instrumento válido de investigación estructural (Cosslett, 1987). La alta resolución que se obtiene ha permitido la observación directa de toda una serie de fenómenos (defectos reticulares, estructuras de tipo orden-desorden, micromaclados...) que hasta hace poco tiempo eran imposible de evidenciar.

A continuación se da una descripción somera del funcionamiento de un TEM. Para un tratamiento más detallado de los puntos discutidos en este capítulo remitimos a algunos textos sobre el uso del TEM en el análisis mineralógico (Wenk, 1976; Drets, 1987).

#### b.2 Diseño del TEM.

Los diversos componentes de un TEM están situados en el interior de una columna vertical en la cual se ha hecho el vacío ( $10^{-4}$ - $10^{-7}$  bar).

Un sistema de válvulas aísla las diversas partes de la columna, con objeto de permitir la apertura de la misma (por ejemplo para la sustitución del filamento, o para el cambio de placas fotográficas), separando las zonas que interesa y sin perder el vacío en las demás. Será interesante describir por separado estos componentes. Se puede dividir el sistema en cinco

partes fundamentales:

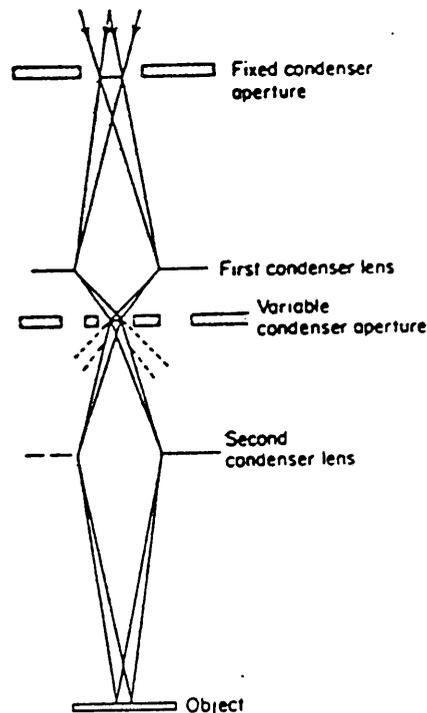
- a) Fuente de iluminación.
- b) Condensador.
- c) Portamuestras.
- d) Sistema de Magnificación.
- e) Pantalla y cámara fotográfica.

a Fuente de iluminación. La fuente de iluminación está constituida por un cañón de electrones. La generación de electrones se produce, en la mayoría de los casos, por un efecto termoiónico, fenómeno que consiste en la emisión de electrones por parte de un filamento calentado eléctricamente, que hace de cátodo. Los electrones emitidos son acelerados por un electrodo circular horadado sobre el que se aplica una tensión positiva (ánodo: fotografía 3 de la lámina VI), atravesando un electrodo de control llamado Wehnelt, con una forma adecuada (generalmente en forma de cilindro o cono perforado). Normalmente el filamento es de Tungsteno (fotografía anterior). Su vida media es de unas 40 a 60 horas, y puede prolongarse manteniendo la cámara de emisión en condiciones de vacío inferiores a  $10^{-5}$  torr. Más recientemente se ha utilizado como fuente de electrones un cátodo de  $\text{LaB}_6$ , que tiene la ventaja con respecto al anterior de un mayor brillo, y duración más larga (de 200 a 300 horas); pero que es mucho más costoso, más complicado de fabricar y que requiere además una mayor habilidad en la fase de calentamiento por parte del operador.

Existe finalmente la posibilidad de utilizar cátodos de emisión de campo que permiten unas prestaciones de alto nivel pero que requieren unas condiciones de vacío muy grandes ( $10^{-10}$

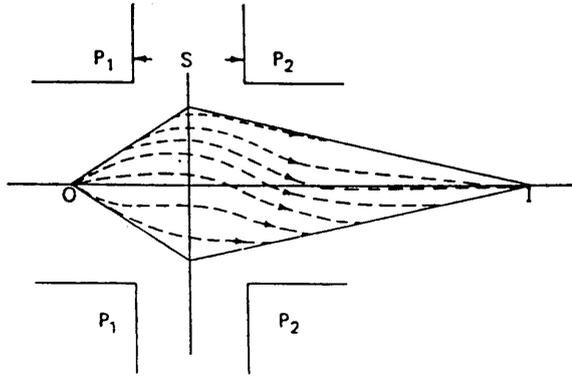
torr), no alcanzables actualmente en los TEM de uso convencional.

**b Condensador.** Un sistema de lentes electromagnéticas, usualmente dos, colima el haz de electrones que emerge del ánodo. Este sistema se llama condensador (figura B.1). Una lente electromagnética está constituida por un solenoide corto atravesado por una corriente. El flujo de corriente produce un campo magnético de simetría axial. El efecto de este campo magnético sobre el haz de electrones es análogo al efecto de una lente biconvexa de vidrio sobre un haz de luz. El recorrido de los electrones que atraviesan el campo magnético es una espiral decreciente (figura B.2).



*Figura B.1. Sistema de lentes condensadoras.*

Asociado a la primera lente del condensador hay un diafragma fijo bastante grande (diámetro=  $500\mu$ ), que tiene la doble misión



*Figura B.2. Recorrido de los electrones en una lente electromagnética (Agar et al., 1987).*

de eliminar las partes del haz de electrones más divergentes, y de limitar al máximo la difusión de gas por el interior de la cámara de emisión, para evitar daños del filamento o emisiones irregulares.

La segunda lente del condensador está provista de un diafragma de diámetro variable (viene montado por el fabricante constituyendo un juego de tres diafragmas intercambiables). En realidad, a causa de las aberraciones de las lentes, que no se pueden eliminar por completo, los caminos ópticos de las ondas que viajan por el eje del microscopio son diferentes de los caminos de las ondas que siguen recorridos laterales: por ello estas últimas están desfasadas con respecto a las primeras. Insertando un diafragma adecuado se eliminan estas ondas laterales y se vuelve más coherente el haz de electrones. Cuanto menor es el diámetro del diafragma, más coherente resultará la iluminación. Sin embargo disminuyendo el diámetro de la apertura disminuye también la intensidad de la iluminación, por lo cual se deberá buscar un compromiso entre calidad e intensidad de la iluminación, en función de las características de la muestra y de

la resolución que se quiera alcanzar. Generalmente el diámetro de un diafragma para la alta resolución es de 50-150  $\mu$ , aunque puede llegar a ser de hasta 400  $\mu$ .

c Portamuestras. Las muestras para el estudio por microscopía electrónica van montadas en discos o rejillas de cobre de unos 3 mm de diámetro, como las de la fotografía 4 de la lámina II.

Estas han de quedar situadas en el plano correcto entre las lentes de la columna del microscopio. Para ello las muestras se pueden montar en portamuestras bien del tipo denominado "side-entry rod" con forma de varilla en cuyo extremo se coloca la muestra y que se introduce lateralmente en la columna hasta situarse en el hueco de las piezas polares de las lentes; o bien del sistema llamado "top-entry" constituido por un cartucho que entra por la parte superior de la lente objetivo, de modo que la muestra queda suspendida en el citado hueco.

La fotografía 2 de la lámina VI muestra un cartucho de este segundo tipo del microscopio Zeiss EM 10 C y su mecanismo de inserción.

El portamuestras que se requiere en estudios cristalográfico-mineralógicos ha de permitir la orientación de la muestra en el espacio. Concretamente en nuestro caso se ha usado el cartucho goniométrico de la casa Zeiss (que desgraciadamente no tiene la posibilidad analítica en alta resolución), el cual como todos los de la gama "top-entry" requiere poco espacio entre las piezas polares de la lente objetivo, de ahí que permita una mayor resolución al poder ser la longitud focal de la misma menor. Son dos los movimientos, ninguno de los cuales es eucéntrico, que se pueden realizar con el mismo: uno de rotación

de la muestra (de  $0^\circ$  a  $400^\circ$ ) y otro de inclinación (desde  $-60^\circ$  hasta  $+60^\circ$ ) (figura B.3).

Para fines especiales se han proyectado otros tipos diferentes de portamuestras, como los que permiten, por ejemplo, la inserción de cinco o seis rejillas al mismo tiempo, o como los que están provistos de calentamiento (hasta  $2000^\circ\text{C}$ ) o enfriamiento (hasta  $-170^\circ\text{C}$ ).

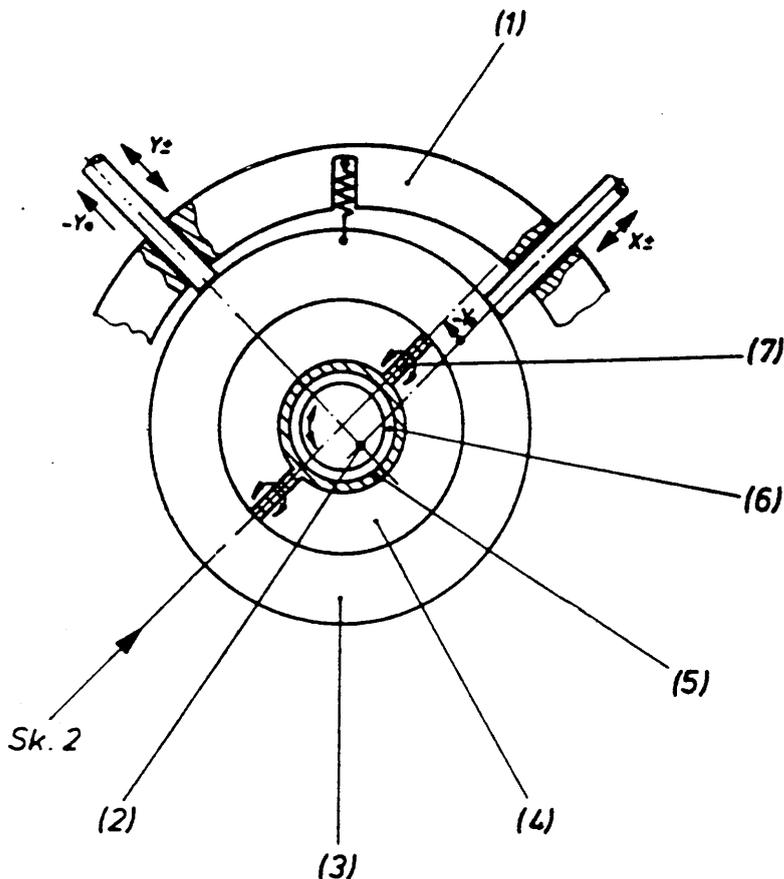
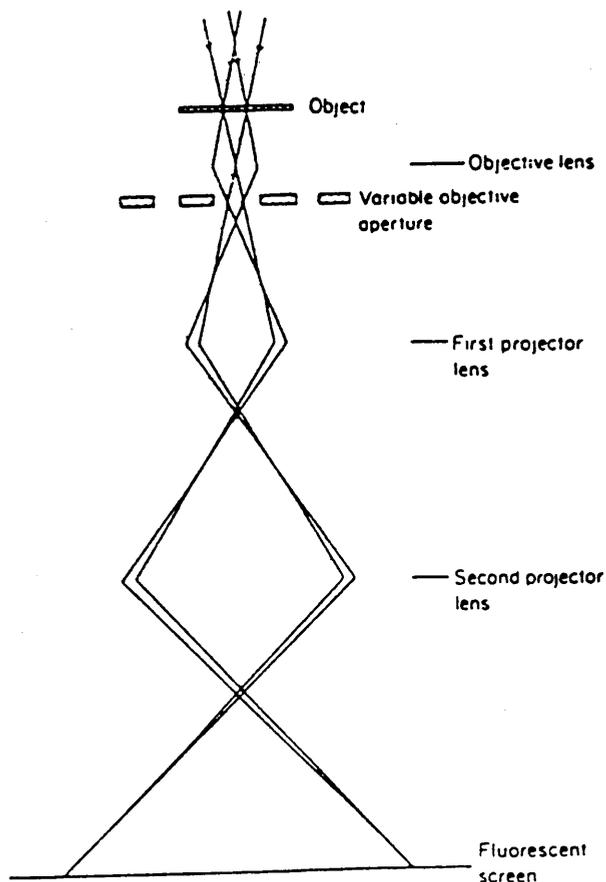


Figura B.3. Goniómetro del microscopio Zeiss EM10C.

d Sistema de Ampliación. El sistema de ampliación está constituido por una serie (tres o cuatro) de lentes electromagnéticas (figura B.4). La primera lente situada debajo de la muestra se llama lente objetivo, y representa una de las partes esenciales del instrumento. Debe tener un pequeño coeficiente de aberración esférica y cromática, con una pequeña



*Figura B.4. Sistema de ampliación.*

distancia focal, y debe permitir además la introducción del portamuestras entre las piezas polares, así como la inclinación y rotación del mismo. Cada aberración que se forma en el plano imagen del objetivo, provocada por defectos en la lente, repercute sobre las imágenes formadas por las lentes sucesivas, y se manifiesta en la imagen final de la pantalla. Desgraciadamente las aberraciones del objetivo no se pueden corregir del todo.

El objetivo está provisto de tres diafragmas de diferente diámetro, situados a la altura del plano retrofocal del objetivo, que es el plano en el cual se forma la figura de difracción del objeto. Insertando el diafragma adecuado en función de las características de la muestra y de la resolución que se desea obtener se selecciona un reducido número de haces difractados que

son los que luego se combinan para formar la imagen.

Además existen otros diafragmas, llamados diafragmas selectores de campo encima del plano objeto (en realidad, por razones de construcción, se encuentran a la altura del plano imagen de la lente objetivo), que sirven para delimitar la zona de la muestra (del orden de una  $\mu$ ) que contribuye a la formación de la figura de difracción.

Por debajo de la lente objetivo existen otras dos o tres lentes que constituyen el llamado proyector o sistema proyectivo. La ampliación final será igual al producto de las de cada una de las lentes:

$$M_{tot} = M_{ob} \times M_{p1} \times M_{p2}$$

Es posible, si se selecciona la adecuada longitud focal de la primera lente del proyector, enfocar el proyector sobre el plano retrofocal o sobre el plano imagen de la lente objetivo. En ambos casos se proyectará sobre la pantalla fluorescente (que es el plano imagen del proyector) respectivamente la figura de difracción o la imagen ampliada.

A título de ejemplo digamos que el TEM Zeiss EM 10 C puede alcanzar 500000 aumentos. Imágenes de alta resolución de buena calidad se obtienen también con aumentos inferiores (entre 125000x y 160000x). Microscopios de diferente concepción pueden llegar a un millón de aumentos, e incluso más.

e Pantalla. La imagen aumentada se proyecta sobre una pantalla fluorescente visible a través de una espesa ventana de vidrio. El número de ventanas es de hasta tres en algunos microscopios. La pantalla es móvil. Se puede por tanto, levantándola e insertando

en su lugar una película fotográfica, efectuar las microfotografías. Además el TEM está provisto de un binocular que permite observar la zona central de la pantalla, aumentada posteriormente (x10 veces) para poder realizar una exacta puesta a foco de la imagen, o bien observar imágenes de alta resolución no visibles a simple vista, antes de disparar la fotografía.

En el lugar de la cámara fotográfica se puede, si es necesario, equipar el TEM con una cámara de vídeo y realizar películas. En algunos casos, como en el nuestro, ambos dispositivos están incorporados.

Casi todas las imágenes de alta resolución presentadas en este trabajo se han realizado a 200000 aumentos. Para alcanzar valores superiores (360000x, 400000x o 500000x) la imagen experimenta una traslación-rotación notable, que puede comportar problemas de iluminación y enfoque. Por otra parte, es más conveniente aumentar posteriormente sobre el negativo; de modo que se puede obtener una foto de buena calidad aumentada hasta 5 millones de veces.

Las microfotografías se realizan con cierto grado de defoco, que no se puede apreciar *a priori* sin un punto de referencia exacto, y sin conocer exactamente el espesor de la zona del cristal estudiada. El contraste final en la imagen varía drásticamente en función del defoco. Se escogerá aquel valor de  $\Delta df$  que permita mostrar mejor los detalles pequeños de la imagen que interesa. Algunos aconsejan realizar sistemáticamente una serie de cinco o seis fotos para cada imagen de alta resolución, variando de vez en cuando las condiciones de  $\Delta df$ , ya que el ojo humano, sobretodo después de algunas horas de

permanencia en una habitación oscura, puede conducir a valoraciones erróneas en la selección de la exposición mejor. Indicamos finalmente que la pantalla fluorescente donde el operador ve la imagen está algunos centímetros más alta con respecto a la posición de las placas fotográficas. Sin embargo esto no introduce variaciones significativas en las condiciones de  $\Delta df$ : así a modo de ejemplo, se ha estimado el error de desenfoque entre pantalla y placa fotográfica para una distancia de 9 cm a 300000 aumentos en cerca de 0.01 Å.

### b.3 Poder resolutivo del TEM.

El poder resolutivo de un TEM es un parámetro de importancia básica, por cuanto establece los límites de las prestaciones del instrumento. En función de la resolución que se obtiene se puede hacer una idea de la cantidad, y sobre todo de la calidad, de las informaciones que se pueden obtener de un estudio TEM.

Se puede definir de modo cuantitativo el poder resolutivo de un TEM en función de las características instrumentales (coeficiente de aberración de las lentes) y de las condiciones de trabajo (amplitud de onda empleada).

### b.4 Aberraciones del objetivo.

Si tomamos un objeto (que para simplificar supondremos puntiforme) y un sistema óptico que forme una imagen de él, la imagen no será puntiforme sino que estará formada por un disco. Esto se debe a la existencia de una serie de aberraciones dentro del sistema óptico, que en el caso del TEM, como ya se ha dicho, está constituida por una lente electromagnética (lente objetivo).

El radio de este disco de confusión indica la distancia mínima que pueden tener dos puntos que irradian de modo incoherente para ser resueltos.

Las aberraciones más importantes en la lente objetivo son la aberración de difracción, la aberración esférica y la aberración cromática.

a Aberración de difracción: Se debe a las dimensiones limitadas de la lente, motivo por el cual no todas las ondas difundidas por el objeto alcanzarán el interior de la lente. En consecuencia la imagen será el resultado de la interferencia de tan sólo una parte de los rayos difundidos. A causa de esta pérdida de información la imagen de un objeto puntiforme será un disco de radio:

$$R_d = \frac{0.61 \lambda}{\text{sen } \alpha} = \frac{0.61 \lambda}{\alpha}$$

donde  $\alpha$  es la semiapertura angular de la lente objetivo (del orden de  $10^{-2}$  radianes) y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente de electrones.

b Aberración esférica: Se introduce a causa de variaciones de la longitud focal de la lente desde el centro a la periferia. Por la presencia de aberración esférica los rayos difundidos por un objeto puntiforme se focalizan no en un punto, sino en un disco de confusión de radio

$$R_s = 1/4 C_s \alpha^3$$

donde  $C_s$  es el coeficiente de aberración esférica, que lo da el fabricante y es, en un TEM convencional, del orden de magnitud del mm (figura B.5).

c Aberración cromática: Se debe a velocidades no uniformes de los

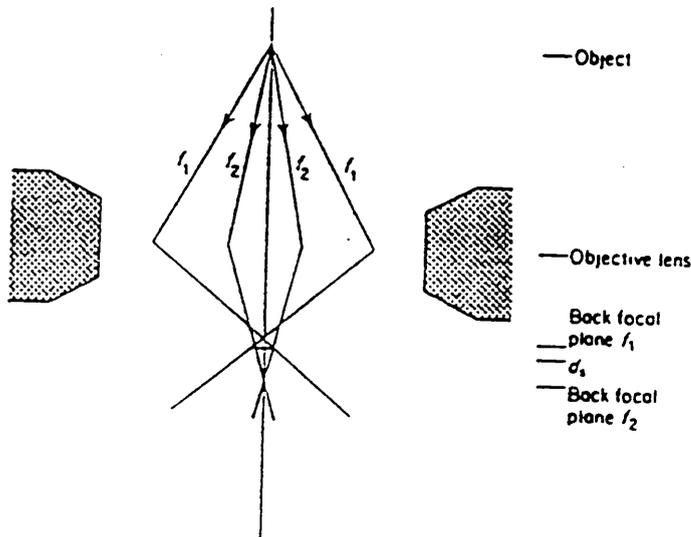


Figura B.5. Aberración esférica del objetivo.

electrones, y puede ser causada por variaciones de la tensión de aceleración, procesos de absorción en la muestra, variaciones de corriente (y por tanto de la intensidad del campo magnético) en la lente objetivo. También en este caso el efecto es la formación de un disco de confusión de radio:

$$R_c = C_c \alpha \Delta E/E$$

donde  $C_c$  es el coeficiente de aberración cromática (que también lo da el fabricante y es del orden del mm), y  $\Delta E/E$  es la variación relativa de energía del haz de electrones.

Los microscopios modernos tienen una buena estabilidad del sistema de alimentación de las lentes y del generador de alta tensión, por lo cual en la práctica los efectos de aberración cromática se generan principalmente a causa de una pérdida de energía de los electrones por colisiones inelásticas en la muestra cuando es demasiado espesa.

Por consiguiente los detalles de la imagen pueden observarse para espesores de pocas centenas de Å, o incluso inferiores (en función de las características de la muestra).

d Otras aberraciones del objetivo: La más importante es el llamado astigmatismo axial, que deriva de imperfecciones en la fabricación de las piezas polares de la lente, las cuales deben diseñarse de modo especial para dejar el espacio necesario para la inclinación del portamuestras. El efecto del astigmatismo axial consiste en producir un haz de electrones en sección elíptica en vez de circular. Sin embargo tal efecto puede corregirse mediante dos astigmatadores que actúan, a través de una lente magnética, para compensar el efecto del astigmatismo axial. Una buena corrección del astigmatismo es un requisito esencial para obtener imágenes en alta resolución.

Hay que advertir que, además de la lente objetivo, todas las demás lentes electromagnéticas de un TEM (esto es, las que constituyen el condensador y el proyector) son afectadas por un cierto grado de aberración esférica, y además por aberraciones mecánicas, que son minimizadas a través de un preciso alineamiento del microscopio (operación que debe efectuarse periódicamente y siempre antes de trabajar en alta resolución).

#### b.5 Resolución alcanzable.

Cada una de las aberraciones descritas introduce desfases en las ondas difundidas por el objeto. Una valoración exacta de su contribución global sobre la distribución de intensidades en el plano imagen requeriría una descripción en términos de mecánica ondulatoria. No obstante se obtiene una buena aproximación considerando el radio del disco de confusión total igual a la suma de los radios de los discos de confusión individuales.

Consideremos en primer lugar la contribución de la

aberración de difracción y de la aberración esférica:

$$R = R_d + R_s = \frac{0.61 \lambda}{\alpha} + 1/4 C_s \alpha^2 \quad (\text{b.1})$$

Adviértase que  $R_d$  disminuye al incrementarse  $\alpha$  mientras que  $R_s$  disminuye al reducirse  $\alpha$ . En consecuencia se puede, mediante el cálculo de la derivada de (b.1), encontrar un valor óptimo de  $\alpha$  que haga  $R$  mínimo:

$$\alpha_{\text{óptimo}} = A \lambda^{1/4} C_s^{-1/4} \quad (A = \text{constante} \approx 0.95)$$

A este valor óptimo de  $\alpha$  le corresponde un radio de confusión mínimo:

$$R_{\text{óptimo}} = B \lambda^{3/4} C_s^{1/4} \quad (B = \text{constante} \approx 0.85)$$

Añadiendo la contribución de la aberración cromática obtenemos, con buena aproximación, el radio de confusión total:

$$R_{\text{total}} = R_{\text{óptimo}} + R_c$$

Se ve claramente que la resolución final de un TEM está estrechamente relacionada con la longitud de onda empleada. No en vano en la actualidad los máximos esfuerzos en el campo tecnológico se dirigen al perfeccionamiento de microscopios electrónicos que trabajando con tensiones de 1-1.2 MeV permiten el empleo de longitudes de onda más cortas. Por otra parte en estas condiciones también la pérdida de energía de los electrones que interaccionan con la muestra, que es causa de la aberración cromática, es significativamente inferior. De este modo se espera superar la actual barrera del poder resolutivo, que puede situarse entorno a los 3 Å para un buen microscopio convencional que trabaja a unos 100 kV.

#### b.6 Longitud de onda del haz de electrones.

La longitud de onda del haz de electrones está estrechamente

relacionada con la tensión de aceleración en el microscopio, y viene dada por la siguiente expresión

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 eE \{1 + (eE/2m_0 c^2)\})^{1/2}} \quad (b.2)$$

donde h es la constante de Planck,  $m_0$  y e son respectivamente la masa en reposo y la carga del electrón, E es la tensión de aceleración, c la velocidad de la luz. Sustituyendo los valores apropiados la expresión (b.2) se convierte en:

$$\lambda = \frac{12.26}{E^{1/2} (1 + 0.9788 \cdot 10^{-6} E)^{1/2}}$$

En la tabla B.1 se recogen algunos valores de  $\lambda$  relativos a las tensiones de aceleración más utilizadas en microscopía electrónica. Ya hemos destacado las ventajas en términos de resolución, que derivan de la utilización de electrones en alta energía (y baja  $\lambda$ ). Además de esta razón esencial existen otras ventajas: mayor penetración de los electrones (puede resultar útil en el caso de estudios de material difícil de adelgazar): según Tanaka y Jouffrey (1980) trabajando a 1 MeV en vez de a 100 KV, se obtiene la misma resolución, en igualdad de otras condiciones, de un espesor del doble; menores daños en la muestra por ejemplo daños de ionización en cristales iónicos o polímeros), mayor brillo, posibilidad de obtener imágenes utilizando un mayor número de haces difractados (respecto a los instrumentos que trabajan con tensiones inferiores) sin perder resolución, posibilidad de obtener difracción para superficies inferiores, etc.

#### b.7 Interacción de los electrones con la materia.

En el microscopio electrónico de transmisión la muestra, que se puede imaginar como una lámina delgada de diámetro infinito

TABLA B.1.

<u>Tensión de</u> <u>aceleración</u>	<u>Longitud de onda</u> <u>de los electrones</u>
E(en kV)	$\lambda$ (en A)
20	0.0859
40	0.0602
60	0.0487
80	0.0418
100	0.0370
120	0.0320
200	0.0251
500	0.0142
1000	0.0087
2000	0.0050
10000	0.0012

respecto al diámetro del haz de electrones, es atravesada por el mismo. La interacción de los electrones con los átomos que constituyen la muestra da lugar a una serie de perturbaciones en el haz de electrones, perturbaciones que se pueden subdividir en la siguiente forma:

a) Difusión elástica: La interacción ocurre entre los electrones del haz incidente y la carga negativa y positiva asociada a los núcleos atómicos de la muestra: los electrones se deflecan sin pérdida de energía, el número de electrones deflectados es proporcional al número atómico del elemento, la difusión puede ser coherente (en el caso de objetos periódicos como la materia cristalina) o incoherente.

b) Difusión inelástica: La interacción ocurre entre los electrones del haz incidente y los electrones de los orbitales atómicos. En este caso se da absorción y consiguiente pérdida de energía.

c) Otros tipos de interacción: Producción de electrones secundarios, electrones retrodifundidos, electrones Auger, rayos X,

fotones (cátodoluminiscencia), o absorción total (figura B.6). Prácticamente cada una de estas señales es el origen de alguna técnica utilizada en microscopía electrónica (TEM o SEM).

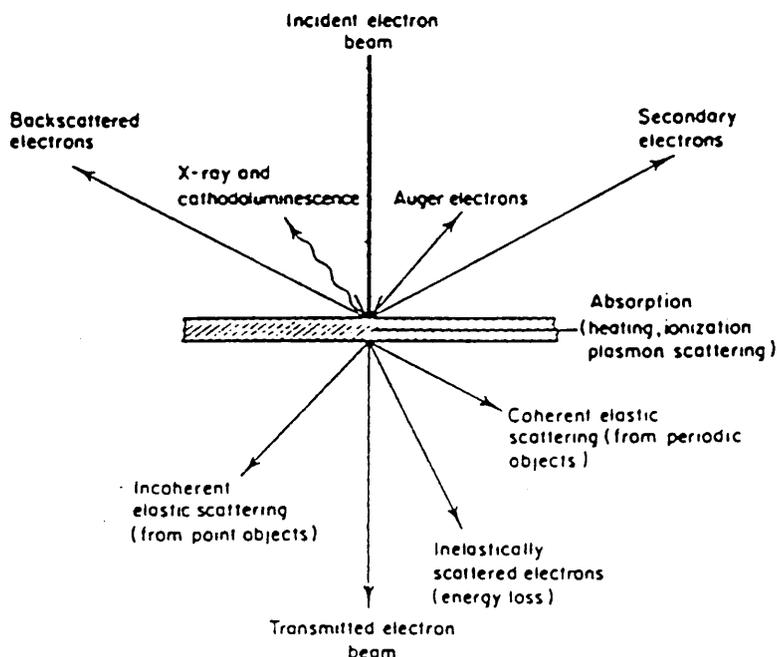


Figura B.6. Interacción de los electrones con la materia.

### b.8 La difracción de electrones.

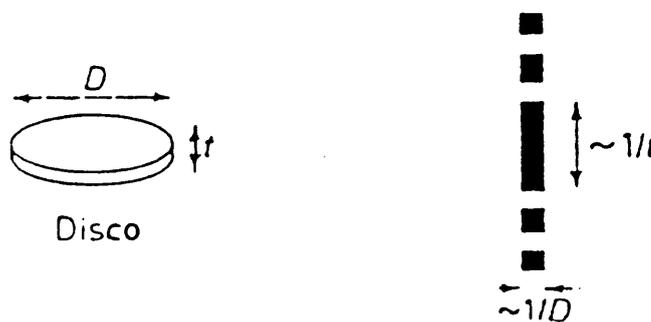
Cuando la muestra analizada en el TEM es cristalina, la radiación incidente será difundida por la muestra según ángulos discretos de acuerdo con la ecuación de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

análogamente a lo que sucede en rayos X. La diferente amplitud de onda empleada (por ejemplo 0.037 Å a 100 kV frente a valores del orden de 1 Å para los rayos X) hace de esta forma que los ángulos de Bragg definidos por la fórmula anterior sean en un TEM muy pequeños, del orden de  $10^{-2}$  radianes. Este es un aspecto muy importante ya que incluso pequeñas deformaciones en las redes cristalinas comportan variaciones locales en las orientaciones de

los planos reticulares relacionados con los ángulos de Bragg, lo que permite ponerlas de manifiesto en las imágenes TEM. Otro aspecto a destacar de la difracción de electrones es que se pueden obtener figuras de difracción de superficies de diámetros muy pequeños (del orden de  $1 \mu$  a  $100 \text{ kV}$  y del orden de  $100 \text{ \AA}$  a  $1 \text{ MeV}$ ); además el haz incidente interacciona no sólo con los electrones presentes en la muestra, como sucede para los rayos X, sino también con la carga positiva asociada a los núcleos de los átomos que constituyen la muestra. De ahí resulta un factor de difusión para los electrones que es mucho mayor que el correspondiente factor para los rayos X (alrededor de  $10^4$  veces más grande). Este es el motivo de que se obtengan en un TEM efectos de difracción en tiempo real (basta exposiciones de pocos segundos para impresionar una película fotográfica).

Las manchas o puntos de difracción, a causa de las dimensiones limitadas del cristal, tendrán también dimensiones limitadas (figura B.7). Si imaginamos que el objeto tiene la



*Figura B.7. Relación entre la forma de las manchas de difracción y las dimensiones del cristal (Pasero, 1988).*

forma de un disco muy delgado, la forma de su figura de difracción vendrá dada por la transformada de Fourier del objeto,

que aproximadamente es una baqueta (en inglés "spike"). Cuanto más delgado es el cristal más alargada es la baqueta que forma la mancha de difracción: esto hace que la esfera de Ewald pueda rotar un cierto ángulo alrededor del ángulo de Bragg continuando intersectándola la baqueta.

La figura de difracción de electrones consiste en una sección plana, no distorsionada, de la red recíproca, ortogonal al eje óptico del microscopio. El efecto combinado de la forma del cristal y de los pequeños valores de  $\theta$  hace que un modelo de difracción de electrones esté constituido por un gran número de puntos, además para muestras muy delgadas la forma alargada de las manchas unido a la gran longitud del radio de la esfera de Ewald (que es inversamente proporcional a  $\lambda$ ) permite a veces registrar en una placa fotográfica el plano de la red recíproca adyacente al que se examina.

En este caso se puede tener indicaciones más completas sobre la simetría del cristal y también calcular no sólo las constantes de celdilla en el plano de la fotografía, sino también en la tercera dimensión.

No obstante, puede suceder que en algunos casos (por ejemplo si el vector recíproco ortogonal al plano de la red recíproca es particularmente corto), las baquetas que pertenecen a los planos superior e inferior cortan a la esfera de Ewald (simulando la presencia de manchas de difracción) en el plano de la red recíproca en posiciones no permitidas por la simetría, de forma que simule periodicidades erróneas. Para reconocer tales efectos

difracción es oportuno moverse hacia regiones más gruesas, o rotar ligeramente la muestra.

Por lo que respecta a la valoración de los elementos de simetría presentes hay que ser muy prudentes. Para una aplicación simple de la teoría cinemática de la difracción deberían verificarse las siguientes condiciones:

- a) La amplitud difundida es mucho más pequeña que la de la onda incidente.
- b) La difusión no está acompañada de variaciones de amplitud de onda.
- c) Los efectos de difracción múltiple están ausentes.

Estas condiciones no son válidas cuando se trabaja en microscopía electrónica. De hecho los electrones difractados, que siguen atravesando el cristal, pueden ser nuevamente difractados al tener mucha energía, pudiendo hacer a su vez de haz incidente. Tras esta continua interacción "dinámica" entre los haces de electrones la amplitud de las ondas difractadas puede compararse a la de la onda incidente. Por consiguiente las informaciones referidas a la intensidad de los efectos de difracción (el factor de estructura) se pierden en gran parte, o por lo menos, las diferencias entre una reflexión "intensa" y una reflexión "débil" resultan muy atenuadas. Además es frecuente que, siempre a causa de los efectos dinámicos, estén presentes manchas de difracción correspondientes a reflexiones extinguidas por razones de simetría, como por ejemplo extinciones sistemáticas debidas a un grupo espacial determinado (Cowley, 1986). La atenta observación de la forma de las manchas permite reconocer las que están realmente presentes de las debidas a los efectos dinámicos en casos favorables.

Además de definir la estructura de la muestra, particularmente de dominios muy pequeños que no se revela con rayos X; la difracción de electrones se utiliza para orientar la muestra según la dirección cristalográfica más oportuna, a fin de realizar observaciones de la red cristalina en alta resolución.

#### b.9 Formación de la imagen.

La "imagen directa" del retículo cristalino puede ser obtenida utilizando uno o más haces difractados, en general el haz transmitido, no deflectado, y/o uno o más haces difractados. Las dos técnicas fundamentales de formación de la imagen se diferencian por el número de haces de electrones que entran en juego. Así se distinguen:

a) Imágenes de contraste de amplitud.

b) Imágenes de contraste de fase.

a) Imágenes de contraste de amplitud: Para obtener imágenes de contraste de amplitud es necesario insertar en el plano retrofocal del objetivo un diafragma muy pequeño, que deje pasar un solo haz de electrones. El contraste en la imagen se debe a la diferente contribución de las diversas regiones del cristal al rayo particular escogido. Obviamente, utilizando un solo rayo, toda la información relativa a la estructura periódica del cristal se pierde, y el contraste no será interpretable en términos de estructura del cristal: se pueden poner en evidencia, por dar lugar a contrastes diferentes, todas las irregularidades presentes en el cristal (dislocaciones, dominios de antifase, secuencias politípicas, maclas, etc.). El contraste viene dado también por las variaciones de espesor: "franjas de espesor", que

se deben a inversiones de contraste que se generan al variar el material atravesado (hasta zonas relativamente delgadas, de pocas centenas de Å). Se reconocen fácilmente porque son aproximadamente paralelos a los bordes de la muestra adelgazada.

Las imágenes de contraste de amplitud se subdividen a su vez en imágenes de campo claro (si se utiliza sólo el haz transmitido, eliminando todos los rayos difractados) y en imágenes en campo oscuro (si se utiliza un rayo difractado). Todos los microscopios modernos están dotados de un dispositivo que sirve para inclinar el rayo incidente. De este modo la observación en campo oscuro no se consigue desplazando el diafragma de objetivo hasta seleccionar el haz difractado que interesa, sino, haciendo que este rayo viaje a lo largo del eje óptico del microscopio, con el objeto de minimizar los errores debidos a las aberraciones de las lentes, que dependen en gran medida del ángulo de difracción  $\alpha$ , medido con respecto al eje óptico.

b) Imágenes de contraste de fase: En este segundo caso, introduciendo el diafragma oportuno en el plano retrofocal del objetivo, se utilizan al menos dos rayos, normalmente el transmitido y un cierto número de haces difractados. Cada punto sobre el plano retrofocal del objetivo puede considerarse una fuente de ondas esféricas cuya suma, teniendo en cuenta las relaciones de amplitud y fase, da lugar a la distribución de intensidad presente en el plano imagen. La imagen resultante de la interferencia entre el haz transmitido y los haces difractados, tendrá una estructura periódica mono o bidimensional. Bajo unas ciertas condiciones se puede interpretar tal imagen como una proyección del potencial eléctrico

deflectante, es decir, una proyección de la distribución atómica en el cristal.

Para obtener buenas imágenes en contraste de fase en alta resolución, deben satisfacerse una serie de condiciones: espesor del cristal muy delgado (en torno a los 100 Å), buena orientación y perfecta estabilidad del cristal, elección del diafragma de objetivo más adecuado en función de los parámetros de celdilla y por tanto del número de haces difractados que se desea hacer interferir, perfecto alineamiento de todos los componentes del TEM, perfecta corrección del astigmatismo, buena iluminación, y finalmente una cierta experiencia por parte del operador.

#### b.10 Preparación de la muestra.

Hemos dicho anteriormente que para poder efectuar observaciones en una muestra cristalina en alta resolución se requieren en un TEM convencional espesores no superiores a los 50-100 Å. El adelgazamiento de las muestras es por tanto una operación muy importante y delicada. Las técnicas de preparación de las muestras para el TEM más utilizadas, sobre todo en los laboratorios de Mineralogía, son el adelgazamiento iónico, explicado en el apartado c.3.1.2, y la molturación. Para el adelgazamiento de las muestras biológicas se utiliza la ultramicrotomía, técnica aplicada también en el presente trabajo y que se ha descrito en el apartado c.3.1.3.

La técnica de molturación consiste simplemente en seleccionar algunos cristales, molerlos con un mortero de ágata y diluirlos en alcohol. Es oportuno tratar esta solución con ultrasonido para favorecer la separación de los fragmentos y

hacer más homogénea la suspensión. Después deben tomarse rejillas de cobre y cubrirlas con una capa delgada de carbón amorfo. Para ello es necesario depositar la capa sobre una superficie lisa y continua, por ejemplo sobre cristales de  $\text{ClNa}$ , flotar el film sobre la superficie del agua, destilada, y capturar trozos del film con la rejilla sujeta con unas pinzas. Sobre ésta se deja ahora caer un par de gotas de la suspensión anterior. Los cristales se quedarán unidos al film y se podrán observar en los huecos de la rejilla.

Entre las técnicas descritas esta última es mejor por su gran rapidez, aunque presenta el grave inconveniente en estudios petrográficos de que se pierde toda la información textural sobre el cristal estudiado. En otras palabras no permite escoger en una lámina delgada el cristal adecuado para la resolución del problema planteado, como es el caso del adelgazador iónico, ya que el material consiste en este caso de una mezcla de cristales originados en la molienda. En otros casos es imprescindible recurrir al adelgazador iónico: por ejemplo en el caso de cristales que presenten exfoliación, u orientaciones preferenciales de los granos; en este caso los fragmentos tienden a depositarse todos de la misma forma, que puede no coincidir con la dirección de mayor interés cristalográfico. Además el adelgazamiento iónico es útil también porque permite observar secciones de cristal de grandes dimensiones, mucho mayores que las del fragmento molido.

Las muestras, cualquiera que sea su modalidad de preparación, antes de ser introducidas en el TEM deben cubrirse de una película de carbón amorfo de un espesor de alrededor de 100 Å. Esta película forma una delgadísima capa conductora que

ayuda a disipar el calor producido por el haz electrónico incidente, y que por tanto sirve para alargar la vida de las muestras y para impedir, o por lo menos retardar la vitrificación de los cristales, y para reducir los fenómenos de deflexión del haz incidente producidos por las cargas electrostáticas que se generan en la muestra.

APENDICE C

**MENU**

```

10 .....
20 '          ANALISIS DE PERFIL DE LINEA '
30 '          PROGRAMA DIRECTOR '
40 '          ULTIMA VERSION: 17-12-1986 '
50 .....
60 CLS:KEY OFF:SCREEN 0,0,0:COLOR 0,7
70 LOCATE 2,28:PRINT" "+STRING$(24,205)+" "
80 LOCATE 3,28:PRINT" [ O P C I O N E S ]"
90 LOCATE 4,28:PRINT" ["+STRING$(24,205)+" "]"
100 LOCATE 5,30:PRINT STRING$(26,178)
110 COLOR 0,7
120 Y=5:GOSUB 390
130 LOCATE 8,17:PRINT" 1.          TOMA DE DATOS DEL DIFRACTOMETRO ":GOSUB 390
140 LOCATE 10,17:PRINT" 2.  REPRESENTACION GRAFICA DE DIFRACTOGRAMAS ":GOSUB 390
150 LOCATE 12,17:PRINT" 3.  CALCULO DE VARIANZAS (DEFECTOS Y TAMAÑOS) ":GOSUB 390
160 LOCATE 14,17:PRINT" 4.          CALCULO DE DEFECTOS ":GOSUB 390
170 LOCATE 16,17:PRINT" 5.          CALCULO DE TAMAÑOS ABSOLUTOS ":GOSUB 390
180 LOCATE 18,17:PRINT" 6.          DECONVOLUCION (EXP/INSTR) █ Gauss ":GOSUB 390
190 LOCATE 20,17:PRINT" 7.          FINALIZAR ":GOSUB 390
200 COLOR 20,3:LOCATE 24,26:PRINT" SELECCIONE ";:COLOR 0,7:PRINT" UNA OPCION ";:
COLOR 7,0
210 LOCATE 25,1:COLOR 0,7:PRINT" F1=HELP ";:COLOR 7,0
220 LOCATE 22,19:PRINT STRING$(46,176)
230 FOR FER=8 TO 21
240 LOCATE FER,63:PRINT CHR$(176)+CHR$(176)
250 NEXT FER
260 ON KEY (1) GOSUB 400
270 KEY (1) ON
280 SOUND 32000,5
290 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 290
300 A=VAL(A$)
310 IF A<1 OR A>7 THEN BEEP:GOTO 290
320 IF A=1 THEN RUN "A:DIFRAC"
330 IF A=2 THEN RUN "A:ANT"
340 IF A=3 THEN RUN "A:VAR"
350 IF A=4 THEN RUN "A:DISTOR"
360 IF A=5 THEN RUN "A:SIZE"
370 IF A=6 THEN RUN "A:FT2"
380 IF A=7 THEN CLS:END
390 Y=Y+2:LOCATE Y,17:PRINT STRING$(46,196):RETURN
400 .....
410 CLS
420 LOCATE 25,1:COLOR 0,7:PRINT" F1=HELP ";
430 LOCATE 25,12:COLOR 16,3:PRINT" PULSE ";:COLOR 1,2:PRINT" una tecla para cont
inuar ";:COLOR 7,0
440 PRINT STRING$(80,196)
450 PRINT"La opción 1 realiza un registro continuo del difractograma efectuando
contajes "
460 PRINT"estáticos a intervalos regulares de 2θ. Pueden definirse el ángulo ini
cial, el"
470 PRINT"tiempo de lectura, el salto y el recorrido del goniómetro.
480 PRINT"El resultado se graba en un fichero con extension .DAT"
490 PRINT STRING$(80,196)
500 PRINT"La opción 2 lee un fichero .DAT y permite acotar, suavizar, quitar fon
do, calcu-lar 2θ, Dhkl, anchura integrada de picos, área de picos, intensidad, e
tc."

```

```

510 PRINT"El resultado es un fichero con extensión .SMO"
520 PRINT STRING$(80,196)
530 PRINT"La opción 3 calcula el ensanchamiento del perfil (varianza), en función de tres"
540 PRINT"sumandos:"
550 PRINT"          Primero: Factor instrumental"
560 PRINT"          Segundo: Tamaño medio de los cristales"
570 PRINT"          Tercero: Concentración de defectos"
580 PRINT STRING$(80,196)
590 TR$=INPUT$(1)
600 PRINT"La opción 4 calcula la concentración de defectos, como tanto por ciento, a par-"
610 PRINT"tir de los resultados obtenidos en la opción 3. Se obtiene además el perfil puro"
620 PRINT"debido a los defectos cristalinos, mediante el ajuste a una función específica:"
630 PRINT
640 PRINT"          a(2-a) "
650 PRINT"          _____ "
660 PRINT"          1+(1-a)2-2(1-a)cos 2πl "
670 PRINT
680 PRINT"donde a es la probabilidad de existencia de un defecto en el plano difractante"
690 PRINT STRING$(80,196)
700 PRINT"La opción 5 permite calcular el tamaño medio absoluto de los cristales en las "
710 PRINT "direcciones perpendiculares a los planos HKL difractantes. El ajuste se efectúa"
720 PRINT"y l es la distancia angular, en 2θ°, al máximo del perfil"
730 PRINT "mediante la función SINC:"
740 PRINT
750 PRINT"          sen2 aX "
760 PRINT"          _____"
770 PRINT"          aX2          ( 2a= tamaño ⊥ HKL )"
780 PRINT STRING$(80,196)
790 PRINT"La opción 6 obtiene el perfil puro ajustado a una Lorenziana, mediante la decon-"
800 PRINT "volución de una gaussiana, correspondiente al perfil instrumental, a otra fun-"
810 PRINT"ción VOIGT, que previamente se ha ajustado al perfil experimental de una refle-"
820 PRINT"ción HKL del diagrama de polvo."
830 TR$=INPUT$(1)
840 RETURN 60

```

**DIFRAC**



```

100 .....
110 '           D I F R A C
120 '
130 '   Toma de datos de perfiles. Revisión: 29-11-1988
140 '   Depto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.
150 '
160 .....
170 DIM Z(5000),I(5000),C(30),C$(30),D(30),D$(30),E(30),E$(30),F(30),F$(30)
180 ' Z= Angulo 2θ
190 ' I= Intensidad
200 ' C,C$= Angulo inicial
210 ' D,D$= Tiempo de integración
220 ' E,E$= Salto de 2θ
230 ' F,F$= Intervalo de exploración de 2θ
240 PIR=4*ATN(1)
250 DEF FNA(X)=1.5418/2/SIN(X*PIR/360)
260 P=1
270 VIEW PRINT:SCREEN 0:CLS:KEY OFF:WIDTH 80:COLOR 7,0:CLS
280 COLOR 0,7:LOCATE 2,24:PRINT" TOMA DE DATOS DEL PERFIL "
290 LOCATE 5,15:PRINT" SIGLAS DE LA MUESTRA (6 letras máximo) "
300 LOCATE 7,32:PRINT"           ":LOCATE 7,32:COLOR 7,1:INPUT"",N$:COLOR 0,7
310 IF N$="" THEN 300
320 IF MID$(N$,2,1)<>":" THEN N$="B:"+N$
330 IF LEN (N$)>8 THEN N$=LEFT$(N$,8)
340 M$=MID$(N$,3,LEN(N$)-2)
350 LOCATE 15,12:PRINT" FICHERO DE CONDICIONES (Teclado por omisión) "
360 LOCATE 17,31:COLOR 7,1:PRINT"           ":LOCATE 17,31:COLOR 7,2:INPUT"",H$
370 IF H$="" THEN S4=1 ELSE H$=H$+".DIF":S4=0
380 COLOR 7,0:CLS:COLOR 0,7
390 CLOSE:IF S4=0 THEN OPEN"i",R2,H$
400 LOCATE 2,30:PRINT USING " MUESTRA Ñ      Ñ ";M$
410 '..... SELECCION DE DATOS DE CADA PERFIL .....
420 LOCATE 10,60:PRINT USING" RR ° PERFIL ";P
430 COLOR 0,7
440 LOCATE 7,2:COLOR 0,7:PRINT" Angulo 2θ° de partida ¡2<2θ°>115¿:      "
450 LOCATE 9,2:PRINT" Tiempo de medida (en segundos) ..:      "
460 LOCATE 11,2:PRINT" Salto (en 2θ°) .....:      "
470 LOCATE 13,2:PRINT" Recorrido (en 2θ°) .....:      "
480 COLOR 20,2:LOCATE 25,1:PRINT" <┘ PARA FINALIZAR ";:COLOR 0,7
490 IF P=30 THEN BEEP:LOCATE 25,1:COLOR 20,1:PRINT" ULTIMA REFLEXION  ";
500 IF S4=1 THEN LOCATE 7,38:COLOR 0,7:INPUT "",C$'.....
510 IF S4=0 THEN LOCATE 7,38:COLOR 0,7:INPUT R2,C$'.....
520 IF C$="" THEN P=P-1:GOTO 830
530 LOCATE 7,38:PRINT USING"Ñ      Ñ";C$
540 C=VAL(C$):C(P)=C
550 IF C<2 THEN BEEP:GOTO 500
560 IF C>115 THEN BEEP:GOTO 500
570 C$(P)=C$
580 IF P<>30 THEN COLOR 7,0:LOCATE 25,1:PRINT STRING$(30," ");:COLOR 0,7
590 IF S4=1 THEN LOCATE 9,38:INPUT"", D$'.....
600 IF S4=0 THEN LOCATE 9,38:INPUT R2,D$'.....
610 IF D$="" THEN D$="5"
620 IF VAL(D$)=0 THEN 600
630 LOCATE 9,38:PRINT USING"Ñ      Ñ";D$
640 D$(P)=D$:D(P)=VAL(D$)
650 IF S4=1 THEN LOCATE 11,38:INPUT"",E$'.....
660 IF S4=0 THEN LOCATE 11,38:INPUT R2,E$'.....

```

```

670 IF E$="" THEN E$=".02"
680 IF VAL(E$)=0 THEN 650
690 LOCATE 11,38:PRINT USING"N N";E$
700 E=VAL(E$):E(P)=E
710 E$(P)=E$
720 IF S4=1 THEN LOCATE 13,38:INPUT"",F$'.....
730 IF S4=0 THEN LOCATE 13,38:INPUT R2,F$'.....
740 IF F$="" THEN F$="3"
750 IF VAL(F$)=0 THEN 720
760 LOCATE 13,38:PRINT USING"N N";F$
770 F=VAL(F$):F(P)=F
780 F$(P)=F$
790 COLOR 7,0
800 IF P=30 GOTO 830
810 P=P+1
820 GOTO 420
830 CLOSE:COLOR 0,7:LOCATE 25,1:PRINT USING" HA SELECCIONADO RR LINEAS ";P;:COLO
R 7,0
840 '..... crea fichero de condiciones generales .....
850 IF S4=0 THEN 990
860 LOCATE 17,10:LINE INPUT"Nombre del fichero de condiciones generales creado .
.: ",H$
870 IF LEN(H$)>8 THEN H$=LEFT$(H$,8)
880 IF H$="" THEN H$="ULTIMO"
890 H$=H$+".DIF"
900 OPEN"o",R2,H$
910 FOR I=1 TO P
920 PRINT R2,C$(I)
930 PRINT R2,D$(I)
940 PRINT R2,E$(I)
950 PRINT R2,F$(I)
960 NEXT I
970 PRINT R2,""
980 CLOSE
990 '..... crea fichero de instrucciones del difractometro'.....
1000 FOR I=1 TO P
1010 C$(I)="SAN "+C$(I)
1020 D$(I)="INT "+D$(I)
1030 E$(I)="STP "+E$(I)
1040 F$(I)="SSC "+F$(I)
1050 NEXT I
1060 '..... TOMA DE DATOS DE CADA LINEA .....
1070 OPEN "COM1:9600,N,8,1" AS R1
1080 PRINTR1,CHR$(13)
1090 SOUND 32000,26:BEEP
1100 PRINTR1,"ROFF"
1110 SOUND 32000,26:BEEP
1120 FOR J=1 TO P
1130 VIEW PRINT
1140 T2=2000*D(J)
1150 T3=50*D(J)
1160 PRINT R1,"ASS 61"
1170 SOUND 3200,26:BEEP
1180 PRINTR1,C$(J)
1190 SOUND 4200,26:BEEP
1200 PRINTR1,D$(J)
1210 SOUND 5200,26:BEEP

```

```

1220 PRINTR1,E$(J)
1230 SOUND 6200,26:BEEP
1240 PRINTR1,F$(J)
1250 SOUND 7200,26:BEEP
1260 PRINT R1,"/"
1270 SOUND 8200,26:BEEP
1280 PRINT R1,"61"
1290 SOUND 9200,26:BEEP
1300 .....
1310 N=F(J)/E(J)
1320 SCREEN 2:CLS
1330 VIEW(100,198)-(500,105),,1
1340 S=INT(C(J)):S2=S+6
1350 WINDOW (S,-60)-(S2,T2)
1360 LINE (S,0)-(S2,0)
1370 FOR K=S TO S2
1380 LINE (K,-T2)-(K,0)
1390 NEXT K
1400 '
1410 LOCATE 1,43:PRINT USING "      MUESTRA N      N. PERFIL RR      ";M$,J
1420 LOCATE 1,3:PRINT"      N°      2θ      d      Intensidad      "
1430 LOCATE 2,3:PRINT"-----"
1440 LOCATE 16,65:PRINT USING"2θ inic:RRR.RR °";C(J);
1450 LOCATE 17,65:PRINT USING"2θ fin :RRR.RR °";C(J)+F(J);
1460 LOCATE 18,65:PRINT USING"Salto :RRR.RR °";E(J);
1470 LOCATE 20,65:PRINT USING"Lectura: RR.RR s";D(J);
1480 LOCATE 21,65:PRINT USING"Tot.Min:RRR.RR ";D(J)*N/60;
1490 LOCATE 25,6:PRINT USING "2θ° RR";S;:LOCATE 25,66:PRINT USING"RR";S2;
1500 VIEW PRINT 3 TO 12
1510 I=1
1520 INPUTR1,B$
1530 Z(I)=VAL(LEFT$(B$,7)):I(I)=VAL(RIGHT$(B$,7))
1540 IF Z(1)<>C(J) THEN 1520
1550 PRINT USING" RRRR      RRR.RR      RR.RRRR      RRRRRR.R      ";I,Z(I),FNA(Z(I)),I(I)
1560 VIEW(100,198)-(500,105),,1
1570 WINDOW (S,-60)-(S+6,T2)
1580 IF I>1 THEN LINE (Z(I-1),I(I-1))-(Z(I),I(I))
1590 I=I+1
1600 IF I<=N THEN 1520
1610 PRINTR1, "/" + CHR$(13)
1620 CLOSE
1630 READ L$:L$=N$+L$+".DAT"
1640 OPEN "O",R3,L$
1650 FOR I=1 TO N
1660 PRINTR3,Z(I),I(I)
1670 NEXT I
1680 CLOSER3
1690 CLS 0
1700 OPEN "COM1:9600,N,8,1" AS R1
1710 NEXT J
1720 VIEW: VIEW PRINT:CLS
1730 CLOSE
1740 RUN"A:MENU"
1750 DATA 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,2
7,28,29,30

```

ANT

```

10 .....
15 '
20 ' Grafica de salida,suavizado,sustracción fondo
40 ' ANT. Revision 20-11-88. Dpto. Min. y Petr. Granada
45 '
50 .....
110 DIM S(900),D(900),AN(500)
120 KEY OFF:CLS:SCREEN 0:COLOR 0,7
130 LOCATE 3,20:PRINT " A N A L I S I S D E P E R F I L E S "
140 PIR=4*ATN(1)
150 COLOR 3,1:LOCATE 15,45:PRINT" " :COLOR 1,3
160 LOCATE 15,19:PRINT"NOMBRE DEL FICHERO..... " :LOCATE 15,46:COLOR 15,0:INPUT
" ",N$
170 COLOR 7,0
180 SCREEN 2:COLOR 1,0:WIDTH 80
190 VIEW PRINT
200 N=0
210 OPEN "I",R1,N$
220 N=N+1
230 INPUTR1,D(N),S(N)
240 IF EOF (1) THEN GOTO 260
250 GOTO 220
260 CLOSER1
270 Z=D(1):IZ=D(2)-D(1)
280 IF N=INT(N/2)*2 THEN 300
290 N=N-1
300 M=N:V=0
310 FOR I=1 TO N:D(I)=S(I):NEXT I
320 Z1=Z:Z2=Z+IZ*N:Z$="2"+CHR$(233)
330 GOSUB 350
340 GOTO 540
350 X1=INT(Z1):X2=INT(Z2+1):IF Z2-X2=1 THEN X2=Z2
355 CLS:MVR=0:LOCATE 22,2:PRINT"NUM.PUNTOS= ";M
360 VIEW PRINT 18 TO 25
370 LOCATE 18,1:PRINT USING"RR°";X1;:LOCATE 18,39:PRINT"(";Z$;")":LOCATE 18,78:P
RINT USING"RR°";X2;
380 FOR I=1 TO M:IF D(I)>MVR THEN MVR=D(I)
390 NEXT I
400 LOCATE 23,2:PRINT USING"INT. MAX.: RRRRR";MVR
410 IF MVR=0 THEN MVR=1
411 VIEW(1,125)-(638,132):CLS 1
412 WINDOW(X1,0)-(X2,10)
413 FOR I=X1 TO X2:LINE(I,10)-(I,0):NEXT
414 FOR I=X1 TO X2 STEP .5:LINE(I,10)-(I,4):NEXT
415 FOR I=X1 TO X2 STEP .1:LINE(I,10)-(I,7):NEXT
420 VIEW(1,1)-(638,124),,1:CLS 1
430 VIEW PRINT 20 TO 25
435 W1=1-CINT((Z1-X1)/IZ):W2=M+CINT((X2-Z2)/IZ)
440 WINDOW(W1,-.01*MVR)-(W2,MVR*1.01)
480 ZZ1=1:ZZ2=D(1)
485 PSET(1,D(1))
490 FOR I=2 TO M
500 LINE -(ZZ1,ZZ2)
510 ZZ1=I:ZZ2=D(I)
520 NEXT I
530 RETURN
540 ' Movimiento del "cursor"
550 LOCATE 22,40:PRINT "Seleccione velocidad del cursor (R/L)"

```

```

555 LOCATE 21,40:PRINT "ACOTACION DEL PICO"
560 '
570 LINE(SS0,0)-(SS0,MVR),0,,&HCCCC
580 J=N/2:SS0=J
590 LINE(J,0)-(J,MVR),,,&HCCCC
600 A$=INPUT$(1)
610 IF ASC(A$)=114 OR ASC(A$)=82 THEN VEL=5
620 IF ASC(A$)=108 OR ASC(A$)=76 THEN VEL=1
630 IF ASC(A$)=105 OR ASC(A$)=73 THEN J=J-VEL
640 IF ASC(A$)=100 OR ASC(A$)=68 THEN J=J+VEL
650 IF ASC(A$)=42 THEN 720
660 LOCATE 23,40:PRINT "Seleccione 20 MINIMO con I-D. Fijar con *"
670 L1=2*L/150*MVR:L2=L1-1
680 LINE(SS0,0)-(SS0,MVR),0,,&HCCCC
690 LINE(J,0)-(J,MVR),,,&HCCCC
700 SS0=J
710 GOTO 600
720 ' Fijacion
730 LOCATE 23,40:PRINT "Seleccione 20 MAXIMO con I-D. Fijar con *"
740 LINE(J,0)-(J,MVR)
750 J=N/2
760 V=V+1
770 IF V=INT(V/2)*2 THEN 800
780 S1=SS0
790 SS0=J:GOTO 590
800 S2=SS0
810 FOR I=21 TO 25
820 LOCATE I,40:PRINT STRING$(39," ");
830 NEXT I
840 LOCATE 21,55:PRINT"1.Ampliar el pico"
850 LOCATE 22,55:PRINT"2.Finalizar"
860 A$=INPUT$(1)
870 IF A$="1" THEN 890
880 IF A$="2" THEN RUN"MENU"
890 ' Ampliacion del pico
900 T=0
910 FOR I=S1 TO S2
920 T=T+1
930 D(T)=S(I)
940 NEXT I
950 IF T=INT(T/2)*2 THEN 970
960 M=T:Z1=Z+S1*IZ:Z2=Z+S2*IZ:GOTO 980
970 M=T-1:Z1=Z+S1*IZ:Z2=Z+(S2-1)*IZ
980 GOSUB 350
990 '
1000 LOCATE 20,25:PRINT" 1.Espaciado (m x.)          "
1010 LOCATE 21,25:PRINT" 2.Centrado (cen.)          "
1020 LOCATE 22,25:PRINT" 3.Correccion de fondo          "
1030 LOCATE 23,25:PRINT" 4.Grabacion en fichero          "
1040 LOCATE 24,25:PRINT" 5.Centrado(al m x.)          ";
1050 LOCATE 20,55:PRINT" 6.Suavizado automatico          "
1060 LOCATE 21,55:PRINT" 7.Suavizado manual          "
1070 LOCATE 22,55:PRINT" 8.Int./anch. integrada          "
1080 LOCATE 23,55:PRINT" 9.Finalizar          ";
1090 A$=INPUT$(1)
1100 A=VAL(A$):IF A=9 THEN RUN"MENU"
1110 ON A GOSUB 1600,1130,1330,1220,1410,2180,1720,2080
1120 GOTO 980

```



```

1700 RETURN
1710 '      Suavizado de un pico grabado en un fichero
1720 '      Suavizado
1730 '
1740 KEY OFF:CLS 0
1745 VIEW(1,125)-(638,132):CLS 1
1746 VIEW(1,1)-(638,124),,1:CLS 1
1750 MI=9999999999R:MA=-MI
1760 FOR I=1 TO M
1770 IF D(I)>MA THEN MA= D(I)
1780 IF D(I)<MI THEN MI= D(I)
1790 NEXT I
1800 '
1810 CLS
1820 WINDOW(1,-MA*.01)-(M,MA*1.01)
1830 FOR I=20 TO 25:LOCATE I,25:PRINT STRING$(55," ");:NEXT I
1840 LOCATE 21,30:PRINT"Cursores mueven puntos      "
1850 LOCATE 22,30:PRINT"i9¿ macro arriba          "
1860 LOCATE 23,30:PRINT"i3¿ macro abajo           "
1870 LOCATE 21,55:PRINT"iS¿ salir"
1880 LOCATE 22,55:PRINT"i5¿ fija nuevo punto  "
1890 LOCATE 23,55:PRINT"Datos experimentales"
1900 FOR I=1 TO M
1910 PSET (I,D(I))
1920 NEXT
1930 H=CINT(M/2):V=(MA-MI)/2
1940 TR$=INPUT$(1)
1950 PRESET(H,V)
1960 IF TR$="6" THEN H=H+1:IF H>M THEN H=M:BEEP
1970 IF TR$="4" THEN H=H-1:IF H<0 THEN H=0:BEEP
1980 IF TR$="8" THEN V=V+(MA-MI)/400
1990 IF TR$="2" THEN V=V-(MA-MI)/400:IF V<0 THEN V=0:BEEP
2000 IF TR$="9" THEN V=V+(MA-MI)/100
2010 IF TR$="3" THEN V=V-(MA-MI)/100:IF V<0 THEN V=0:BEEP
2020 IF TR$="5" THEN BEEP:D(H)=V:CIRCLE(H,V),M/300
2030 IF TR$="s" OR TR$="S" THEN 2060
2040 PSET(H,V)
2050 GOTO 1940
2060 CLS 2:FOR I=21 TO 23:LOCATE I,25:PRINT STRING$(55," ");:NEXT I
2070 RETURN
2080 '      Intensidad integrada del pico
2090 IT=0
2100 FOR I=1 TO M:IT=IT+D(I):NEXT I
2110 MVR=0
2120 FOR I=1 TO M:IF D(I)>MVR THEN MVR=D(I)
2130 NEXT I
2140 LOCATE 25,1:PRINT USING" Intens.Int.: RRRRRRRRRR. Anchura Int.: RR.RRR° ";I
T,IT/MVR*IZ;
2150 IF INKEY$="" THEN 2150
2160 LOCATE 25,1:PRINT STRING$(79," ");
2170 RETURN
2180 RUN"s"
2190 RETURN

```

**SUBPROGRAMA S**

```

100 DIM X(2000),Y(2000),C(8001)
110 SCREEN 0:WIDTH 80:COLOR 7,0:CLS:KEY OFF:VIEW PRINT
115 N=0
120 COLOR 7,0:CLS:KEY OFF:COLOR 0,7
130 LOCATE 2,15:PRINT STRING$(45," ")
140 LOCATE 3,15:PRINT " F I L T R A D O      Y      D E R I V A C I O N ";""
150 LOCATE 4,15:PRINT STRING$(45," ");""
160 LOCATE 5,15:PRINT "      DE      CURVAS      ";""
170 LOCATE 6,15:PRINT STRING$(45," ");""
180 LOCATE 7,17:PRINT STRING$(45,178)
190 COLOR 7,0:LOCATE 18,1:PRINT STRING$(30,196)
200 LOCATE 19,1:PRINT" * El archivo de datos debe contener los valores x e y de
la función a interva- los constantes de x y estar grabado con formato A.S.C.
I.I. "
210 LOCATE 22,1:PRINT "INFORMACION: Dpt. de Mineralogia y Petrologia. UNIVERSIDA
D DE GRANADA.";
220 COLOR 0,7
230 LOCATE 13,10:INPUT" Nombre del fichero de datos : ",MNS
240 IF MNS="" THEN BEEP:GOTO 230
250 OPEN "i",R1,MNS
260 IF EOF(1) THEN 300
270 N=N+1
280 INPUT R1,DO,X(N)
282 IF N=1 THEN D1=DO ' D1=x inicial
283 IF N=2 THEN D2=DO-D1' D2=incremento de x
290 GOTO 260
300 CLOSE
310 Y0=9.999999E+37:Y1=-9.999999E+37
320 FOR I=1 TO N
330 IF X(I)>Y1 THEN Y1=X(I)
340 IF X(I)<Y0 THEN Y0=X(I)
350 NEXT I
360 SCREEN 0:WIDTH 80:COLOR 7,0:CLS:COLOR 0,7:LOCATE 6,16:PRINT" O P C I O N E S
"
365 LOCATE 2,30:PRINT USING " PERFIL      Ñ      Ñ ";MNS
370 LOCATE 10,10:PRINT " 1.      CONFINAMIENTO "
380 LOCATE 12,10:PRINT " 2.      MEDIA CONFINADA "
390 LOCATE 14,10:PRINT " 3. SUAVIZADO MIN.CUADRADOS "
400 LOCATE 16,10:PRINT " 4.      PRIMERA DERIVADA "
410 LOCATE 18,10:PRINT " 5.      SEGUNDA DERIVADA "
420 LOCATE 20,10:PRINT " 6.      CAMBIAR DE PERFIL "
430 LOCATE 22,10:PRINT " 7.      FINALIZAR "
440 FOR I=9 TO 23 STEP 2:LOCATE I,10:PRINT STRING$(28," "):NEXT I
445 LOCATE 19,45:PRINT USING " Y max RRRRRRRRRR.RR ";Y1
446 LOCATE 20,45:PRINT USING " Y min RRRRRRRRRR.RR ";Y0
450 LOCATE 16,45:COLOR 20,2:PRINT " SELECCIONE ";:COLOR 0,7:PRINT " UNA OPCION :
":LOCATE 16,71
460 INPUT"",Q
480 IF Q<1 OR Q>7 THEN BEEP:GOTO 450
490 IF Q>3 THEN S=2
500 COLOR 7,0:CLS:LOCATE 15,33:COLOR 20,3:PRINT" E S P E R E "
510 Q=Q-3
520 ON Q+3 GOTO 550,700,840,890,890,2342,1970
530 '      Confinamiento
540 '
550 COLOR 7,0:CLS:COLOR 0,7

```

```

560 A$=" CONFINAMIENTO"
570 LOCATE 15,15:INPUT" Desviación típica deseada : ",S
575 COLOR 7,0:CLS:LOCATE 15,33:COLOR 20,3:PRINT" E S P E R E "
580 Y(1)=X(1)
590 FOR K=2 TO N-1
600 A=(X(K-1)+X(K+1))/2
610 D=X(K)-A
620 M=S*ABS(X(K))^.5
630 IF ABS(D)<ABS(M) THEN Y(K)=X(K):GOTO 660
640 IF D>0 THEN Y(K)=X(K)-M:GOTO 660
650 Y(K)=X(K)+M
660 NEXT K
670 Y(N)=X(N)
680 GOSUB 2100
690 END
700 COLOR 7,0:CLS:COLOR 0,7
710 A$=" MEDIA CONFINADA "
720 LOCATE 15,15:INPUT" Desviación típica deseada : ",S
725 COLOR 7,0:CLS:LOCATE 15,33:COLOR 20,3:PRINT" E S P E R E "
730 Y(1)=X(1):RASTRO=Y(1)
740 FOR K=2 TO N-1
750 A=(RASTRO+X(K+1))/2
760 D=X(K)-A
770 M=S*ABS(X(K))^.5
780 IF ABS(D)<ABS(M) THEN Y(K)=X(K):GOTO 800
790 Y(K)=A
800 RASTRO=Y(K)
805 NEXT K
810 Y(N)=X(N)
820 GOSUB 2100
830 '                               Minimos cuadrados
840 COLOR 7,0:CLS:COLOR 0,7
850 LOCATE 15,20:INPUT" Grado de suavizado deseado i2-4¿ ... ",S
855 IF S=0 THEN S=2
860 IF S<2 OR S>4 THEN BEEP:GOTO 850
865 S=CINT(S)
870 COLOR 7,0:CLS:LOCATE 15,33:COLOR 20,2:PRINT" E S P E R E "
880 ' Puntero y lectura de factores de la convolucion
890 RESTORE
900 T=36*Q+(S-2)*(S+3)
910 FOR K=1 TO T+1
920 READ B
930 NEXT K
940 M=2*S+1
950 FOR K=1 TO M
960 READ C(K)
970 NEXT K
980 M1=M
990 ' Suavizado y diferenciacion de cada punto
1000 ' ..... GRAFICO .....
1010 FOR K=S+1 TO N-S
1020 D=0
1030 L=M1
1040 '           Calculo de la convolucion
1050 FOR J=1 TO M
1060 D=D+X(L)*C(J)
1070 L=L-1
1080 NEXT J
1090 Y(K)=D/8
1100 M1=M1+1

```

```

1100 M1=M1+1
1110 NEXT K
1120 ' matriz de coeficientes de convolucion
1130 'Calculo de puntos finales y comienzo de segunda derivada
1140 FOR K=1 TO S
1150 Y(K)=Y(S+1)
1160 NEXT K
1170 FOR K=N-S+1 TO N
1180 Y(K)=Y(N-S)
1190 NEXT K
1200 A$=" SEGUNDA DERIVADA "
1210 IF Q=2 THEN GOSUB 1980
1220 IF Q=2 THEN GOSUB 2100
1230 ' Primera derivada
1240 T=35-2*S
1250 ' Lectura de nuevos coeficientes
1260 FOR K=1 TO T
1270 READ B
1280 NEXT K
1290 FOR K=1 TO M
1300 READ C(K)
1310 NEXT K
1320 D=0
1330 L=N
1340 R=M
1350 E=0
1360 ' Calculo de la convolucion
1370 FOR J=1 TO M
1380 E=E+X(L)*C(J)
1390 D=D+X(R)*C(J)
1400 R=R-1
1410 L=L-1
1420 NEXT J
1430 D=D/B
1440 E=E/B
1450 L=N-S+1
1460 FOR K=1 TO S
1470 Y(K)=Y(K)+D*(K-S-1)
1480 Y(L)=Y(L)+E*K
1490 L=L+1
1500 NEXT K
1510 A$=" PRIMERA DERIVADA "
1520 IF Q=1 THEN GOSUB 1980
1530 IF Q=1 THEN GOSUB 2100
1540 '           Valores suavizados
1550 ' Lectura de nuevos coeficientes
1560 FOR K=1 TO T
1570 READ B
1580 NEXT K
1590 FOR K=1 TO M
1600 READ C(K)
1610 NEXT K
1620 D=0
1630 E=0
1640 R=M

```

```

1640 R=M
1650 L=N
1660 ' Calculo de la convolucion
1670 FOR J=1 TO M
1680 D=D+X(R)*C(J)
1690 E=E+X(L)*C(J)
1700 R=R-1
1710 L=L-1
1720 NEXT J
1730 D=D/B
1740 E=E/B
1750 L=N-S+1
1760 FOR K=1 TO S
1770 Y(K)=Y(K)+D*(K-S-1)*(K-S-1)/2
1780 Y(L)=Y(L)+E*K*K/2
1790 L=L+1
1800 NEXT K
1810 A$=" DATOS SUAVIZADOS "
1820 Y3=-9.999999E+37
1830 FOR I=1 TO N
1840 IF Y(I)>Y3 THEN Y3=Y(I)
1850 NEXT I
1860 FOR I=1 TO 5
1870 Y(I)=X(I)
1880 NEXT I
1890 IF Y3=0 THEN Y3=1
1900 FOR I= 6 TO N-6
1910 Y(I)=Y(I)/Y3*Y1
1920 NEXT I
1930 FOR I=N-5 TO N
1940 Y(I)=X(I)
1950 NEXT I
1960 GOSUB 2100
1970 SCREEN 0:WIDTH 80:COLOR 7,0:CLS:RUN"MENU"
1980 ' CALCULA MAXIMO Y MINIMO PARA REPRESENTACION GRAFICA DE DERIVADAS
1990 Z0=9.999999E+37:Z1=-Z0
2000 FOR I=1 TO N
2010 IF Y(I)>Z1 THEN Z1=Y(I)
2020 IF Y(I)<Z0 THEN Z0=Y(I)
2030 NEXT I
2040 Z2=(Z1-Z0)*1.06
2050 FOR I=1 TO N
2060 Y(I)=(Y(I)-Z0*1.2)*Y1/Z2
2070 NEXT I
2075 CERO=-Z0*1.2*Y1/Z2
2080 RETURN
2090 '..... REPRESENTACION GRAFICA .....
2100 SCREEN 1
2110 VIEW PRINT 19 TO 25
2130 VIEW (1,1)-(314,140),,3
2140 WINDOW(0,Y0-ABS(Y1-Y0)/20)-(N,Y1+ABS(Y1-Y0)/20)
2150 LINE(0,Y0)-(N,Y0)
2160 FOR I=10 TO N STEP 10:LINE(I,Y0)-(I,Y0-ABS(Y1-Y0)/20):NEXT I
2170 FOR I=1 TO N:LINE(I,Y0)-(I,Y0-ABS(Y1-Y0)/40):NEXT I
2180 FOR I=5 TO N STEP 5:LINE(I,Y0)-(I,Y0-ABS(Y1-Y0)/30):NEXT I

```

```

2180 FOR I=5 TO N STEP 5:LINE(I,YO)-(I,YO-ABS(Y1-YO)/30):NEXT I
2190 PSET (1,X(1))
2200 FOR I=2 TO N
2210 LINE(I-1,X(I-1))-(I,X(I)),, ,&HAAAA
2220 NEXT I
2222 LOCATE 23,1:PRINT " PERFIL ORIGINAL. Pulse una tecla. "
2224 TRS=INPUT$(1)
2226 LOCATE 23,1:PRINT STRING$(40," ")
2228 LOCATE 20,10:PRINT AS
2230 PSET(1,Y(1)),2
2240 FOR I=2 TO N
2250 LINE(I-1,Y(I-1))-(I,Y(I)),2
2260 NEXT I
2265 LINE(0,CERO)-(N,CERO),, ,&H8888
2270 LOCATE 23,1:INPUT" Nombre del nuevo fichero (o <_>) : ",MMS
2280 IF MMS="" THEN RETURN 360
2290 OPEN "o",R1,MMS
2295 D3=D1' x inicial
2300 FOR I=1 TO N
2310 PRINT R1,D3,Y(I)
2315 D3=D3+D2' incrementa x
2320 NEXT I
2330 CLOSE
2340 RETURN 360
2342 RUN
2343 .....
2350 DATA 35,-3,12,17,12,-3
2360 DATA 21,-2,3,6,7,6,3,-2
2370 DATA 231,-21,14,39,54,59,54,39,14,-21
2380 DATA 429,-36,9,44,69,84,89,84,69,44,9,-36
2390 DATA 10,2,1,0,-1,-2
2400 DATA 28,3,2,1,0,-1,-2,-3
2410 DATA 60,4,3,2,1,0,-1,-2,-3,-4
2420 DATA 110,5,4,3,2,1,0,-1,-2,-3,-4,-5
2430 DATA 7,2,-1,-2,-1,2
2440 DATA 42,5,0,-3,-4,-3,0,5
2450 DATA 462,28,7,-8,-17,-8,7,28
2460 DATA 429,15,6,-1,-9,-10,-9,-6,-1,6,15

```

VAR

```

10 .....
20 '
30 '   Varianzas de los perfiles experimental,instrumental,
40 '   puro-distorsion de la red y puro-tamano
50 '   VAR. Revision 12-2-88. Dpto. Min. y Petro. Granada
60 '
70 .....
80 DIM Z(500),Y(500),WR(100),R(100),X(100),A(500)
90 DEFINT I-K
100 CLS:SCREEN 0:WIDTH 80:COLOR 7,0:KEY OFF
110 LOCATE 1,30:PRINT"W I L S O N"
120 LOCATE 3,1:PRINT"Este programa permite efectuar el estudio combinado del tam
año de los cristales y de los defectos de un polvo cristalino a partir del perfí
l de ";
130 PRINT "sus reflexiones de difracción de rayos X"
140 LOCATE 15,1:PRINT"COLOQUE EL FICHERO CON LOS DATOS DEL PERFIL EN EL DRIVE B:
"
150 LOCATE 22,1:PRINT"Pulse ";:COLOR 16,7:PRINT"ENTER";:COLOR 7,0:PRINT" para co
ntinuar"
160 TR$=INPUT$(1)
170 CLS
180 LOCATE 1,1:LINE INPUT"INTRODUZCA EL NOMBRE DEL FICHERO.....: ";MNS$:IF MNS=""
THEN BEEP:GOTO 180
190 '.....' Cálculo del valor medio de 2θ '.....
200 SZI=0:SI=0
210 OPEN "I",R1,MNS$
220 IF EOF (1) THEN 270
230 I=I+1
240 INPUT R1,Z(I),Y(I)
250 SZI=SZI+Z(I)*Y(I):SI=SI+Y(I)
260 GOTO 220
270 M=I:ZM=SZI/SI:R=Z(2)-Z(1):Z1=Z(1):Z2=Z(M)
280 '   Grafica del perfil experimental
290 SCREEN 2
300 LOCATE 10,10:PRINT "Perfil experimental"
310 MVR=0
320 FOR I=1 TO M:IF Y(I)>MVR THEN MVR=Y(I)
330 NEXT I
340 X1=INT(Z1):X2=INT(Z2+1):IF Z2-X2=1 THEN X2=Z2
350 IF X1=X2 THEN X2=X1+1
360 W1=1-CINT((Z1-X1)/R):W2=M+CINT((X2-Z2)/R)
370 VIEW (1,61)-(319,68)
380 WINDOW (X1,0)-(X2,10)
390 FOR I=X1 TO X2:LINE(I,10)-(I,0):NEXT I
400 VIEW (1,1)-(319,60),,1
410 WINDOW(W1,-.01*MVR)-(W2,MVR*1.01)
420 LINE(1,0)-(M,0),,,&H8888
430 LOCATE 10,1:PRINT USING"RR°";X1:LOCATE 10,38:PRINT USING"RR°";X2
440 ZZ1=1:ZZ2=Y(1)
450 PSET(1,Y(1))
460 FOR I=2 TO M
470 LINE (I,Y(I))-(ZZ1,ZZ2)
480 ZZ1=I:ZZ2=Y(I)
490 NEXT I
500 '   Varianza y Anchura Integrada
510 SM=0
520 FOR I=1 TO M:SM=SM+Y(I):NEXT I

```

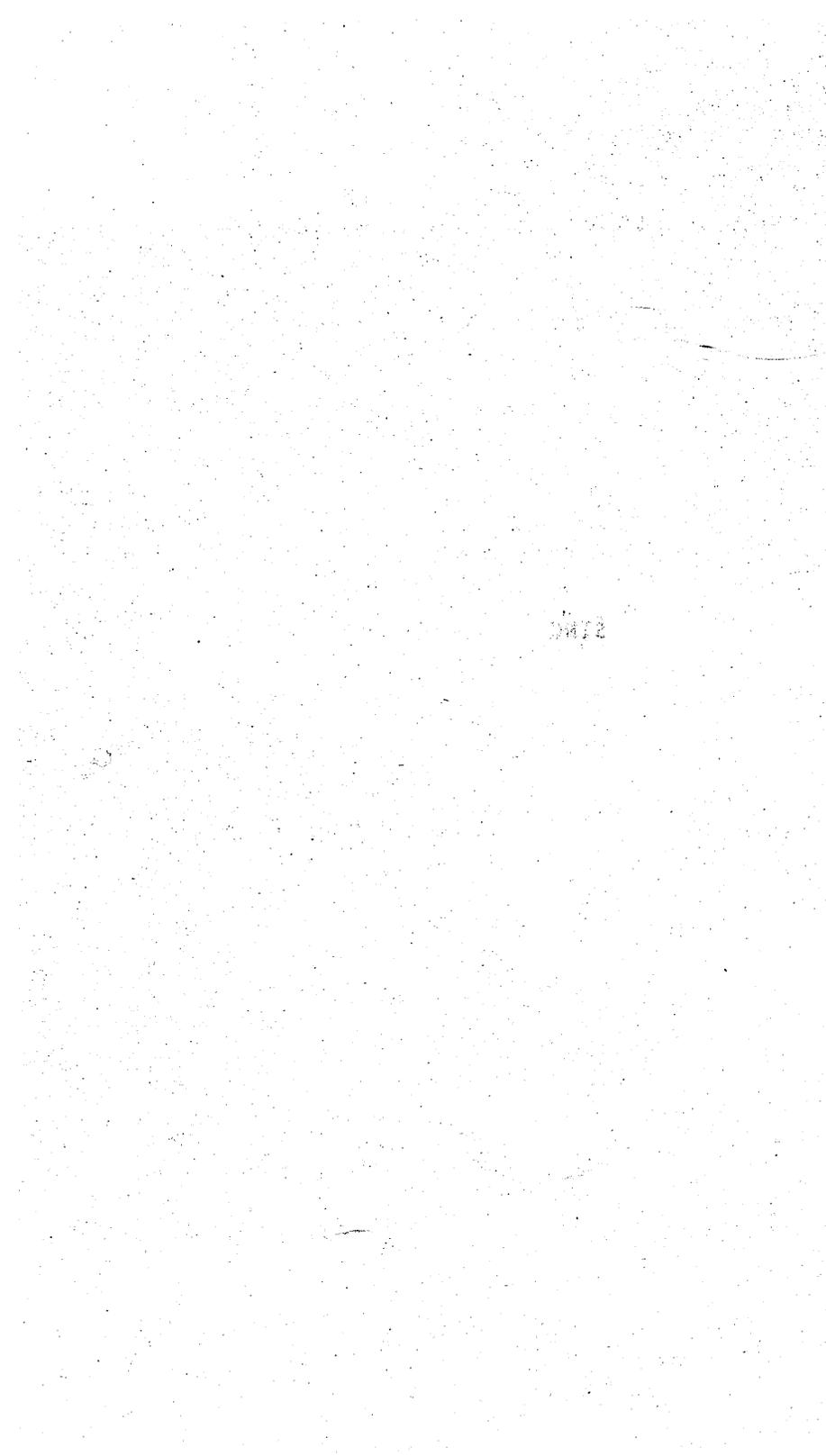


```

1110 X=0
1120 FOR I=1 TO T:X=X+X(I):NEXT I
1130 Y=0
1140 FOR I=1 TO T:Y=Y+Y(I):NEXT I
1150 XX=0
1160 FOR I=1 TO T:XX=XX+X(I)*X(I):NEXT I
1170 A=(T*XY-X*Y)/(T*XX-X*X)
1180 B=(Y-A*X)/T
1190 '   Calculo del tamaño y de la distorsion de la red
1200 P=1/PIR/PIR/B
1210 E=A
1220 WD=E*4*SIN(ZC)*SIN(ZC)/1.5418/1.5418
1230 '       Varianza de F. de Gauss
1240 '       Cálculo de la traslación
1250 ES=1.5418/2/SIN(ZC)
1260 LA1=1.54051:LA2=1.54433:LA=1.5418:W1=LA1/2/ES:W2=LA2/2/ES
1270 DD=(2*ATN(W2/SQR(1-W2*W2))-2*ATN(W1/SQR(1-W1*W1)))*180/PIR
1280 DD=CINT(DD/R)
1290 '       Obtencion de Sigma
1300 IF ZC>10*PIR/180 THEN 1310 ELSE SI=.0465:GOTO 1320
1310 SI=SQR(1.628055E-02*((TAN(ZC))^2)-5.629792E-03*TAN(ZC)+2.607614E-03)
1320 '       Gaussiana
1330 X=-M/2*R
1340 FOR I=1 TO M
1350 Y(I)=1/SQR(2*PIR)/SI*EXP(-X*X/SI/SI/2)
1360 X=X+R
1370 NEXT I
1380 DIF=Y(1)
1390 FOR I=1 TO M:Y(I)=Y(I)-DIF:NEXT I
1400 FOR I=1 TO DD:Z(I)=0:NEXT I
1410 FOR I=DD+1 TO M:Z(I)=Y(I-DD)/1.7:NEXT I
1420 FOR I=1 TO M:Y(I)=Y(I)+Z(I):NEXT I
1430 '       Varianza y Anchura Integrada
1440 MVR=0
1450 FOR I=1 TO M:IF Y(I)>MVR THEN MVR=Y(I)
1460 NEXT I
1470 SM=0
1480 FOR I=1 TO M:SM=SM+Y(I):NEXT I
1490 AC=SM/MVR*R
1500 SZI2=0:SI2=0:ZZ=ZM-M/2*R
1510 FOR I=1 TO M
1520 SZI2=SZI2+(ZZ-ZM)^2*Y(I)
1530 SI2=SI2+Y(I)
1540 ZZ=ZZ+.02
1550 NEXT I
1560 WI=SZI2/SI2
1570 '       Tabla Final
1580 WS=WT-WD-WI:TAM=.00853/WS*15500
1590 LOCATE 15,7:PRINT "Varianzas de los perfiles"
1600 LOCATE 16,7:PRINT "-----"
1610 LOCATE 17,3:PRINT USING"W(total)= R.RRRR";WT
1620 LOCATE 18,3:PRINT USING"W(distorsion red)= R.RRRR";WD
1630 LOCATE 19,3:PRINT USING"W(instrumental)= R.RRRR";WI
1640 LOCATE 20,3:PRINT USING"W(tamaño)= R.RRRR";WS
1650 LOCATE 23,3:PRINT USING"Distorsion de la red= R.RRR ";E
1660 LOCATE 23,35:PRINT USING"Tamano (Amgstrom)= RRRR";TAM
1670 IF INKEYS="" THEN 1670
1680 RUN"MENU"

```

SINC



```

10 .....
20
30      PROGRAMA SINC: Calculo de tamaños
40
50 .....
60 SCREEN 2:KEY OFF:CLS
70 N=256
80 DIM GA(N),SINC(N),SD(50)
90 PIR=4*ATN(1)
100 A1=.002
110 LOCATE 2,2:INPUT;"Valor de la varianza..... ",WA
120 LOCATE 4,2:INPUT;"Valor del incremento usado (20)..... ",IX
130 LOCATE 6,2:INPUT;"Valor del incremento de la SINC..... ",ID
140 IV=0:SI=SQR(WA)
150 IN=1
160 H=15
170 Y=-(N/2)*IX
180 FOR I=1 TO N
190 GA(I)=1/SQR(2*PIR)/SI*EXP(-Y^2/SI^2/2)
200 Y=Y+IX
210 NEXT I
220 FOR JJ=1 TO H
230 X=-(N/2)*ID
240 FOR I=1 TO N
250 SINC(I)=(SIN(X*A1/2))^2/X^2
260 X=X+ID
270 NEXT I
280      Síntesis de diferencias
290 SM=0
300 FOR I=1 TO N:SM=SM+SINC(I):NEXT I
310 FOR I=1 TO N:SINC(I)=SINC(I)/SM
320 NEXT I
330 SM=0
340 FOR I=1 TO N:SM=SM+GA(I):NEXT I
350 SD(JJ)=0
360 FOR I=1 TO N:GA(I)=GA(I)/SM:NEXT I
370 FOR I=1 TO N
380 SD(JJ)=SD(JJ)+(GA(I)-SINC(I))^2
390 NEXT I
400 CLS:LOCATE 2,2:PRINT USING"Tam.(micras)= RR.RR";A1
410 IF SD(JJ)>SD(JJ-1) AND (JJ-1)>0 THEN 440
420 A1=A1+IN
430 NEXT JJ
440 JR=JJ-1
450 IV=IV+1
460 IF IV=1 THEN 490
470 IF IV=2 THEN 540
480 IF IV=3 THEN 590
490 G1=(JR-2)*IN+IN/2
500 IF G1<.0002 THEN G1=.002
510 A1=G1
520 H=10
530 GOTO 570
540 G2=(JR-2)*IN+IN/2+G1

```

```

550 IF G2<.0002 THEN G2=.002
560 A1=G2
570 IN=IN/10
580 GOTO 220
590 A1=(JR-1)*IN+G2
600 CLS
610 LOCATE 2,2:PRINT"*****"
620 LOCATE 4,8:PRINT USING"Tamano= RR.RR";A1
630 LOCATE 6,2:PRINT"*****"
640 IF INKEY$="" THEN 640
650 ' Graficas de las funciones Sinc y Lorenziana
660 CLS:LOCATE 6,2:PRINT"Sinc ----/Loren. ...."
670 LOCATE 8,2:PRINT"Anch. Int.(20)= ";2*SI
680 MVR=0
690 FOR I=1 TO N:IF GA(I)>MVR THEN MVR=GA(I)
700 NEXT I
710 WINDOW(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01)
720 LINE(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01),,B
730 LINE(1,0)-(N,0):LINE((N+1)/2,0)-((N+1)/2,MVR)
740 ZZ1=0:ZZ2=0
750 FOR I=1 TO N
760 LINE(I,SINC(I))-(ZZ1,ZZ2)
770 ZZ1=I:ZZ2=SINC(I)
780 NEXT I
790 FOR I=1 TO N:CIRCLE (I,GA(I)),MVR/100
800 NEXT I
810 IF INKEY$="" THEN 810
820 RUN"B:MENU"

```



```

5 .....
10 '          PROGRAMA DISTOR: Calculo de defectos
13 '
15 .....
20 SCREEN 2:KEY OFF:CLS
30 N=256
40 DIM GA(N),DF(N),SD(50)
50 PIR=4*ATN(1)
60 AL=.00045
70 LOCATE 2,2:INPUT;"Valor de la Varianza..... ",WA
80 LOCATE 4,2:INPUT;"Valor del incremento usado (20)..... ",IX
90 ID=IX/10:SI=SQR(WA)
100 IV=0
110 IN=.1
120 H=15
130 Y=-(N/2)*IX
140 FOR I=1 TO N
150 GA(I)=1/SQR(2*PIR)/SI*EXP(-Y*Y/SI/SI/2)
160 Y=Y+IX
170 NEXT I
180 FOR JJ=1 TO H
190 X=-(N/2)*ID
200 FOR I=1 TO N
210 DF(I)=AL*(2-AL)/(1+(1-AL)*(1-AL)-2*(1-AL)*COS(2*PIR*X))
220 X=X+ID
230 NEXT I
240 FOR I=130 TO 255:IF DF(I)<DF(I+1) THEN 260
250 NEXT I
260 FF=I:FOR I=FF TO 256:DF(I)=DF(FF):NEXT
270 FOR I=1 TO 127:IF DF(129-I)<DF(128-I) THEN 290
280 NEXT I
290 GG=129-I:FOR I=1 TO GG:DF(I)=DF(GG):NEXT I
300 FOR I=1 TO N:DF(I)=DF(I)-DF(256):NEXT I
310 '          Síntesis de diferencias
320 SM=0
330 FOR I=1 TO N:SM=SM+DF(I):NEXT I
340 FOR I=1 TO N:DF(I)=DF(I)/SM
350 NEXT I
360 SM=0
370 FOR I=1 TO N:SM=SM+GA(I):NEXT I
380 SD(JJ)=0
390 FOR I=1 TO N:GA(I)=GA(I)/SM:NEXT I
400 FOR I=1 TO N
410 SD(JJ)=SD(JJ)+(GA(I)-DF(I))^2
420 NEXT I
430 CLS:LOCATE 2,2:PRINT USING"Def.(%)= RR.RRR";AL
440 IF SD(JJ)>SD(JJ-1) AND (JJ-1)>0 THEN 470
450 AL=AL+IN
460 NEXT JJ
470 JR=JJ-1
480 IV=IV+1
490 IF IV=1 THEN 520
500 IF IV=2 THEN 570
510 IF IV=3 THEN 620
520 G1=(JR-2)*IN+IN/2
530 IF G1<.0002 THEN G1=.00045
540 AL=G1

```

```

550 IF G1<.0002 THEN G1=.00045
560 AL=G1
570 H=10
580 GOTO 620
590 G2=(JR-2)*IN+IN/2+G1
600 IF G2<.0002 THEN G2=.00045
610 AL=G2
620 IN=IN/10
630 GOTO 200
640 AL=(JR-1)*IN+G2
650 CLS
660 LOCATE 2,2:PRINT"*****"
670 LOCATE 4,8:PRINT USING"Defec.(%)= RR.RRR";AL
680 LOCATE 6,2:PRINT"*****"
690 IF INKEY$="" THEN 690
700 '          Graficas de las funciones Defec y Lorenziana
710 CLS:LOCATE 6,2:PRINT"Defec ----/Gauss ....."
720 LOCATE 8,2:PRINT"Anch. Int.(20)= ";2*SI
730 MVR=0
740 FOR I=1 TO N:IF DF(I)>MVR THEN MVR=DF(I)
750 NEXT I
760 WINDOW(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01)
770 LINE(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01),,B
780 LINE(1,0)-(N,0):LINE((N+1)/2,0)-((N+1)/2,MVR)
790 ZZ1=0:ZZ2=0
800 FOR I=1 TO N
810 LINE(I,DF(I))-(ZZ1,ZZ2)
820 ZZ1=I:ZZ2=DF(I)
830 NEXT I
840 MVR=0
850 FOR I=1 TO N:IF GA(I)>MVR THEN MVR=GA(I)
860 NEXT I
870 WINDOW(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01)
880 LINE(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01),,B
890 FOR I=1 TO N:CIRCLE (I,GA(I)),MVR/100
900 NEXT I
910 IF INKEY$="" THEN 910
920 RUN"B:MENU"

```

**FT2**

```

10 .....
20 '  CALCULO DEL PERFIL PURO (Gamma) USANDO LA FFT2
30 '  Antonio Sánchez Navas. 17 Diciembre 1987.
40 .....
50 CLS
60 N=256:K=8
70 SG=-1:SCREEN 2
80 PIST=0:NO2=N/2:PIR=4*ATN(1)
90 DIM XR(N),XI(N),IRB(NO2),AM(N),A(N)
100 DIM CO(NO2),SI(NO2),SD(25)
110 '          Entrada del perfil experimental
120 LOCATE 4,2:INPUT;"Drive y nombre del fichero del p. experimental.... ",NS
130 M=0
140 OPEN "I",R1,NS
150 M=M+1
160 INPUTR1,AM(M),XR(M)
170 IF EOF (1) THEN 190
180 GOTO 150
190 CLOSER1
200 '          Cálculo del step
210 IZ=AM(2)-AM(1):Z1=AM(1)
220 IF IZ>.049 AND IZ<.051 THEN SX=.08
230 IF IZ>.039 AND IZ<.041 THEN SX=.1
240 IF IZ>.029 AND IZ<.031 THEN SX=.13333
250 IF IZ>.019 AND IZ<.021 THEN SX=.2
260 IF IZ>8.9999999E-03 AND IZ<.011 THEN SX=.4
270 CLS:MVR=0
280 '          Cálculo del ángulo de Bragg y espaciado de la reflexión estudiada
290 FOR I=1 TO M:IF MVR<XR(I) THEN MVR=XR(I):DAN=I
300 NEXT I
310 ZE=AM(1)+IZ*DAN:ZE=ZE/2*PIR/180
320 ES=1.5418/2/SIN(ZE)
330 '          Completar con ceros, si procede
340 IF M>N THEN CLS:PRINT "DEMASIADOS PUNTOS PARA LA FFT2":IF INKEY$="" THEN 340
350 M1=N/2-(M-1)/2
360 M2=M1+M
370 FOR I=1 TO M1
380 A(I)=0
390 NEXT I
400 T=0
410 FOR I=M1+1 TO M2
420 T=T+1
430 A(I)=XR(T)
440 NEXT I
450 FOR I=M2+1 TO N
460 A(I)=0
470 NEXT I
480 SM=0
490 FOR I=1 TO N:SM=SM+A(I):NEXT I
500 FOR I=1 TO N:A(I)=A(I)/SM:NEXT I
510 '          Cálculo de la traslación
520 LA1=1.54051:LA2=1.54433:LA=1.5418:W1=LA1/2/ES:W2=LA2/2/ES
530 DD=(2*ATN(W2/SQR(1-W2*W2))-2*ATN(W1/SQR(1-W1*W1)))*180/PIR
540 DD=CINT((DD+.02)/IZ)
550 '          *****

```

```

560 '                               Obtencion de Gamma
570 '                               *****
580 IF ZE>10*PIR/180 THEN 590 ELSE SI=.048:GOTO 600
590 SI=SQR(1.935745E-02*((TAN(ZE))^2)-8.772407E-03*TAN(ZE)+3.402724E-03)
600 GA=.002
610 IV=0
620 IN=1
630 H=9:PIST=0
640 FOR JJ=1 TO H
650 Z=-N/2*SX
660 FOR I=1 TO N
670 XR(I)=EXP(-2*PIR^2*SI^2*Z^2)*EXP(-GA*ABS(Z))
680 Z=Z+SX
690 NEXT I
700 FOR I=1 TO N:XI(I)=0:NEXT I
710 '   Transformada directa de Fourier
720 GOSUB 1360
730 PIST=1:BEEP:BEEP
740 '   Calculo del espectro de amplitudes
750 FOR I=1 TO N/2
760 AM(I)=SQR(XR(I)^2+XI(I)^2)
770 NEXT I
780 '   Restar fondo, duplicacion y poner max. a n/2+1
790 AX=AM(128)
800 FOR I=1 TO N/2:XR(I)=AM(I)-AX:NEXT I
810 FOR I=1 TO N/2:AM(I+N/2)=XR(I):NEXT I
820 FOR I=2 TO N/2:AM(I)=XR(N/2-I+2):NEXT I:AM(1)=XR(N/2)
830 FOR I=1 TO DD:XI(I)=0:NEXT I
840 FOR I=DD+1 TO N:XI(I)=AM(I-DD)/1.7:NEXT I
850 FOR I=1 TO N:AM(I)=AM(I)+XI(I):NEXT I
860 MV=0
870 FOR I=1 TO N:IF MV<AM(I) THEN MV=AM(I)
880 NEXT I
890 NI=N/2+1
900 FOR I=1 TO N:IF AM(I)=MV THEN 920
910 NEXT I
920 TRAS=I-NI:IF TRAS>0 THEN 990
930 KK=ABS(TRAS)
940 FOR I=1 TO N-KK:TK=N-I+1
950 AM(TK)=AM(TK-KK)
960 NEXT I
970 FOR I=1 TO KK:AM(I)=0:NEXT I
980 GOTO 1020
990 FOR I=1 TO N-TRAS:AM(I)=AM(I+TRAS):NEXT I
1000 FOR I=N-TRAS TO N:AM(I)=0:NEXT I
1010 '   Sintesis de diferencias
1020 SM=0
1030 FOR I=1 TO N:SM=SM+AM(I):NEXT I
1040 SD(JJ)=0
1050 FOR I=1 TO N
1060 AM(I)=AM(I)/SM
1070 SD(JJ)=SD(JJ)+(AM(I)-A(I))^2
1080 NEXT I
1090 CLS:LOCATE 2,2:PRINT USING"Gamma= RR.RR";GA
1100 IF SD(JJ)>SD(JJ-1) AND (JJ-1)>0 THEN 1130

```

```

1110 GA=GA+IN
1120 NEXT JJ
1130 JR=JJ-1
1140 IV=IV+1
1150 IF IV=1 THEN 1180
1160 IF IV=2 THEN 1230
1170 IF IV=3 THEN 1280
1180 G1=(JR-2)*IN+IN/2
1190 IF G1<.0002 THEN G1=.002
1200 GA=G1
1210 H=10
1220 GOTO 1260
1230 G2=(JR-2)*IN+IN/2+G1
1240 IF G2<.0002 THEN G2=.002
1250 GA=G2
1260 IN=IN/10
1270 GOTO 640
1280 GA=(JR-1)*IN+G2
1290 CLS
1300 LOCATE 2,2:PRINT"*****"
1310 LOCATE 4,8:PRINT USING"Gamma= RR.RR";GA
1320 LOCATE 6,2:PRINT"*****"
1330 IF INKEY$="" THEN 1330
1340 FOR I=1 TO N:XR(I)=AM(I):NEXT I
1350 GOTO 1880
1360 ' ***** SUBROUTINA FFT2 *****
1370 IF PIST=1 THEN 1540
1380 IRB(1)=0
1390 FOR J=1 TO K
1400 ID=2^(J-1)
1410 FOR I=1 TO ID
1420 IRB(I)=IRB(I)*2
1430 IF J<K THEN IRB(I+ID)=IRB(I)+1
1440 NEXT I
1450 NEXT J
1460 EN=N
1470 W=6.2831853R/EN
1480 FOR I=1 TO ID
1490 FIR=IRB(I)/2
1500 A=FIR*W
1510 CO(I)=COS(A)
1520 SI(I)=SIN(A)
1530 NEXT I
1540 FOR NC=1 TO K
1550 NB=2^(NC-1)
1560 LB=N/NB
1570 LB2=LB/2
1580 FOR IB=1 TO NB
1590 C=CO(IB)
1600 S=SG*SI(IB)
1610 IS=(IB-1)*LB+1
1620 IFF=(IB-1)*LB+LB2
1630 FOR I=IS TO IFF
1640 I2=I+LB2
1650 QR=XR(I2)*C-XI(I2)*S

```

```

1660 QI=XR(I2)*S+XI(I2)*C
1670 XR(I2)=XR(I)-QR
1680 XI(I2)=XI(I)-QI
1690 XR(I)=XR(I)+QR
1700 XI(I)=XI(I)+QI
1710 NEXT I
1720 NEXT IB
1730 NEXT NC
1740 FOR I=1 TO NO2
1750 FOR L=1 TO 2
1760 IR=IRB(I)+L
1770 II=I+(L-1)*NO2
1780 IF (IR-II)<0 OR (IR-II)=0 THEN 1850
1790 ZR=XR(IR)
1800 ZI=XI(IR)
1810 XR(IR)=XR(II)
1820 XI(IR)=XI(II)
1830 XR(II)=ZR
1840 XI(II)=ZI
1850 NEXT L
1860 NEXT I
1870 RETURN
1880 ' Grafica de la Lorentziana, Gaussiana, Voigt
1890 Z1=Z1-IZ*M1:Z2=Z1+IZ*N:KEY OFF
1900 CLS:LOCATE 2,2:PRINT "1.Grafica de la Lorenzina (p. puro)"
1910 LOCATE 4,2:PRINT "2.Grafica de la Gaussiana (p. inst.)"
1920 LOCATE 6,2:PRINT "3.Grafica de la Voigt (p. experimt.)"
1930 LOCATE 8,2:PRINT "4.Finalizar "
1940 F$=INPUT$(1)
1950 F=VAL(F$)
1960 IF F=4 THEN 2240
1970 CLS:Z$="2"+CHR$(233)
1980 ON F GOSUB 2000,2250,2510
1990 GOTO 1900
2000 LOCATE 6,2:PRINT USING"Gamma= RR.RR";GA
2010 LOCATE 25,2:PRINT USING"RR.RR";Z1;:LOCATE 25,39:PRINT(";Z$;")":LOCATE 25,74:
USING"RR.RR";Z2;
2020 X=-N/2*IZ
2030 FOR I=1 TO N
2040 AM(I)=2*GA/(GA*GA+(2*PIR*X)*(2*PIR*X))
2050 X=X+IZ
2060 NEXT I
2070 DIF=AM(1)
2080 FOR I=1 TO N:AM(I)=AM(I)-DIF:NEXT I
2090 MVR=0:LOCATE 2,2:PRINT"GRAFICA"
2100 FOR I=1 TO N:IF AM(I)>MVR THEN MVR=AM(I)
2110 NEXT I
2120 FOR I=1 TO N:LINE(I,0)-(I,-MVR/100):NEXT I
2130 WINDOW(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01)
2140 LINE(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01),,B
2150 LINE(1,0)-(N,0)
2160 LINE(1,0)-(N,0):LINE((N+1)/2,0)-((N+1)/2,MVR)
2170 ZZ1=0:ZZ2=0
2180 FOR I=1 TO N
2190 LINE (I,AM(I))-(ZZ1,ZZ2)
2200 ZZ1=I:ZZ2=AM(I)

```

```

2210 NEXT I
2220 IF INKEYS="" THEN 2220
2230 RETURN
2240 RUN"B:MENU"
2250 '          Grafica de la Gaussiana
2260 LOCATE 6,2:PRINT USING"Sigma= R.RRRRR";SI
2270 LOCATE 25,2:PRINT USING"RR.RR";Z1;:LOCATE 25,39:PRINT(";Z$;"):LOCATE 25,74:PRI
USING"RR.RR";Z2;
2280 X=-N/2*IZ
2290 FOR I=1 TO N
2300 AM(I)=1/SQR(2*PIR)/SI*EXP(-X*X/SI/SI/2)
2310 X=X+IZ
2320 NEXT I
2330 DIF=AM(1)
2340 FOR I=1 TO N:AM(I)=AM(I)-DIF:NEXT I
2350 FOR I=1 TO DD:XI(I)=0:NEXT I
2360 FOR I=DD+1 TO N:XI(I)=AM(I-DD)/1.7:NEXT I
2370 FOR I=1 TO N:AM(I)=AM(I)+XI(I):NEXT I
2380 MVR=0
2390 FOR I=1 TO N:IF AM(I)>MVR THEN MVR=AM(I)
2400 NEXT I
2410 WINDOW(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01)
2420 LINE(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01),,B
2430 LINE(1,0)-(N,0):LINE((N+1)/2,0)-((N+1)/2,MVR)
2440 ZZ1=0:ZZ2=0
2450 FOR I=1 TO N
2460 LINE(I,AM(I))-(ZZ1,ZZ2)
2470 ZZ1=I:ZZ2=AM(I)
2480 NEXT I
2490 IF INKEYS="" THEN 2490
2500 RETURN
2510 '          Grafica de la Voigt
2520 CLS:LOCATE 6,2:PRINT"P. experimental (Voigt)"
2530 LOCATE 25,2:PRINT USING"RR.RR";Z1;:LOCATE 25,39:PRINT(";Z$;"):LOCATE 25,74:PRI
USING"RR.RR";Z2;
2540 MVR=0
2550 FOR I=1 TO N:IF A(I)>MVR THEN MVR=A(I)
2560 NEXT I
2570 WINDOW(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01)
2580 LINE(1,-.05*MVR)-(N,MVR*1.01),,B
2590 LINE(1,0)-(N,0):LINE((N+1)/2,0)-((N+1)/2,MVR)
2600 ZZ1=0:ZZ2=0
2610 FOR I=1 TO N
2620 LINE(I,A(I))-(ZZ1,ZZ2)
2630 ZZ1=I:ZZ2=A(I)
2640 NEXT I
2650 FOR I=1 TO N:CIRCLE(I,XR(I)),MVR/100
2660 NEXT I
2670 IF INKEYS="" THEN 2490
2680 RETURN

```

## BIBLIOGRAFIA

- AGAR, A.W.; ALDERSON, R.H. and CHESCOE, D. (1987) Principles and practice of electron microscope operation. Ed. North Holland. New York.
- AHN, J.H. and PEACOR, D.R. (1985) "Transmission electron microscopic study of diagenetic chlorite in Gulf Coast argillaceous sediments". *Clays Clay Minerals* 33, 228-236.
- AHN, J.H.; PEACOR, D.R. and ESSENE, E.J. (1985) "Coexisting paragonite-phengite in blueschist eclogite: a TEM study". *Am. Mineral.* 70, 1193-1204.
- AHN, J.H. and PEACOR, D.R. (1986) "Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. *Clays Clay Minerals* 34, 165-179.
- AHN, J.H. and PEACOR, D.R. (1987) "Kaolinitization of biotite: TEM data and implications for an alteration mechanism". *Am. Mineral.* 72, 353-356.
- ALARIO-FRANCO, M.A. (1987) "Extended Defects in Inorganic Solids" *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 14, 357-375.
- AMELINCKX, S. and DELAVIGNETTE, P. (1960a) "Observation of dislocations in non-metallic layer structures". *Nature* 185, 603-604.
- AMELINCKX, S. and DELAVIGNETTE, P. (1960b) "Direct evidence for the presence of quarter-dislocations in talc monocrystals". *Phil. Mag.* 5, 533-535.
- AMELINCKX, S. and DELAVIGNETTE, P. (1961) "Electron microscope observation of dislocations in talc". *J. Appl. Phys.* 32, 341-351.
- AMOURIC, M. and PARRON, C. (1985) "Structure and growth mechanism of glauconite as seen by high-resolution transmission electron microscopy". *Clays Clay Minerals* 33, 473-482.
- AMOROS, J.L. (1982) *El cristal*. Ed. Atlas. Madrid.
- ARDELL, A.J.; CHRISTIE, J.M. and TULLIS, J.A. (1973) "Dislocation substructures in deformed quartz rocks". *Cryst. Latt. Def.* 4, 275-285.
- ARKAI, P. and TOTH, M.N. (1983) "Illite Crystallinity: Combined Effects of Domain Size and Lattice Distortion". *Act. Geol. Hung* 26, 341-358.
- AZAROFF, L.V. (1960) *Introduction to Solids*. Ed. McGraw-Hill Book Co. New York.
- BARBER, D.J. (1970) "Thin foils of non-metals made for transmission electron microscopy by sputter etching". *J. Mater. Sci.* 5, 1-8.
- BARBER, D.J. and WENK, H.R. (1976) *Defect in Deformed Calcite and Carbonate Rocks*. En: "Electron Microscopy in Mineralogy" (Wenk, H.R. edit.). Springer-Verlag. New York.

- BELL, I.A. and WILSON, C.J.L. (1981) "Deformation of biotite and muscovite: TEM microstructure and deformation model". *Tectonophysics*. 78, 201-228.
- BOLLMAN, W. (1956) "Interference effects in electron microscopy of thin crystal foils". *Phys. Rev.* 103, 1588-1589.
- BURSILL, L.A. and GRZINIC, G. (1980) "Incommensurate superlattice ordering in hollandites  $Ba_xTi_{8-x}Mg_xO_{16}$  and  $Ba_xTi_{8-2x}Ga_{2x}O_{16}$ ". *Acta Cryst.* B36, 2902-2913.
- BUSECK, P.R. and VEBLEN, D.R. (1978) "Trace elements, crystal defects and high resolution electron microscopy". *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42, 669-678.
- BUSECK, P.R. and COWLEY, J.M. (1983) "Modulated and intergrowth structures in minerals and electron microscope methods for their study". *Am. Mineral.* 68, 18-40.
- CAHN, J.W. (1961) "On spinodal decomposition". *Acta Met.* 9, 795-801.
- CHRISTIE, J.M.; GRIGGS, D.T.; HEUER, A.H.; NORD, G.L.; RADCLIFFE, S.V. LALLY, J.S. and FISHER, R.M. (1973) "Electron petrography of Apollo 14 and 15 breccias and shock-produced analogs". *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1, 365-382.
- COSSLETT, V.E. (1987) Fifty years of instrumental development of the electron microscope. En: "Adv. Optical Electron Microscopy" (Barer, R. and Cosslett, V.E. edit.) 10, 215-267. Academic Press. London.
- COWLEY, J.M. (1986) Diffraction physics. Ed. North-Holland. New York.
- DAROT, M. and GUEGUEN, Y. (1981) "Dislocations in forsterite experimentally deformed at high temperature". *Bull. Minéral.* 104, 261-266.
- DAVID, W.I.F. and MATTHEWMAN, J.C. (1985) "Profile Refinement of Powder Diffraction Patterns Using the Voigt Function". *J. Appl. Cryst.* 18, 461-466.
- DAVIS, J.C. (1971) Statistics and Data Analysis in Geology. Ed. Wiley & Sons, Inc. London.
- DAVISSON, C. and GERMER, L.H. (1927) "Diffraction of electrons by a crystal of niquel". *Phys. Rev.* 30, 705-740.
- DE BROGIE, L. (1925) "Recherches sur la théorie des quanta". *Ann. Phys., Ser. X.* 3, 22-128.
- DRITS, V.A. (1987) Electron diffraction and high-resolution electron microscopy of mineral structures. Ed. Springer-Verlag. Berlin.
- EBERHART, J.P. and TRIKI, R. (1972) "Description d'une technique permettant d'obtenir des coupes minces de minéraux argileux par ultramicrotomie". *J. Microsc.* (F), 15, 111-120.

- EBERHART, J.P. (1982) High Resolution Electron Microscopy Applied to Clay Minerals. En: "Advances Techniques for Clay Mineral Analysis" (Fripiat, J.J. edit.). Elsevier. Amsterdam.
- EGGLETON, R.A. and BUSECK, P.R. (1980) "High Resolution Electron Microscopy of Feldspar Weathering". *Clays Clay Minerals*. 28, 173-178.
- EGGLETON, R.A. (1987) "Noncrystalline Fe-Si-Al-Oxyhydroxides". *Clays Clay Minerals*. 35, 29-37.
- EGGLETON, R.A. (1984) "Formation of iddingsite rims on olivine: A transmission electron microscope study". *Clays Clay Minerals*. 32, 1-11.
- EGGLETON, R.A. and BANFIELD, J.F. (1985) "The alteration of granitic biotite to chlorite". *Am. Mineral.* 70, 902-910.
- ETHERIDGE, M.A.; HOBBS, B.E. and PATERSON, M.S. (1973) "Experimental deformation of single crystals of biotite". *Contr. Mineral. and Petrol.* 38, 21-36.
- FERRY, J.M. (1979) "Reaction Mechanism, Physical Conditions, and Mass Transfer During Hydrothermal Alteration of Mica and Feldspar in Granitic Rocks from South-Central Maine, USA". *Contrib. Mineral. Petrol.* 68, 125-139.
- FREY, F.A.; SUEN, C.J. and STOCKMAN, H.W. (1985) "The Ronda high temperature peridotite: Geochemistry and Petrogenesis". *Geochim. Cosmochim. Acta*. 49, 2469-2491.
- GAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.B. and RICCI, F.P. (1958) "Some Comment on Line-Broadening Analyses". *Nucl. Instrum. Methods*. 35, 233-238.
- GATEAU, C. (1978) "L'analyse quantitative d'images et ses applications à la minéralogie". *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 101, 305-314.
- GAY, R. et GASPAROUX, H. (1965) Explication des diagrammes de diffraction des rayons X par les carbones graphites. Collection de Chimie-Physique. Ed. Masson et Cie. Paris.
- GERVILLA, L. (1989) "Mineralizaciones magmáticas ligadas a la evolución de las rocas ultramáficas de la Serranía de Ronda (Málaga, España). Tesis Doctoral. Univ. Granada.
- GRIFFIN, L.J. (1950) "Observation of unimolecular growth steps on crystal surfaces". *Phil. Mag.* 41, 196-199.
- GREAVES, G. (1985) "Rietveld analysis of powder neutron diffraction data displaying anisotropic crystallite size broadening". *J. Appl. Cryst.* 18, 48-50.
- GREBILLE, D. and BERAR, J.F. (1985) "Calculation of Diffraction Line Profiles in the Case of a Major Size Effect: Application to Boehmite AlOOH". *J. Appl. Cryst.* 18, 301-307.

- GREEN, H.W. and RADCLIFFE, S.V. (1972) "Dislocation mechanism in olivine and flow in the upper mantle". *Earth Planet. Sci. Letters*, 15, 239-247.
- GUINIER, A. (1964) *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*. Ed. Dunod. Paris.
- HANNAY, N.B. (1971) *Solid-state Chemistry*. Ed. Prentice-Hall Inc. New Jersey.
- HERNANDEZ-PACHECO, A. (1967) "Estudio petrográfico y geoquímico del macizo ultramáfico de Ojén (Málaga)". *Estud. Geol.* XXIII (1-2), 85-143.
- HIDALGO LAGUNA, M.A. (1986) *Sistemas de tratamiento de difractogramas de polvo*. Tesis de Licenciatura. Univ. Granada.
- HIRSCH, P.B.; HOWIE, A and WHELAN, M.J. (1956) "Direct observation of the arrangement and motion of dislocations in aluminium". *Phil. Mag.* 1, 677-688.
- HORST, W.; TAGAI, T.; KOREKAWA, M. and JAGODZINSKI, H. (1981) "Modulated structure of a plagioclase  $Ans_2$ . Theory and structure determination". *Zeitsch. fur Kristallogr.* 157, 233-250.
- HSU, H.P. (1973) *Análisis de Fourier*. Ed. Fondo Educativo Interamericano. S.A. Méjico.
- HUEBNER, J.S. (1976) "The manganese oxides. Oxide Minerals." *Mineral Society of America. Short Course Notes*. V3, SH-1, SH-17.
- IIJIMA, S. and ZHU, J (1982) "Electron microscopy of a muscovite-biotite interface". *Am. Mineral.* 67, 1195-1205.
- IRVINE, T.N. (1967) "Chromian spinel as petrogenetic indicator. Part II: petrologic applications". *Canadian J. Earth Sci.* 4, 71-103.
- JACKSON, M.L.; WHITTING, L.D. and PENNINGTON, R.P. (1950) "Segregation procedure for mineralogical analysis of soils". *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 14, 77-81.
- JEFFERSON, D.A. and THOMAS, J.M. (1974) "High-resolution Electron-microscopic Studies of Structural Faults in Layered Silicates". *Acta Cryst.* 1691-1695.
- JHONSON, A.M. (1969) "Development of folds within Carmel Formation, Arches National Monument, Utah". *Tectonophysic.* 8 (1), 31-77.
- JHONSON, A.M. (1977) "Styles of folding". *Development in Geotectonics* 11. Ed. Elsevier. Amsterdam.
- KANO, G.; TAKEUCHI, Y. and TAKASHIMA, G. (1986) "Discharge Behavior of Electrolytic and Chemical Manganese Dioxide in Alkaline Solution with  $ZnO$ ". *Manganese Dioxide Symposium.* 1, 289-296.
- KEIJSER, TH.H.DE; MITTEMEIJER, E.J. and ROZENDHAAL, H.C.F. (1983)

"Line profiles of powder-diffraction peaks". *J. Appl. Cryst.* 16, 309-316.

KEIJSER, TH.H.DE; LANGFORD, J.I.; MITTEMEIJER, E.J. and VOGELS, A.B.P. (1982) "Correction for Intensity Measurement from Glass samples". *J. Appl. Cryst.* 15, 308-314.

KISH, H.J. (1987) Correlation between indicators of very low-grade metamorphism. En: "Low temperature metamorphism" (Frey, M. edit.) Blackie & Sons Limited. Glasgow.

KLUG, H.P. and ALEXANDER, L.E. (1973) X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. Ed. John Wiley. New York.

KODAMA, H.; GATINEAU, L. and MERING, J. (1971) "An analysis of X-ray diffraction line profiles of microcrystalline muscovites". *Clays Clay Minerals.* 19, 405-413.

KOTO, K. and MORIMOTO, N. (1975) "Superstructure investigation of bornite,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , by the modified partial Patterson function". *Acta Cryst.* B31, 2268-2273.

KUBLER, B. (1967) "La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme". En: *Colloque sur les étages tectoniques, 1966.* A la Baconnière, Neuchâtel, 105-122.

LANGFORD, J.I. and WILSON, J.C. (1978) "Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystalline Size". *J. Appl. Cryst.* 11, 102-113.

LE BAIL, A. et LOUER, D. (1976) "Détermination directe des coefficients de Fourier lors de l'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X". *Bull. Soc. Franc. Min. Crist.* 99, 211-215.

LEE, J.H.; AHN, J.H. and PEACOR, D.R. (1985) "Textures in layered silicates: Progressive changes through diagenesis and low-temperature metamorphism". *J. Sedim. Petrol.* 55, 532-540.

MELLINI, M. and MERLINO, S. (1983) "Tuscanite and Latiumite intergrowth". *N. Jb. Miner. Mh.* 4, 167-174.

MELLINI, M. and MENICHINI, R. (1985) "Proportionality factors for thin film TEM/EDS microanalysis of silicate minerals". *Rendi. Soc. Ital. Miner. Petrol.* 40, 261-266.

MELLINI, M. (1988) "Electron diffraction and electron imaging in the study of inorganic crystals". Conferencia no publicada (Manuscrito personal).

MELLINI, M. (1989) "HRTEM and Geology". *Advances in Electronic and Electron Physics.* Ed. Academic Press. 76, 281-326.

MENCIK, Z. (1974) "Iterative Deconvolution of Smeared Data Functions". *J. Appl. Cryst.* 7, 44-50.

MENDES, M.; POLIGNAC, C. and DELESTRE, C. (1975) "Unfolding of

Physical Spectra by Sequential Bayes Methods". *Nuc. Instr. Meth.* 127, 405-411.

MORAWECK, B.; DE MONTGOLFIER, PH. and RENOUPREZ, A. (1977) "X-ray Line-Profile Analysis. I. A Method for Unfolding Diffraction Profiles". *J. Appl. Cryst.* 10, 184-190.

NIETO, F. (1983) "Las cloritas de las cordilleras Béticas". Tesis Doctoral. Univ. de Granada.

OBATA, M. (1980) "The Ronda peridotite: Garnet-, Spinel-, and plagioclase-lherzolite facies and the P-T trajectories of a high-temperature mantle intrusion". *J. Petrol.* 21 (3), 533-572.

OHZUKU, T. and HIRAIT, T. (1986) "XRD and IR studies on MnO/MnOOH systems". *Manganese Dioxide Symposium 1*, 141-157.

OLIVES BAÑOS, J.; AMOURIC, M.; DE FOUQUET, C. and BARONNET, A. (1983) "Interlayering and interlayer slip in biotite as seen by HRTEM". *Am. Mineral.* 66, 754-758.

OLIVES BAÑOS, J. and AMOURIC, M. (1984) "Biotite chloritization by interlayer brucitization as seen by HRTEM". *Am. Mineral.* 69, 869-871.

PAGE, R.H. (1980) "Partial interlayers in phyllosilicates studied by transmission electron microscopy". *Contrib. Mineral. Petrol.* 75, 309-314.

PAGE, R.H. and WENK, H.R. (1979) "Phyllosilicate alteration of plagioclase studied by transmission electron microscopy". *Geology.* 7, 393-397.

PALOMO DELGADO, I. (1987) "Mineralogía y Geoquímica de sedimentos pelágicos del Jurásico Inferior de las cordilleras Béticas (S.E. de España)". Tesis Doctoral. Univ. de Granada.

PASERO, M. (1988) "Fenomeni di Politipismo in Silicati". Tesis Doctoral. Università di Pisa.

PAULUS, M. et REVERCHON, F. (1961) "Dispositif de bombardement ionique pour preparation micrographiques". *J. Phys. Rad.* 22, 103-107A.

PHILIPS (S&I division) (1986) "Control system for automated powder diffractometry PW1710/00".

PHILIPS (S&I division) (1986) "Diffractometer Control PW1710".

PIERCE, L. and BUSECK, P.R. (1974) "Electron imaging of pyrrhotite superstructures". *Science.* 186, 1209-1212.

PIERCE, L. and BUSECK, P.R. (1978) "Superstructuring in the bornite-digenite series: A high-resolution electron microscopy study". *Am. Mineral.* 63, 1-16.

PULGAR, J.A. (1980) "Análisis e interpretación de las estructuras originadas durante las fases de replegamiento en la zona

- asturoccidental-leonesa (Cordillera Hercínica, NW de España). Tesis Doctoral. Univ. Oviedo.
- PUTNIS, A. and MCDONNELL, J.D.C. (1980) Principles of Mineral Behaviour. *Geoscience. Texts.* Ed. Blackwell Scientific Publications. Vol. 1.
- RAYNER, J.N. (1971) An introduction to spectral analysis. Ed. Pion Limited. London.
- ROBAUX, O. (1971) "Application du théorème d'échantillonnage à la restitution d'objets partiellement connus. III. Décomposition des spectres". *Optica Acta.* 18, 523-530.
- RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1983) "Las imperfecciones de los minerales" *Bol. Soc. Esp. Min.* 1, 1-11.
- ROHATGI, V.K. (1976) An Introduction to Probability theory and Mathematical Statistics. Ed. John Wiley and Sons. New York.
- ROSE, A.W. and BURT, D.M. (1979) Hydrothermal alterations. En: "Geochemistry of hydrothermal Ore Deposits" (Barnes, H.L.L. edit.) John Wiley and Sons. New York.
- ROSS, M.; TAKEDA, H. and WONES, D.R. (1966) "Mica polytypes: Systematic description and identification". *Science.* 151, 191-193.
- RULAND, W. (1968) "The separation of line Broadening Effects by Means of Line-Width Relations". *J. Appl. Cryst.* 1, 90-101.
- RUSKA, E. (1934) "Über Fortschritte im Bau und in der Leistung des magnetischen Elektronenmikroskops". *Z. Physik.* 87, 580-602.
- SPENCER, R.C. (1949) "Discussion of Geometrical Factors Affecting X-Ray Spectrometer Maxima". *J. Appl. Phys.* 20, 413-414.
- SUORTTI, P.; AHTEE, M. and UNONIUS, L. (1979) "X-ray Line-Profile Analysis". *J. Appl. Cryst.* 12, 365-369.
- TANAKA, M. and JOUFFREY, B. (1980) "Many-beam lattice images calculated at 1000 kV". *Acta Cryst.* A36, 1033-1041.
- THOMPSON, J.B. Jr. (1959) Local equilibrium in metasomatic processes. En: "Researches in Geochemistry" (P.H. Abelson, edit.). Wiley. New York.
- THOMPSON, J.B. (1970) "Geochemical reaction and open systems". *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34, 529-551.
- TORAYA, H. (1985) "The Effects of Profile-Function Truncation in X-ray Powder-Pattern Fitting". *J. Appl. Cryst.* 18, 351-358.
- TORRES-ROLDAN, R.L. (1981) "Plurifacial metamorphic evolution of the Sierra Bermeja peridotite Aureole (Southern Spain)". *Estud. Geol.* 37, 115-133.
- TOTH, M.N. (1980) "X-ray variance method to determine the domain size and lattice distortion of ground kaolinite sample".

- TUBIA, J.M. (1985) Sucesiones metamórficas asociadas a rocas ultramáficas en los alpujárrides Occidentales (Cordilleras Béticas, Málaga). Tesis Doctoral. Univ. País Vasco.
- TURNER, S. and BUSECK, P.R. (1979) "Manganese oxide tunnel structures and their intergrowths". *Science*. 203, 456-458.
- VAN LANDUYT, S. and AMELINX, S. (1975) "Multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compounds of the basnaesite-synchesite series". *Am. Mineral.* 60, 351-358.
- VEBLEN, D.R. and BUSECK, P.R. (1979) "Chain-width order and disorder in biopyriboles". *Am. Mineral.* 64, 687-700.
- VEBLEN, D.R. and BUSECK, P.R. (1979bis) "Serpentine minerals: Intergrowths and new combination structures". *Science*, 206, 1398-1400.
- VEBLEN, D.R. AND BUSECK, P.R. (1980) "Microstructures and reaction mechanisms in biopyriboles". *Am. Mineral.* 65, 599-623.
- VEBLEN, D.R. and BUSECK, P.R. (1981) "Hydrous pyriboles and sheet silicates in pyroxenes and uralites. Intergrowth microstructures and reaction mechanisms". *Am. Mineral.* 66, 1107-1134.
- VEBLEN, D.R. (1983) "Microstructures and mixed layering in intergrown wonesite, chlorite, talc, biotite and kaolinite". *Am. Mineral.* 68, 566-580.
- VEBLEN, D.R. and FERRY, J.M. (1983) "A TEM study of the biotite-chlorite reaction and comparison with petrologic observations". *Am. Mineral.* 68, 1160-1168.
- WARREN, B.E. and AVERBACH, B.L (1950) "The effect of cold-work distortion on X-ray patterns". *J. Appl. Phys.* 21, 594-599.
- WARREN, B.E. (1959) "X-Ray studies of Deformed Metals". *Progress in Metal Physics.* 8, 147-202.
- WEBER, K. (1972) "Notes on the determination of illite crystallinity". *N. Jb. Miner. Mh.* 6, 267-276.
- WENK, H.R. (1976) *Electron microscopy in Mineralogy.* Ed. Springer-Verlag. Berlín.
- WHITNEY, G. and NORTHROP, H.R. (1988) "Experimental investigation of the smectite to illite reaction: Dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematics". *Am. Mineral.* 73, 77-90.
- WILSON, A.J.C. (1963) *Mathematical theory of X-ray powder diffractometry.* Ed. Philips Technical Library. Eindhoven.
- WILSON, A.J.C. (1964) *Aberrations and Line Broadening in X-Ray Powder Diffractometry.* En: "Advances Methods in Crystallography" (Ramachandran, S. edit.) 221-250. Academic Press. London.

- WINKLER, H.G.I. (1976) *Petrogénesis de rocas metamórficas*. Ed. H. Blume. Madrid.
- YAU, Y.C.; ANOVITZ, L.M.; ESSENE, E.J. and PEACOR, P.R. (1984) "Phlogopite-chlorite reaction mechanisms and physical conditions during retrograde reactions in Marble Formation, Franklin, New Jersey". *Contrib. Mineral. Petrol.* 88, 299-306.
- YAU, Y.C.; PEACOR, D.R. and MCDOWELL, S.D. (1987) "Smectite-to-illite reactions in Salton Sea shales: A transmission and analytical electron microscopy study". *J. Sedi. Petrol.* 57, 335-342.
- YAU, Y.C.; PEACOR, D.R.; BEANE, R.E.; ESSENE, E.J. and MCDOWELL, S.D. (1988) "Microstructures, formation mechanisms, and Depth-zoning of phyllosilicates in geothermally altered shales, Salton Sea, California". *Clays Clay Minerals.* 36, 1-10.
- YFANTIS, E.A. and BORGMAN, L.E. (1981) "Fast Fourier Transform 2, 3, 5". *Computer & Geosciences.* 7, 99-108.
- YUCEL, A.; RAUTUREAU, M.; TCHOUBAR, D. and TCHOUBAR, C. (1980) "Calculation of the x-ray Powder Reflection Profiles of Very Small Needle-Like Crystals". *J. Appl. Cryst.* 13, 370-374.
- YVON, K. JEITSCHKO, W. and PARTHE, E. (1977) "A program series for automatic generation of diffractogrammes". *J. Appl. Cryst.* 10, 73-74.