

**IMPLEMENTACION DE LOS METODOS RIR Y RIETVELD PARA ANALISIS
CUANTITATIVO DE FASES CRISTALINAS CON Y SIN PRESENCIA DE
MATERIAL AMORFO POR DIFRACCION DE RAYOS-X DE MUESTRAS
POLICRISTALINAS**

JESUS ANDELFO PINILLA ARISMENDY

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2005**

**IMPLEMENTACION DE LOS METODOS RIR Y RIETVELD PARA ANALISIS
CUANTITATIVO DE FASES CRISTALINAS CON Y SIN PRESENCIA DE
MATERIAL AMORFO POR DIFRACCION DE RAYOS-X DE MUESTRAS
POLICRISTALINAS**

JESUS ANDELFO PINILLA ARISMENDY

Trabajo de Grado presentado como
Requisito parcial para optar al título
de Magíster en Química

Director: JOSE ANTONIO HENAO MARTINEZ
Químico, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2005**

DEDICATORIA

*A Dios, quien es mi guía y fortaleza
Para llevar a cabo mis metas.*

*A mis padres, Hilda y Ciro Alfredo,
maravillosas personas, quienes con su gran
amor me han brindado toda su colaboración
y apoyo en el tiempo que llevo de vida.*

*A mis hermanos, Luis, Gladys, Ruth
y María, por estar siempre a mi lado en todos los
momentos fáciles y difíciles de mi vida.*

*A Monik y a mi hija
Mariana Sofía fuente inspiradora
y motivo real de mi vida.*

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor y amigo José Antonio Henao Martínez, por su apoyo, dirección, confianza y continuo interés por mi formación profesional y personal.

A los Doctores Martha Eugenia Niño y Fernando Martínez, por sus enseñanzas, evaluación y sugerencias al presente trabajo.

Al Doctor Carlos Mantilla y a la Escuela de Geología por disponer de los diferentes Minerales utilizados en el presente trabajo.

Al señor Luis Carlos Areiza de la Empresa Sumicol por su colaboración en la adquisición de los patrones arcillosos.

A todos los miembros del Laboratorio de Difracción de Rayos-X, en especial a Angélica María, Miguel Ángel, José Luis Pinto, Yasmith Ortiz, Oscar Carrillo, Arturo Turizo y Hernando Camargo.

Y a todas aquellas personas ajenas al Laboratorio de Difracción de Rayos-X que de una u otra forma colaboraron desinteresadamente en la realización de este proyecto, en especial a Elizabeth Ariza, Edna Torres y Tomás Olasco.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	1
2. MARCO DE REFERENCIA	3
2.1 MARCO DE ANTECEDENTES	3
2.1.1 Método RIR	3
2.1.2 Método de Rietveld	5
2.1.3 Método RIR-Rietveld	6
2.2 FUNDAMENTO TEÓRICO	7
2.2.1 El estado sólido	7
2.2.1.1 Sólidos amorfos	7
2.2.1.2 Sólidos cristalinos	8
2.2.2 Sistemas cristalinos	11
2.2.3 Grupos Espaciales	13
2.2.3.1 Representación de Los Grupos Espaciales	15
2.2.3.2 Representación Gráfica de Grupos Espaciales	17
2.2.4 Difracción de Rayos-X (DRX) de muestras policristalinas	19
2.2.4.1 Preparación y montaje de las muestras	23
2.2.4.2 Tratamiento de los datos (Reducción del perfil).	27
2.2.5 Análisis cualitativo	35
2.2.6 Introducción a los Métodos de Análisis Cuantitativo por DRX	36
2.2.7 La ecuación de intensidad	37
2.2.8 Métodos cuantitativos basados en la relación de intensidades	39
2.2.8.1 Método de difracción-absorción	40
2.2.8.2 Método de adiciones estándar	43
2.2.8.3 Método del estándar interno	45
2.2.8.4 Método RIR (Relación de Intensidad de Referencia) y el $I/I_{\text{corindón}}$	46
2.2.8.5 Método generalizado RIR	47

2.2.8.6	Método normalizado RIR	48
2.2.9	Método de Rietveld - Análisis del patrón total	49
2.3	MÉTODO DE CHUNG O RIR	51
2.3.1	Fundamento teórico del Método de Chung o RIR.	52
2.3.2	Determinación del contenido de material amorfo	56
2.3.3	Sistemas binarios	57
2.3.4	Sistemas binarios polimórficos.	58
2.4	MÉTODO DE RIETVELD.	59
2.4.1	El modelo	61
2.4.2	Criterios de ajuste	65
2.4.3	Parámetros a ajustar	69
2.4.3.1	Parámetros globales del perfil de difracción	69
2.4.3.2	Parámetros de pico	72
2.4.3.3	Modelo estructural	74
2.4.3.4	Análisis cuantitativo por el método de Rietveld	76
3.	PARTE EXPERIMENTAL	81
3.1	DISPONIBILIDAD Y ANÁLISIS CUALITATIVO DE LAS MUESTRAS.	81
3.2	METODOLOGÍA APLICADA AL ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES POR EL MÉTODO DE CHUNG O RIR.	83
3.2.1	Preparación de las muestras	84
3.2.2	Montaje de las muestras	84
3.2.3	Medición de las muestras	84
3.2.4	Corrección de los datos de difracción	85
3.2.5	Cálculo de las intensidades integradas y el valor de RIR para cada muestra.	87
3.2.6	Preparación, montaje y medición de las mezclas de diferente composición	87

3.2.7	Análisis cuantitativo de las fases presentes en las diferentes mezclas	89
3.3	METODOLOGÍA APLICADA EN EL ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES UTILIZANDO EL MÉTODO DE RIETVELD	90
3.3.1	Selección del modelo estructural y refinamiento de cada muestra	90
3.3.2	Refinamiento de Rietveld de las mezclas de diferente composición	91
3.3.3	Análisis cuantitativo de las fases presentes en las diferentes mezclas	92
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	93
4.1	ANÁLISIS CUALITATIVO PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS.	93
4.2	ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES POR EL MÉTODO DE CHUNG O RIR	99
4.2.1	Cálculo de los valores RIR para cada fase	99
4.2.2	Análisis cuantitativo de las mezclas de 2, 3, y 4 fases	99
4.3	ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES POR EL MÉTODO DE RIETVELD	106
4.3.1	Refinamiento de cada muestra patrón.	106
4.3.2	Refinamiento de las mezclas de 2, 3 y 4 fases	110
4.3.3	Refinamiento de las mezclas para determinar el límite de detección	117

5.	CONCLUSIONES	122
6.	RECOMENDACIONES	123
	BIBLIOGRAFIA	124

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura amorfa del SiO ₂ y su respectivo perfil de difracción de rayos-X	8
Figura 2. Estructura ordenada del SiO ₂ y su respectivo perfil de difracción de rayos-X.	9
Figura 3. Representación de una red cristalina.	9
Figura 4. Parámetros cristalográficos de la celda unidad	10
Figura 5. Auguste Bravais	12
Figura 6. Las catorce redes de Bravais	13
Figura 7. Plano de deslizamiento tipo b.	14
Figura 8. Efecto de los ejes de tornillo ó helicoidales 2 ₁ , 3 ₁ y 3 ₂ sobre un objeto.	15
Figura 9. (a) y (b). Derivación del diagrama para el grupo espacial P2 ₁ /c.	18
Figura 10. W. Roentgen	19
Figura 11. Dispersión de la radiación por un átomo.	20
Figura 12. Difractómetro de rayos-X de muestras policristalinas.	22
Figura 13. Perfil de difracción de una caolinita obtenido por un difractómetro de rayos-X de muestras policristalinas.	22
Figura 14. Diferentes tipos de portamuestras para DRX: (a) zero background; (b) llenado frontal; (c) llenado por el reverso, (d) llenado lateral.	26
Figura 15. Montaje de una muestra utilizando el método de llenado lateral.	22

Figura 16.	Proceso estadístico del alisamiento de los datos	28
Figura 17.	Alisamiento de una región del perfil de DRX de la caolinita. (a) Ampliación de la Región del perfil donde se han seleccionado 9 puntos de datos para el alisamiento. (b) Resultado del alisamiento.	28
Figura 18.	Eliminación del ruido de fondo en un perfil de DRX.	31
Figura 19.	Eliminación del ruido de fondo de una región del perfil de DRX de la caolinita. (a) El recuadro indica la región donde se va a sustraer el ruido de fondo. (b) Ampliación de la Región del perfil donde se han seleccionado 190 puntos de datos para la sustracción del background. (c) Resultado de la eliminación del background.	31
Figura 20.	Método de Rachinger para la eliminación de $K\alpha_2$	33
Figura 21.	Eliminación de la radiación $K\alpha_2$ de un perfil de DRX del cuarzo. (a) El recuadro indica la región donde se va a eliminar la radiación $K\alpha_2$. (b) Ampliación de la Región del perfil y señalización por donde se va a sustraer la radiación $K\alpha_2$. (c) Resultado de la eliminación de $K\alpha_2$.	34
Figura 22.	Curva de calibración para determinar la composición de $CdS_xSe_{(1-x)}$ en la síntesis de una solución sólida de CdS a partir de CdSe aplicando la ley de Vegard.	40
Figura 23.	Patrón de Difracción de rutilo puro (izquierda) y una mezcla de rutilo anatasa (derecha).	42
Figura 24.	Análisis del método de Spiking: gráfica de la relación de I_α a la intensidad de una referencia como una función de Y_α , el número de gramos de α añadido por gramo de muestra.	44
Figura 25.	Hugo Rietveld	59
Figura 26.	Refinamiento por el método de una mezcla de calcita -cuarzo y un estándar interno (corindón).	68

Figura 27.	Forma de pico tipo Gaussiano	73
Figura 28.	Forma de pico tipo Lorentziano	73
Figura 29.	Forma de pico tipo Pseudo-Voight	73
Figura 30.	Esquema del refinamiento por el Método de Análisis Cuantitativo por Rietveld.	79
Figura 31.	Esquema a seguir para la reducción de partícula y análisis cualitativo.	82
Figura 32.	Análisis cualitativo para las muestras no arcillosas. (a) Calcita. (b) Cuarzo. (c) Fluorita. (d) Zincita. (e) Siderita.	83
Figura 33.	Análisis cualitativo para la muestra arcillosa Caolinita Kga-1.	85
Figura 34.	Análisis cualitativo del estándar interno Corindón.	89
Figura 35.	Perfil de DRX de la muestra amorfa Silica Gel.	93
Figura 36.	Análisis cualitativo para la muestra arcillosa Caolinita Kga-1.	96
Figura 37.	Análisis cualitativo del estándar interno Corindón.	96
Figura 38.	Perfil de DRX de la muestra amorfa Silica Gel.	97
Figura 39.	Gráficas de % en peso conocido vs. % en peso experimental para las mezclas de 2, 3 y 4 fases sin amorfo. a) Eliminando background. b) Eliminando background y $K\alpha_2$.	101
Figura 40.	Gráficas de % en peso conocido vs. % en peso experimental para las mezclas de 2, 3 y 4 fases con amorfo. a) Eliminando background. b) Eliminando background y $K\alpha_2$.	102
Figura 41.	Distribución de frecuencia de los errores absolutos para las mezclas de 2, 3 y 4 fases cuando se elimina: a) Background y b) Background y $K\alpha_2$.	104

Figura 42.	Gráfica de % en peso conocido vs. % en peso experimental para las 5 mezclas utilizadas en el cálculo del límite de detección.	106
Figura 43.	Perfiles de DRX de los diferentes minerales refinados por el método de Rietveld:(a).Calcita (b) Cuarzo (c) Fluorita (d) Siderita (e) Zincita (f) Caolinita.(g) Corindón.	107
Figura 44.	Refinamiento por Rietvel de la mezcla de dos fases sin amorfo.	111
Figura 45.	Gráficas de % en peso conocido vs.% en peso experimental para las mezclas de 2, 3 y 4 fases sin amorfo utilizando los métodos: a) RIR y b) Riqas.	114
Figura 46.	Gráficas de % en peso conocido vs. % en peso experimental para las mezclas de 2, 3 y 4 fases con amorfo utilizando los métodos: a) RIR y b) Riqas.	115
Figura 47.	Distribución de frecuencia de los errores absolutos para las mezclas de 2, 3 y 4 fases por los métodos: a) RIR y b) Riqas.	116
Figura 48.	Gráficas de % en peso conocido vs.% en peso experimental para las mezclas del límite de Detección utilizando los métodos: a) RIR y b) Riqas.	119
Figura 49.	Distribución de frecuencia de los errores absolutos para las mezclas utilizadas en el cálculo del límite de detección por los métodos: a) RIR y b) Riqas.	120

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Los siete sistemas cristalinos.	11
Tabla 2. Direcciones asociadas con los grupos espaciales dependiendo del sistema cristalino al que pertenecen.	16
Tabla 3. Posibles causas de variación composicional entre la muestra a analizar y la especie preparada.	25
Tabla 4. Condiciones experimentales para la medición de las mezclas.	84
Tabla 5. Condiciones experimentales para la corrección de los datos de difracción para cada una de las muestras y mezclas preparadas.	86
Tabla 6. Valores <i>hkl</i> de los picos seleccionados de los minerales en estudio que fueron relacionados a la reflexión más intensa (113) del corindón para el cálculo del RIR.	87
Tabla 7. Composición de las mezclas de minerales no arcillosos (% en peso).	88
Tabla 8. Composición de las mezclas de minerales arcillosos y no arcillosos (% en peso) para determinar el Límite de Detección.	88
Tabla 9. Parámetros de la celda unidad obtenidas del indexado con Dicvol04 para cada una de las reflexiones correspondientes a las diferentes fases en estudio.	98
Tabla 10. Números de las Tarjetas de la ICSD asignados a los diferentes modelos seleccionados para el refinamiento.	99

Tabla 11.	Valores RIR para cada muestra patrón y sus respectivas desviaciones.	99
Tabla 12.	Comparación de los resultados del análisis cuantitativo de las mezclas de 2,3 y 4 fases por el método RIR eliminando el background y cuando se elimina el background y $K\alpha_2$.	100
Tabla 13.	Resultados del análisis cuantitativo por el método RIR de las mezclas de 5 fases de minerales arcillosos y no arcillosos.	105
Tabla 14.	Comparación cuantitativa de las mezclas de dos fases con y sin amorfo por el método de Rietveld utilizando los programas Fullprof y Riqas	112
Tabla 15.	Comparación cuantitativa de los métodos RIR eliminando el background y $K\alpha_2$ y Riqas para las mezclas de 2, 3 y 4 fases sin y con amorfo.	113
Tabla 16.	Comparación de los métodos RIR y Riqas para el análisis cuantitativo de las mezclas utilizadas en el cálculo del límite de detección.	118
Tabla 17.	Análisis estadístico de los errores absolutos para cada fase en las mezclas utilizadas para el cálculo del límite de detección.	121

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Tarjetas de la ICSD para las diferentes muestras patrón utilizadas para el análisis cuantitativo por el método de Rietveld (Riqas).	129
Anexo B. Salida de datos del programa Riqas (Rietveld) para las mezclas de 2,3, y 4 fases y las mezclas para el cálculo del límite de detección.	136

TITULO: IMPLEMENTACIÓN DE LOS MÉTODOS RIR Y RIETVELD PARA ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES CRISTALINAS CON Y SIN PRESENCIA DE MATERIAL AMORFO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS*

AUTOR: PINILLA, Arismendy Jesús Andelfo**

PALABRAS CLAVES: Difracción de rayos-X, Análisis Cuantitativo, Métodos RIR y Rietveld.

DESCRIPCIÓN

La Técnica de Difracción de Rayos-X (DRX) de muestras policristalinas en el ámbito internacional sigue siendo una invariable herramienta analítica para la industria moderna. Mediante esta técnica, no solo es posible obtener información cualitativa y cuantitativa de las fases cristalinas presentes en una muestra, sino también de poder determinar el contenido de material amorfo si llegase a estar presente. Actualmente existen dos métodos cuantitativos ampliamente usados para llevar a cabo este tipo de análisis, que son: el Método de Relación de Intensidad de Referencia (RIR) y el Método de Rietveld.

En la presente investigación se llevo a cabo la cuantificación por DRX de una serie de mezclas de minerales no arcillosos y arcillosos de concentraciones conocidas, a las cuales se les agrego una cantidad de material amorfo. Las mezclas fueron analizadas por los dos métodos de análisis cuantitativos anteriormente mencionados de manera independiente. Al final se evaluó la precisión y exactitud de los resultados, así como el límite de detección para las fases no arcillosas.

Los resultados mostraron que los errores absolutos para los dos métodos RIR y Rietveld dentro de un nivel de confianza del 95% están en el orden de $\pm 4.0\%$ en peso. Igualmente el límite de detección de las fases no arcillosas para los dos métodos están en el rango entre 0.5 y 1.25% en peso.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química
Programa de Maestría en Química
Dir. José Antonio Henao Martínez, Ph.D.

TITLE: IMPLEMENTATION OF METHODS RIR AND RIETVELD FOR QUANTITATIVE ANALYSIS OF CRYSTALLINE PHASES WITH AND WITHOUT PRESENCE OF AMORPHOUS MATERIAL BY X-RAY DIFFRACTION OF SAMPLES POLYCRYSTALLINES*.

AUTHOR: PINILLA, Arismendy Jesús Andelfo**

KEY WORDS: X-ray Diffraction, Quantitative Analysis, Methods RIR and Rietveld.

ABSTRACT

X-ray Diffraction (XRD) Analysis Technique of samples polycrystallines in the international scope continues being an invariable analytical tool for the modern industry. By means of this technique, it is not only possible to obtain qualitative and quantitative data of the crystalline phases present in a sample, but also being able to determine the content of amorphous material if it got to be present. Currently there are two quantitative methods that are widely used carry out these types of analyses, which are: the Method of Reference of Intensity of Ratio (RIR) and Rietveld.

In the present investigation it was carried out the quantification by XRD of a series of non-clays and clays minerals mixtures of known concentrations, to which I add an amount to them of amorphous material. The mixtures were analyzed independently by both methods of quantitative analyses previously mentioned. In the end it was evaluated the precision and exactitude of the results, as well as the limit of detection for the non clays phases.

The results showed that the absolute errors for both methods RIR and Rietveld within a level of confidence of 95% are in the $\pm 4.0\%$ order in weight. Also the limit of detection of the non-clays phases for both methods is in the rank between 0.5 and 1,25% in weight.

* Investigation work

** Faculty of Sciences, School of Chemistry
Program of Magíster in Chemistry
Dir. José Antonio Henao Martínez, Ph.D.

INTRODUCCION

La difracción de Rayos-X (DRX) de muestras policristalinas en el ámbito internacional sigue siendo una invariable herramienta analítica para la industria moderna. Mediante esta técnica, no sólo es posible obtener información cualitativa y cuantitativa de las fases presentes en una muestra, sino también de poder determinar el contenido de material amorfo si llegase a estar presente. Ya que la determinación de éste es de vital importancia para algunas empresas, donde la producción o elaboración de materias primas dependen del contenido de esta clase de material. Actualmente, existen dos métodos cuantitativos ampliamente usados para llevar a cabo este tipo de análisis, que son: el método de Relación de Intensidad de Referencia (RIR) (Chung, 1974) y el método de Rietveld (Rietveld, 1969). Estos métodos han sido aplicados con éxito por varios investigadores en la determinación cuantitativa de fases en muestras arcillosas y otros minerales (Hillier, 2000).

Recientemente, el sector empresarial se ha visto en la necesidad de buscar técnicas y métodos instrumentales adecuados, con el fin de dar cumplimiento con las normas en el control de calidad de sus materias primas y productos finales, encontrando en la DRX la técnica apropiada, rápida y confiable. En vista de ello y como parte del objetivo general del presente trabajo de investigación el Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander opto por implementar los métodos anteriormente mencionados para ampliar sus servicios ofreciendo el análisis cuantitativo de fases cristalinas.

El estudio se realizó sobre una serie de mezclas de minerales no arcillosos y arcillosos de concentraciones conocidas que contenían una cierta cantidad de material amorfo. Las mezclas fueron preparadas a partir de las muestras patrón de *calcita*, *cuarzo*, *zincita*, *fluorita*, *siderita*, *caolinita* y el estándar de referencia

corindón. Estas mezclas fueron analizadas por los dos métodos independientemente.

Inicialmente se comenzó por seleccionar las mejores condiciones de trabajo en cuanto a la preparación, montaje y medición de las muestras. Enseguida se desarrollo la metodología de trabajo para el análisis cuantitativo por el método RIR, que involucro principalmente la eliminación del background y la radiación $K_{\alpha 2}$. El análisis cuantitativo por el método de Rietveld se desarrolló siguiendo los parámetros para realizar el refinamiento (tipo de variables y su secuencia) de materiales policristalinos. Para tal efecto se utilizaron los programas FULLPROF2004 Y RIQAS. Los resultados obtenidos se analizaron estadísticamente con base en los errores absolutos para deducir la desviación estándar de los cálculos y la exactitud a un nivel de confianza del 95%. Igualmente se evaluó el límite de detección para las fases analizadas.

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1 Marco de Antecedentes

2.1.1 Método RIR. La DRX de muestras policristalinas ha sido por más de 50 años la técnica de preferencia para análisis cualitativo y cuantitativo de fases. El análisis cuantitativo por DRX se ha basado en la relación que existe entre las intensidades de los picos de difracción de una fase dada con la abundancia de dicha fase en una mezcla. Los primeros métodos de análisis cuantitativo se remontan de tiempos atrás cuando Navias en 1925, determinó cuantitativamente la cantidad de *mullita* en cerámicos refractarios, y años más tarde, Clark y Reynolds en 1936, reportaron un método de estándar interno para el análisis de *cuarzo* en minas mediante técnicas de película. En 1945 gracias al desarrollo de los difractómetros con detectores Geiger realizado por Parrish, las posibilidades de llevar a cabo la realización de este tipo de análisis aumentaron considerablemente. Tanto así que, para 1948 Alexander y Klug presentaron su teoría del *background*, con el fin de mostrar los efectos de absorción originados por la muestra sobre las intensidades. Desde entonces han sido numerosos los métodos que se han desarrollado con base en sus ecuaciones. Entre ellos podemos encontrar: el método de difracción-absorción (Alexander y Klug, 1948), el método de adiciones estándar (también llamado el método de *spiking*; Lennox, 1957), y el método del estándar interno (Klug y Alexander, 1974). Este último involucraba el usual procedimiento de construcción de curvas de calibración a partir de estándares, lo cual era bastante tedioso, ya que cada componente a buscar necesitaba de una curva de calibración, cada curva calibración requería de por lo menos tres estándares, y cada estándar debía contener exactamente el mismo porcentaje del material de referencia puro escogido. Debido a esto, Chung en 1974, desarrollo un nuevo método de DRX para análisis cuantitativo de multicomponentes llamado "*matrix*

flushing” o método de Relación de Intensidad de Referencia (RIR), mucho más sencillo, rápido y ampliamente utilizado, ya que suministra resultados confiables con mínimo esfuerzo para todo tipo de muestra y no requiere de la elaboración de las curvas de calibración (Davis y Smith, 1988).

Davis y col., en 1990, desarrollaron dos métodos para medir la relación de intensidad de referencia - RIR: (1) midiendo las intensidades de las muestras preparadas de una mezcla de analito y estándar juntamente en una relación de peso conocido, y (2) midiendo separadamente las intensidades para el pico del analito y el pico del estándar de referencia de las fases puras preparadas y corrigiendo las intensidades con sus respectivos coeficientes de absorción másico. Al final, los dos métodos proporcionaron resultados similares, a pesar de las diferencias entre los coeficientes de absorción másica entre analito y estándar utilizados en el segundo método para la corrección de las intensidades.

Chao, W. y col., en 1996, calcularon más de 50 valores RIR para los minerales, *Caolinita*, *Montmorillonita*, *Calcita*, *Cuarzo*, *Dolomita*, *Yeso*, *Hidromica*, *Pirita*, *Siderita* y *Magnesita*, utilizando una nueva técnica de montaje de la muestra. Los resultados de los ensayos cuantitativos realizados para este tipo de minerales mostraron una minimización en la orientación preferida y mejora en la precisión del análisis ($s < 3\%$).

De Stefano y De Luca en el 2000, realizaron un estudio experimental para determinar la variación del análisis cuantitativo RIR en función del tiempo de molienda de la muestra y como se ve afectada la exactitud del método. Como es sabido, la molienda de un material es una etapa inevitable en la preparación de la muestra donde intervienen principalmente fuerzas de fricción y presión sobre ella; de esta manera la granulometría depende fundamentalmente del tiempo de molienda y de la fuerza de aplicación sobre el mortero de ágata. Los resultados de los estudios realizados sobre una muestra de *crisotilo* (minerales de forma fibrosa perteneciente al grupo de las serpentinas) y *rutilo* (TiO_2) (50:50) para un rango de

tiempo de 20 a 120 minutos de molienda, revelaron que en los primeros 60 minutos las intensidades de los dos picos de referencia utilizados en el cálculo cambiaban considerablemente, y sobre los 80 minutos, las intensidades permanecieron aproximadamente constantes, lo que representó un período de tiempo óptimo para llevar a cabo medidas cuantitativas. Estas medidas se vieron afectadas por un error relativo de por lo menos el 10%. Una de las posibles causas de este error pueden ser los procesos de amorfización, originados por un excesivo tiempo de molienda, lo que origina una disminución de las intensidades de difracción observadas. Este fenómeno fue monitoreado por observación de los perfiles y posiciones de los principales picos de difracción como una función del tiempo de molienda.

2.1.2 Método de Rietveld. Un considerable avance en el campo del análisis cuantitativo de fases por DRX, surgió cuando se dio a conocer el hecho de que el método de Rietveld, además de ser utilizado para refinamiento de estructuras, podría ser empleado para realizar análisis cuantitativos, ya que existe una sencilla relación entre el factor de escala refinado de cada fase y su fracción de peso en la mezcla de multifases (Hill y Howard, 1987; Bish y Howard, 1988). Dicha relación dio origen a lo que hoy día se conoce como análisis cuantitativo por el método de Rietveld. Este método hace uso eficiente de toda la información contenida en el patrón de difracción y lo convierte en un efectivo procedimiento de análisis sin estándares, debido a que puede ser realizado sobre los datos colectados de difracción, sin la adición de un estándar interno y sin la necesidad de curvas de calibración. El único requisito a tener en cuenta es que debe existir un modelo estructural confiable de cada una de las fases a ser cuantificadas. Asimismo, si el proceso de análisis por el método de Rietveld es realizado correctamente sobre datos de difracción de alta calidad, el método puede ser usado para cuantificar fases cristalinas cuyo porcentaje en peso esté por debajo del 1.0%, y aún, puede ser utilizado para determinar la cantidad de material amorfo presente en la mezcla de multifases, en cuyo caso, se requiere agregar una cantidad conocida de un

estándar interno a la muestra y así cuantificar correctamente dicho material (Gualtieri, 1999).

Cuando el número de fases a cuantificar en una muestra aumenta, el análisis se va haciendo cada vez más complejo, pero no sólo el número de fases dificulta la cuantificación, también lo afecta el origen y naturaleza de la muestra. Un ejemplo típico de una muestra en la cual se puede observar claramente la influencia de su naturaleza en los análisis por DRX son las arcillas. Las arcillas son sedimentos o depósitos de minerales que son plásticos cuando se humedecen y consisten de un material granuloso muy fino, formado por partículas pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4 micras. Estos materiales se componen principalmente de silicatos de aluminio hidratados. Determinar exactamente las cantidades de los diferentes minerales arcillosos presentes en una muestra de polvo es una tarea difícil de llevar a cabo (Moore y Reynolds, 1997), debido a las dificultades inherentes al análisis cuantitativo de minerales arcillosos, tales como: la variación composicional, el grado de variación en el orden/desorden estructural y su tendencia hacia la orientación preferida (Brindley, 1980). Muchas de estas dificultades provienen de la misma naturaleza del mineral arcilloso o cuando su contenido es una pequeña fracción del total de la muestra, lo cual tiende a ser dominado por la presencia de otras fases, normalmente el *cuarzo* y otros grupos de minerales como los feldespatos que tienen un comportamiento similar a las arcillas en lo que se refiere a la variabilidad en su composición y orientación preferida. Lo anterior hace que las medidas de las intensidades de rayos-X y la selección de estándares se dificulten. Ejemplos de análisis cuantitativo de fases por DRX de muestras mineralógicas no son muy numerosos en la literatura, pero varias de las aplicaciones en las cuales se han obtenido buenos resultados han sido publicadas.

2.1.3 Método RIR-Rietveld. Hillier en el 2000, haciendo uso de programas computacionales aplicados a los métodos de DRX de Rietveld y RIR, logró determinar con exactitud la composición en muestras de arcillas y otros minerales.

Para ello emplearon muestras sintéticas de minerales arcillosos y no arcillosos de composiciones conocidas, de tal forma que se pudieran comparar estos dos métodos. Los minerales arcillosos que usaron fueron: la *caolinita*, *clorita* y *moscovita*, aunque estas dos últimas no son verdaderamente arcillas, las utilizaron por que eran fáciles de obtener en las cantidades necesarias y de una forma pura. Entre los minerales no arcillosos emplearon el *cuarzo*, la *albita*, la *calcita* y *dolomita*. El porcentaje de estándar interno de corindón añadido a cada mezcla fue de 10%. Adicionalmente, una cantidad de vidrio molido fue añadido a una mezcla para simular la presencia de un componente amorfo el cual puede ser calculado indirectamente por métodos que incorporen un estándar interno. Los software que utilizaron para cada método fueron: para Rietveld, el programa comercial *Siroquant* (Taylor, 1991), y para RIR emplearon el programa *AXS Difracc AT EVA* para medir la intensidades integradas. Los análisis finales mostraron que los dos métodos dan similares resultados en su exactitud, la cual fue de $\pm 3\%$ en peso en un nivel de confianza del 95%.

2.2 Fundamento teórico

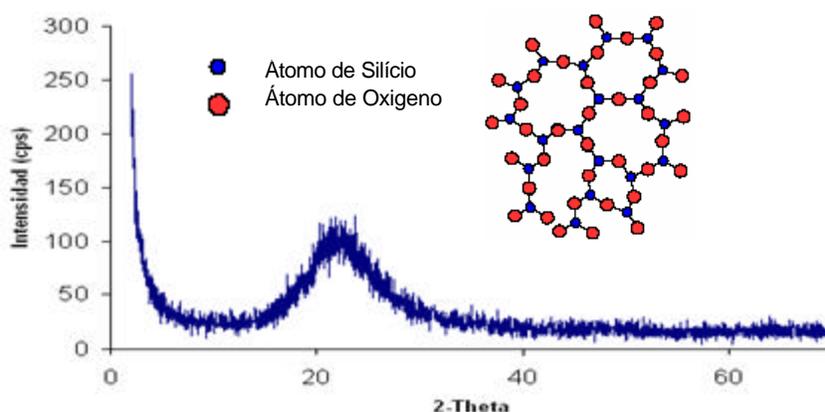
2.2.1 El estado sólido

La definición convencional de sólido como un material que posee forma y volumen definidos corresponde al hecho ya conocido, de que es una sustancia constituida por partículas que pueden ser átomos, iones o moléculas dispuestas en un arreglo interno bien sea ordenado o al azar y atraídas mutuamente de manera tan efectiva que logran rigidez a la temperatura ambiente. Los sólidos pueden clasificarse teniendo en cuenta el arreglo interno de sus partículas, en amorfos y cristalinos.

2.2.1.1 Sólidos amorfos. Son todos aquellos sólidos en los cuales sus partículas constituyentes presentan atracciones lo suficientemente eficaces como para impedir que la sustancia fluya, resultando por tanto rígida y más o menos dura

según el caso; sin embargo presentan una disposición al azar sin seguir ningún patrón determinado. A este tipo de sustancias se les llama también vidrios o líquidos sobreenfriados. En la Figura 1 se puede observar la estructura amorfa del SiO_2 y su perfil de difracción de rayos-X. Ejemplos de este tipo de sólidos son el asfalto, la cera, los vidrios comunes, la brea y la mayoría de los polímeros. Cuando uno de estos sólidos se quiebra, produce caras con bordes irregulares y aún curvos y al fundirse no lo hace a una temperatura definida sino que se va ablandando paulatinamente dentro de un amplio rango de temperaturas cambiando lentamente del estado sólido a líquido (Polonio, 1981).

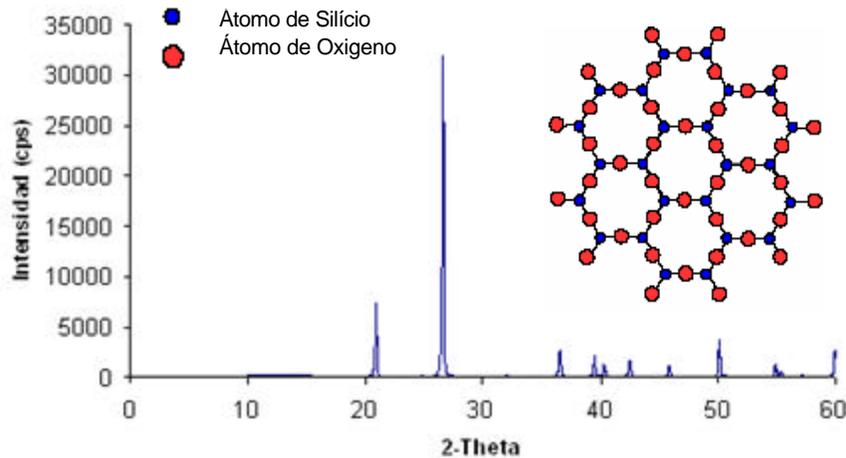
Figura 1. Estructura amorfa del SiO_2 y su respectivo perfil de difracción de rayos-X



2.2.1.2 Sólidos cristalinos. Al contrario de los anteriores, los sólidos cristalinos presentan un arreglo interno ordenado y regular, obteniéndose por tanto formas geométricas definidas, que en muchos casos pueden ser distinguibles a simple vista, como ocurre con los cristales cúbicos del NaCl . En otros casos la forma no resulta tan evidente ya que por lo general los cristales se presentan como masas compactas. Los sólidos cristalinos presentan puntos de fusión definidos, de manera que al calentarlos suficientemente, el cambio de fase ocurre de una manera abrupta. Cuando se rompen, lo hacen de una manera limpia dejando al descubierto caras o planos de bordes nítidos. En la Figura 2 se observa la

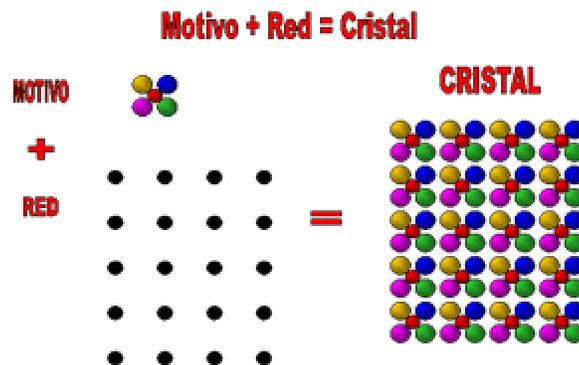
estructura ordenada del *cuarzo* (SiO_2) y su correspondiente perfil de difracción de rayos-X.

Figura 2. Estructura ordenada del SiO_2 y su respectivo perfil de difracción de rayos-X.



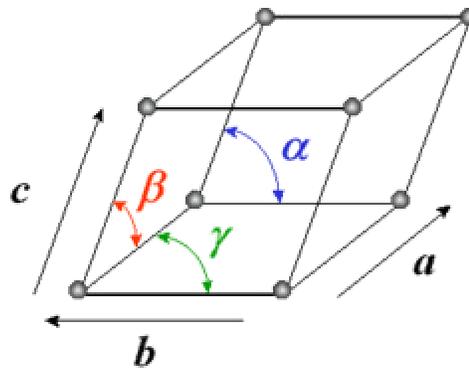
La existencia de los cristales es una consecuencia de la repetición ordenada y constante de las unidades estructurales (átomos, moléculas, iones) en el sólido. Al estar éstas en una posición fija, las fuerzas de atracción entre ellas se maximizan. Una forma sencilla de representar el ordenamiento de las unidades estructurales es mediante la elaboración de un **patrón o motivo** de puntos que se repiten infinitamente en el espacio. A este motivo se le denomina **punto reticular** y todos los puntos idénticos a él son puntos reticulares, cada uno de los cuales posee exactamente los mismos alrededores y son idénticos en posición al patrón o motivo que se repite, tal como se observa en la Figura 3.

Figura 3. Representación de una red cristalina.



El conjunto de puntos idénticos en dos dimensiones se llama **red cristalina** y resulta de unir los puntos reticulares mediante líneas rectas lo cual produce una distribución bidimensional compuesta por paralelogramos. Si la distribución de los puntos reticulares ocurre en las tres dimensiones, el conjunto se denomina **retículo cristalino**, retículo espacial o simplemente cristal, y está formado por paralelepípedos o poliedros limitados por seis caras planas cada una de las cuales es uno de los paralelogramos de la red cristalina. El paralelepípedo es el patrón que se repite infinitamente en tres dimensiones y se llama celda o **celdilla unidad**. En la Figura 4 se observa la representación de una celda unidad, la cual tiene una forma geométrica específica que va a ser la responsable de la apariencia bien definida del cristal y de las dimensiones de sus aristas y de los ángulos entre sus planos. En otras palabras, la celda unidad es la más pequeña unidad que se repite en el cristal y es un “paralelepípedo cuyos vértices están ocupados por átomos, iones o moléculas (puntos reticulares) arreglados en una forma bien definida”.

Figura 4. Parámetros cristalográficos de la celda unidad

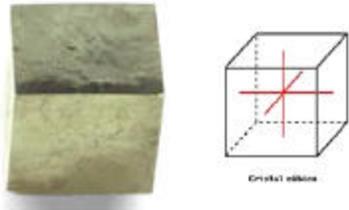
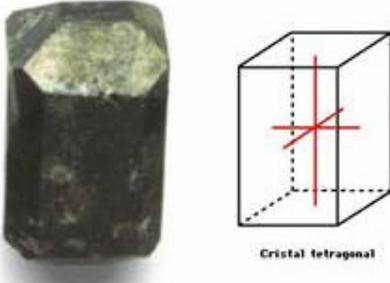
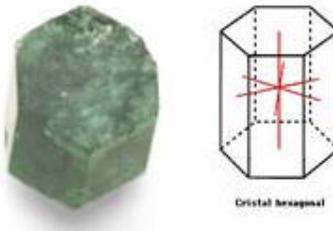


El tamaño y la forma de una celda unidad se especifican por los ángulos entre las caras y la longitud relativa de las aristas, caracterizándose entonces cada una, mediante seis números llamados parámetros de la red, constantes de la red o ejes cristalográficos. Estos son:

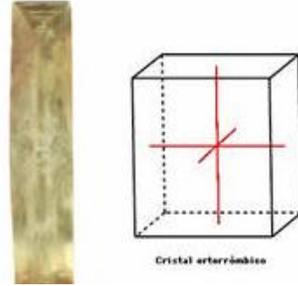
- ***a, b, c***: Longitudes de las tres aristas correspondientes a los ejes de coordenadas x, y, z respectivamente.
- ***a, b, c***: Ángulos entre las aristas.

2.2.2 Sistemas cristalinos. Existen siete formas básicas de celdas unidad las cuales dan origen a los siete sistemas cristalinos llamados primitivos o simples tal como se observa en la Tabla 1. Todas estas celdas unidad primitivas se caracterizan por poseer un punto reticular en cada una de las esquinas del sólido (Polonio, 1981).

Tabla 1. Los siete sistemas cristalinos.

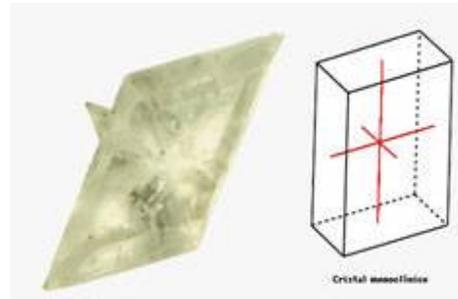
Sistema Cristalino	Requerimientos de Simetría	Sistema de ejes	Ejemplo
Cúbico	Cuatro ejes de orden 3 II a (111)	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	 <p>Cristal de <i>pirita</i></p>
Tetragonal	Un eje de orden 4 II a c	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	 <p>Cristal <i>idocrasa</i> siberiana</p>
Hexagonal	Un eje de orden 6 II a c	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	 <p>Cristal de <i>berilo</i></p>
Trigonal	Un eje de orden 3 II a c	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	-----

Ortorrómico Tres ejes de
orden 2 \perp entre $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
si (II a **a**, **b** y **c**)



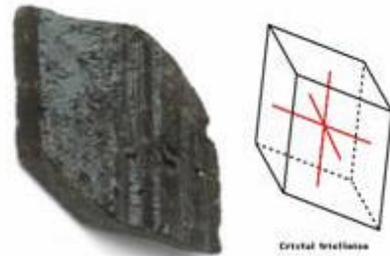
Cristal de *baritina*

Monoclínico Un eje de
orden 2 \parallel **b** $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ,$
 $\beta \neq 90^\circ$



Cristal de *Yeso*

Triclínico Ninguno $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



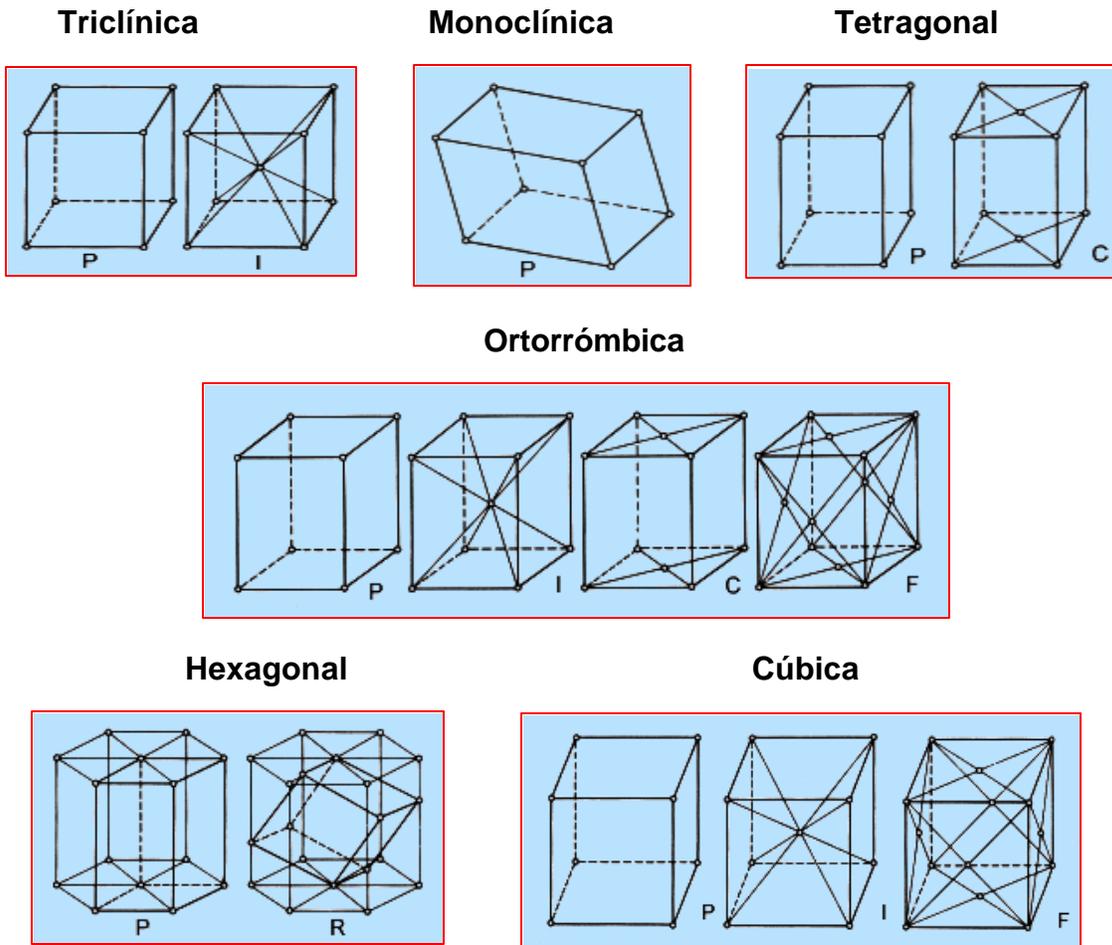
Cristal de *axinita* brasileña

A mediados del siglo XIX, el cristalógrafo francés Auguste Bravais (ver Fig. 5) demostró que todas las redes tridimensionales posibles pueden ser clasificadas, en base a su simetría, en catorce arreglos regulares diferentes de puntos reticulares en el espacio, de manera que todos los sólidos cristalinos pertenecen a alguno de esos catorce posibles arreglos, llamados **redes de Bravais**. La Figura 6, muestra las catorce redes de Bravais, las cuales se derivan de los siete sistemas cristalinos primitivos.

Figura 5. Auguste Bravais



Figura 6. Las catorce redes de Bravais

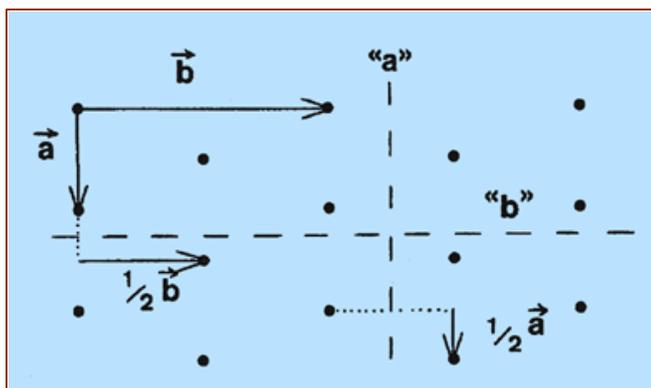


2.2.3 Grupos Espaciales. Se obtienen a partir de la combinación de los elementos de simetría de los grupos puntuales con el mecanismo de repetición traslacional introducido por las redes de *Bravais*. De dicha combinación surgen elementos de simetría adicionales, **planos de deslizamiento** y **ejes helicoidales o de tornillo**, los cuales contienen una componente traslacional. En el caso del espacio bidimensional, la combinación de 10 grupos puntuales con los 5 tipos de redes posibles origina 17 grupos espaciales bidimensionales o **grupos planos**. En tres dimensiones, la combinación de los 32 grupos puntuales con las 14 redes de *Bravais*, resulta en **230 grupos espaciales**.

A continuación se discutirán brevemente los efectos de los planos de deslizamiento y de los ejes de tornillo sobre un determinado objeto.

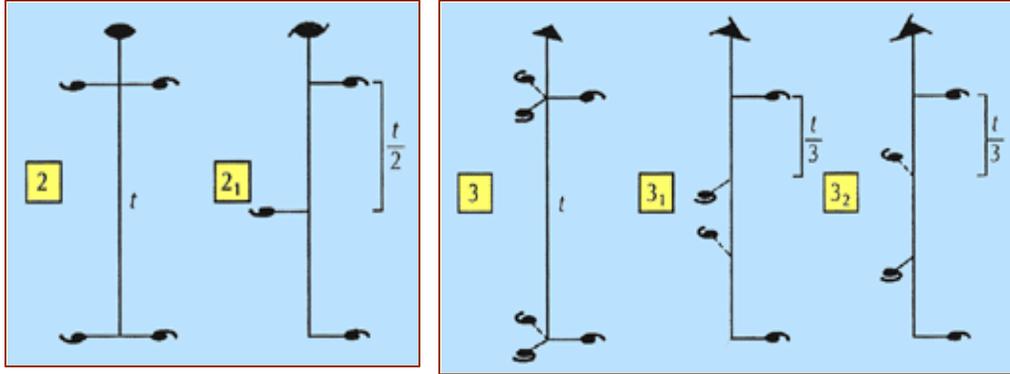
- **Planos de deslizamiento:** Estos elementos de simetría resultan de la combinación de una reflexión a través de un plano (m), seguido de una traslación paralela al plano de reflexión. Se les denomina a , b ó c cuando la traslación tiene lugar a lo largo de los ejes a , b ó c con magnitud $a/2$, $b/2$ ó $c/2$, respectivamente (ver Figura 7). Cuando la traslación se hace a lo largo de la diagonal de una cara y tiene componentes $(a + b)/2$, $(a + c)/2$ ó $(b + c)/2$, se representa con la letra n . En redes F ó I , el componente traslacional puede ser $(a + b)/4$, $(b + c)/4$ ó $(a + c)/4$. En estas circunstancias se representa con una d (diamantina).

Figura 7. Plano de deslizamiento tipo b.



- **Ejes helicoidales ó de tornillo:** Se designan como R_n donde R y n son números enteros, con R siempre mayor que n . Estos ejes resultan de la combinación de una rotación de $360/R$ seguida de una traslación n/R veces la unidad repetitiva a lo largo del eje de rotación. Como se mencionó anteriormente, R puede tomar los valores 1, 2, 3, 4 ó 6. En la Figura 8 se observa el efecto de un eje helicoidal o de tornillo tipo 2_1 , 3_1 y 3_2 .

Figura 8. Efecto de los ejes de tornillo ó helicoidales 2_1 , 3_1 y 3_2 sobre un objeto.



2.2.3.1 Representación de Los Grupos Espaciales. Para la representación simbólica de los grupos espaciales se usa comúnmente la notación de Hermann-Mauguin. Esta representación encierra toda la información sobre la simetría que exhibe un determinado arreglo de objetos idénticos en una red infinita tridimensional. El símbolo consta de cuatro elementos colocados uno a continuación del otro:



(1) El primer símbolo corresponde al tipo de red de Bravais que presenta el arreglo. Como ya sabemos puede ser P, A, B, C, F, I ó R.

(2) Elementos de simetría paralelos y/o perpendiculares a las tres direcciones más importantes colocadas en orden jerárquico.

La orientación de los elementos de simetría con respecto a las direcciones importantes para cada sistema cristalino se presenta en la Tabla 2. Los ejes se encuentran paralelos a las direcciones mientras que los planos están perpendiculares a esas direcciones.

Tabla 2 Direcciones asociadas con los grupos espaciales dependiendo del sistema cristalino al que pertenecen.

Sistema	1 ^{er} Símbolo	2 ^{do} Símbolo	3 ^{er} Símbolo
Triclínico			
Monoclínico	[010]		
Ortorrómbico	[100]	[010]	[001]
Tetragonal	[001]	[100]	[110]
Hexagonal	[001]	[100]	[210]
Romboédrico	[001]	[100]	[210]
Cúbico	[100]	[111]	[110]

Para identificar el sistema cristalino al cual pertenece un dado grupo espacial es necesario tener en cuenta la información sobre la simetría característica que presentan los diversos sistemas (ver Tabla 1). Dependiendo del sistema cristalino, se puede obviar la representación de uno o dos elementos de simetría en el símbolo del grupo espacial. Por ejemplo:

- **P1:** Grupo espacial triclínico. Red primitiva. El único elemento de simetría presente es el elemento identidad, el cual equivale a una rotación de 360 grados alrededor de los ejes **a**, **b** y **c**.
- **P2/c:** La presencia de un solo eje binario indica un grupo espacial monoclinico. La dirección cristalográfica paralela al eje binario se toma convencionalmente como **b** (**b** se denomina *eje único*). Existe además un plano de deslizamiento tipo **c**, perpendicular a **b**.

Dentro de los 230 grupos espaciales, existe un conjunto de ellos que tienen la particularidad de no presentar centros de inversión (es decir, son no-centrosimétricos) ni planos especulares. A estos grupos se les denomina **grupos espaciales enantiomorfos**. Debido a la ausencia de esos elementos de simetría, estos grupos solo pueden contener moléculas de una determinada configuración.

A menos que ocurra una racemización durante el proceso de cristalización, un compuesto quiral cristalizará en uno de los grupos espaciales enantiomorfos. Una mezcla rracémica normalmente cristaliza en un grupo espacial centrosimétrico. Sin embargo, puede ocurrir que la mezcla cristalice en un grupo enantiomorfo. En este caso cada cristal individualmente contiene sólo uno de los isómeros. Este tipo de “resolución” se denomina **resolución espontánea**.

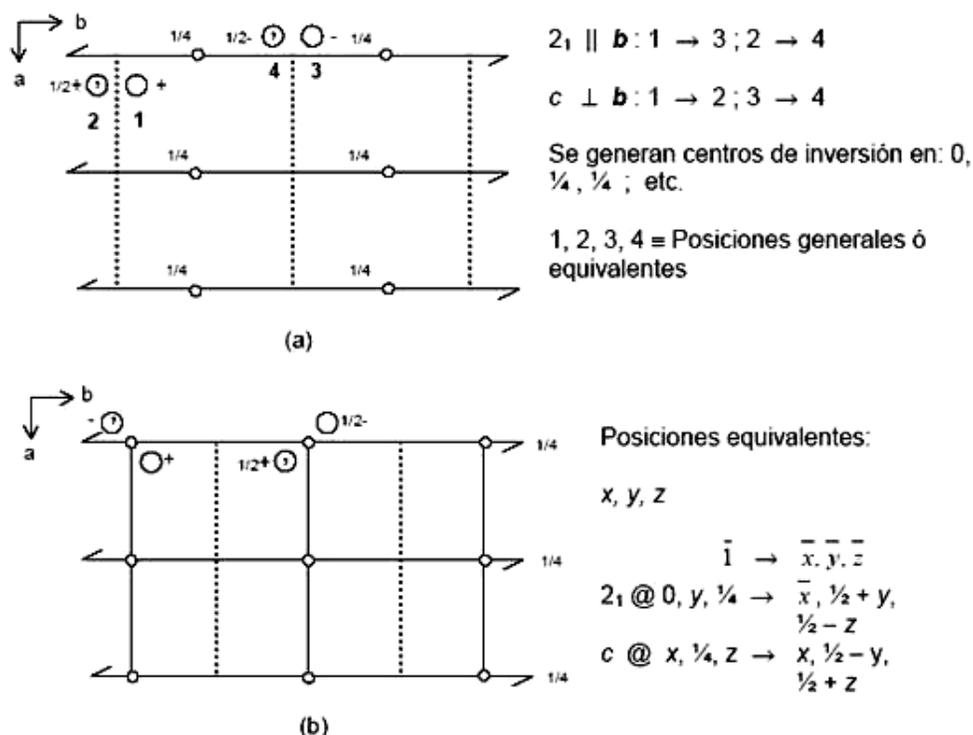
2.2.3.2 Representación Gráfica de Grupos Espaciales. Toda la información relacionada con la simetría presente en los 230 grupos espaciales, incluyendo su representación gráfica detallada, con sus convenios, nomenclatura, bases matemáticas entre otras informaciones útiles se encuentra tabulada en la **International Tables for Crystallography, Volume A** (Theo Hahn, 1983). Las Tablas Internacionales se encuentran generalmente accesibles y son una herramienta cotidiana para los cristalógrafos, físicos o químicos estructurales. Como ejemplo, en la Figura 9 se muestra una representación gráfica y parte de la información del grupo espacial N° 14, $P2_1/c$.

Teniendo solamente el símbolo de un dado grupo espacial existen dos maneras de generar su representación gráfica y toda la información sobre la simetría que exhibe ese grupo espacial. La más directa consiste en colocar sobre la proyección de la celda unidad, los elementos de simetría contenidos en el símbolo del grupo y hacerlos operar sobre un objeto situado en posición general con coordenadas x, y, z . A partir de las posiciones generadas por aplicación de esos elementos de simetría se pueden identificar nuevos elementos de simetría. Con base en el diagrama generado se elabora el listado de las posiciones generales y espaciales con sus respectivas informaciones de simetría. Este procedimiento se ilustra en la Figura 9(a), con el grupo espacial $P2_1/c$.

Es de hacer notar que la combinación de un eje binario (ya sea sencillo o helicoidal) con un plano de reflexión (con o sin componente traslacional) resulta en

un centro de inversión. En el caso del grupo espacial $P2_1/c$, los centros de inversión están localizados en $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, etc.

Figura 9. (a) y (b). Derivación del diagrama para el grupo espacial $P2_1/c$.



En general, se prefiere tomar el origen del diagrama de un grupo espacial centrosimétrico en los centros de inversión. Puede demostrarse que la mitad de la suma de las traslaciones ocasionadas por cada uno de los elementos de simetría proporciona el desplazamiento que debe realizarse para llevar los centros de inversión al origen del diagrama. Esta regla nemotécnica se denomina **regla de la semitraslación**. La representación convencional para el grupo espacial $P2_1/c$, se muestra en la Figura 9(b). Para cada grupo espacial se puede identificar una fracción de la celda unidad la cual genera la totalidad de la celda al aplicar sobre esa fracción los diferentes elementos de simetría presentes en el grupo espacial. A esa fracción de la celda se le denomina **unidad asimétrica**.

La otra manera, más sistemática y analítica, de producir información sobre la simetría de un grupo espacial, es la de usar los **teoremas de combinación de**

elementos de simetría. Debido a la complejidad que presenta esta metodología para obtener un diagrama de representación de un determinado grupo espacial no se hará énfasis en el desarrollo de ésta.

2.2.4 Difracción de Rayos-X (DRX) de muestras policristalinas.

Figura 10. W. Röntgen

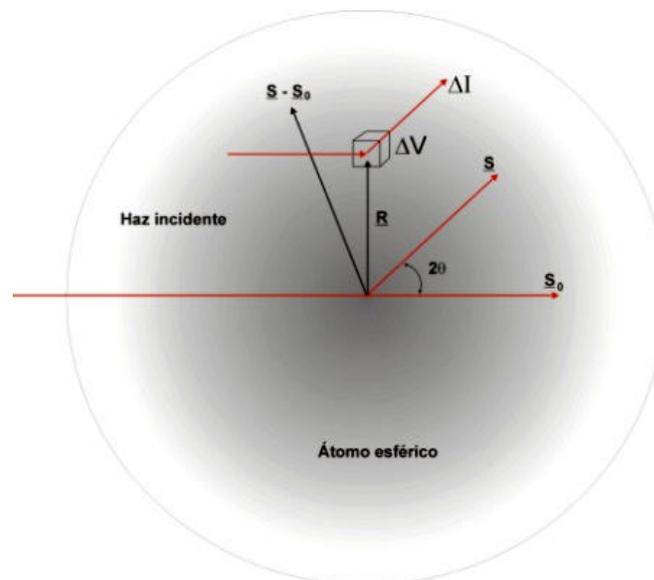


de la difracción causado por la interacción de la materia con los rayos-X, es el fundamento de la Cristalografía, ciencia que estudia las estructuras de materiales cristalinos. Los primeros experimentos de difracción en cristales fueron realizados mediante esta técnica. Los rayos-X a saber fueron descubiertos por W. Röntgen en 1896 (Figura 10). Varios años más tarde, en 1912 Max von Laue, tomando la idea de un artículo de Ewald, sugirió que los cristales podían ser utilizados como retículos naturales para producir la difracción. Ese mismo año, Röntgen, Friederich y Knipping, realizaron el experimento que demostró la factibilidad de las ideas de Ewald. En 1913, L. Bragg y Max von Laue usaron los patrones de difracción de los rayos-X para deducir las estructuras de algunos haluros de metales alcalinos: NaCl, KCl, KBr y KI. De esta forma, en tan sólo 15 años, la Cristalografía se consolidó como la ciencia por excelencia para la determinación de las estructuras de materiales cristalinos.

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

comúnmente **dispersión coherente**, ya que la radiación al chocar con la materia, se desvía sin pérdida de energía. Un caso particular de dispersión coherente es precisamente la **difracción**. En la Figura 11 se puede observar este tipo de fenómeno, en la cual, la diferencia entre los vectores del haz incidente (S_0) y difractado (S) se conoce como **vector de dispersión ($S-S_0$)**. Este vector tiene una importancia trascendente en difracción de rayos-X, ya que representa el cambio de dirección que experimenta el rayo incidente sobre el cristal al producirse el fenómeno. Pero en el caso de que haya pérdida de energía durante la interacción rayos-X–materia y un cambio en la longitud de onda de la radiación, al fenómeno se le llama **dispersión incoherente**. Dentro de esta categoría de fenómeno se encuentra la dispersión de **Compton**. En las condiciones experimentales en las que se llevan a cabo los estudios de difracción por cristales, se tienen en cuenta fundamentalmente los procesos de dispersión coherente.

Figura 11. Dispersión de la radiación por un átomo.



El segundo proceso, es la **absorción de la radiación**, los fotones son absorbidos por los átomos y aumentan su temperatura. Las discontinuidades observadas en las curvas de absorción, son atribuidas al fenómeno **fotoeléctrico** mediante el cual el fotón absorbido remueve uno de los electrones internos del elemento absorbente. Las técnicas de **fluorescencia de rayos-X** se basan en este fenómeno.

La difracción de rayos-X en muestras policristalinas fue puesta de manifiesto primeramente en Alemania por P. Debye y P. Scherrer (1916) y casi simultáneamente por A. W. Hull en los Estados Unidos. El descubrimiento del fenómeno se convierte rápidamente en técnica experimental de extendido uso, dados los numerosos campos de aplicación que se le encuentran para el estudio de las sustancias cristalinas. Esta técnica presenta características muy interesantes para su utilización, ya que, es el único procedimiento que en cierta medida, permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no presentan o no es posible obtener en forma de monocristales. El estado habitual de estas especies es el agregado o polvo cristalino, la cual predomina en una amplísima gama de sustancias que van desde los metales y aleaciones, hasta una gran mayoría de los minerales y de los productos químicos de síntesis existentes.

El campo de aplicación más importante de la técnica de DRX está en la identificación de fases cristalinas. En muchas ocasiones, ésta técnica es insustituible, ya que aporta valiosa información en una variada gama de estudios, tanto de investigación como de control de procesos industriales. Otra relevante característica de la técnica es la sencillez de su utilización práctica, tanto en lo que se refiere a sus técnicas experimentales como a los métodos de preparación de las muestras. El registro del perfil de difracción, puede realizarse empleando dos técnicas experimentales (cámara y Difractómetro de polvo) con características bien definidas:

En las cámaras de polvo el perfil de difracción se registra en una película fotográfica, donde las intensidades de las radiaciones reflejadas están dadas por la densidad de ennegrecimiento relativo que las mismas producen en la película. Esta densidad no es fácil de medir con precisión, al ser muy numerosas las variables que intervienen en su formación. Con el difractómetro (ver Fig. 12) se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación; dichas señales son, en principio, proporcionales a las intensidades de las reflexiones, por lo que la valoración de

éstas se realiza en una forma más directa y precisa que con el procedimiento de registro fotográfico. En la Figura 13 se observa el perfil de difracción de una muestra de *caolinita* obtenido por un difractómetro de rayos-X de muestras policristalinas.

Figura 12. Difractómetro de rayos-X de muestras policristalinas.

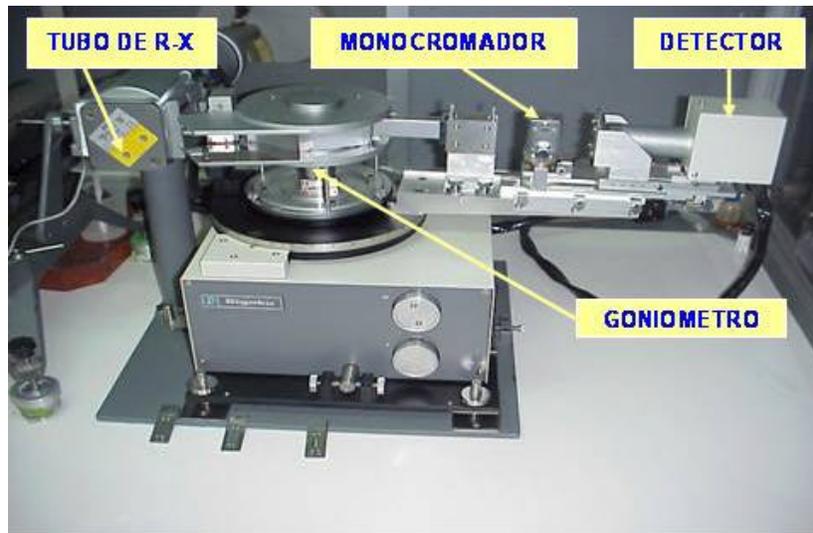
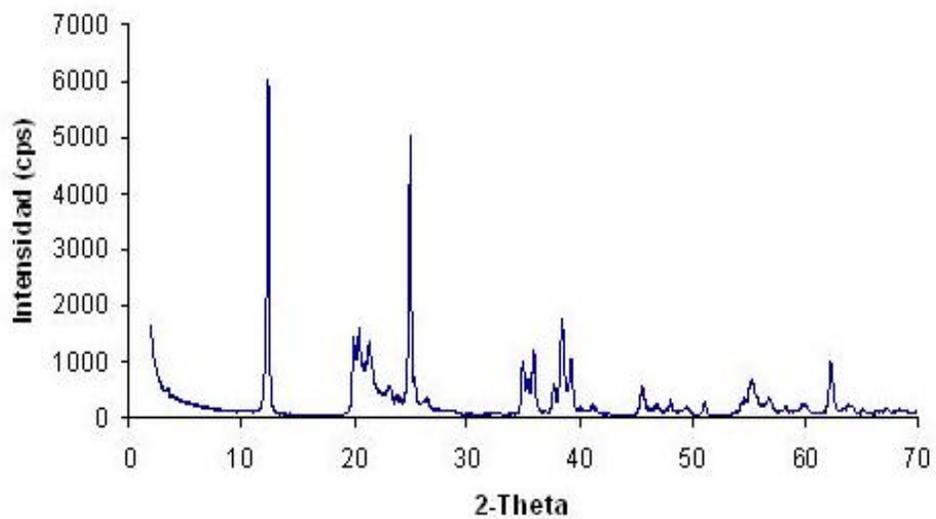


Figura 13. Perfil de difracción de una *caolinita* obtenido por un difractómetro de rayos-X de muestras policristalinas.



2.2.4.1 Preparación y montaje de las muestras. La preparación de muestras para análisis cuantitativo por DRX es una etapa muy importante, ya que ésta es determinante para la confiabilidad de los resultados, por lo tanto, deben adoptarse las necesarias precauciones para lograr que los valores observados de las posiciones angulares y de las intensidades de las reflexiones, sean lo más representativos posibles de los valores reales. Por ello, es primordial considerar las variables que inciden sobre la reproducibilidad y precisión de los datos para así poder hacer un análisis e interpretación correcta de la información obtenida. Por ejemplo, el **tamaño de grano** de la muestra va a afectar las intensidades de los picos y sus posiciones. Es así como la base de datos de perfiles de difracción en polvo **PDF-2** del **International Centre for Diffraction Data (ICDD)** suministra especificaciones sobre el tamaño del grano de los estándares allí referenciados. Por esta razón el éxito de una investigación por difracción de rayos-X depende de la correcta escogencia del método de preparación de la muestra. Otro variable a considerar es la **molienda de la muestra**, si es de tipo mecánico, esta debe ser tan pequeña como sea posible, debido a que dicho proceso tiende a desordenar el material cristalino y por ende reducir las intensidades de las reflexiones. Quizás una de las formas más comúnmente empleada para reducir el tamaño de partícula es la molienda manual sobre agua o un líquido orgánico, tal como acetona o alcohol, pero tiene la desventaja de impedir algunas veces el proceso de tamizado (Brindley, 1980). Por último, tenemos la **homogeneidad** de los componentes en una mezcla, la cual es esencial para la exactitud de un análisis cuantitativo, aunque éste sea difícil de lograr en un 100%. Probablemente, una de las mejores recomendaciones de homogenización, es la de mezclar en conjunto los componentes de la muestra mediante una ligera molienda. Cabe destacar, que las replicas de mediciones realizadas independientemente en cuanto a las etapas de preparación de la muestra y colección de datos por DRX, muestran solamente un indicio de la reproducibilidad de los resultados pero no necesariamente suministra pruebas de homogeneidad de las mezclas (Brindley, 1980).

Considerando los tres tipos de información que suministra un perfil de difracción (posiciones del máximo de difracción, intensidades del pico y la distribución de la intensidad como una función del ángulo de difracción) se escoge el método de preparación de la muestra, el cual depende entonces del tipo de información deseada. Se debe tener un especial cuidado en el tratamiento de ésta para no alterar su estado físico, ya que en el proceso de pulverización o molienda se puede inducir una descomposición o inversión polimórfica. En la Tabla 6 se relaciona la lista de algunos cambios los cuales pueden ocurrir durante la preparación de la especie o durante el análisis.

Como un complemento a lo expuesto se resumirán algunos aspectos que servirán de ayuda en la preparación de las muestras para análisis cuantitativo y sus respectivos análisis.

- El uso de estándares internos es una gran ayuda para la corrección y estandarización de los datos. Los estándares internos pueden ser usados para obtener exactitud en la posición de los picos, muy necesaria para los procesamientos de búsqueda por comparación.
- Si varios picos intensos son observados para un material determinado, los cuales no coinciden con las intensidades de los archivos de referencia de la ICCD, la muestra puede estar orientada y debe ser preparada en forma diferente. Este efecto de orientación preferencial se puede disminuir o eliminar mediante la reducción del tamaño de partícula o empleando el montaje de llenado lateral.
- Si la intensidad de las líneas de difracción es bastante baja puede ser que el tamaño cristalino sea muy pequeño o que el coeficiente de absorción másico de la muestra sea alto. En el primer caso se debe utilizar una muestra más gruesa con el fin de garantizar que más cristales interactúen con los rayos-X y

en el segundo caso se debe utilizar una muestra más delgada para contrarrestar el alto coeficiente de absorción.

Tabla 3. Posibles causas de variación composicional entre la muestra a analizar y la especie preparada.

1. Inducido por la molienda del material
Amorfismo Tensión Descomposición (pérdida de CO ₂) Cambio polimórfico Reacción en estado sólido Contaminación por el mortero
2. Inducido por irradiación
Polimerización Descomposición Amorfismo
3. Problemas especiales
Hidratación, carbonatación, etc.; debido a las condiciones atmosféricas Pérdida de agua por el vacío Descomposición a alta temperatura

Hoy día existe una variedad de información respecto a la preparación de las muestras para difractómetros, la cual depende del tipo de análisis y el campo en el que se vaya a aplicar (Jenkins y Charmain, 1986).

El **montaje de la muestra** es otro factor importante para poder obtener una buena información (intensidades apreciables) mediante esta técnica (Jenkins y Snyder, 1996). En la Figura 14 se puede observar los diferentes montajes o tipos de portamuestras que se utilizan en DRX, entre ellos están: el *Zero Background*, llenado frontal, llenado por detrás y llenado lateral. A continuación sólo se hará énfasis en éste último ya que fue el que se utilizó en la presente investigación.

El llenado lateral o técnica de McMurdie (McMurdie, 1986), es probablemente el mejor método de empaquetamiento o llenado desarrollado hasta hoy. El método es similar al del llenado por detrás excepto que la muestra es cargada por uno de los lados (lado abierto) del portamuestra, tal como se observa en la Figura 15. A

medida que la muestra se carga en el portamuestra se debe golpear contra una superficie sólida para que ésta se compacte y así los cristales quedan totalmente al azar evitando el problema de la orientación preferencial. Una desventaja del método de llenado lateral es que los diseños de muchos de los portamuestras comerciales y dispositivos de presentación no permiten fácilmente abrir uno de los lados. Por tal motivo se diseñó el respectivo portamuestra de llenado lateral (ver Fig. 14(d) a partir de uno de los de llenado por detrás, ya que este tipo de portamuestra permitió fácilmente abrir uno de los lados.

Figura 14. Diferentes tipos de portamuestras para DRX: (a) *zero background*; (b) llenado frontal; (c) llenado por el reverso, (d) llenado lateral.

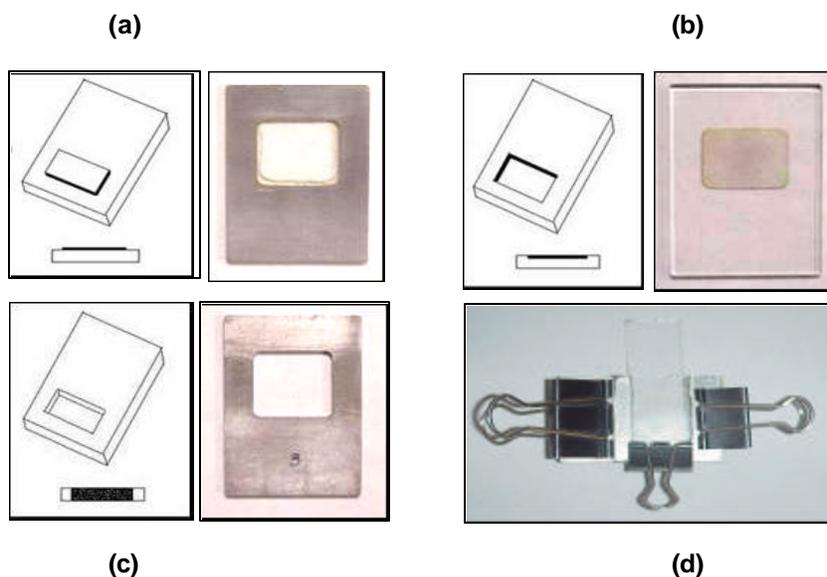


Figura 15. Montaje de una muestra utilizando el método de llenado lateral.



2.2.4.2 Tratamiento de los datos (Reducción del perfil). Un patrón de difracción esta constituido a partir de un número de contribuciones las cuales incluye, la difracción de longitudes de onda deseadas, dispersión y fluorescencia a partir de la muestra y del portamuestra. El propósito del tratamiento de datos es extraer la información necesaria a partir del patrón experimental para aplicarla al respectivo análisis cuantitativo.

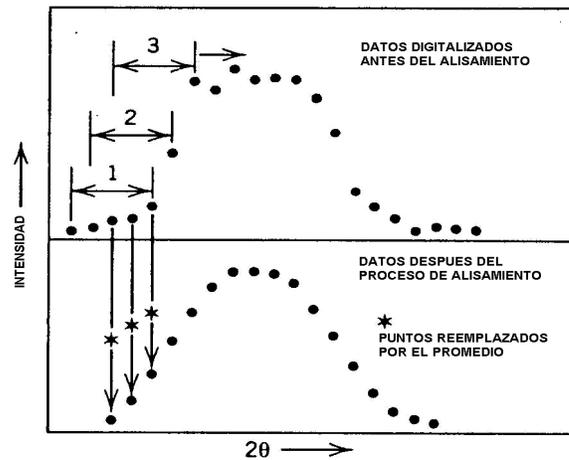
Los pasos a seguir son:

- Alisamiento (*Smoothing*).
- Sustracción del ruido de fondo (*background*).
- Eliminación de $K\alpha_2$.

* **Alisamiento de los datos (*Smoothing*).** Puesto que la producción de los rayos-X es un proceso al azar, cualquier dato de cuentas de intensidad tendrá asociado con él un error, la magnitud de la cual depende del número de cuentas tomadas (por ejemplo, el producto de la velocidad de cuentas y el tiempo). Este proceso de conteo estadístico introduce fluctuaciones también al azar en los datos sin refinar. Dichas fluctuaciones pueden ser parcialmente removidas mediante el proceso de alisamiento de los datos. La Figura 16 ilustra la idea fundamental del alisamiento de un número impar de datos contiguos (puntos colectados que forman un pico en el perfil de difracción) que son promediados y el dato central es reemplazado por el promedio, el dato de partida es posteriormente incrementado en uno y el proceso es repetido hasta que el patrón completo es alisado.

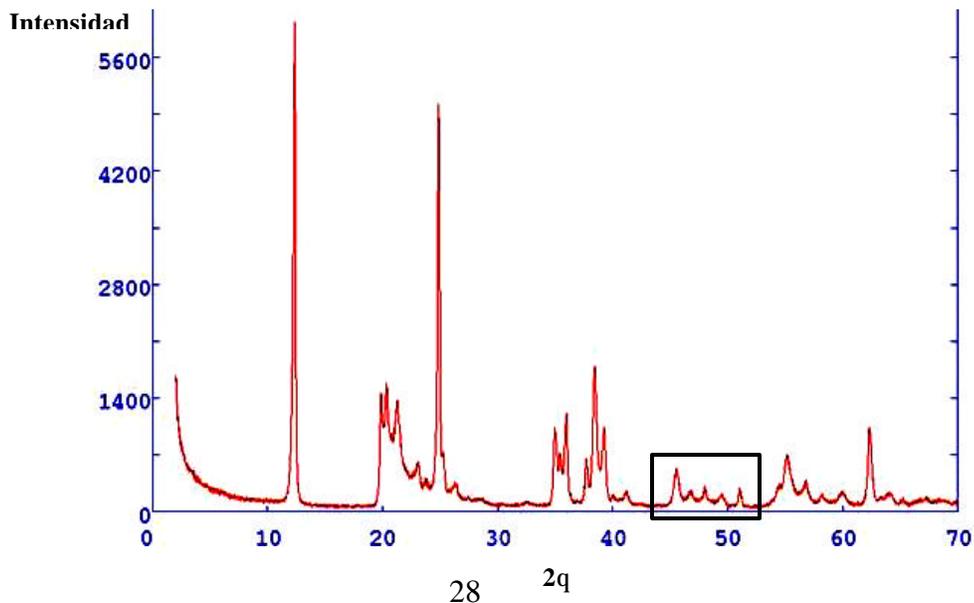
Sin embargo, el proceso de suavizado y el grado de alisamiento esta determinado por el conteo estadístico que el detector asocia con cada pico, la agudeza o definición de cada pico, la unicidad de cada pico y el número de datos seleccionado para suavizar cada pico (el tamaño ideal de selección se encuentra entre 5 y 15 puntos de datos).

Figura 16. Proceso estadístico del alisamiento de los datos

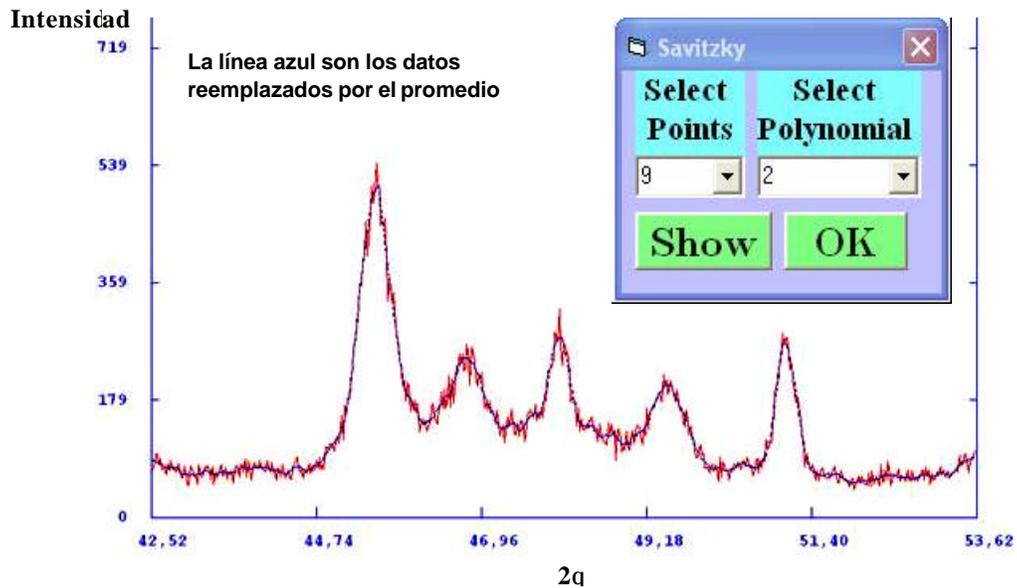


En el análisis cuantitativo por el método RIR es importante realizar un buen alisamiento del perfil de difracción, ya que es necesario extraer las áreas de los picos de mayor intensidad. Por tanto, todo el ajuste del perfil se realiza mediante el uso de polinomios cuadráticos o cúbicos que actúan como filtros digitales que realizan la interpolación entre los puntos seleccionados. En la Figura 17 se observa la manera como se realiza el alisamiento sobre una región del perfil de difracción de una muestra arcillosa (*caolinita*). Este proceso es llevado a cabo con el método de mínimos cuadrados de **Savitzky-Golay**.

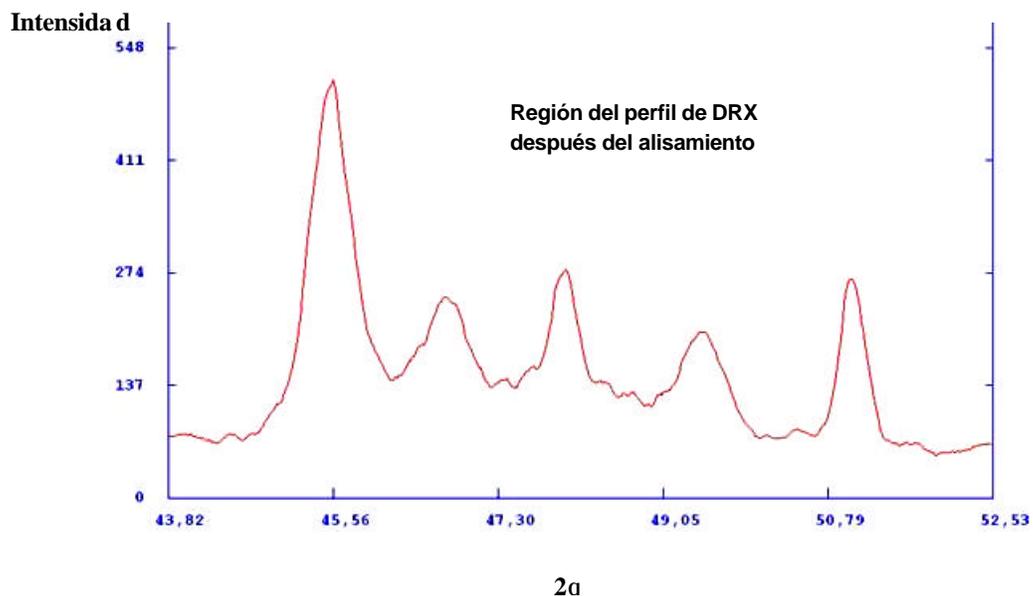
Figura 17. Alisamiento de una región del perfil de DRX de la *caolinita*. (a) Ampliación de la Región del perfil donde se han seleccionado 9 puntos de datos para el alisamiento. (b) Resultado del alisamiento.



(a)



(b)



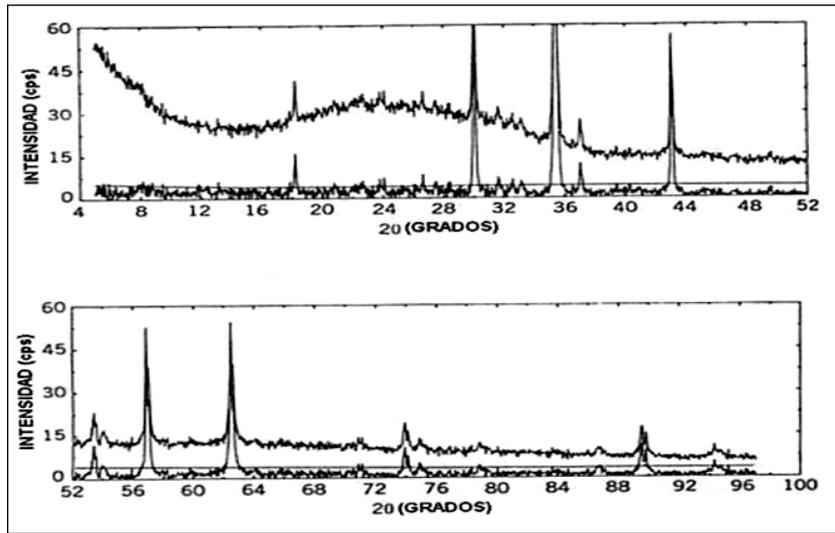
- * **Sustracción del ruido de fondo (*Background*)**. La radiación que incide sobre la muestra o al soporte de la muestra puede ser difractada, produciendo una radiación secundaria de fluorescencia adicional a la radiación blanca proveniente de la fuente de radiación. Por tanto la radiación X que alcanza al detector esta adicionalmente modificada sin interesar que tipo de monocromador se utilice. Así pues, la facilidad de interpretación del patrón de difracción resultante está invariablemente bajo la dependencia de la resolución

del perfil y la relación señal / ruido global dentro de ese patrón. De modo que un perfil de difracción que posee picos anchos es más difícil de procesar que un patrón que posee picos agudos bien definidos. En general entre los factores más comunes que pueden producir un significativo ruido de fondo tenemos:

- ☑ Dispersión generada por el portamuestra (generalmente es visto a valores bajos de 2θ , donde se produce una región demasiado ancha).
- ☑ La fluorescencia de la muestra (controlable en cierta medida con el uso de un monocromador sobre el haz difractado).
- ☑ La presencia de cantidades significativas de material amorfo en la muestras.
- ☑ La dispersión de aire (que tiene un efecto mayor a bajos valores de 2θ).

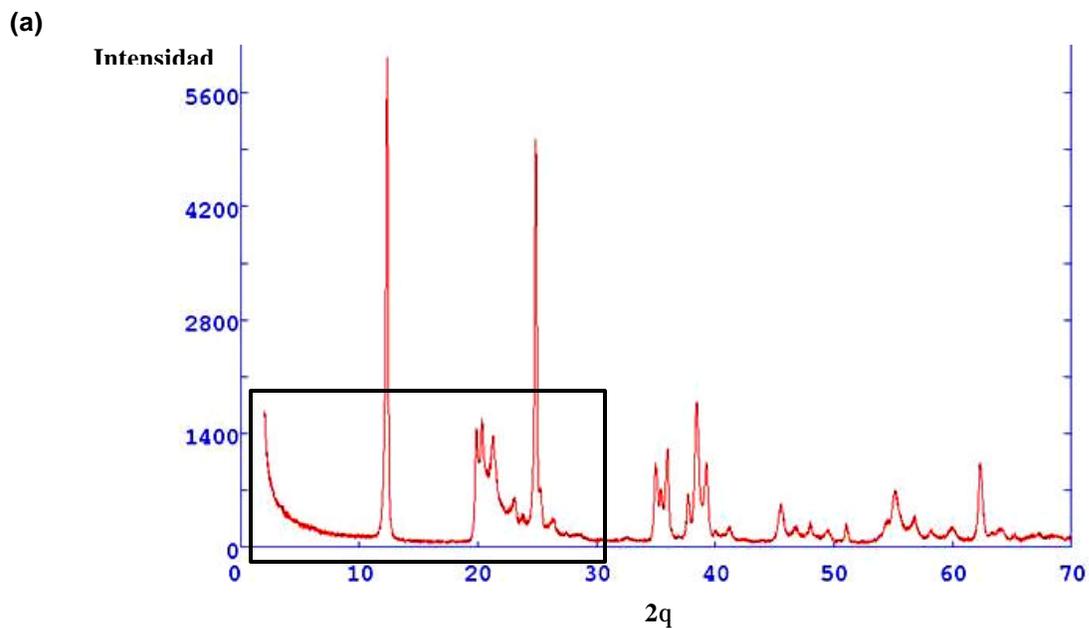
En algunos casos dependiendo del método de análisis cuantitativo a utilizar puede o no eliminarse el background, en este caso en el método RIR se eliminó el background para estimar con precisión el área del pico de interés. Para la substracción del ruido de fondo, se especifica un número de puntos que se consideran de ruido de fondo a bajos y altos ángulos de cada uno de los picos del perfil de difracción. Se obtiene un promedio de intensidades de estos puntos y se usa como la intensidad del ruido de fondo. Creándose un rango de interpolación a cada extremo del pico y esto nos da la formación de la recta a partir de la cual las intensidades por debajo de esta se consideran ruido de fondo y por tanto se eliminan, como se puede observar en la Figura 18. Este proceso se conoce como el método de **Sonneveld y Visser**, el cual utiliza un polinomio de mínimos cuadrados. Para una serie de muchos datos, el número de puntos de muestreo es un número entero en el rango de 150-250, y el tiempo de repeticiones puede ser un número entero entre 20 y 50. Si el ruido de fondo es también plano, se puede incrementar los puntos de muestreo o reducir el tiempo de repeticiones o viceversa.

Figura 18. Eliminación del ruido de fondo en un perfil de DRX.

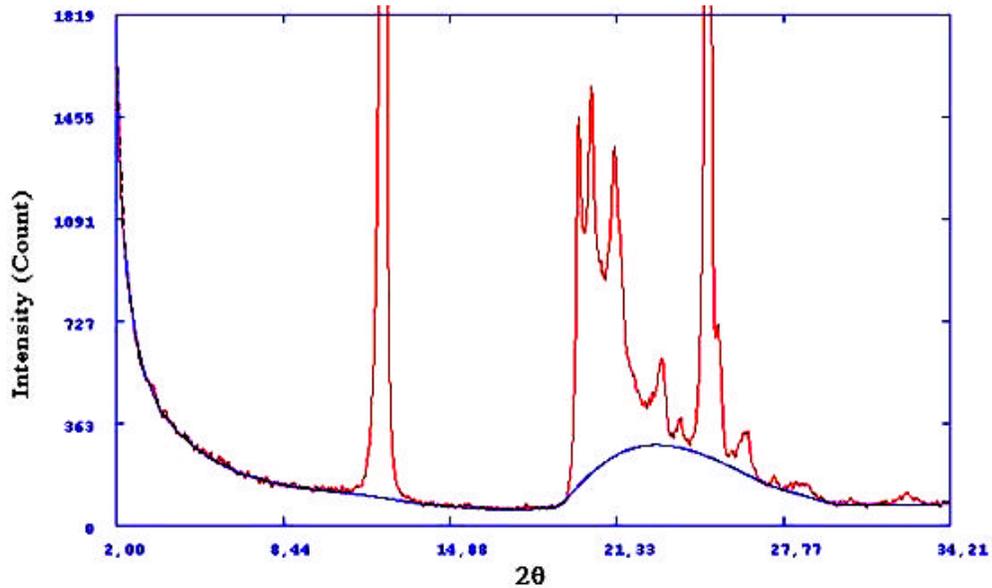


A continuación en la Figura 19 se presenta la forma como se elimina el background en una región del perfil de difracción de una muestra de *caolinita*.

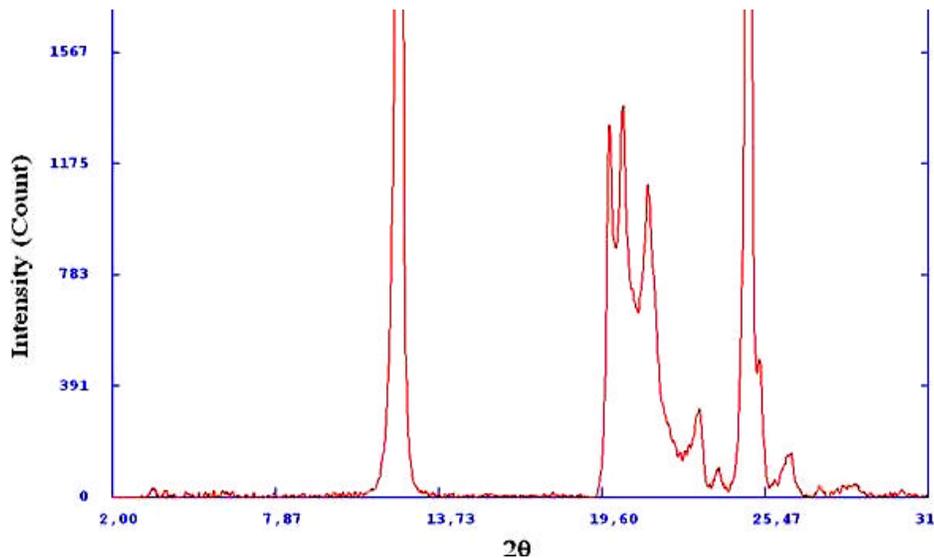
Figura 19. Eliminación del ruido de fondo de una región del perfil de DRX de la *caolinita*. (a) El recuadro indica la región donde se va a sustraer el ruido de fondo. (b) Ampliación de la Región del perfil donde se han seleccionado 190 puntos de datos para la sustracción del *background*. (c) Resultado de la eliminación del *background*.



(b)



(c)

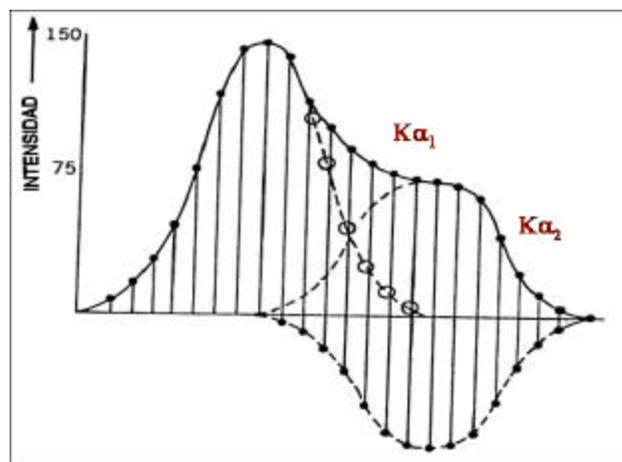


- * **Eliminación de $K\alpha_2$.** Puesto que la mayoría de los trabajos de difracción se realizan utilizando el doblete $Cu K\alpha_1 K\alpha_2$, ciertas distorsiones de los picos pueden ocurrir debido a la separación parcial del doblete $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ sobre algunos rangos de 2θ (a bajos valores de 2θ el doblete α no se resuelve, a altos valores de 2θ es completamente separado y en los rangos intermedios el doblete es parcialmente resuelto). En un análisis cuantitativo en donde se

utilizan las intensidades integradas de unas pocas reflexiones, por ejemplo el método RIR, es importante tener picos de difracción bien resueltos, por ello se hace necesario la eliminación de $K\alpha_2$.

Los métodos para eliminar $K\alpha_2$ son generalmente basados bien sea por la técnica de Rachinger (Rachinger, 1948), la cual es aplicada a los valores de 2θ o sobre una deconvolución usando la transformada de Fourier del patrón de polvo. El método de Rachinger usa el valor de las longitudes de onda de las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ y las relaciones de sus intensidades. Y puesto que la relación de las intensidades $K\alpha_1:K\alpha_2$ es 2:1, la mitad de la intensidad medida a bajos ángulos de 2θ puede ser sustraída del valor de la intensidad a altos ángulos donde $K\alpha_2$ difracta (ver Figura 20). De esta manera el pico negativo es determinado y sustraído de los datos medidos originalmente, obteniéndose un perfil $K\alpha_1$ puro.

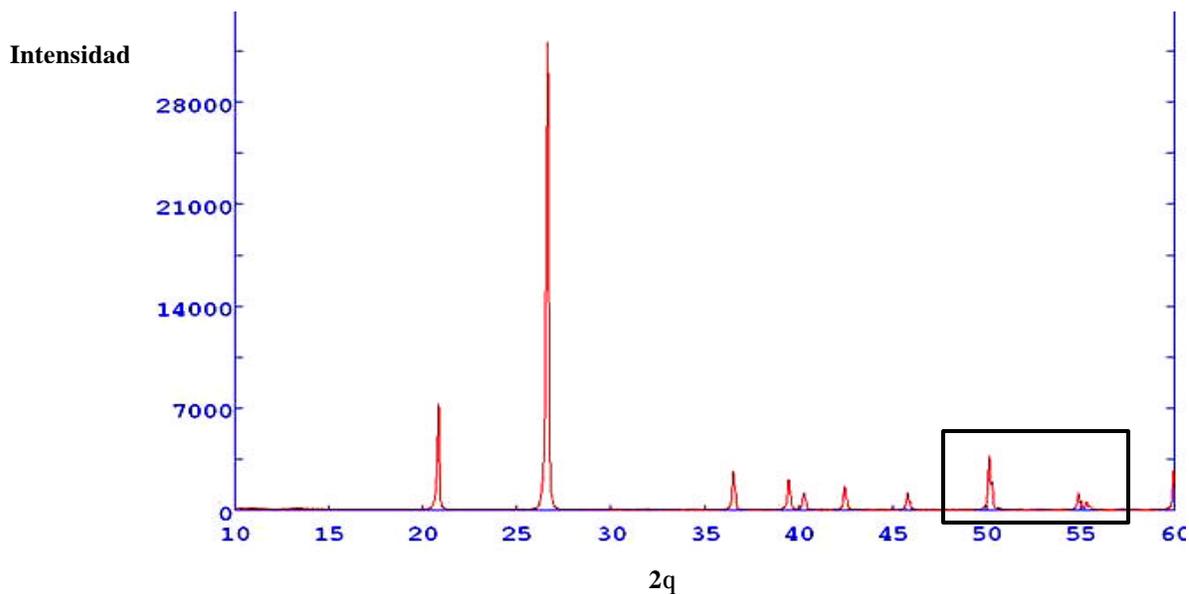
Figura 20. Método de Rachinger para la eliminación de $K\alpha_2$



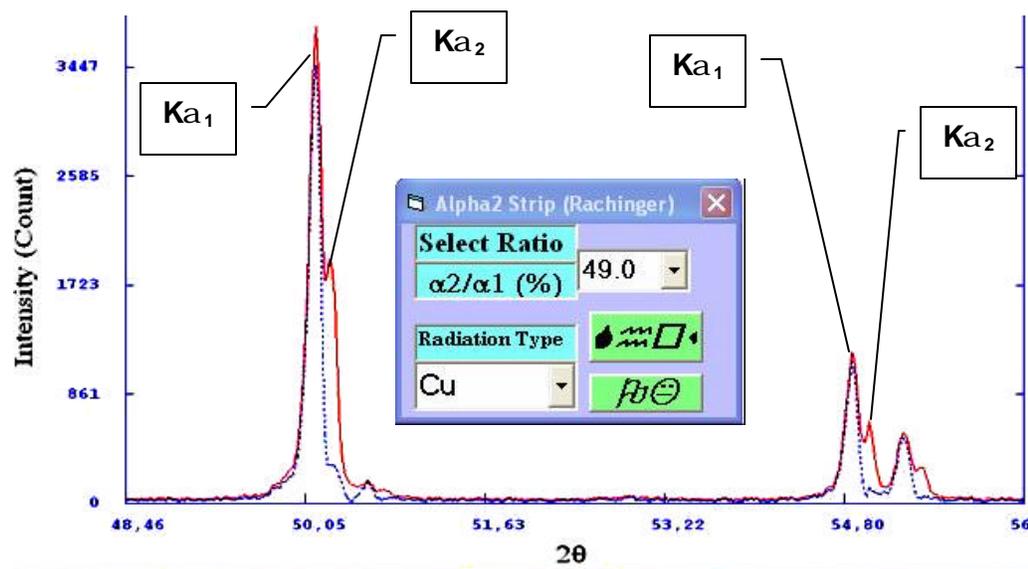
En la Figura 21 se puede observar los pasos como se realiza el proceso de sustracción de $K\alpha_2$ en una región del perfil de DRX de una muestra de cuarzo. Cabe aclarar que cada uno de los anteriores tratamientos de datos se debe realizar sobre todo el perfil de difracción, en este caso se hizo en un rango de 2θ pequeño con el motivo de ilustrar cada uno de los procesos.

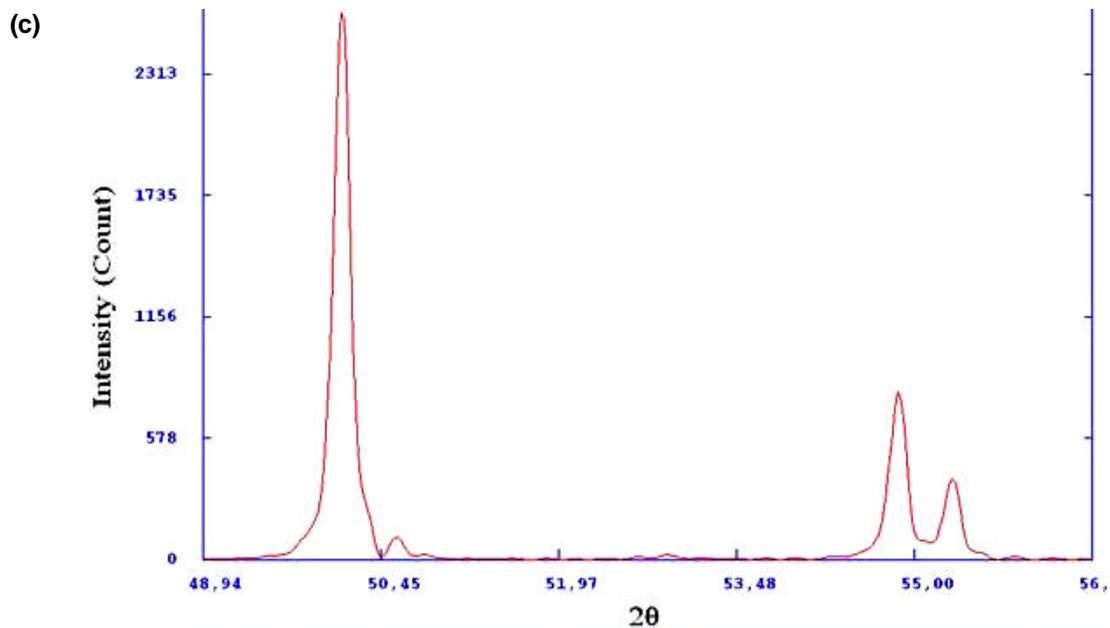
Figura 21. Eliminación de la radiación $K\alpha_2$ de un perfil de DRX del cuarzo. (a) El recuadro indica la región donde se va a eliminar la radiación $K\alpha_2$. (b) Ampliación de la Región del perfil y señalización por donde se va a sustraer la radiación $K\alpha_2$. (c) Resultado de la eliminación de $K\alpha_2$.

(a)



(b)





2.2.5 Análisis cualitativo. Como ya se menciona anteriormente uno de los mayores campos de aplicación de la DRX es la identificación de fases en muestras policristalinas. Esta identificación se realizó mediante el método de Hanawalt utilizando la base de datos cristalográfica PDF-2 de la ICDD. La exactitud del análisis cualitativo por el método de Hanawalt se debe a la utilización de un pequeño rango de ± 0.01 para el intervalo de los valores de d , reduciéndose así las posibilidades de error en el análisis. Este método utiliza las tres líneas más intensas para el análisis cualitativo permutándolas entre sí para minimizar el problema de las orientaciones preferidas que se puedan presentar en el análisis de la muestra. Además, el uso de estos métodos nos ofrece la ventaja de poder identificar las fases secundarias que se puedan formar en una síntesis, (Jenkins, 1996).

Actualmente existen programas informáticos que nos permiten realizar este proceso de manera automática; mediante comparación directa del perfil de difracción observado con los perfiles de los patrones de difracción obtenidos de la base de datos (PDF-2), uno de ellos es el *Crystallographica Search Match (Oxford Cryosystems)*. Además se cuenta con las bases de datos JCPDS-ICDD, que facilita enormemente la identificación de fases cristalinas por el método de polvo.

2.2.6 Introducción a los Métodos de Análisis Cuantitativo por DRX. El análisis cuantitativo por DRX normalmente se refiere a la determinación de las cantidades de diferentes fases en muestras de multifases. También puede considerarse en términos de la determinación de características particulares de fases sencillas, tales como la estructura cristalina, tamaño y forma de los cristales. En el análisis cuantitativo, el objetivo es llegar a determinar las proporciones de las fases con una precisión numérica confiable a partir de los datos experimentales. Aunque, los patrones estándar y los datos estructurales son usados como un punto de partida, la mayor parte del éxito de un análisis cuantitativo involucra normalmente el modelamiento del patrón de difracción.

Todos los análisis cuantitativos requieren de una precisa y exacta determinación del patrón de difracción de la muestra en términos de las **posiciones** e **intensidades** de los picos, ya que el éxito de ellos radica en una cuidadosa preparación de la muestra, una buena calidad de los datos, una completa información del material de trabajo y de las posibles fuentes de error en los experimentos. Lo anterior se debe a que los datos de difracción son generalmente dependientes de los errores sistemáticos del difractor y de su sistema de colección de datos.

Los métodos cuantitativos más efectivos, son aquellos que particularmente incluyen un modelamiento del patrón total, el cual es generado mediante la aplicación de un software analítico especializado. Versiones comerciales de este tipo de software son muy costosas en el mercado, pero afortunadamente existen varias versiones de software de bajo costo y de libre uso para realizar refinamiento de patrones y análisis cuantitativo. Aunque ellos no son muy “amigables” con el usuario como las versiones comerciales, el aprendizaje y manejo se obtienen con el tiempo y experiencia del operario, hasta tal punto que puede llegar a ser una herramienta analítica muy efectiva.

2.2.7 La ecuación de intensidad. Como es sabido, el patrón de difracción de rayos-X de una muestra contiene información a cerca de las posiciones de los picos y sus respectivas intensidades. Las posiciones son un indicativo de la estructura del cristal y simetría de la fase contribuyente. Las intensidades reflejan la dispersión total de cada uno de los planos en la fase y son directamente dependientes de la distribución de los átomos en la estructura cristalina. En últimas, las intensidades están estrechamente relacionadas con la estructura y la composición de la fase. La ecuación de la intensidad para una reflexión hkl de una fase a esta dada por:

$$I_{(hkl)a} = \frac{K_{(hkl)a} X_a}{r_a \left(\frac{m}{r} \right)_m} \quad (1)$$

donde:

- X_a = fracción de peso de la fase a .
- ρ_a = densidad de la fase a .
- $(\mu/\rho)_m$ = coeficiente de absorción másico de la muestra.
- $K_{(hkl)a}$ = constante para cada reflexión hkl de una dada estructura cristalina a en una mezcla y una serie de condiciones experimentales. Esta constante esta dada como:

$$K_{(hkl)a} = \frac{I_o I^3 e^4 M_{(hkl)}}{64 p r m_e^2 c^4 V_a^2} \left| F_{(hkl)a} \right|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2q \cos^2 2q_m}{\sin^2 q \cos q} \right) \quad (2)$$

donde:

- I_o = intensidad del rayo incidente.
- r = radio del difractómetro (distancia de la muestra al detector).
- λ = longitud de onda de los rayos-X.
- c = velocidad de la luz.
- $2q_m$ = ángulo del monocromador.
- e y m_e = carga y masa del electrón.
- $M_{(hkl)}$ = multiplicidad para la reflexión hkl de la fase a .
- V_a = volumen de la celda unidad de la fase a .

➤ $\left(\frac{1 + \cos^2 2\mathbf{q}}{\sin^2 \mathbf{q} \cos \mathbf{q}} \right) =$ correcciones de Lorentz y polarización para un difractómetro.

➤ $F_{(hkl)a}$ = factor de estructura para la reflexión hkl de la fase a (dado por la suma del vector de la dispersión de las intensidades de todos los átomos contribuyentes a esta reflexión). Este factor de estructura se expresa como:

$$F_{(hkl)a} = \sum_{j=1}^{\# \text{ de átomos en la celda}} f_j \exp 2\mathbf{p} i(hx_j + ky_j + lz_j),$$

donde:

- ❖ hkl = índices de Miller de la reflexión hkl de la fase a .
- ❖ x_j, y_j, z_j = coordenadas fraccionales para el átomo j de la fase a .
- ❖ f_j = factor de dispersión atómica para el átomo j :

$$f_j = f_{corr} \exp \left(-B_j \sin^2 \left(\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{l}} \right)^2 \right),$$

donde:

- f_{corr} = factor de dispersión atómica corregida para la dispersión anómala, a saber:

$$|f_{corr}|^2 = \left(f_o + \Delta f' \right)^2 + \left(\Delta f'' \right)^2,$$

- $\Delta f'$ y $\Delta f''$ = son los valores reales e imaginarios respectivamente, para la corrección del factor de dispersión anómala. Estos valores son tabulados en la Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos-X..
- B_j = factor de temperatura de Debye-Waller para el átomo j en la fase a .
- \mathbf{q} = ángulo de difracción de Bragg.

El problema fundamental en la aplicación de la ecuación de intensidad, se encuentra en la medida del coeficiente de absorción másico de la muestra $(\mu/?)_m$.

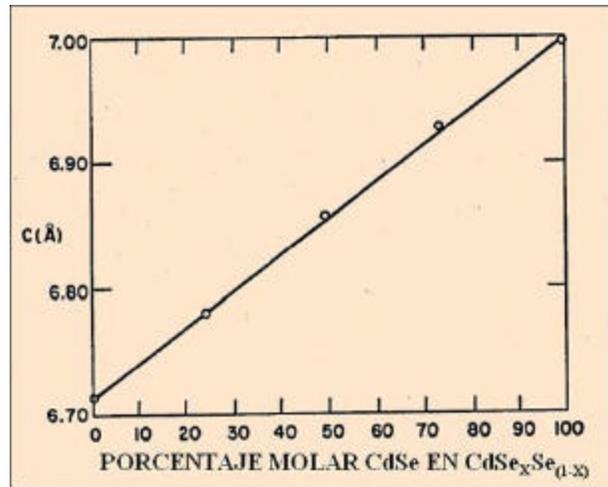
Si esta cantidad es conocida, los cálculos son sencillos. En caso contrario el análisis se dificulta, ya que este valor en muchos experimentos es una función de las cantidades de las fases constituyentes. Una forma que se ha optado para resolver este inconveniente en los métodos de análisis cuantitativo, ha sido el uso de expresiones que relacionan las intensidades de los picos, ya sea entre dos fases o contra un estándar.

En la siguiente sección se realizará una breve introducción de los métodos de análisis cuantitativo que utilizan la relación de intensidades, tales como: el método de difracción-absorción, método de adición estándar, método del estándar interno y método RIR, y también del método que emplea el patrón total conocido como el método de análisis cuantitativo de Rietveld. En lo que respecta a los dos últimos métodos se presentará un enfoque teórico más a fondo, ya que fueron los métodos utilizados en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

2.2.8 Métodos cuantitativos basados en la relación de intensidades. Son numerosos los métodos de análisis cuantitativo de mezclas de multifases que utilizan la relación de intensidades entre una fase de interés y otra o posiblemente la de un estándar (Jenkins y Snyder, 1996). Muchos de ellos son de carácter especial (por ejemplo, para determinar mezclas de polimorfos que tienen los mismos coeficientes de absorción másico y mezclas cuya composición química es conocida). En la mayoría de estos métodos de uso general involucran la adición de una cantidad conocida de un estándar interno y relacionan los picos del estándar y la de la fase que esta siendo determinada. Otros métodos no requieren del uso de las intensidades de las líneas de difracción, este el caso de la **ley de Vegard**, empleada para la determinación de la composición de soluciones sólidas sustitucionales. Una solución sólida sustitucional es aquella en la que se produce una sustitución de un elemento por otro en todo el intervalo de composiciones posibles determinado por las composiciones de dos miembros extremos. En la Figura 22 los dos miembros extremos serían el CdS y el CdSe. Esta ley proporciona un método bastante directo para determinar teóricamente la

composición de una solución sólida, para ello basta con medir precisamente el valor del parámetro de la celdilla unidad y referirlo a una curva de calibración como la que se observa en la Figura 22

Figura 22. Curva de calibración para determinar la composición de $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ en la síntesis de una solución sólida de CdS a partir de CdSe aplicando la ley de Vegard.



A continuación se presentan los métodos de análisis cuantitativo de multifases por DRX que involucran el uso de la relación de intensidades.

2.2.8.1 Método de difracción-absorción. Este método se basa fundamentalmente en la relación que existe entre la intensidad de una reflexión hkl de una fase a en la mezcla problema y la intensidad de una reflexión hkl de la fase a en su forma pura. Para llevar a cabo el análisis cuantitativo mediante este método, se deben conocer con anterioridad o si es posible calcular los correspondientes coeficientes de absorción másico de las fases presentes. Aunque para muchos materiales este valor puede quedar indeterminado. La expresión de cálculo para el análisis cuantitativo es:

$$\frac{I_{(hkl)a}}{I_{(hkl)a}^o} = \frac{\left(\frac{m}{r}\right)_a}{\left(\frac{m}{r}\right)_m} X_a \quad (3)$$

Donde $I_{(hkl)}$ es la intensidad de la reflexión hkl en la fase pura a , X_a es la fracción de masa de la fase a , $(\mu/\rho)_a$ y $(\mu/\rho)_m$ son los coeficientes de absorción másico de la fase a y de la muestra total respectivamente. El coeficiente de absorción másico total se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m = \sum_j \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j \times X_j \quad (4)$$

Para este método se presentan varios casos de aplicación, los cuales son dependientes únicamente de la validez de la ecuación (3). El primer caso, es cuando el análisis cuantitativo se lleva a cabo sobre muestras cuya composición química es conocida. En este caso, los coeficientes de absorción másica de la fase pura a a ser analizada y la de la mezcla pueden ser calculados a partir de la ecuación (4), e igualmente las intensidades de $I_{(hkl)a}$ y $I_{(hkl)a}^o$ son medidas a partir de la fase a desconocida en la mezcla y de una muestra pura de a , respectivamente, así la fracción de peso de la fase a (X_a) puede ser calculada usando la ecuación (3). El segundo caso, es cuando los coeficientes de absorción másico de la mezcla y la fase son iguales, por lo que la ecuación (3) se reduce a:

$$\frac{I_{(hkl)a}}{I_{(hkl)a}^o} = X_a \quad (5)$$

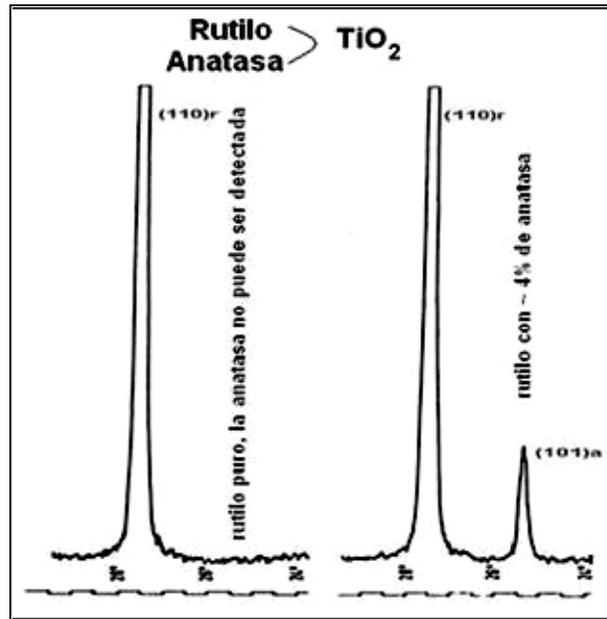
Este caso se presenta especialmente en la mezcla de polimorfos. Ejemplos comunes, son los análisis de *crystalita* en un *cuarzo* y una matriz de SiO_2 amorfo, o el análisis de las formas cúbica, tetragonal y monoclinica del óxido de zirconio en muestras puras de ZrO_2 . También esta la determinación de *anatasa* en *rutilo*, como control de calidad en el procesamiento de pinturas y papel vidriado. De esta forma, como los dos óxidos tienen el mismo coeficiente de absorción másico, la misma densidad y además las líneas de difracción no son excesivamente anchas como se puede observar en la Figura 23, es sencillo relacionar y determinar las concentraciones de *rutilo* y *anatasa* de una forma directa utilizando la ecuación:

$$\frac{X_{\text{rutilo}}}{X_{\text{anatasa}}} = \frac{I_{(101)\text{anatasa}}^o}{I_{(110)\text{rutilo}}^o} \times \frac{I_{\text{rutilo}}}{I_{\text{anatasa}}} \quad (6)$$

Un caso especial para mezclas binarias, es cuando los coeficientes de absorción para cada fase pura son conocidos, permitiendo así el cálculo de las cantidades de las dos fases sin el requerimiento de $(\mu/?)_m$, usando la siguiente ecuación:

$$X_a = \frac{\left(\frac{I_{(hkl)a}}{I_{(hkl)a}^o} \right) \left(\frac{m}{r} \right)_b}{\left(\frac{m}{r} \right)_a - \left[\left(\frac{I_{(hkl)a}}{I_{(hkl)a}^o} \right) \left(\frac{m}{r} \right)_a - \left(\frac{m}{r} \right)_b \right]} \quad (7)$$

Figura 23. Patrón de Difracción de *rutilo* puro (izquierda) y una mezcla de *rutilo anatasa* (derecha).



Esta expresión es conocida como la ecuación de Klug, ya que fue H.P. Klug el primero en formularla. Como una prueba de la exactitud del análisis, es posible realizar el cálculo para cada fase independientemente y luego comparar los resultados.

El caso general del método de difracción-absorción requiere que el coeficiente de absorción másico de la muestra sea conocido. Esta cantidad puede ser experimentalmente determinada por varios métodos (Jenkins y Snyder, 1996), y usada en los cálculos respectivos. Aunque teóricamente es posible obtenerla, los errores generalmente involucrados en esta medición son también grandes para ser prácticamente utilizados en un análisis cuantitativo por DRX.

Ya que la absorción másica en gran parte es una función de la dispersión atómica, el $(\mu/\rho)_m$ puede ser estimado a partir de los factores de dispersión atómica, siempre y cuando la composición elemental de la muestra sea conocida. Los coeficientes de atenuación másica elemental son publicados en las **Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos-X**, el uso de ellos puede estimar el valor del coeficiente de la muestra con una razonable exactitud. De esta manera permite generalizar el método de difracción-absorción para ser usado directamente.

2.2.8.2 Método de adiciones estándar. Lennox, fue uno de los primeros en desarrollar este método, que también se le conoció con el nombre del método de **spiking**. Este método, parecido al del estándar interno, es igualmente aplicado a cualquier fase a en una mezcla. El único requisito es que la mezcla debe contener, entre otras fases, una fase β , que posea una reflexión que no este solapada por alguna reflexión de la fase a y que además sirva de referencia. En una muestra que contenga a y β , la relación de las intensidades de una reflexión a partir de cada fase puede ser obtenida de la ecuación:

$$\frac{I_{(hkl)_a}}{I_{(hkl)_b}} = \left(\frac{K_{(hkl)_a}}{K_{(hkl)_b}} \right) \left(\frac{r_b}{r_a} \right) \left(\frac{X_a}{X_b} \right) \quad (8)$$

Utilizando el método de adiciones estándar, una cantidad de la fase pura a es añadida a la mezcla que contiene la concentración desconocida de a . Después

agregando Y_a gramos de la fase a , por gramo de la fase desconocido, la relación $I_{(hkl)a} / I_{(hkl)b}$ llega a ser,

$$\frac{I_{(hkl)a}}{I_{(hkl)b}} = \frac{K_{(hkl)a} r_b (X_a + Y_a)}{K_{(hkl)b} r_a X_B} \quad (9)$$

donde:

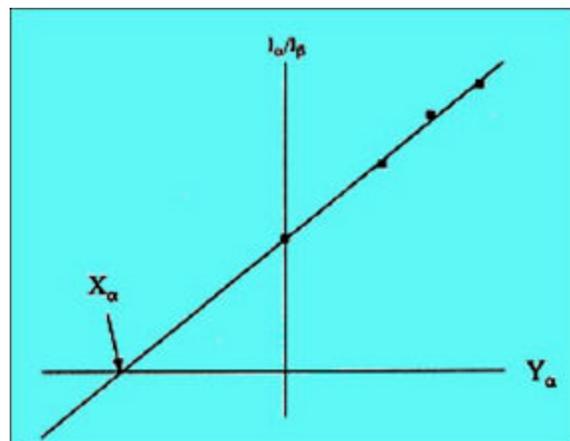
- X_a = fracción de peso inicial de la fase a .
- X_B = fracción de peso inicial de la fase β .
- Y_a = número de gramos de la fase pura a añadida por gramo de la muestra original.

En general, la relación de intensidad esta dada por:

$$\frac{I_{(hkl)a}}{I_{(hkl)b}} = K(X_a + Y_a) \quad (10)$$

donde K es la pendiente de la gráfica de $I_{(hkl)a}/I_{(hkl)b}$ vs. Y_a , con Y_a en unidades de gramos de a por gramo de muestra. Así que, para determinar la concentración deseada de la fase a en la muestra original, se deben realizar varias adiciones de Y_a para obtener una gráfica como la de la Figura 24, en la cual el intercepto negativo con el eje x será el buscado X_a .

Figura 24. Análisis del método de *Spiking*: gráfica de la relación de I_a/I_b a la intensidad de una referencia como una función de Y_a , el número de gramos de α añadido por gramo de muestra.



Debido a la tediosa preparación de muestras y errores encontrados a bajas concentraciones de las dos fases, este método es raramente aplicado en análisis de difracción de rayos-X, en cambio, es ampliamente usado para el análisis elemental por fluorescencia de rayos-X.

2.2.8.3 Método del estándar interno. Es el método comúnmente más usado de cualquiera de los otros métodos empleados para análisis cuantitativo por DRX en muestras policristalinas. Este se basa en la eliminación del factor de absorción másico de la muestra $(\mu/\rho)_m$, mediante la relación de dos expresiones del mismo tipo de la ecuación (1), de la cual se obtiene otra expresión de la forma:

$$\frac{I_{(hkl)_a}}{I_{(hkl)_b}} = k \frac{X_a}{X_b} \quad (11)$$

Esta ecuación representa la base del análisis cuantitativo por el método del estándar interno, la cual es una línea recta en función de la fracción de peso de la fase a , y cuya pendiente k de la curva de calibración es obtenida a partir de una gráfica de $I_{(hkl)_a}/I_{(hkl)_b}$ vs. X_a/X_b . De esta forma, para cuantificar cada uno de los componentes de la mezcla, se debe en primer lugar, establecer los valores de k para cada una de las fases a a partir de los estándares de concentración conocida, y en segundo lugar, añadir una cantidad conocida, X_b , de un mineral estándar a la mezcla de fases (la cual puede incluir material amorfo). Lo anterior permite preestablecer una curva de calibración con el valor definido de la pendiente k y así, calcular la fracción de peso de cualquier fase a en la mezcla original. Se debe resaltar que k es una función de (hkl) , $(hkl)'$, a y β para una fracción constante de peso del estándar interno.

El método requiere de una cuidadosa selección del estándar interno para un dado tipo de análisis. Es evidente que, la adición de una nueva fase a la mezcla de análisis incrementará la complejidad del patrón de difracción, causando problemas en la medición de las intensidades de los picos. En general, cualquier fase pura puede actuar como un estándar interno; pero en la práctica éste debe tener una o

más reflexiones completamente resueltas que no se solapen con alguna reflexión de las fases de interés, y además debe estar libre del efecto de la microabsorción (por ejemplo, tener un tamaño de partícula pequeño o un valor de microabsorción similar a la muestra) y la extinción. Normalmente, se eligen materiales de sistema cristalino cúbico centrado en las caras (F) con valores de celda pequeños, debido a su sencillo patrón de difracción. Algunas veces el análisis de una sencilla fase en una roca o un mineral puede tener un tamaño de partícula lo bastante grande y una intensa preferencia hacia la orientación. En este caso, un error común es la de añadir un estándar interno seleccionado de una despena de reactivos químicos, en la que dicho compuesto se ha hecho por precipitación química y por lo tanto tiene un tamaño de partícula muy fino, que durante el proceso de mezclado va a distribuirse en capas sobre las partículas grandes de la muestra, creando una heterogeneidad local y por ende problemas mucho peores que el de la absorción de la muestra. Por esto y muchas otras razones, previamente discutidas, es esencial reducir el tamaño de partícula de las muestras en un rango de 1 µm.

Este método se presta para la generalización del método **RIR** (Relación de Intensidad de Referencia) en un sistema de ecuaciones lineales donde se tiene en cuenta el uso de reflexiones solapadas y análisis de restricciones químicas.

2.2.8.4 Método RIR (Relación de Intensidad de Referencia) y el $I/I_{\text{corindón}}$. Es claro que a partir de la anterior ecuación del estándar interno se obtenga una gráfica de:

$$X_b \left(\frac{I_{(hkl)_a}}{I_{(hkl)_b}} \right) \text{ vs. } X_a$$

la cual es una línea recta con pendiente k , por lo tanto k es una medida inherente de las intensidades difractadas de las dos fases. Visser y de Wolf fueron los primeros en proponer que los valores de k podrían ser publicados como constantes para cada tipo de material, definiendo la fase de referencia (β) como el

corindón en una mezcla 50:50 en peso con la fase *a* y usando los *hkl* de las reflexiones de intensidad del 100%. Este valor de *k*, conocido como (*I*/*I_c*) o RIR ha sido ampliamente aceptado y ahora es publicado para muchas fases en la *ICCD* de la *Powder Diffraction File*.

El procedimiento para medir las dos reflexiones en el cálculo del *I*/*I_c* es rápido pero presenta varias desventajas: la orientación preferida comúnmente afecta las intensidades observadas a menos de que se empleen métodos cuidadosos de preparación de muestras; otros problemas es la extinción, inhomogeneidad de mezclado y variabilidad cristalina. Todos estos efectos conllevan a pensar que los valores publicados de *I*/*I_c* están sujetos a errores sustanciales. Para una mayor exactitud, se deben usar múltiples reflexiones de la fase *a* en la muestra y el estándar de referencia (corindón) los cuales pueden de alguna forma reducir o eliminar alguno de estos efectos. Las múltiples reflexiones permiten calcular un valor RIR promedio con su respectiva desviación estándar. Tal enfoque, con frecuencia revela si la orientación preferida está presente o no, y además suministra medidas reales de la reproducibilidad en el cálculo del valor *I*/*I_c*. El promedio $RIR_{a,c}$ y el error estándar estimado son calculados como sigue:

$$RIR_{a,c} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{I}{I_c} \right)_{ij}}{n} \quad (12)$$

$$S_{a,c} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{I}{I_c} \right)_{ij} - RIR_{a,c}}{n-1}} \quad (13)$$

donde *n* es el número total de mediciones de *I*/*I_c* a partir de todas las parejas de reflexiones seleccionadas.

2.2.8.5 Método generalizado RIR. En la práctica real, los RIR pueden ser definidos para cualquier fase de referencia usando alguna de las reflexiones de difracción, esto quiere decir que no sólo el corindón es utilizado como estándar de

referencia. Así que, una definición más general del RIR para una fase a a una fase de referencia β es:

$$RIR_{a,b} = \left(\frac{I_{(hkl)a}}{I_{(hkl)'_b}} \right) \left(\frac{I_{(hkl)'_b}^{rel}}{I_{(hkl)a}^{rel}} \right) \left(\frac{X_b}{X_a} \right) \quad (14)$$

Esta ecuación permite el cálculo de un RIR a partir de cualquier combinación de reflexiones en una mezcla de dos fases de cualquier composición, con hkl , $(hkl)'$, y X_β como variables. El término de I^{rel} relaciona las intensidades relativas de los picos usados; si los picos de las dos fases son del 100%, el valor de este término es 1. De esta forma se pueden determinar experimentalmente los valores RIR para cualquier fase usando algún material como un estándar. Los estándares comúnmente utilizados son el Al_2O_3 (*corindón*), el SiO_2 (*cuarzo*) y el ZnO (*zincita*), pues estos presentan muy buenos picos de difracción. Varios valores de RIR pueden ser calculados para diferentes picos en las mismas fases, como una prueba a la exactitud en las determinaciones. Los RIR determinados cuidadosamente en el mismo laboratorio sobre las mismas condiciones, pueden ser usados para producir buenos análisis repetibles. Además, teniendo buenos valores RIR permite seleccionar el mejor estándar a usar (con mínimos picos solapados) para una determinada muestra.

2.2.8.6 Método normalizado RIR. Chung en 1974, encontró que si todas las fases en una mezcla junto con los valores de RIR son conocidos para todas ellas, entonces la suma de todas las fracciones de peso de todas las fases sería igual a 1. Esto permitió escribir un sistema de n ecuaciones para resolver con la n fracciones de peso, usando la siguiente ecuación:

$$X_a = \frac{I_{(hkl)a}}{RIR_a I_{(hkl)a}^{rel}} \left[\frac{1}{\sum_{j=1}^{\# \text{ fases}} \left(\frac{I_{(hkl)'_j}}{RIR_j I_{(hkl)'_j}^{rel}} \right)} \right] \quad (15)$$

Chung llamo a este método, el “principio adiabático”, pero ahora es conocido también universalmente como el método normalizado RIR, el cual permite cálculos cuantitativos sin la presencia de un estándar interno. Pero a su vez, se ve limitado por la presencia de alguna fase no identificada o amorfa. Realmente, debe destacarse también que prácticamente en todas las muestras, por ejemplo, en las rocas, se encontrarán fases que son indetectables y así el método tampoco trabajará satisfactoriamente.

Cuando los valores RIR son conocidos a partir de otra fuente, por ejemplo, valores publicados I/I_c , estos pueden ser tentativos para usarlos junto con los valores de I^{rel} de la tarjeta PDF. Estos valores raramente no son lo suficientemente exactos para ser utilizados directamente en un análisis cuantitativo. El analista por lo tanto, debe determinar exactamente las intensidades relativas y los valores RIR para su análisis mediante una cuidadosa calibración de sus mediciones. De hecho, la palabra “sin estándar” es equivocada. Los estándares son siempre requeridos; sin embargo, el método RIR permite usar datos a partir de la literatura para un análisis semicuantitativo.

2.2.9 Método de Rietveld - Análisis del patrón total. El método de Rietveld, fue originalmente desarrollado para el refinamiento de estructuras cristalinas (Rietveld, 1969), y más tarde aplicado al análisis cuantitativo de fases por DRX (Hill y Howard, 1987). Este tipo de análisis es utilizado más que todo cuando el número de fases a cuantificar en una muestra aumenta considerablemente, debido a que el perfil de difracción producido por la mezcla contiene muchos picos superpuestos y por tanto la aplicación de un método cuantitativo que involucre una sencilla medida de las intensidades de ciertas reflexiones no es posible en estos casos. Es por eso, que el análisis por Rietveld ha ganado popularidad en los últimos años como una técnica cuantitativa rápida y precisa (De la Torre, 2001). Este método se basa en la minimización de la diferencia entre un patrón de difracción teórico (calculado con modelos estructurales para cada una de las fases presentes) y el correspondiente patrón experimental, el cual hace uso del patrón de difracción

completo punto a punto, razón por la cual la superposición de las reflexiones puede ser resuelta por medio de esta metodología. La cantidad minimizada en el refinamiento de Rietveld es el parámetro residual obtenido mediante el ajuste por mínimos cuadrados, expresado por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (16)$$

donde y_{io} y y_{ic} son las intensidades observadas y calculadas, respectivamente, en la i -ésima etapa en los datos, y w_i es el peso asignado para cada intensidad observada. Por otra parte, la orientación preferencial (OP), muy frecuente en difracción de muestras policristalinas, puede ser refinada lo cual es una ventaja en la cuantificación de fases, ya que la OP modifica las intensidades relativas de ciertas reflexiones y de esta manera produce resultados erróneos.

El análisis por Rietveld usa un modelo que incluye el sistema cristalino y constantes de la celda de cada fase, una contribución para el background, parámetros que definen la forma y ancho de las líneas de difracción y un factor de escala para ajustar las intensidades relativas de la contribución que realiza cada una de ellas al patrón de difracción. Es justamente a partir de estos factores de escala que se puede cuantificar la composición de la muestra. Los principales indicadores de ajuste de un refinamiento por Rietveld son los valores R_{wp} y R_{Bragg} (Young, 1995). Estos valores son calculados por el programa de refinamiento, según las ecuaciones:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (17)$$

$$R_B = \frac{\sum |I_{oi} - I_{ci}|}{\sum |I_{oi}|} \quad (18)$$

Donde I_{oi} y I_{ci} corresponden a las intensidades integradas I_{hkl} observadas y calculadas respectivamente, y_{oi} y y_{ci} a las intensidades obtenidas punto a punto

observadas y calculadas de la fase i . De esta manera, el valor de R_{wp} (que es único para un patrón de difracción refinado) es un indicativo de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto. El valor de R_{Bragg} se determina para cada fase cristalográfica, y nos indica si el modelo estructural ha sido escogido correctamente.

Por otra parte, si una fase amorfa llegase a estar presente en la muestra, los valores de las fracciones de peso podrían ser sobreestimadas. El problema normalmente es resuelto usando un estándar interno, el cual es añadido en una cantidad conocida a la muestra y considerado como un componente más de la misma. De esta manera, el porcentaje de la fase amorfa X_a en la mezcla original puede ser calculado directamente a partir del peso del estándar interno añadido X_s y del valor obtenido del estándar en el refinamiento $X_{s,c}$.

Después de realizar un resumen de cada uno de los métodos de análisis cuantitativo que se han ido desarrollando a través de estos años, se hará a continuación un enfoque más a fondo acerca de la teoría de los dos métodos de análisis cuantitativo que se aplicaron en el presente trabajo de investigación, que son el método de Chung o RIR y el método de Rietveld.

2.3 Método de Chung o RIR.

El método de Chung o relación de intensidad de referencia (RIR), conocido también como *matrix flushing*, se define como la relación entre los picos de mayor intensidad de la fase de interés y el de un patrón estándar (normalmente la reflexión 113 del corindón) en una mezcla 50:50 (p/p). Para la realización del método se requiere que los RIR de cada fase en la mezcla a analizar hayan sido medidos previamente para una o más reflexiones antes del análisis de la muestra desconocida. Si por alguna razón no se dispone de un estándar puro de una fase para medir el RIR, la *Joint Committee on Powder Diffraction Standard* (JCPDS),

desde 1970, y como una sugerencia realizada por De Wolf y Visser en 1964, ha ido publicando estos valores RIR o I/Ic (alrededor de 2800) de mezclas binarias.

Por otra parte es importante tener claro que este método da una exacta relación entre intensidad y concentración, debido a que no se tiene en cuenta suposiciones ni aproximaciones durante su aplicación. Además, el manejo y el desarrollo de sus ecuaciones son muy sencillos, ya que no involucra ningún cálculo complejo. A continuación se muestra el fundamento teórico y el procedimiento analítico relacionado con este método.

2.3.1 Fundamento teórico del Método de Chung o RIR. En contraste con el análisis de emisión de rayos-X, el análisis por difracción de rayos-X tiene dos factores que merecen un enfoque más a fondo. En primer lugar, los rayos-X primarios y difractados son monocromáticos y de la misma longitud de onda. En segundo lugar, el efecto de la matriz consiste de solamente absorción. Así que, cuando los rayos-X primarios monocromáticos chocan sobre una muestra de polvo llana, las intensidades de los rayos difractados están relacionadas con el porcentaje de composición de las fases mediante la ecuación (19) derivada por Klug y Alexander en 1959:

$$I_i = K_i \frac{X_i / r_i}{\sum m_i X_i} = K_i \frac{X_i / r_i}{m_i} \quad (19)$$

para la fase pura i la intensidad esta dada por:

$$I_i^o = K_i \frac{1/r_i}{m_i} \quad (20)$$

Relacionando las dos ecuaciones anteriores tenemos que:

$$\frac{I_i}{I_i^o} = X_i \frac{m_i}{m} \quad (21)$$

donde:

I_i = Intensidad de los rayos-X difractados por un plano (hkl) seleccionado del componente i .

I_i^0 = Intensidad de los rayos-X difractados por un plano (hkl) seleccionado del compuesto puro i .

K_i = Una constante que depende de la geometría del difractor y la naturaleza del componente i .

X_i = Fracción de peso del componente i .

r_i = Densidad del componente i .

m_i = Coeficiente de absorción másico del componente puro i .

m = Coeficiente de absorción másico del espécimen total expuesto a los rayos-X, incluyendo el componente i , el estándar interno y el material de referencia añadido, si lo hay.

El m_i y el m en la ecuación (21) son los llamados “efectos de absorción”. Estos valores dificultan los análisis por difracción de rayos-X, principalmente el m , debido a que experimentalmente no ha sido medido con exactitud. Así que, la mejor vía de acceso para resolver este problema es la de eliminar los factores m de la ecuación de intensidad-concentración, mediante la adición de un *agente flushing* a la muestra de n componentes a analizar. El *agente flushing* puede ser cualquier compuesto puro, estable, de fácil disponibilidad y que no este presente en la muestra. Así, dejando las fracciones de peso del *agente flushing* y la muestra original designadas por X_f y X_o respectivamente, es decir:

$$X_f + X_o = X_f + \sum_{i=1}^n X_i = 1. \quad (22)$$

Y luego a partir de la ecuación (21):

$$\left. \begin{aligned} \frac{I_i}{I_i^0} &= X_i \frac{m_i}{m_t} \\ \frac{I_f}{I_f^0} &= X_f \frac{m_f}{m_t} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Tenemos:

$$\begin{pmatrix} I_i \\ I_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_f^o \\ I_i^o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_i \\ X_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_i \\ m_f \end{pmatrix} \quad (24)$$

Los valores individuales de I_f^o y I_i^o son dependientes de las posiciones atómicas en sus respectivas estructuras cristalinas. No obstante, la relación entre ellos, es decir I_f^o/I_i^o puede ser obtenida a través de las Intensidades de Referencia. En tanto que, los factores de absorción de la matriz pueden ser eliminados completamente de la ecuación como se mostrará más adelante.

Para una mezcla binaria de un compuesto i y corindón c con una relación de peso uno a uno, similar a la ecuación (24), se tiene que:

$$\begin{pmatrix} I_i \\ I_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_c^o \\ I_i^o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_i \\ m_c \end{pmatrix} \quad (25)$$

donde:

I_c = Intensidad de los rayos-X difractados por un plano (hkl) seleccionado del corindón.

I_c^o = Intensidad de los rayos-X difractados por un plano (hkl) seleccionado del corindón puro.

m_c = Coeficiente de absorción másico del corindón puro.

Por simplicidad, se denotará a k_i como la Relación de Intensidad de Referencia o RIR del componente i respecto al corindón:

$$\frac{I_i}{I_c} = k_i = RIR_{i,c}$$

entonces la ecuación (25) se convierte en

$$\begin{pmatrix} I_c^o \\ I_i^o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ RIR_{i,c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_i \\ m_c \end{pmatrix} \quad (26)$$

y similarmente:

$$\begin{pmatrix} I_c^o \\ I_f^o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ RIR_{f,c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_f \\ m_c \end{pmatrix} \quad (27)$$

Ya que I_i^o , I_c^o y I_f^o son las intensidades de las líneas más intensas de los patrones de difracción de rayos-X de los respectivos materiales puros, las cuales son constantes a partir del mismo difractómetro, y dividiendo la ecuación 26 entre la 27, obtenemos que:

$$\begin{pmatrix} I_f^o \\ I_i^o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} RIR_{f,c} \\ RIR_{i,c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_i \\ m_f \end{pmatrix} \quad (28)$$

Sustituyendo la ecuación (28) en la ecuación (24) se tiene que:

$$\begin{pmatrix} I_i \\ I_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} RIR_{f,c} \\ RIR_{i,c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_i \\ X_f \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$X_i = X_f \begin{pmatrix} RIR_{f,c} \\ RIR_{i,c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ I_f \end{pmatrix} \quad (30)$$

La ecuación (30) nos lleva a una importante conclusión: primero que todo, revela una sencilla relación entre la intensidad y la concentración. En segundo lugar, como se puede observar está libre de los efectos de la matriz; ya que todos los factores de absorción fueron eliminados. Y en tercer lugar, es una deducción exacta; porque no se han hecho suposiciones ni aproximaciones para llegar a ella. Así que, la ecuación (30) puede ser usada para llevar a cabo un análisis cuantitativo de multicomponentes, donde cualquier compuesto puro que no sea un componente de la muestra puede ser utilizado como *agente flushing*. Sin embargo, este proceso puede simplificarse cuando se utiliza el corindón (α -Al₂O₃) como *agente flushing*. Este compuesto ha sido elegido por la PDF como material estándar en el cálculo de las Relaciones de Intensidades de Referencia o valores (I/I_c) de mezclas binarias, por su pureza, estabilidad y disponibilidad. Por lo consiguiente, el $RIR_{f,c} = RIR_{c,c} = 1$, donde los subíndices f y c representan el *agente flushing* y el corindón, de aquí se obtiene que:

$$X_i = \left(\frac{X_c}{RIR_{i,c}} \right) \left(\frac{I_i}{I_c} \right). \quad (31)$$

Esta es la ecuación fundamental de trabajo para el análisis cuantitativo de multicomponentes, la cual representa una línea recta que pasa por el origen con una pendiente igual a $X_c / RIR_{i,c}$, y al igual que la ecuación (30) se encuentra libre de los factores de absorción de la matriz. Por otro lado, los errores respecto a la parte instrumental y preparación de la muestra son minimizados, pues se utilizan las relaciones de intensidad a partir del mismo perfil de difracción. Vale la pena destacar, que el manejo de la ecuación (31) no solo comprende el método del estándar interno (Alexander y Klug, 1948; Klug y Alexander, 1959) sino también establece la pendiente de la curva de calibración para cada componente en la muestra, así que no se necesita en realidad elaborar muchas curvas de calibración como se pretendía anteriormente. Además, puede ser usada para determinar el contenido de material amorfo en una muestra.

2.3.2 Determinación del contenido de material amorfo. Tradicionalmente, el análisis por difracción de rayos-X proporciona información acerca de los componentes cristalinos en la muestra. La presencia o ausencia de materiales amorfos es por lo general ignorada. Una interesante característica del método de Chung es que puede ser usado para detectar y determinar el contenido total de material amorfo presente en una muestra.

Cuando el corindón ha sido elegido como el *agente flushing*, y se sustituye la ecuación (31) en la ecuación (22), se obtiene que:

$$X_c + \sum_{i=1}^n X_i = 1, \quad (32)$$

$$X_c + \frac{X_c}{I_c} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{RIR_{i,c}} = 1, \quad (33)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{RIR_{i,c}} = \left(\frac{X_o}{X_c} \right) I_c \because 1-X_c = X_o \quad (34)$$

La ecuación (34) permite de cierta manera comprobar experimentalmente la validez del método de Chung, evaluar la fiabilidad de los datos de intensidad, predecir y examinar la presencia de materiales amorfos en una muestra. Esta determinación y detección del contenido de material amorfo en una muestra puede llevarse a cabo a través de la siguiente relación:

$$\sum \frac{I_i}{RIR_{i,c}} \lll \frac{X_o}{X_c} I_c$$

2.3.3 Sistemas binarios. Para un sistema binario, aparece un nuevo fenómeno denominado *auto-flushing*, en el cual no hay necesidad de utilizar un *agente flushing*, sólo basta que uno de los dos componentes de la mezcla automáticamente sirva como *agente flushing* para el otro componente y viceversa, lo cual significa que el análisis cuantitativo puede ser llevado a cabo simplemente moliendo la muestra original y midiéndola. Para obtener la expresión de cálculo, se dejan las fracciones de peso de los dos componentes de la mezcla binaria indicadas como X_1 y X_2 , y de forma similar a la derivación de la ecuación (29) se tiene que:

$$\left. \begin{array}{l} X_1 + X_2 = 1 \\ \frac{I_1}{I_2} = \frac{RIR_1 * X_1}{RIR_2 * X_2} \end{array} \right\} \quad (35)$$

Resolviendo estas dos ecuaciones simultáneas se llega a que:

$$X_1 = \frac{1}{1 + \frac{RIR_1 * I_2}{RIR_2 * I_1}} \quad (36)$$

Por lo tanto, la composición cuantitativa de un sistema binario puede ser fácilmente calculada a partir de la relación de intensidad de los picos de difracción más intensos de cada componente en el patrón de difracción. Matemáticamente, la ecuación (36) representa una línea recta que pasa por el origen con una pendiente $k = RIR_1/RIR_2$ cuando se gráfica I_1/I_2 vs. X_1/X_2 .

2.3.4 Sistemas binarios polimórficos. Hay que resaltar que el fenómeno de *auto-flushing* es válido para cualquier sistema binario. Un caso especial son los sistemas binarios de polimorfos, donde esta relación lineal es aplicada sin dificultad alguna, debido a que los *m* de los componentes son iguales y por lo tanto los efectos de absorción por parte de la matriz se cancelan. Ejemplos de ellos, son la determinación de *anatasa* en *rutilo* (TiO₂), *cuarzo* en *crystalita* (SiO₂), *calcita* en *aragonita* (CaCO₃), etc.

Una regla general de *auto-flushing* para sistemas binarios puede ser enunciada de la siguiente manera: para cualquier sistema binario, la gráfica de la relación de peso a la relación de intensidad de los rayos-X es siempre una línea recta que pasa por el origen. La pendiente de esta línea es igual a un valor que corresponde a la relación de intensidad de una mezcla 50/50 de los dos componentes.

Es decir:

$$k = \left(\frac{I_1}{I_2} \right)_{50/50} = \text{pendiente} \quad (37)$$

Esta regla, concisa y precisa, permite que el análisis cuantitativo por DRX de cualquier sistema binario sea un proceso sencillo. En él, no hay necesidad de elegir la reflexión más intensa del patrón de difracción, cualquier reflexión puede cumplir con esta regla, siempre y cuando ésta sea usada constantemente. Por lo tanto, el solapamiento de picos no presenta ningún problema. Además, ninguno de los dos componentes necesita presentar un buen estado cristalino, mientras la perfección o imperfección en la estructura del cristal del componente a determinar sean del mismo orden del material de referencia usado para determinar la pendiente *k*. La aplicación de esta regla de *auto-flushing* no está confinada estrictamente para sistemas binarios, es decir, si en una mezcla existen por ejemplo, cuatro componentes diferentes (incluyendo el estándar) y se conoce que dos de ellos contribuyen en una cantidad muy pequeña en el porcentaje total de la muestra, se puede establecer que esta mezcla se comportará como si fuera un sistema binario. Con este tratamiento se pueden obtener buenos resultados y de paso eliminar la adición de un *agente flushing*. Si llegase el caso de que el

porcentaje de los componentes de menor proporción son aproximadamente conocidos, se podrían obtener resultados aún mucho más precisos.

En conclusión, Chung recomienda que para obtener una alta precisión y exactitud en los análisis de DRX a través de este método, es importante tener en cuenta los siguientes factores:

- El estándar para determinar el RIR debe tener el mismo nivel de perfección o imperfección en la estructura cristalina como el componente a investigar. El nivel de perfección o imperfección esta dado por el ancho de sus líneas de difracción.
- La molienda de la muestra debe ser lo suficientemente completa para asegurar un tamaño óptimo de partícula y por ende un mejor grado de homogeneidad.
- El llenado de la muestra dentro del portamuestra debe llevarse adecuadamente, de tal forma que se evite en gran parte la orientación preferida.

2.4 Método de Rietveld. La forma tradicional de refinar datos de polvo, ha sido la



Figura 25. Hugo Rietveld

reducción del perfil de difracción a un conjunto de intensidades integradas, las cuales se comparan con los cuadrados de los factores de estructura que se obtienen de un modelo inicial propuesto. Un problema serio lo constituye la pérdida de información debida a la superposición de reflexiones cercanas en el perfil de polvo, aún cuando es posible incluir en los programas computacionales algoritmos que den cuenta del grupo de reflexiones solapadas. Para estructuras con simetría baja, sin embargo, las superposiciones de reflexiones aumentan rápidamente y el refinamiento se vuelve impracticable.

Es por ello, que en 1969 Rietveld (ver Figura 25), introduce la técnica de “Refinamiento de Perfiles”. La idea de Rietveld es ajustar los parámetros estructurales obtenidos a partir de un modelo, al perfil completo de difracción observado, suponiendo que éste es la suma de un número de reflexiones de Bragg que tienen un perfil Gaussiano, centradas en sus posiciones angulares de Bragg respectivas. El ajuste es llevado a cabo punto a punto en todo el perfil de difracción mediante un refinamiento por el método de mínimos cuadrados de las cuentas de intensidad. De esta forma se obtiene una representación más precisa de los datos de intensidad, y además, permite una recuperación de la información contenida en las reflexiones superpuestas en el perfil. Con estas fundamentaciones introducidas por Rietveld, se hizo posible la extracción de información estructural tridimensional a partir de los patrones de difracción unidimensionales obtenidos experimentalmente. Este formulismo, comúnmente generó en los últimos años un extraordinario interés en las técnicas de difracción en muestras policristalinas al hacer posible la caracterización estructural de materiales que difícilmente pueden ser obtenidos en forma de monocristal e igualmente contribuyó al desarrollo de una metodología para el análisis cuantitativo de multifases.

Si bien el método de Rietveld no es un método de resolución de estructuras sino de refinamiento (es necesario contar con un modelo estructural aproximadamente correcto para poder comenzar el ajuste y completar la estructura), ha sido gracias a él que se ha fomentado la investigación en desarrollar técnicas de resolución a partir de datos de polvo. De acuerdo con esto, se han desarrollado algoritmos de ajuste de perfiles de difracción sin utilizar información estructural (Le Bail, 1988) (WPPF: *whole powder pattern fitting*, o método de Le Bail). Seleccionando adecuadamente formas de pico a las características estructurales de la muestra y al instrumento y conociendo además, la celda unidad del compuesto, es posible realizar un ajuste que proporciona una lista fiable de I vs. (hkl) , útil para realizar la resolución estructural en forma análoga a la realizada a partir de datos de monocristal.

Los programas o algoritmos de ajuste más utilizados y de acceso libre en los que ésta implementado el método de Rietveld son: GSAS (Von Dreele, 1994) con su interfase gráfica EXPGUI (Toby, 2001), FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 2004) con sus interfases gráficas WinPLOTR (Roisnel and Rodríguez-Carvajal, 2003) y EDPCR (González-Platas and Rodríguez-Carvajal, 2002), RIETAN (Izumi, 2000) y RIETICA (Hunter, 1998). La mayor parte de ellos pueden ser obtenidos a través del sitio web del Proyecto CCP14 (*Collaborative Computacional Project Number 14, Single Cristal and Powder Diffraction*) <http://www.ccp14.ac.uk/>. También existen algunos comerciales cuyo uso requieren de una licencia, tal como el Riqas (MDI, 1999), el cual fue utilizado para la realización del presente trabajo de tesis.

2.4.1 El modelo. El método de Rietveld propone representar las intensidades observadas de las reflexiones en un perfil de difracción, mediante un modelo teórico que pretende incluir todos los efectos que influyen en la obtención de dicho perfil. En particular, el modelo físico pretende incluir los efectos que determinan la posición, intensidad y forma de los máximos de difracción del perfil, dejando el modelado del ruido de fondo a una función de ajuste empírico (o directamente realizando la substracción del *background*). La posición e intensidad de los máximos está determinada por la estructura cristalina del compuesto (salvo en presencia de orientación preferencial de la muestra, donde las intensidades no se pueden representar solo con la estructura) y la forma de los picos por factores instrumentales e intrínsecos de la muestra que deberán incluirse en el modelo de forma tal que puedan representar a las intensidades observadas. Considerando que se tiene un conjunto de datos $(2q_i, y_{oi})$ donde $2q_i$ representa la posición en unidades de $2q, d$, etc., el modelo matemático se implementa para determinar la intensidad calculada (y_{ci}) en los mismos puntos $2q_i$ ingresado según:

$$y_{ci} = S \sum_i L_{(hkl)} \left| F_{(hkl)} \right|^2 f(2q_i - 2q_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi} \quad (38)$$

Donde:

(hkl) - representa a los índices de Miller hkl correspondientes al vector de dispersión s .

y_{bi} - intensidad del *background* en el punto $2\theta_i$.

S – factor de escala.

$L_{(hkl)}$ – contiene los factores de corrección de Lorentz, Polarización y Multiplicidad.

$f(2q_i - 2q_{(hkl)})$ – función que representa la forma del pico.

$P_{(hkl)}$ – función de orientación preferencial de la muestra.

A – factor de absorción y fenómenos asociados.

$F_{(hkl)}$ – factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión s .

Usualmente expresado como:

$$F_{(hkl)} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2] \quad (39)$$

donde:

x_j , y_j y z_j son las coordenadas atómicas fraccionales del j -ésimo átomo en el modelo;

N_j es un multiplicador del factor de ocupación (considera a los átomos en sus posiciones especiales, desorden atómico, o los dos);

f_j es el factor de dispersión atómica (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo;

B_j es el factor de temperatura atómica (generalmente expresado en \AA^2) del j -ésimo átomo.

Cada uno de los términos de la ecuación (39) podrá contener dentro de si uno o más parámetros ajustables x_j ($j=1, \dots, m$) como son las posiciones atómicas r_j en $F_{(hkl)}$ o los anchos de pico $H_{(hkl)}$ en $f(2q_i - 2q_{(hkl)})$. Nos encontramos entonces con el problema de encontrar el conjunto de m parámetros (x_1, \dots, x_m) que permitan ajustar los y_{ci} a los y_{oi} para todo i . Este problema carece en general de una solución exacta, debido a que los valores experimentales y_{oi} están afectados de errores aleatorios (la presencia de errores sistemáticos no corregidos o modelados

inválida el análisis). Uno de los métodos más utilizados para resolver este problema es el de **Mínimos Cuadrados Lineal** (Giacovazzo, 1992). Empleando este método se minimiza la función:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (40)$$

donde:

$w_i = 1/y_{oi}$ = es un factor de peso asignado a la intensidad observada y_{oi} .

y_{oi} = intensidad observada con corrección del ruido de fondo en el paso i .

y_{ci} = intensidad calculada, formada por la suma de las contribuciones de todas las reflexiones de Bragg que se superponen en el paso i .

Procediendo según el método se llega a que la solución del problema requiere de la inversión de una matriz de $m \times m$ elementos, llamada matriz normal que tiene la forma:

$$M_{jk} = -\sum_i 2 w_i \left[(y_{oi} - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (41)$$

La complejidad de la matriz normal, es pues, mayor a medida que el modelo incluye un número mayor de variables, ya sean del mismo (más parámetros atómicos) o de distinto tipo (funciones de pico más complejas con más parámetros ajustables). Para simplificar en algo el cálculo de la matriz normal (y hacer posible su programación), se asume que el primer término dentro del paréntesis recto es nulo. Este término solo se anula si la relación y_{ci} y cada uno de los x_j es lineal. Esto no sucede ni siquiera en los modelos estructurales más sencillos ya que la relación entre $F_{(hkl)}$ y el vector r_j que está inevitablemente presente en la parte estructural del modelo, es de tipo exponencial. Esta simplificación permite realizar el cálculo y el proceso de inversión de la matriz normal, pero esto vuelve lineal a un sistema que no lo es. Al linealizar el sistema, el cálculo de los mejores valores de x_j no puede realizarse directamente a partir de los valores observados, debiendo recurrirse a un proceso de iteración donde es necesario incluir valores

de x_j de partida para todo j . Invertiendo la matriz normal es posible determinar los cambios en x_j según:

$$\Delta x_j = \sum_k M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (42)$$

repetiéndose el proceso de cálculo de M_{jk} con los nuevos valores $x_j = x_{j0} + \mathbf{D}x_j$, la inversión de \mathbf{M} y el cálculo de Δx_j hasta alcanzar un conjunto de valores x_j que no cambien de un ciclo al siguiente, es decir representen un mínimo de la función S_y . (Nótese que M_{jk}^{-1} no es el inverso de M_{jk} sino el elemento jk de la matriz inversa de \mathbf{M}).

Desafortunadamente, una condición inherente al método de Mínimos Cuadrados Lineal es que si los valores de partida $(x_1, \dots, x_m)_0$ no son próximos a los valores finales, el proceso de refinamiento puede converger hacia un mínimo relativo, o directamente no converger en absoluto. Esta condición impide la resolución de estructuras por este mecanismo, ya que la necesidad de partir de un conjunto de parámetros estructurales r_j cercanos a los finales es introducir un modelo estructural adecuado en el modelo, y por lo tanto, requiere haber resuelto al menos parcialmente la estructura.

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$ de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (x_{m-n+1}, \dots, x_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la *ICSD (International Centre Structural Database)* (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>) o la base de datos del Sistema Estructural de la

Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver www.ccdc.cam.ac.uk). También existe una base datos estructurales en línea para minerales (ver http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html). Un número de modelos estructurales también fueron suministrados por la *IUCr* (*International Union Crystallographic*) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

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

$$R_p = \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum |y_{oi}|} \quad (43)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (44)$$

$$R_e = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (45)$$

$$C^2 = GOF = \left[\frac{S_y}{(N - P)} \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (46)$$

R_p representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el *background* como en los máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado suele representar más al *background* (la mayor parte de los puntos en un perfil de difracción) que a los máximos de difracción. Es suficiente que un perfil de difracción tenga un *background* alto y esté bien ajustado para que este parámetro sea muy bajo, ya que la diferencia relativa entre intensidades se vuelve muy baja si y_{oi} es siempre alto.

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

R_e es el llamado R esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de R_{wp} cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

c^2 es el parámetro utilizado para realizar el *test* de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_e . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un

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

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|} \quad (47)$$

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|} \quad (48)$$

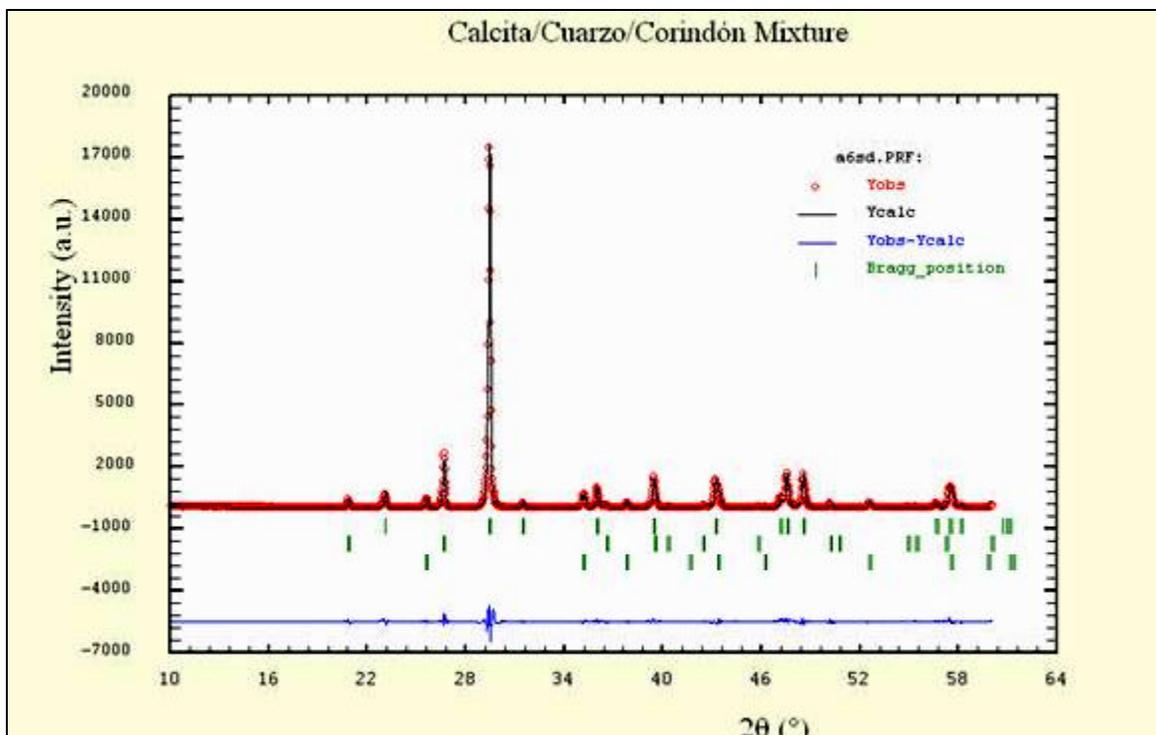
Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, nos da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de éstos parámetros son bajos, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_{oi} vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{ci} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar además en la misma Figura, la curva de diferencia de intensidades ($y_{oi} - y_{ci}$) vs. 2θ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones

puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.

En la Figura 26 se muestra el resultado del refinamiento de una mezcla de calcita-cuarzo y un estándar interno corindón, utilizando el método de Rietveld. Las intensidades y_{oi} observadas se grafican como puntos (●), las intensidades calculadas y_{ci} se representan como una línea continua (-), la posición calculada para los máximos se muestran mediante pequeñas líneas debajo del patrón (|||), mientras que la diferencia entre el patrón calculado y observado se muestra en la parte inferior de la Figura (3/4).

Figura 26. Refinamiento por el método de Rietveld de una mezcla de calcita-cuarzo y un estándar interno corindón.



2.4.3 Parámetros a ajustar. El modelo teórico que se ajusta al perfil de difracción está compuesto por varias funciones, cada una conteniendo información diferente y que debe ser analizada en forma independiente a la hora de seleccionar los parámetros de ajuste. Pero también debe considerarse el modelo globalmente para analizar las correlaciones entre parámetros. En las siguientes secciones se describen los parámetros de interés agrupados en función de su contribución al perfil de difracción.

2.4.3.1 Parámetros globales del perfil de difracción. El factor de escala, la longitud de onda y estado de polarización de la radiación incidente, el background, el error del 2θ cero y la absorción de la muestra (A) son los parámetros globales no estructurales de mayor importancia en un perfil de difracción. El desajuste de alguno de ellos (excepto la absorción) respecto al valor real suele impedir que el refinamiento sea estable, debiendo ser colocados en valores muy cercanos a los correctos.

El **factor de escala** se refina para ajustar la intensidad calculada por el modelo a la intensidad observada. No tiene ningún significado físico, salvo en caso de que se estén refinando múltiples fases en un mismo perfil de difracción, es decir, durante un análisis cuantitativo. En estos casos el factor de escala es un componente fundamental para determinar la proporción de cada uno de las fases presentes en una muestra. Suele ser el primer parámetro que se refina en un perfil de difracción, pero no tiene sentido su refinamiento si los parámetros de celda, a y el 2θ cero están desajustados. La correlación entre a el 2θ cero y los parámetros de la celda, por ser los tres parámetros que determinan la posición de los máximos en el perfil de difracción, es muy grande, por lo que el desajuste de uno de ellos implica necesariamente el desajuste de los otros.

El **factor de polarización** determina en forma significativa la intensidad de difracción a ángulos cercanos a $2\theta = 90^\circ$, ya que es en esta dirección que la componente normal a la muestra del campo eléctrico de los rayos incidentes no es

difractada quedando disponible únicamente la componente paralela a la muestra. Los instrumentos convencionales de rayos-X que trabajan con radiación filtrada emiten radiación no polarizada por lo que el 50% de la radiación incidente no está disponible a $2\theta = 90^\circ$. Para este caso particular la corrección por polarización adquiere la forma:

$$p = \frac{1 - \cos^2(2\mathbf{q})}{2} \quad (49)$$

La utilización de monocromadores de haz directo (en rayos-X y neutrones) y de haz difractado, afectan a la polarización del haz (principalmente si esta no es lineal y paralela a la muestra), por lo que en esos casos deben incluirse factores de polarización especiales. En equipos de difracción de polvo el montaje del sistema es tal que la polarización es lineal y paralela al plano de la muestra y por lo tanto $p \approx 1$ para todo ángulo. Sin embargo nunca se obtiene realmente un valor de 1 y es posible refinar el parámetro p aunque presenta gran correlación con parámetros de forma de perfil y factores de temperatura de los átomos. El factor de polarización aparece explícitamente entre los parámetros refinables pero combinado con el factor de Lorentz (Giacovazzo, 1996) en el modelo estructural de la siguiente forma:

$$L = \frac{1}{\text{sen}^2(\mathbf{q}) \cos(\mathbf{q})} * p \quad (50)$$

El **$2q$ cero** desplaza los máximos calculados una cantidad constante en 2θ y es frecuentemente muy pequeño. Valores grandes de 2θ cero pueden tener como consecuencia la deformación de los máximos de difracción y la pérdida de resolución del instrumento. Normalmente es muy importante refinarlo en perfiles de difracción con máximos muy estrechos, aunque en condiciones normales debe tener un valor del mismo orden que el paso utilizado para la colección de datos.

La **radiación de fondo** alcanza al detector generando un *background* uniforme en todo el perfil de difracción. Sin embargo frecuentemente la dispersión de rayos-X

por el aire genera un *background* dependiente de 2θ que es característico por elevarse para ángulos cercanos a 0° y 180° . Cuando la muestra presenta una componente amorfa, se genera una dispersión de radiación por parte de este material que produce una elevación del *background* de forma característica en ángulos bajos (normalmente menores que 50° en 2θ). La representación correcta del *background* es imprescindible para poder describir correctamente los máximos de difracción más pequeños del difractograma y la forma de pico de los máximos de tipo Lorentziano que presentan largas colas alrededor del máximo (ver Figura 28). Todos los programas presentan la posibilidad de modelar el *background* mediante una función con parámetros que se refinan, mientras que algunos presentan además la posibilidad de fijar puntos de *background* e interpolar en forma lineal o polinómica para describir el total del *background*. Debe prestarse mucha atención a la forma del pico cuando se selecciona esta última modalidad. Las Funciones típicas que se utilizan para refinar el *background* en rangos de 2θ entre 10° y 170° son: Polinomios de Chebyshev ortogonalizados y Series de Fourier de Cosenos. Otras funciones especiales para describir *backgrounds* típicos de fenómenos como dispersión térmica difusa, o dispersión por el aire (a ángulos menores de 5°) también se han implementado. Dependiendo de la forma del *background* y el rango de 2θ barrido por el perfil de difracción se suelen refinar entre 3 y 10 parámetros simultáneamente. Es frecuente observar si cambia el valor de R_{wp} al agregar o quitar un parámetro de *background*. Es conveniente siempre utilizar el menor número posible de parámetros de *background*.

La **absorción** de la muestra depende del arreglo experimental utilizado para obtener el perfil de difracción. El problema de la absorción puede ser muy serio en la geometría de transmisión para la difracción de rayos-X, debido a la dependencia del factor de corrección con 2θ y la imposibilidad de derivar un modelo teórico exacto. En geometría de reflexión (Bragg-Brentano) la absorción produce una caída constante de intensidad a lo largo del perfil de difracción por lo que queda incluida en el factor de escala. En esta geometría el efecto de baja absorción (transparencia de la muestra) causa distorsiones fundamentalmente en la forma

de pico. La rugosidad superficial puede causar también problemas relacionados con la absorción, pero esta puede evitarse mediante el correcto tratamiento de la muestra-espacio (Lobanov, 1998).

2.4.3.2 Parámetros de pico. La forma de pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien en un perfil de difracción se observa que H (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función H puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro H de cada pico no sea una de las variables en el ajuste sino que se ajustan coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con 2θ . Ejemplo de esto es la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos:

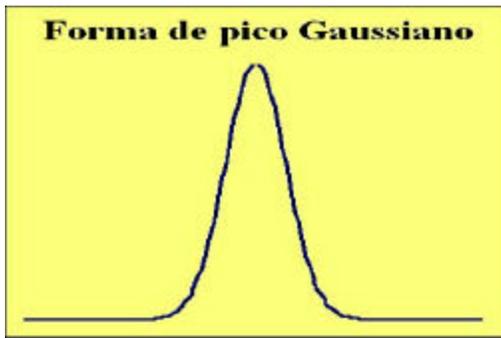
$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\mathbf{q}) + V \tan(\mathbf{q}) + W \quad (51)$$

o perfiles Lorentzianos:

$$(FWHM)_L = H_k = X \tan \mathbf{q}_k + \frac{Y}{\cos \mathbf{q}_k} \quad (52)$$

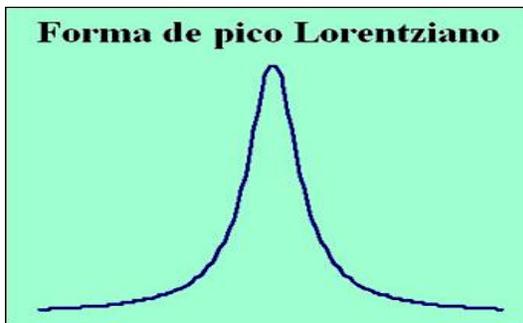
Donde U , V , W , y/o X , Y son los parámetros de resolución del ancho medio, que son independientes de θ , estos se ajustan durante el refinamiento (Albinati, 1982). De acuerdo con esto, son varias las funciones para analizar la forma del pico, algunas de ellas con su respectivo gráfico son:

Figura 27. Forma de pico tipo Gaussiano



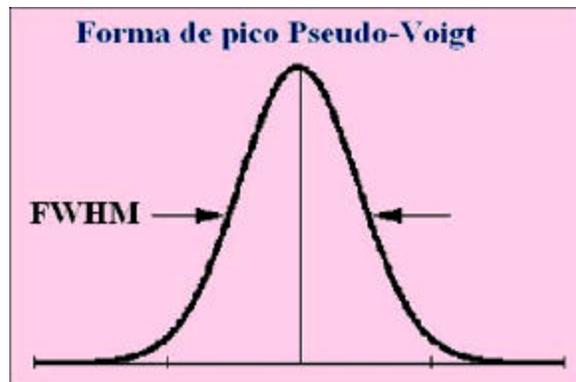
$$G_{ik} = \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{p}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\Delta 2q_{ik})^2}{H_k^2} \right]$$

Figura 28. Forma de pico tipo Lorentziano



$$G_{ik} = \frac{2}{pH_k} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2q_{ik}}{H_k} \right)^2 \right]^{-1}$$

Figura 29. Forma de pico tipo Pseudo-Voigt



$$G_{ik} = \frac{2h}{pH_k} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2q_{ik}}{H_k} \right)^2 \right]^{-1} + (1-h) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{pH_k}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta 2q_{ik}}{H_k} \right)^2 \right]$$

$$G_{ik} = \frac{\Gamma(n)}{\Gamma(n-0.5)} \frac{(2^{1/n} - 1)}{\mathbf{p}} x \frac{2}{H_k} \left[1 + 4(2^{1/n} - 1) \left(\frac{\Delta 2\mathbf{q}_{ik}}{H_k} \right)^2 \right]^{-n} \quad (\text{Pearson VII})$$

Donde,

La expresión $\Delta 2\theta_{i(hkl)} = 2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}$ indica la posición calculada para la reflexión de Bragg corregida por el cambio en el punto cero (zero shift) del detector.

$2q_i$ es el ángulo de barrido en el i-ésimo punto.

h es un parámetro que define la fracción de carácter Lorentziano en el perfil Pseudo-Voigt.

$G(\mathbf{n})$ es la función gamma, que cuando toma el valor de $n = 1$, la función Pearson VII se vuelve Lorentziana y cuando $n = 8$ se torna Gaussiana.

Finalmente, aunque no estrictamente relacionado con la forma de pico, se encuentra la **orientación preferencial** de la muestra. Toda muestra policristalina presenta este efecto en menor o mayor grado, pero es particularmente pronunciado en materiales que poseen planos de ruptura, o una morfología laminar (placas) o acicular (agujas). En estos casos los cristales tienden a orientarse de una manera preferida, introduciendo cambios en las intensidades relativas del patrón de difracción, y de paso con frecuencia alerta al experimentador desde el momento de montarla en el portamuestra, por lo que es factible eliminar o reducir sus efectos si se procede con cuidado suficiente. Estas orientaciones pueden ser modeladas análogamente a la estructura, introduciendo funciones con parámetros refinables que refieren a las direcciones preferenciales de la muestra con respecto a la del vector de dispersión (Stephens, 1999).

2.4.3.3 Modelo estructural. El modelo estructural es el que determina las posiciones e intensidades de los máximos de difracción. Los primeros parámetros estructurales que deben seleccionarse cuidadosamente en un modelo inicial y

refinarse son los de la celda unidad. La simetría de la red limita el número de ellos, variando desde uno en estructuras cúbicas hasta seis en triclinicas con el consecuente grado de dificultad asociado al número de parámetros refinables. En los casos en que los máximos de difracción son estrechos y bien definidos (no hay mucha superposición) el refinamiento de la celda converge rápidamente a valores razonables. El 2θ cero, la forma del pico y los parámetros de orientación preferencial pueden estar correlacionados con los de la celda unidad, principalmente los parámetros de asimetría y anisotropía que permiten ajustar mejor algunos máximos distorsionados en función de hkl .

El modelo estructural en sí, conteniendo variables estructurales como posición, factor de temperatura (isotrópico o anisotrópico), factor de ocupación de uno o más átomos, aporta un gran número de variables a refinar, provenientes de ecuaciones no lineales y frecuentemente correlacionadas entre si (normalmente el factor de ocupación y los factores de temperatura del mismo átomo). Estos parámetros deben ser variados con cuidado para asegurarse que la convergencia produzca un mínimo que corresponda a un modelo químico realista.

Es muy frecuente observar que los factores de temperatura tomen valores irreales (negativos o muy grandes) a causa de desajustes en la forma de pico, o a la polarización del haz incidente, etc. Suele afirmarse que los parámetros de temperatura actúan como el basurero de los desajustes, siendo afectados casi por cualquier variable mal ajustada. En particular las correcciones por absorción y dispersión anómala suelen mejorar los valores obtenidos. El tipo de datos que se usa para el refinamiento debe ser considerado a la hora de variar un número muy grande de parámetros estructurales y de temperatura. La presencia de átomos con muy distinto poder de dispersión puede afectar a la correcta determinación de los parámetros estructurales del de menos poder al más liviano. Existe gran cantidad de factores que deben ser cuidados a la hora de realizar un refinamiento de Rietveld, teniendo especial cuidado en los parámetros estructurales, ya que poco

valor físico pueden tener los cálculos de tensiones o formas y tamaños de grano si la estructura cristalográfica obtenida al concluir el refinamiento no es razonable.

2.4.3.4 Análisis cuantitativo por el método de Rietveld. Como es sabido, la metodología involucrada en el análisis cuantitativo por el método de Rietveld es análoga al refinamiento convencional realizado por este mismo. De acuerdo con esto, se puede refinar simultáneamente varias fases en una misma muestra e igualmente obtener los respectivos factores de escala para cada una de ellas. Y es precisamente a partir de los factores de escala refinados que se obtienen las relaciones cuantitativas de cada una de las fases que componen la muestra. Se ha demostrado que por esta vía, se obtienen resultados cuantitativos más precisos, en comparación con otros métodos basados en difracción de rayos-X.

La información acerca de la fracción de peso relativa W mediante el método de análisis cuantitativo por Rietveld para una fase p presente en una mezcla de n fases, se obtiene empleando la siguiente expresión:

$$W_p = \frac{S_p (ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n (S_i (ZMV)_i)} \quad (53)$$

donde S es el factor de escala obtenido en el último ciclo del refinamiento de Rietveld, Z es el número de unidades fórmula por celda unidad, M es la masa de la fórmula unidad (en unidades de masa atómica) y V es el volumen de la celda unidad (en \AA^3). La sumatoria en i se extiende a todas las fases incluidas en el modelo. Ahora, si una fase amorfa llegase a estar presente en la muestra, los valores de las fracciones de peso podrían ser sobreestimadas. El problema normalmente es resuelto usando un estándar interno, s , el cual es añadido en una cantidad conocida a la muestra y considerado como un componente más de la misma. De esta manera, el porcentaje de la fase amorfa X_a en muestra original puede ser calculado directamente a partir del peso del estándar interno añadido X_s

y del valor obtenido del estándar en el refinamiento $X_{s,c}$ mediante la siguiente expresión:

$$X_a = \frac{100}{(100 - X_s)} \left(1 - \frac{X_s}{X_{s,c}} \right) \quad (54)$$

La aplicación del método de Rietveld al análisis cuantitativo de fases ofrece varias ventajas sobre otros métodos tradicionales, entre las que se pueden destacar (Sánchez, 2000):

- ☉ El ajuste del perfil de difracción total minimiza el problema del solapamiento entre picos de difracción. Efectivamente, todas las reflexiones correspondientes a las diferentes fases se incluyen explícitamente en el refinamiento, reduciendo así la incertidumbre en los valores de las fracciones en peso.
- ☉ El proceso de ajuste permite contemplar la existencia de efectos de orientación preferida.
- ☉ La cantidad de información que se necesita para el análisis cuantitativo es pequeña y esta relacionada con la estructura cristalina de las fases.

En resumen, y tal como se muestra en el esquema de la Figura 30, el análisis cuantitativo por el método de Rietveld consta de cuatro etapas:

- generación de un patrón de DRX calculado usando datos estructurales de un modelo,
- comparación punto a punto del patrón de DRX obtenido experimentalmente con el patrón DRX calculado,

- ☑ la minimización de las diferencias entre los dos patrones de difracción mediante el ajuste por mínimos cuadrados (Anwar, 1993), y
- ☑ la determinación cuantitativa de cada una de las fases presentes a partir de los factores de escala refinados.

Los parámetros utilizados en el modelo de Rietveld pueden ser divididos en cuatro grupos principales (Madsen y Hill, 1990):

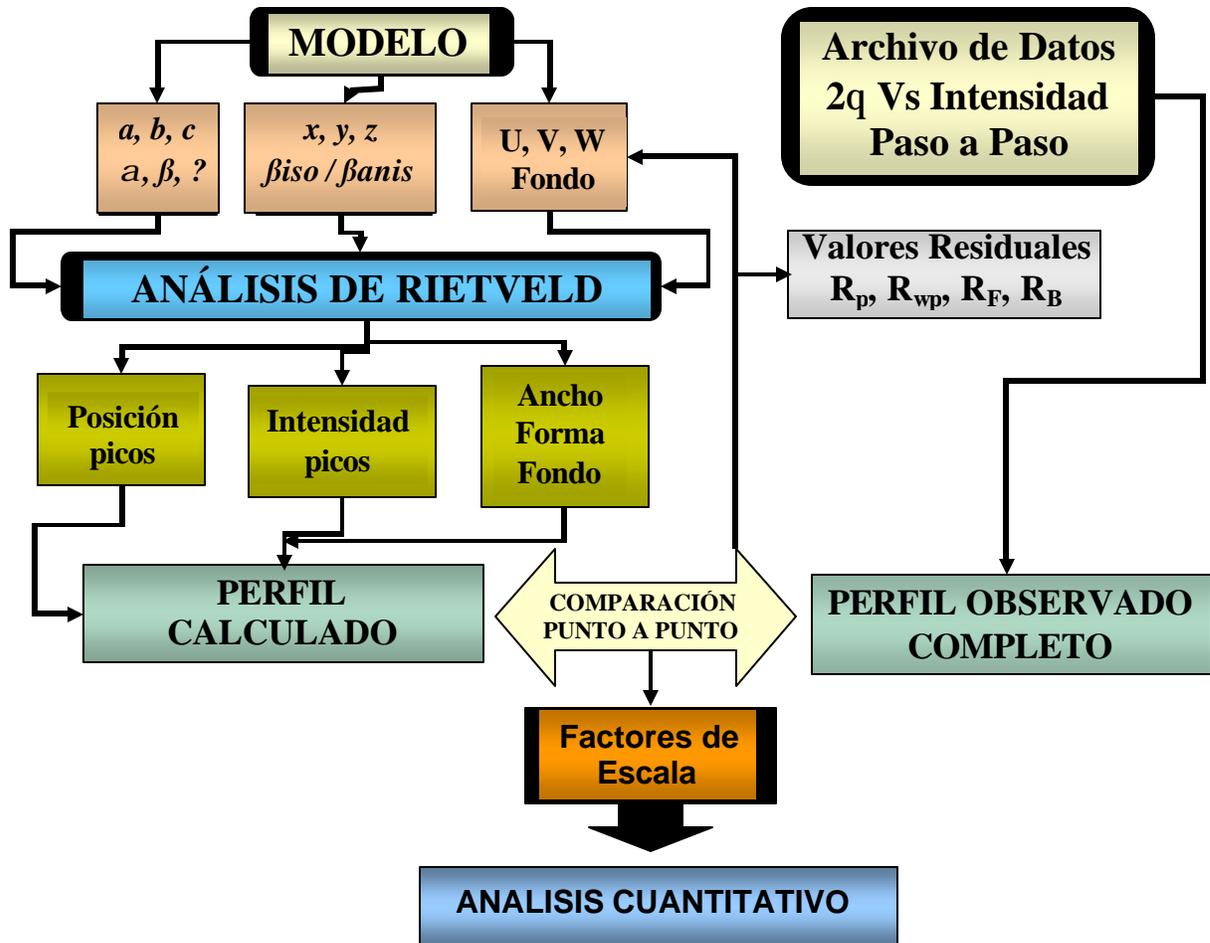
(i). Los parámetros de la estructura del cristal: Estos describen las dimensiones de la celda unidad y sus contenidos, a saber, el tipo de átomo, coordenadas atómicas, parámetros de vibración térmica y factores de ocupación. Ellos son usados para calcular las intensidades y las posiciones de los picos, y son los comúnmente más utilizados.

(ii). Los parámetros del perfil del pico: Estos describen el ancho y forma de los picos de difracción y son usados para confinar las intensidades de los picos de (i) en el perfil de difracción observado.

(iii). Los parámetros de escala: Estos son usados para proporcionar la escala total del patrón calculado al observado y modelar el efecto de la orientación preferida.

(iv). Parámetros del background y ángulo del 2θ cero de difracción: A diferencia de (i) a (iii) estos parámetros se aplican al patrón total, antes que a una fase en particular.

Figura 30. Esquema del refinamiento por el Método de Análisis Cuantitativo por el Método de Rietveld.



3. PARTE EXPERIMENTAL

Para la ejecución y desarrollo del presente trabajo de investigación, el cual se llevo a cabo en el Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander y que hace parte del Centro de Investigación en Biomoléculas *CIBIMOL* se consideraron los siguientes aspectos:

- La intensidad de un pico de difracción de un mineral en particular parece estar sencillamente relacionada con la abundancia de este mineral en una mezcla. Desafortunadamente, esta sencillez es engañosa, debido a que el análisis cuantitativo por DRX es una tarea complicada que requiere la atención de muchos detalles, ya que se encuentran muestras que producen resultados inexactos aunque se haya trabajado duramente y con todas las variables posibles.
- Un problema más importante, sobre el cual se tiene poco control, es la selección de un mineral estándar cuyas características de difracción sean idénticas a las del mismo mineral en la muestra desconocida. Por ejemplo, todos los especímenes de la illita no son idénticos. En realidad, una clase de compuestos puede tener una dada variación química y sin embargo, puede seguirse llamándose por un único nombre. Se sabe que la intensidad de difracción de un pico dado de un mineral específico depende de su composición química (por ejemplo, el contenido de Fe en la clorita). Esto quiere decir, que en el análisis de una clorita rica en Mg sería incorrecto utilizar como base de una estandarización una clorita rica en Fe (Moore and Reynolds, 1997). Generalmente, la aplicación de métodos de análisis cuantitativo para muestras arcillosas es difícil de interpretar debido a su variabilidad química y estructural. Esta variabilidad afecta no solamente las intensidades de cada uno de los componentes sino también dificulta la

selección de los minerales de referencia. Una sugerencia para resolver este inconveniente, es la de tomar los minerales de referencia a partir de los materiales a ser analizados, en principio es excelente idea, pero a menudo es considerablemente difícil en la práctica (Brindley and Brown, 1980)

- Ninguna metodología invariante es posible para el análisis cuantitativo de minerales arcillosos y no arcillosos por los métodos de DRX. En cambio, pueden seleccionarse las mejores técnicas que sean compatibles con las características presentadas por la muestra. Procedimientos óptimos son a menudo inapropiados debido a las interferencias de otros minerales presentes en la muestra. Estos dos factores, la conveniencia del estándar y la interferencia de picos, constituyen los dos últimos problemas sin resolver en análisis cuantitativo por los métodos de DRX, mientras que todas demás dificultades pueden ser minimizadas o eliminadas (Moore and Reynolds, 1997).

3.1 Disponibilidad y Análisis cualitativo de las muestras.

El estudio del análisis cuantitativo por DRX utilizando los métodos RIR y Rietveld se realizó sobre una serie de mezclas de minerales no arcillosos (*calcita*, *cuarzo*, *flourita*, *zincita*, *siderita*) y arcillosos (*caolinita Kga-1*, *Source Clay Minerals Repository*, *Dep. of Geology, University of Missouri*) de concentraciones conocidas. Dichos minerales fueron adquiridos a través de la Escuela de Geología y de algunas empresas interesadas en el presente proyecto. El material amorfo utilizado fue la sílice gel (Fisher Scientific Company, 28-200 Mesh Grade 12), la cual se añadió en algunas de las mezclas para simular la presencia de éste. El estándar interno empleado en todas las mezclas fue el *corindón* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Aldrich Ref. 23474-5). En la Figura 31 se muestran los diferentes minerales que se trabajaron como muestras patrón junto con el estándar y el material de amorfo.

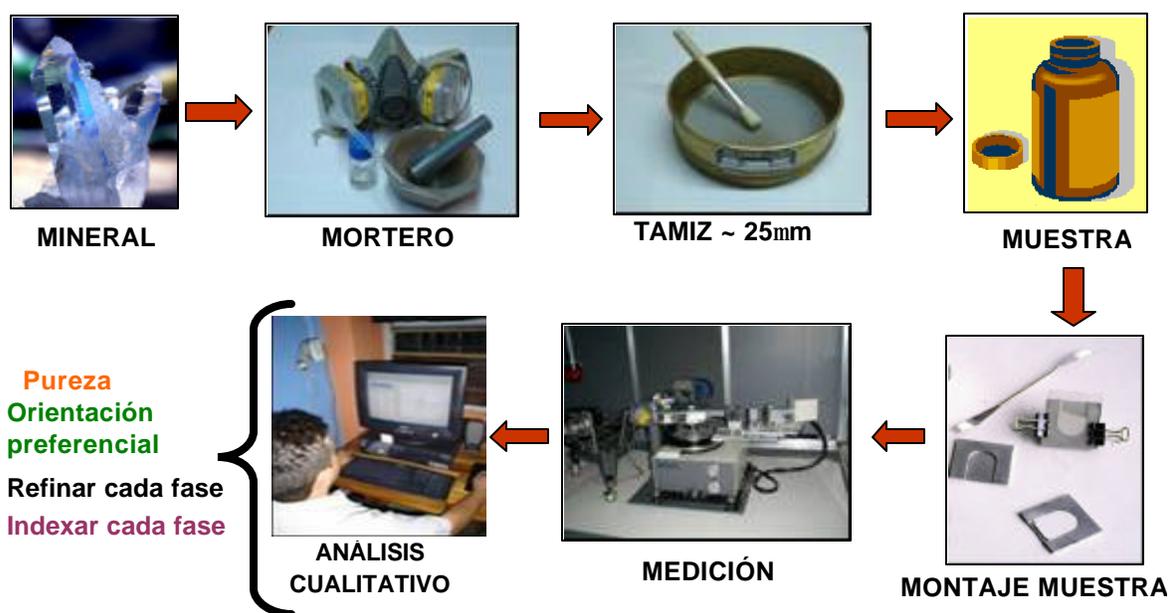
Figura 31. Minerales, estándar interno y material amorfo utilizados para la preparación de las diferentes mezclas.



Las muestras anteriores fueron sometidas a un riguroso análisis cualitativo, mediante la aplicación del método de Hanawalt incorporado en el software *Search Match*. Cabe destacar que el montaje utilizado para cada muestra en este tipo de análisis fue el de llenado lateral y que las condiciones de medición son las reportadas en la Tabla 4. El objetivo del análisis fue identificar y verificar la pureza de cada muestra, predecir alguna orientación preferencial y lo más importante, seleccionar para el método de Rietveld la estructura modelo de cada fase a refinar. Para conocer de una manera más exacta el grupo espacial y sistema cristalino de dicha estructura modelo, fue necesario indexar los datos obtenidos de cada muestra con ayuda del programa **Dicvol04** (Boultif and Loüer, 2004).

Seguidamente, las muestras fueron reducidas a un tamaño de grano de 25 μm . Para ello, cada muestra se pulverizó a mano en un mortero de ágata por unos segundos con ayuda de un solvente adecuado (acetona). La finalidad del solvente es evitar un posible polimorfismo causado por una excesiva molienda, y facilitar la reducción del tamaño y tamizado. Lo importante de la reducción en el tamaño de la muestra, es que permite disminuir los efectos de extinción y microabsorción. Una vez tamizadas las muestras, son guardadas en viales debidamente marcados. El esquema para esta etapa se muestra en la Figura 32.

Figura 32. Esquema a seguir para la reducción de partícula y análisis cualitativo.



3.2 Metodología aplicada al análisis cuantitativo de fases por el método de Chung o RIR.

Una vez analizado cualitativamente y reducido de tamaño cada una de las muestras anteriores, el análisis cuantitativo por el Método de Chung se llevo a cabo de la siguiente manera:

3.2.1 Preparación de las muestras. Se prepararon mezclas por triplicado 50:50 en % en peso de cada una de las muestras y el estándar de referencia (*corindón*). Los pesos exactos de cada componente en las mezclas fueron registrados y cuantitativamente transferidos a pequeños viales de vidrio debidamente marcados y tapados herméticamente. Posteriormente, cada vial fue golpeado contra una superficie sólida (por ejemplo, una mesa de madera en este caso) por cerca de 10 minutos, mientras se rotaba lentamente. Este procedimiento hará que los dos componentes se mezclen sin aglomeración y favorezca de paso la homogenización.

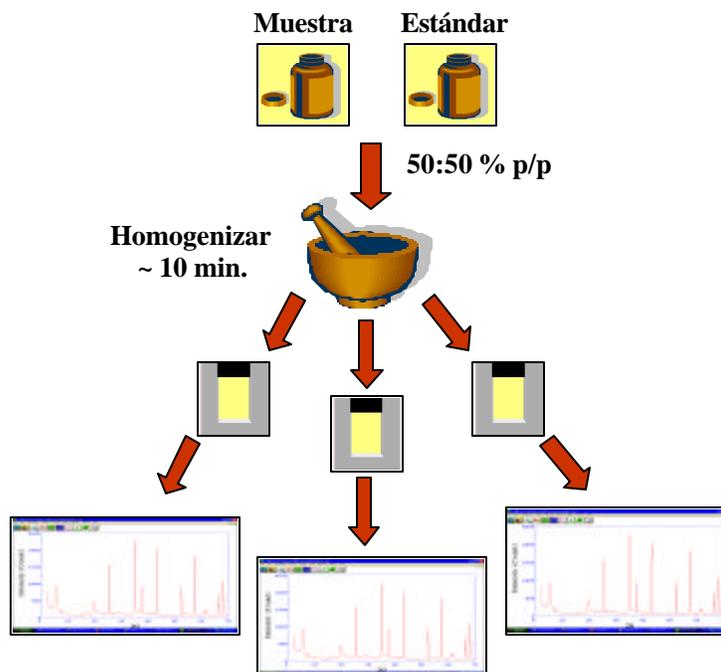
3.2.2 Montaje de las muestras. El tipo de montaje utilizado para cada una de las mezclas fue el de llenado lateral o de McMurdie. Para ello fue necesario diseñar los respectivos portamuestras, los cuales debían acondicionarse a las especificaciones del equipo. Enseguida se llevo el montaje de las mezclas dentro del portamuestra para su respectiva medición.

3.2.3 Medición de las muestras. Para la toma de datos de difracción se utilizó el difractómetro RIGAKU modelo D/MAX IIIB ubicado en el laboratorio de DRX de la UIS. Las condiciones de medición establecidas se muestran en la Tabla 4 y fueron las mismas para todas las mezclas.

Tabla 4. Condiciones experimentales para la medición de las mezclas.

PARAMETROS		DATOS
Radiación		CuK α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$)
Voltaje		40 KV
Amperaje		20 mA
Rango de medición		10-60° (2 θ)
Tipo de medición		A pasos
Tiempo de muestreo / paso		2 s
Intervalo de muestreo		0.02° (2 θ)
Angulo de <i>Take-Off</i>		6°
Monocromador		Grafito
Rendijas	DS	1°
	RS	0.3°
	SS	1mm

Figura 33. Esquema de preparación de las mezclas para el cálculo del RIR.



3.2.4 Corrección de los datos de difracción. Una vez tomados los datos de difracción para cada uno de las muestras, éstos fueron sometidos a correcciones que involucraron: alisamiento del perfil por el método de Savitzky-Golay, eliminación del ruido de fondo por el método de Sonneveld y Visser y eliminación de la componente $K\alpha_2$ por el método de Rachinger. Las anteriores correcciones fueron llevadas a cabo con la ayuda del programa **PowderX** (Dong, 1998). En la Tabla 5 se muestran las condiciones de trabajo para cada uno de los métodos aplicados.

Para cada una de las correcciones de los datos registrados se procedió de la siguiente manera:

- **Alisamiento del perfil.** Para la ejecución de este paso se utilizó un número impar de puntos (entre 5-11), el programa hace el promedio de estos puntos y este promedio reemplaza al total de números impares que se ha tomado, este procedimiento es repetido hasta completar todo el patrón de

difracción. Al final del proceso se puede ver que hay una disminución en la intensidad de patrón producido por esta operación.

- **Eliminación del ruido de fondo.** Para hacer diferencia entre los picos del perfil de difracción y el ruido de fondo del mismo, con la ayuda del programa PowderX se calcula el promedio de los valores de intensidad medidas entre los dos extremos de la base de cada pico seleccionando a lado y lado 150 puntos. Estos promedios son posteriormente usados como valores iniciales y finales para calcular el polinomio y establecer el límite a partir del cual se hará la sustracción del *background*.
- **Eliminación de $K\alpha_2$.** Este proceso se realizó mediante la utilización del método de Ranchinger, el cual consiste en el cálculo de la posición e intensidad del perfil de $K\alpha_2$ para posteriormente ser eliminado del patrón observado.

Tabla 5. Condiciones experimentales para la corrección de los datos de difracción para cada una de las muestras y mezclas preparadas.

TIPO DE CORRECCION	METODO APLICADO	MEZCLAS	PARAMETROS	
			Puntos a Seleccionar	Orden del Polinomio
Alisamiento	Savitzky-Golay	Cálculo RIR	5	2
		De 2,3 y 4 fases Sin amorfo	5	2
		De 2,3 y 4 fases Con amorfo	5	2
		Límite de Detección	7	2
Eliminación Background	Sonneveld y Visser	MEZCLAS	PARAMETROS	
			Puntos a Seleccionar	Número de Repetición
		Cálculo RIR	200	50
		De 2,3 y 4 fases Sin amorfo	190	50
		De 2,3 y 4 fases Con amorfo	200 a 230	50
		Límite de Detección Sin amorfo	180	50
Límite de Detección Con amorfo	180 a 250	50		
Eliminación de $K\alpha_2$	Rachinger	MEZCLAS	PARAMETROS	
			Relación $K\alpha_2 / K\alpha_1$	Tipo de Radiación
		Para todas las Mezclas	49 %	Cu

3.2.5 Cálculo de las intensidades integradas y el valor de RIR para cada muestra. Las intensidades integradas o áreas de los picos para las reflexiones *hkl* más intensas seleccionadas de cada uno de los componentes en las mezclas con relación a la intensidad de la reflexión (113) del estándar de referencia *corindón*, fueron calculadas con ayuda del programa **XFit** (Coelho and Cheary, 1996) mediante un ajuste por mínimos cuadrados del perfil observado y el calculado. Los valores *hkl* seleccionados se relacionan en la Tabla 6.

Tabla 6. Valores *hkl* de los picos seleccionados de los minerales en estudio que fueron relacionados a la reflexión más intensa (113) del corindón para el cálculo del RIR.

Mineral	<i>hkl</i>	d (Å)	2 θ
Kaolinita	001	7.17	12.35
Calcita	014	3.03	29.39
Siderita	104	2.79	32.02
Cuarzo	110	3.34	26.65
Fluorita	111	3.16	28.27
Zincita	200	2.14	36.25
Corindón	113	2.08	43.34

Conocidas las áreas se calcularon los valores RIR promedio para cada mezcla y su respectiva desviación estándar aplicando la ecuación (12) y (13) respectivamente.

3.2.6 Preparación, montaje y medición de las mezclas de diferente composición. Se prepararon 2 mezclas de 2, 3, y 4 fases de diferentes composiciones de minerales no arcillosos. A una de las dos mezclas se le adicionó sílice gel, con el propósito de simular la presencia de material amorfo. Con las muestras de dos fases sin amorfo se evaluó la repetibilidad. También se prepararon 5 mezclas de 5 fases cada una de minerales arcillosos y no arcillosos,

agregando de igual forma una cierta cantidad de material amorfo. La finalidad de estas mezclas es determinar el límite de detección posible para cada fase. Todas las medidas se realizaron por triplicado con el objetivo de evaluar la homogeneidad de mezclado y obtener resultados más precisos. En la Tabla 7 y Tabla 8 se presentan cada una de las mezclas y sus respectivas proporciones.

Tabla 7. Composición de las mezclas de minerales no arcillosos (% en peso).

MEZCLA 2 FASES			MEZCLA 3 FASES			MEZCLA 4 FASES		
MINERALES	PESO CONOCIDO	% PESO CONOCIDO	MINERALES	PESO CONOCIDO	% PESO CONOCIDO	MINERALES	PESO CONOCIDO	% PESO CONOCIDO
Calcita	2,6260	69,95	Cuarzo	0,1881	5,01	Cuarzo	0,0251	1,00
Cuarzo	0,3758	10,00	Fluorita	1,6881	44,97	Fluorita	0,8756	34,99
Corindón	0,7528	20,05	Calcita	1,1261	30,00	Calcita	0,5004	20,00
TOTAL (g)	3,7546	100,00	Corindón	0,7515	20,02	Siderita	0,6004	23,99
			TOTAL (g)	3,7538	100,00	Corindón	0,5009	20,02
Cuarzo	1,3129	34,98				TOTAL (g)	2,5024	100,00
Fluorita	0,9378	24,99	Cuarzo	1,1261	30,00	Cuarzo	0,3752	14,99
Silica gel	0,7513	20,02	Fluorita	0,5632	15,00	Fluorita	0,2507	10,02
Corindón	0,7509	20,01	Siderita	0,7509	20,00	Calcita	0,2505	10,01
TOTAL (g)	3,7529	100,00	Silica gel	0,5626	14,99	Siderita	0,8754	34,98
			Corindón	0,7513	20,01	Silica gel	0,2502	10,00
			TOTAL (g)	3,7541	100,00	Corindón	0,5002	20,00
						TOTAL (g)	2,5022	100,00

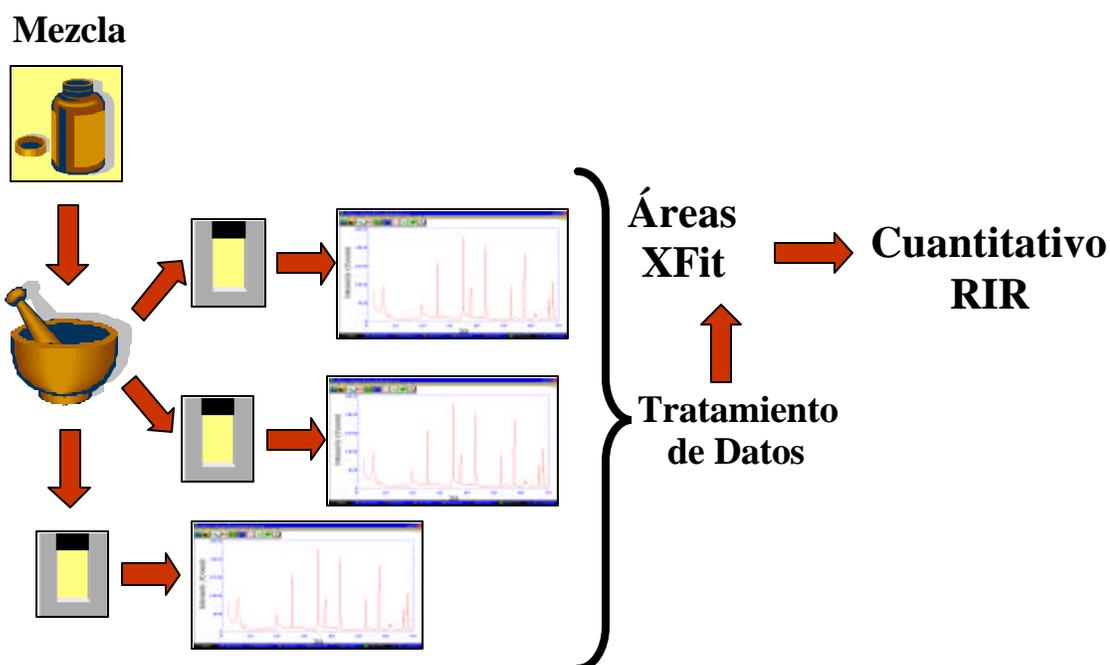
La mezcla sombreada se utilizó para evaluar la repetibilidad en la medición.

Tabla 8 Composición de las mezclas de minerales arcillosos y no arcillosos (% en peso) para determinar el Límite de Detección.

Mineral	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4	Mezcla 5
Caolinita	0,6003	0,3003	0,4502	0,1507	0,3604
Cuarzo	0,4503	0,0306	0,0151	0,5553	0,9005
Calcita	0,1504	0,6005	0,4501	0,0302	0,0154
Fluorita	0,3007	0,0153	0,0304	0,4509	0,7955
Zincita	0,9003	0,8555	0,5552	0,0150	0,0301
Sílica Gel		0,6001	0,9003	1,2004	0,3001
Corindón	0,6004	0,6001	0,6001	0,6001	0,6002
Total (g)	3,0024	3,0024	3,0014	3,0026	3,0022
Caolinita	20,0	10,0	15,0	5,0	12,0
Cuarzo	15,0	1,0	0,5	18,5	30,0
Calcita	5,0	20,0	15,0	1,0	0,5
Fluorita	10,0	0,5	1,0	15,0	26,5
Zincita	30,0	28,5	18,5	0,5	1,0
Silica Gel		20,0	30,0	40,0	10,0
Corindón	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Total (%)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

En cuanto al tipo de montaje, medición, corrección de datos y cálculo de las intensidades integradas de las reflexiones hkl más intensas de los componentes en las mezclas de diferente composición, fue el mismo que se utilizó para el cálculo del RIR. En la Figura 34 se muestra el esquema para la preparación y medición de las diferentes muestras en esta etapa.

Figura 34. Esquema de preparación y medición de las diferentes mezclas para el análisis cuantitativo por el método RIR.



3.2.7 Análisis cuantitativo de las fases presentes en las diferentes mezclas.

Se sabe, que el valor RIR de cada material cristalino es una constante absoluta para dicho material y como tal, puede ser usado para cuantificar la cantidad de material presente en una mezcla de multifases, sean estas fases cristalinas o no. De esta manera, conociendo los diferentes valores RIR (sección 3.2.5) para cada una de las fases presentes en una mezcla, la cantidad de estándar adicionado a la mezcla y las respectivas áreas de las reflexiones más intensas de cada una de las fases en relación con la reflexión más intensa del estándar en la mezcla, se pudo determinar la composición para cada una de ellas a través de la ecuación (31).

3.3 Metodología aplicada en el Análisis cuantitativo de fases utilizando el método de Rietveld

Las mezclas a utilizar, la preparación de las muestras y las condiciones de medición son las mismas que se emplearon para el método RIR. En cuanto, al tratamiento y corrección de los datos no es necesario en este caso, debido a que el método de Rietveld utiliza el perfil de difracción completo.

3.3.1 Selección del modelo estructural y refinamiento de cada muestra. A partir de los resultados del análisis cualitativo para cada muestra y con ayuda de la base de datos de la ICSD, se logró escoger los mejores modelos estructurales de cada fase en estudio y con base en esta información se llevo a cabo el refinamiento de cada una de ellas con ayuda del programa FULLPROF2004 (Rodríguez, 2004). En general, se utilizó el procedimiento de refinamiento que se describe a continuación, pero éste fue ligeramente modificado dependiendo de la composición particular de la muestra. En un refinamiento se debe tener en cuenta que no es aconsejable refinar todos los parámetros al mismo tiempo, ya que existen algunas variables que se correlacionan con otras en el proceso de refinamiento y pueden presentarse conflictos en la ejecución del programa. El orden del refinamiento para un perfil Pseudo-Voigt es:

- ◆ factor de escala
- ◆ 2θ cero, parámetros del background y dimensiones de la celda unidad.
- ◆ posiciones atómicas.
- ◆ parámetros del ancho máximo a la altura media del pico (FWHM) y asimetría.
- ◆ parámetros térmicos isotrópicos individuales o anisotrópicos.
- ◆ orientación preferencial.

Igualmente la secuencia de refinamiento para un perfil tipo Pearson VII es similar a la del Pseudo-Voigt, con la excepción del parámetro m conocido como exponente de Pearson, el cual es refinado dentro de los parámetros del ancho máximo a la altura media del pico (FWHM). Este valor de m que puede tomar valores entre 0.5 a 1.5 durante el proceso de refinamiento esta relacionado con la siguiente expresión de forma de pico:

$$G_{ik} = \frac{\Gamma(n)}{\Gamma(n-0.5)} \frac{(2^{1/n} - 1)}{p} x \frac{2}{H_k} \left[1 + 4(2^{1/n} - 1) \left(\frac{\Delta 2q_{ik}}{H_k} \right)^2 \right]^{-n} \quad (\text{Pearson VII})$$

3.3.2 Refinamiento de Rietveld de las mezclas de diferente composición. Los refinamientos para el análisis cuantitativo de fases en las diferentes mezclas fueron efectuados con el programa **Riqas** versión 3.1 (MDI, *Rietveld Quantitative Analysis and Whole Pattern Fitting*, 1999). El refinamiento fue llevado a cabo en la siguiente secuencia general para cada una de las fases presentes en las mezclas hasta tal punto en el que el procedimiento por mínimos alcanzó la convergencia:

- ↳ Se ensayaron los perfiles *Pseudo Voigh* y *Pearson VII* para todas las mezclas y se estableció un número total de 10 ciclos por cada corrida,
- ↳ en la primera corrida se refinaron 9 variables entre las que están: los factores de escala para todas las fases (5), parámetros del background (2), y las dimensiones de la celda para la fase 1 (2).
- ↳ en la segunda corrida se refinaron 26 variables: parámetros del ancho máximo a la altura media del pico (FWHM) W para la fase 1 (1), dimensiones de la celda para la fase 2 (2), el FWHM W para la fase 2 (1), dimensiones de la celda para la fase 3 (2), el FWHM W de la fase 3 (1), las dimensiones de la celda de la fase 4 (1), el FWHM W de la fase 4 (1), dimensiones de la celda para la fase 5 (6), el FWHM W de la fase 5 (1), la orientación preferencial de la fase 5 (1), la posición del 2θ de la fase amorfa (1), intensidad de la fase amorfa (1), el FWHM W de la fase amorfa (1), tercer parámetro del background (1), el FWHM V para todas las fases (5).

Las fases que no se lograron refinar con éxito (por lo general aquellas presentes en cantidades menores al 1%) fueron eliminadas de dicho refinamiento. El progreso del refinamiento a su vez fue monitoreado, mediante la inspección del aporte de cada fase al patrón del gráfico de diferencias e igualmente la calidad del ajuste entre los perfiles de difracción calculados y los observados fue evaluado utilizando los criterios de ajuste, el factor R del perfil R_p , el factor R ponderado el perfil R_{wp} , el factor R esperado R_e , y el índice de bondad del ajuste χ^2 .

3.3.3 Análisis cuantitativo de las fases presentes en las diferentes mezclas.

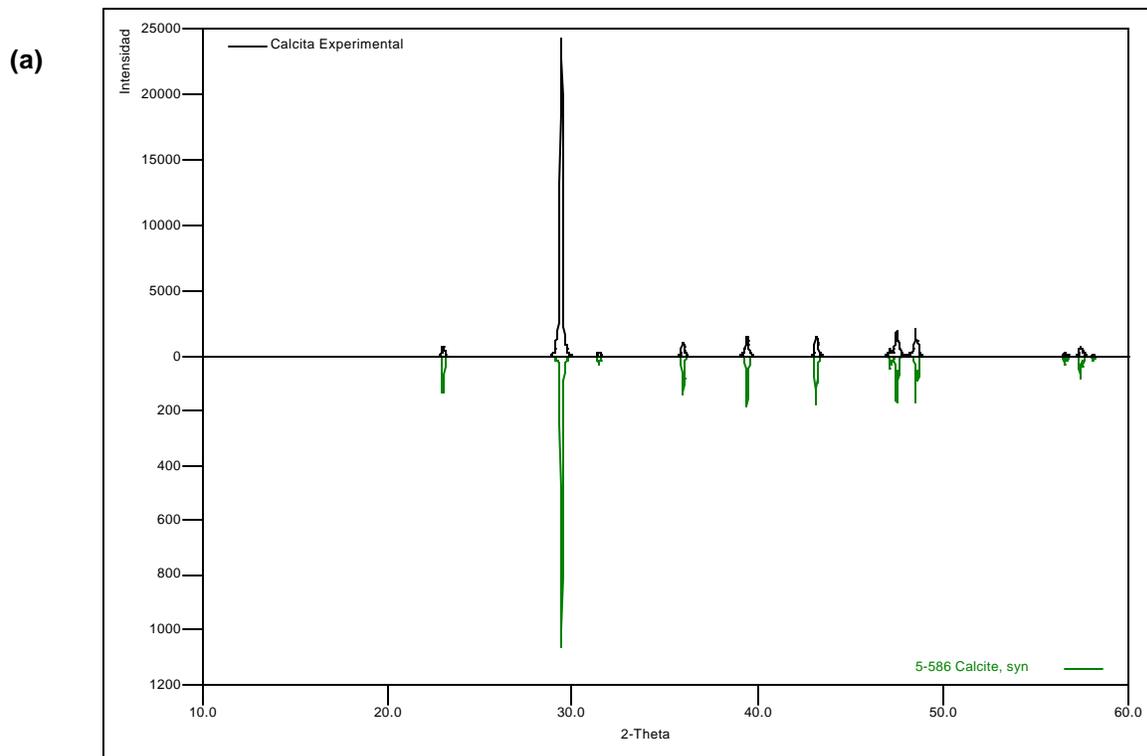
Al finalizar el refinamiento de las diferentes mezclas, es posible determinar la composición para cada una de las fases presentes en ellas, a través de los factores de escala refinados en el último ciclo del refinamiento. Estos valores son convertidos a sus respectivos porcentajes en peso mediante la expresión (53) e igualmente la cantidad de material amorfo es cuantificada con la ecuación (54).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

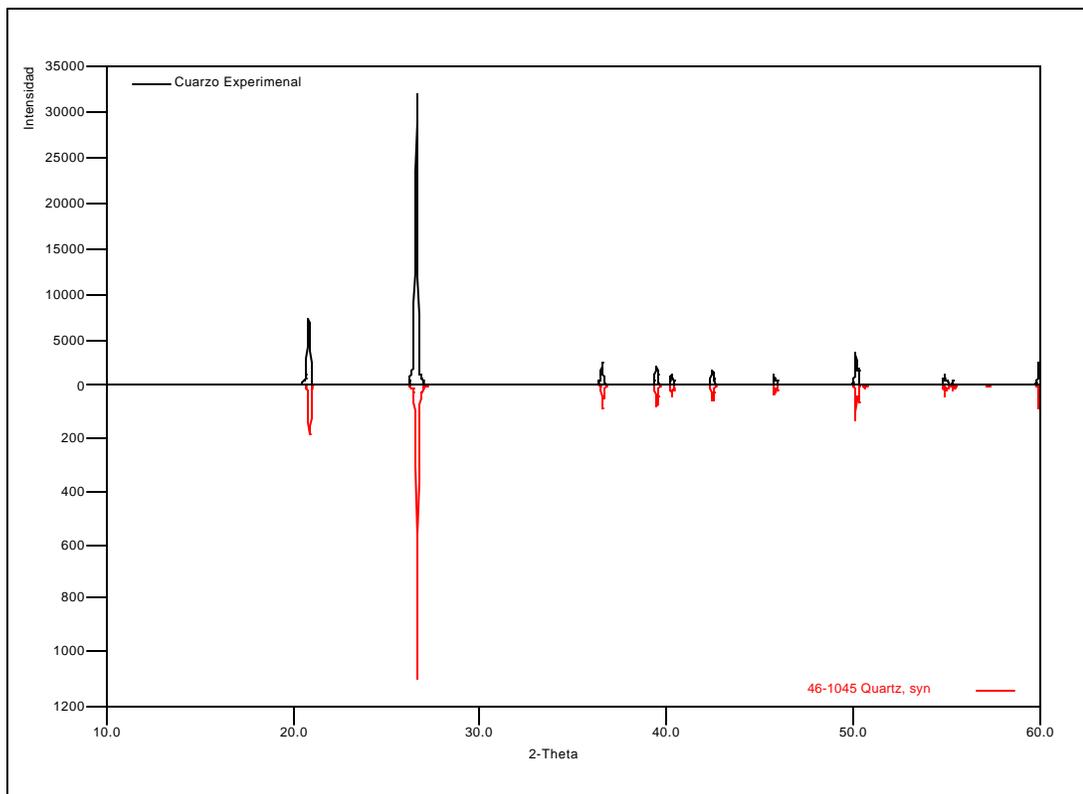
4.1 Análisis cualitativo para cada una de las muestras.

Los perfiles de DRX de los análisis cualitativos para las diferentes muestras patrón obtenidos con ayuda del programa *Search Match* se presentan en las Figuras 35 a la 37, y en la Figura 38 se muestra el perfil de DRX de la fase amorfa. Para las muestras de *calcita*, *cuarzo*, *fluorita*, y *siderita* no se encontró la presencia de otros minerales, mientras que para la *zincita*, *caolinita* y *corindón* se pudo observar la presencia de alguna otra fase o fases, las cuales no se lograron identificar debido a que están en muy poca proporción.

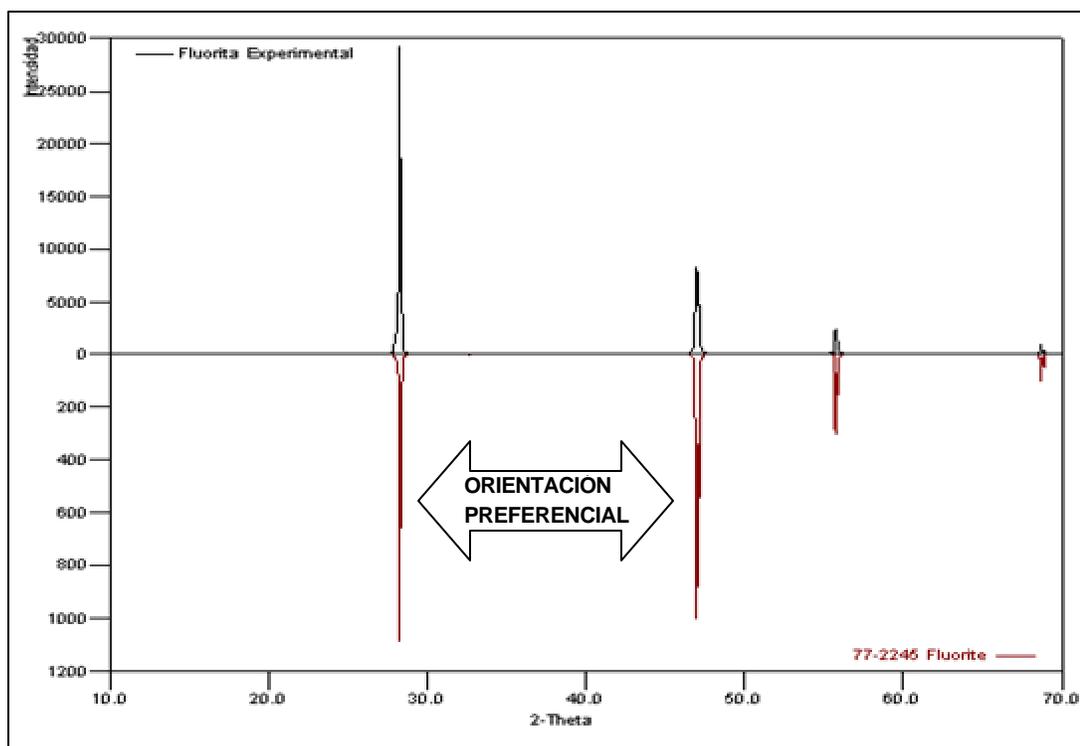
Figura 35. Análisis cualitativo para las muestras no arcillosas. (a) Calcita. (b) Cuarzo. (c) Fluorita. (d) Zincita. (e) Siderita.



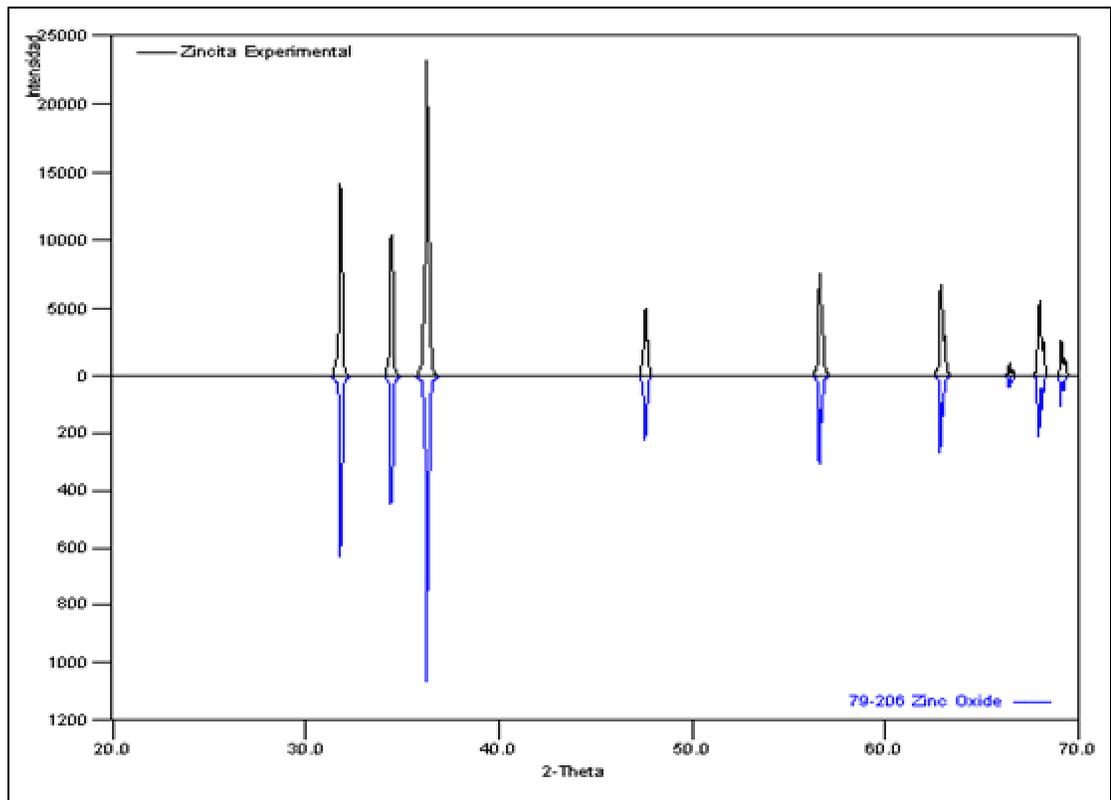
(b)



(c)



(d)



(e)

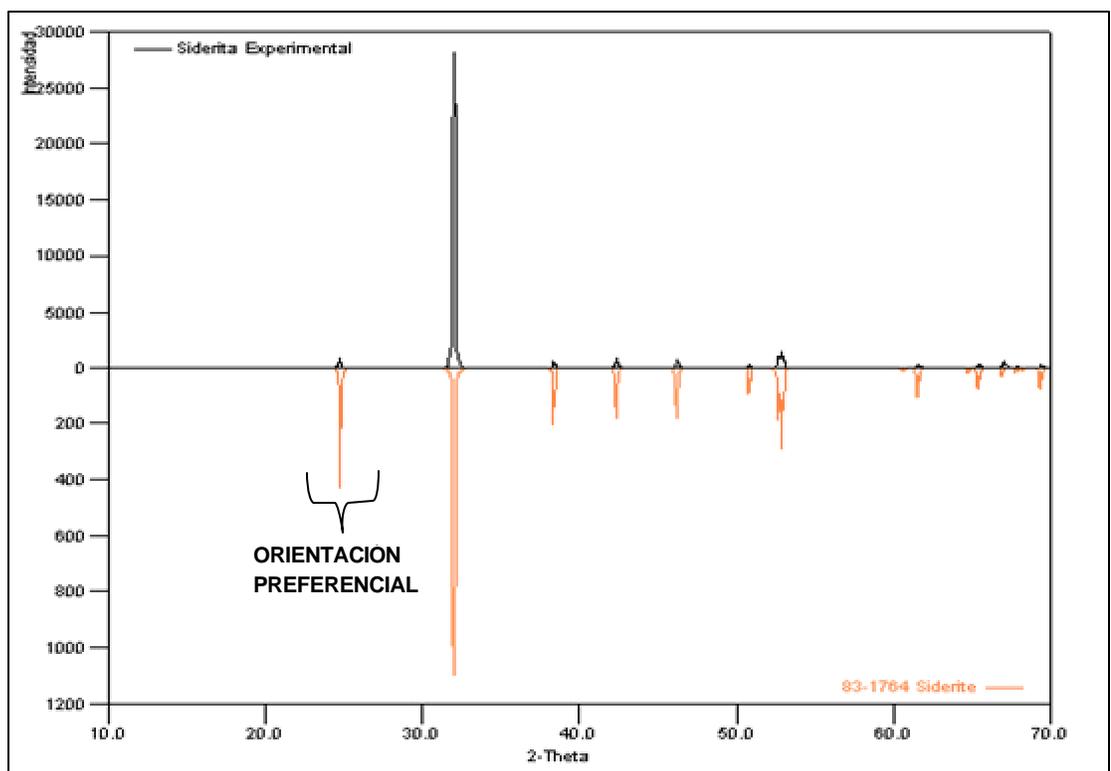


Figura 36 Análisis cualitativo para la muestra arcillosa Caolinita Kga-1.

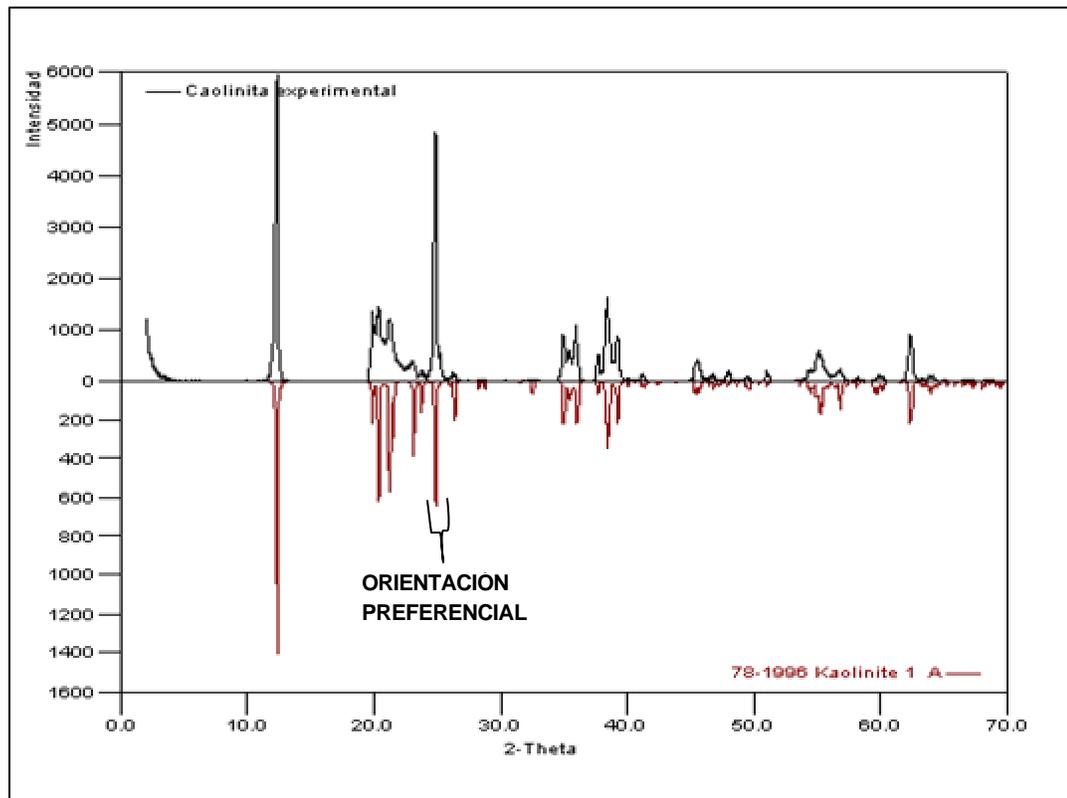


Figura 37. Análisis cualitativo del estándar interno Corindón.

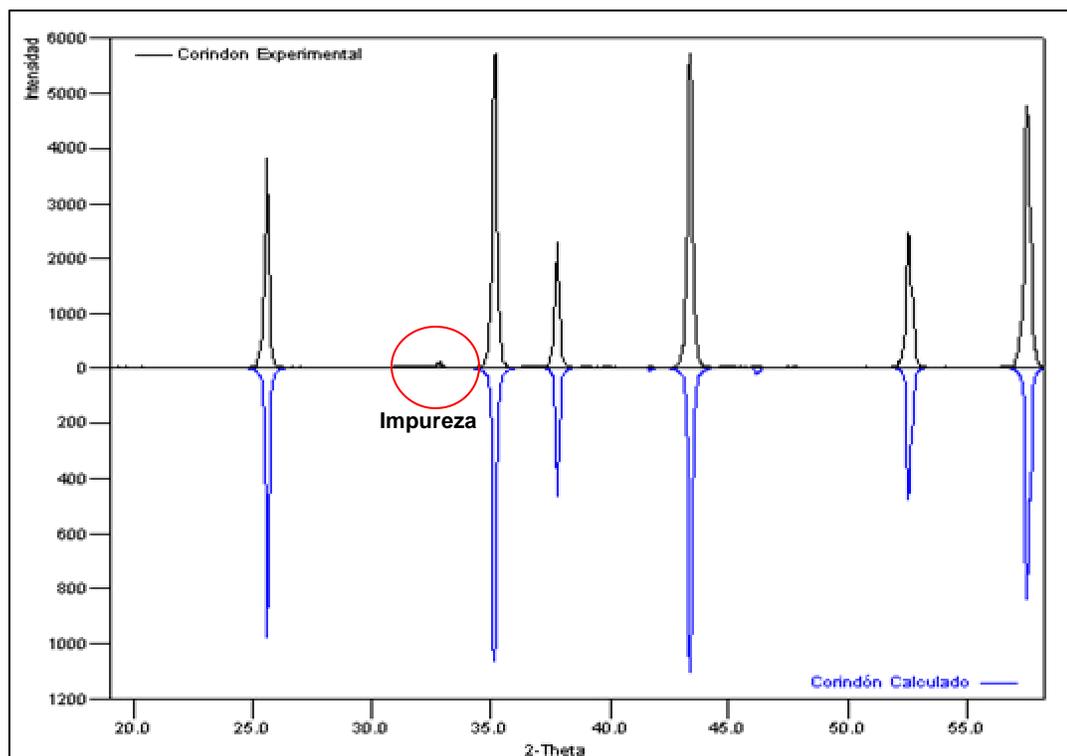
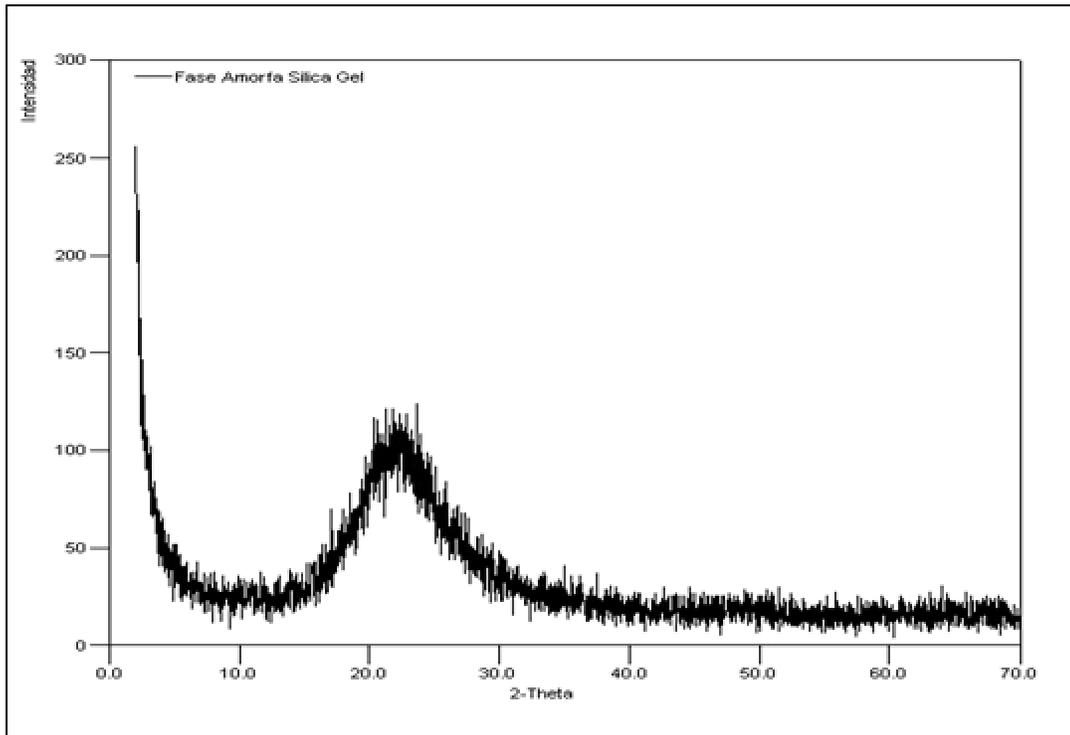


Figura 38. Perfil de DRX de la muestra amorfa Silica Gel.



También se observó orientación preferencial en la *fluorita*, *siderita* y *caolinita*. En la fluorita la orientación puede ser debido a la posible presencia de algunos óxidos de tierras raras, especialmente de Itrio y Cesio, los cuales generalmente sustituyen al calcio (Cornelius, 1985). En lo que respecta a la *siderita* y *caolinita* ésta se debe fundamentalmente a su morfología laminar, originando diferencias en algunas de sus reflexiones, en la siderita se presenta en la reflexión (012) y en la *caolinita* en la reflexión (002). En cuanto al perfil de DRX del material amorfo, se observó la banda ancha característica para un material no cristalino, como es el caso de la silica gel, que corresponde a un rango de 2θ entre 10° y 35° aproximadamente.

Los resultados obtenidos del indexado con ayuda del programa Dicvol04 para cada una de las fases seleccionadas se representan en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de la celda unidad obtenidas del indexado con Dicvol04 para cada una de las reflexiones correspondientes a las diferentes fases en estudio.

PARAMETROS	Muestras patrón						
	Calcita	Cuarzo	Fluorita	Zincita	Siderita	Caolinita	Corindón
a (Å)	4.98958	4.91561	5.46161	3.24779	4.68475	5.1554	4.75950
b (Å)	4.98958	4.91561	5.46161	3.24779	4.68475	8.9448	4.75950
c (Å)	17.06263	5.40702	5.46161	5.20334	15.34510	7.4048	12.98451
α (°)	90	90	90	90	90	91.70	90
β (°)	90	90	90	90	90	104.862	90
γ (°)	120	120	90	120	120	89.822	120
V (Å ³)	367.88	113.15	162.92	47.53	291.66	164.95	254.73
Sistema Cristalino	Hexagonal	Hexagonal	Cúbico	Hexagonal	Hexagonal	Triclinico	Hexagonal
F_N	$F_{17} = 80.1$ (0.0037,41)	$F_{12} = 80.4$ (0.0107,14)	$F_6 = 242.4$ (0.0017,15)	$F_9 = 949.1$ (0.0008,12)	$F_{11} = 67.2$ (0.0037,44)	-----	$F_7 = 57.2$ (0.0039,31)
M_N	$M_{17} = 131.1$	$M_{12} = 130.6$	$M_6 = 935.6$	$M_9 = 2431.2$	$M_{11} = 132.0$	-----	$M_7 = 166.1$

El proceso de indexar cada una de las fases proporcionó una idea más precisa a cerca del sistema cristalino y el grupo espacial al cual pertenecen cada una de ellas y de paso seleccionar los diferentes modelos estructurales para ser aplicados al análisis cuantitativo por el método de Rietveld, utilizando para ello los valores de la celda unidad hallados experimentalmente y las posiciones atómicas, factores de temperatura y número de fórmulas por celda unidad obtenidos de la base de datos de la ICSD. Los números reportados por la ICSD para las diferentes tarjetas correspondientes a los modelos escogidos se muestran en la Tabla 10, e igualmente en el anexo A se reportan cada una de estas tarjetas con todos los parámetros estructurales utilizados para el refinamiento.

Tabla 10. Números de las Tarjetas de la ICSD asignados a los diferentes modelos seleccionados para el refinamiento.

Mineral	Número de la Tarjeta ICSD
Corindón	85137
Cuarzo	31228
Zincita	26170
Fluorita	60559
Calcita	16710
Siderita	100678
Caolinita	68697

4.2 Análisis cuantitativo de fases por el método de Chung o RIR

4.2.1 Cálculo de los valores RIR para cada fase. Los diferentes valores de RIR para cada fase fueron calculados siguiendo la metodología de trabajo expuestas en las secciones 3.2.1 y 3.2.2. También se realizó una comparación entre los valores de RIR calculados a partir de los datos restantes una vez eliminado el background con los RIR calculados a partir de los datos restantes una vez eliminados el background y $K\alpha_2$. En la Tabla 11 se muestran los valores RIR para cada muestra patrón y los reportados en la literatura.

Tabla 11. Valores RIR para cada muestra patrón y sus respectivas desviaciones.

MINERAL	RIR (Sin Background)	RIR (Sin Background y $K\alpha_2$)	RIR de la PDF
Calcita	5.53 ± 0.87	5.41 ± 0.91	3.20
Cuarzo	4.22 ± 0.23	4.19 ± 0.26	3.07
Fluorita	6.75 ± 0.39	6.69 ± 0.37	4.00
Siderita	10.21 ± 0.81	10.14 ± 0.77	3.58
Zincita	5.48 ± 0.08	5.55 ± 0.10	5.30
Caolinita	1.38 ± 0.03	1.40 ± 0.03	1.12

4.2.2 Análisis cuantitativo de las mezclas de 2, 3, y 4 fases. En la Tabla 12, se presenta la comparación entre los resultados del análisis cuantitativo de las mezclas de 2, 3 y 4 fases cuando se eliminó únicamente el background y cuando se eliminó el background y $K\alpha_2$.

Se puede observar que se obtienen resultados cuantitativos similares para las diferentes mezclas utilizando cualquiera de los dos tratamientos anteriormente mencionados, esto se puede ver claramente en las gráficas de % de peso conocido vs. % de peso experimental en las Figura 39 y 40. Por lo cual, es indiferente utilizar para el análisis cuantitativo por RIR cualquiera de los dos tratamientos. Teniendo en cuenta lo anterior, se decidió por utilizar la eliminación del background y la reflexión $K\alpha_2$ para todas las mezclas, ya que al no estar

presente dicha reflexión se facilita en gran parte el cálculo del área del pico de interés y a la vez se hace un gasto de tiempo menor en el análisis, caso contrario a lo que ocurre cuando no se elimina $K\alpha_2$, en la cual se requiere conocer la posición de $K\alpha_2$ para cada reflexión.

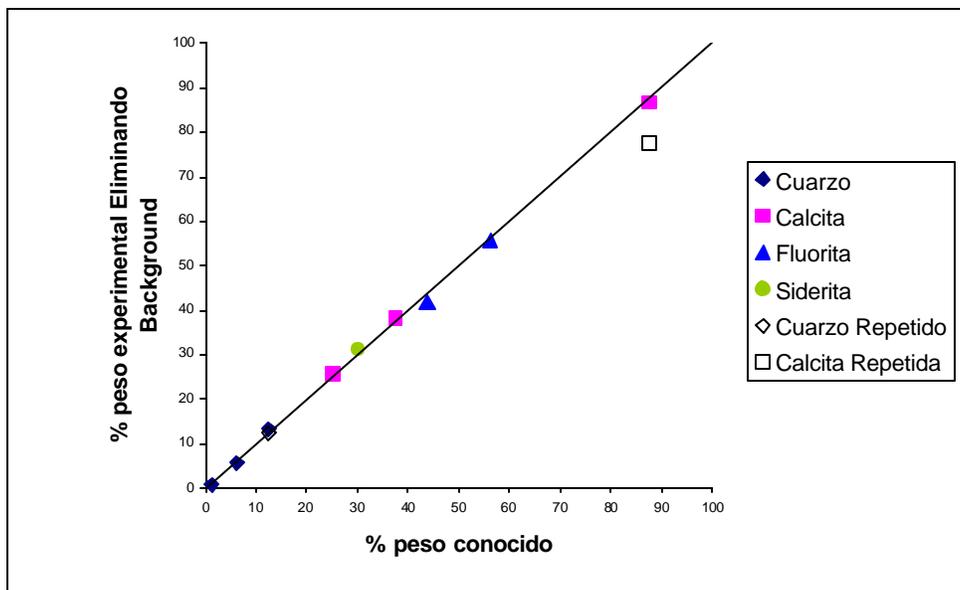
Tabla 12. Comparación de los resultados del análisis cuantitativo de las mezclas de 2,3 y 4 fases por el Método RIR eliminando el background y cuando se elimina el background y $K\alpha_2$.

Método	RIR (Eliminando el Background)				RIR (Eliminando Background y $K\alpha_2$)				
	% Peso Conocido	% Peso Experimental	Detección Presencia amorfo $\sum I_i/RIR \lll (X_o/X_c)^*I_c$	Error Absoluto	Error Relativo	% Peso Experimental	Detección Presencia amorfo $\sum I_i/RIR \lll (X_o/X_c)^*I_c$	Error Absoluto	Error Relativo
MEZCLA 2 FASES									
Cuarzo	12,52	13,32 ± 2,02		0,80	6,39	13,05 ± 1,89		0,53	4,23
Calcita	87,48	86,68 ± 2,02	697,98 >> 659,19	-0,80	-0,91	86,95 ± 1,89	467,55 >> 437,87	-0,53	-0,60
Silica gel	----	----		----	----	----		----	----
Cuarzo (Repetida)	12,52	12,43 ± 2,07		-0,09	-0,72	11,88 ± 2,17		-0,64	-5,11
Calcita (Repetida)	87,48	77,39 ± 7,07	545,64 << 604,18	-10,09	11,53	73,73 ± 9,71	358,21 << 402,78	-13,75	-15,72
Silica gel (Repetida)	----	10,18 ± 8,34		----	----	14,38 ± 11,62		----	----
Cuarzo	43,73	44,13 ± 4,30		0,40	0,91	45,99 ± 5,21		2,26	5,17
Fluorita	31,24	24,90 ± 2,88	544,45 << 590,56	-6,34	-20,29	25,93 ± 3,18	360,69 << 375,67	-5,31	-17,00
Silica gel	25,03	30,97 ± 1,84		5,94	23,73	28,08 ± 4,44		1,12	4,48
MEZCLA 3 FASES									
Cuarzo	6,27	5,81 ± 0,45		-0,46	-7,34	5,74 ± 0,44		-0,53	-8,45
Fluorita	56,23	55,72 ± 3,30	720,18 >> 620,02	-0,51	-0,91	55,88 ± 3,06	479,03 >> 423,11	-0,35	-0,62
Calcita	37,51	38,23 ± 2,60		0,72	1,92	38,45 ± 2,88		0,94	2,51
Cuarzo	37,50	34,58 ± 1,05		-2,92	-7,79	35,67 ± 1,04		-1,83	-4,88
Fluorita	18,76	17,76 ± 2,37	506,05 << 587,37	-1,00	-5,33	18,26 ± 2,17	336,27 << 378,82	-0,50	-2,67
Siderita	25,01	17,71 ± 2,04		-7,30	-29,19	18,20 ± 1,93		-6,81	-27,23
Silica gel	18,74	29,95 ± 4,57		11,21	59,82	27,87 ± 3,92		9,13	48,72
MEZCLA 4 FASES									
Cuarzo	1,25	0,95 ± 0,19		-0,30	-24,00	0,93 ± 0,21		-0,32	-25,60
Fluorita	43,75	41,90 ± 3,18	549,46 >> 524,50	-1,85	-4,23	41,05 ± 3,26	364,08 >> 356,55	-2,70	-6,17
Calcita	25,00	25,85 ± 1,63		0,85	3,40	26,26 ± 1,48		1,26	5,04
Siderita	30,00	31,30 ± 1,74		1,30	4,33	31,77 ± 1,83		1,77	5,90
Cuarzo	18,74	19,21 ± 4,50		0,47	2,51	19,50 ± 4,88		0,76	4,06
Fluorita	10,52	12,53 ± 0,75		2,01	19,11	11,96 ± 0,72		1,44	13,69
Calcita	12,51	12,38 ± 0,95	516,13 << 528,06	-0,13	-1,04	12,80 ± 0,90	339,05 << 344,08	0,29	2,32
Siderita	43,73	41,44 ± 2,64		-2,29	-5,24	42,03 ± 2,86		-1,70	-3,89
Silica gel	12,50	14,45 ± 3,77		1,95	15,60	13,72 ± 4,32		1,22	9,76

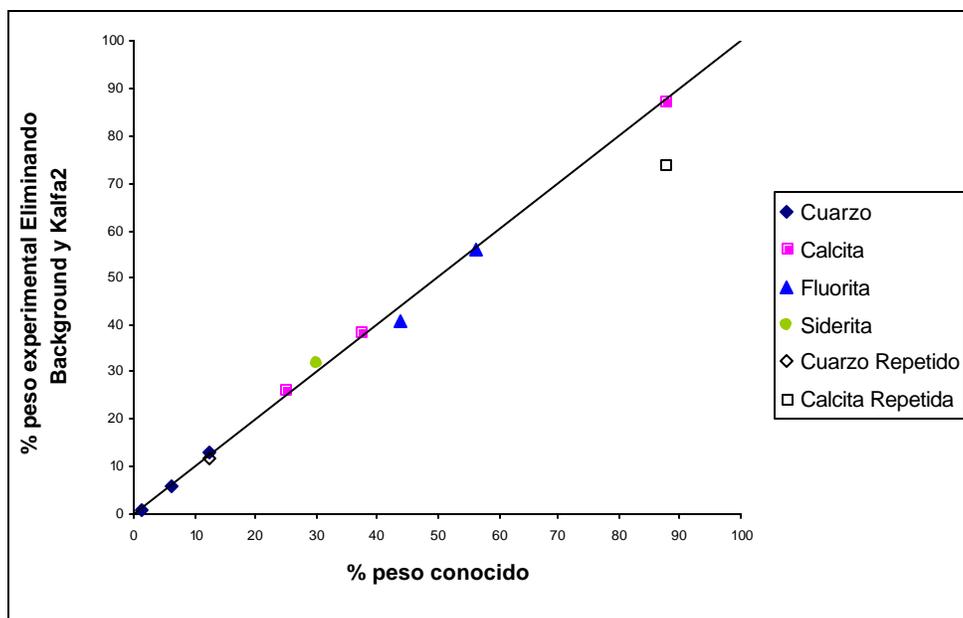
En las gráficas de la Figura 39 se observa que existe una buena correlación entre los porcentajes cuantitativos conocidos y experimentales para las mezclas de 2, 3 y 4 fases sin amorfo, aunque hubo una pequeña variación con respecto a la mezcla de 2 fases (*calcita-cuarzo*) utilizada para evaluar la repetibilidad.

Figura 39. Gráficas de % en peso conocido vs. % en peso experimental para las mezclas de 2, 3 y 4 fases sin amorfo. a) Eliminando el *background*, b) Eliminando el *background* y $K\alpha_2$.

(a)



(b)

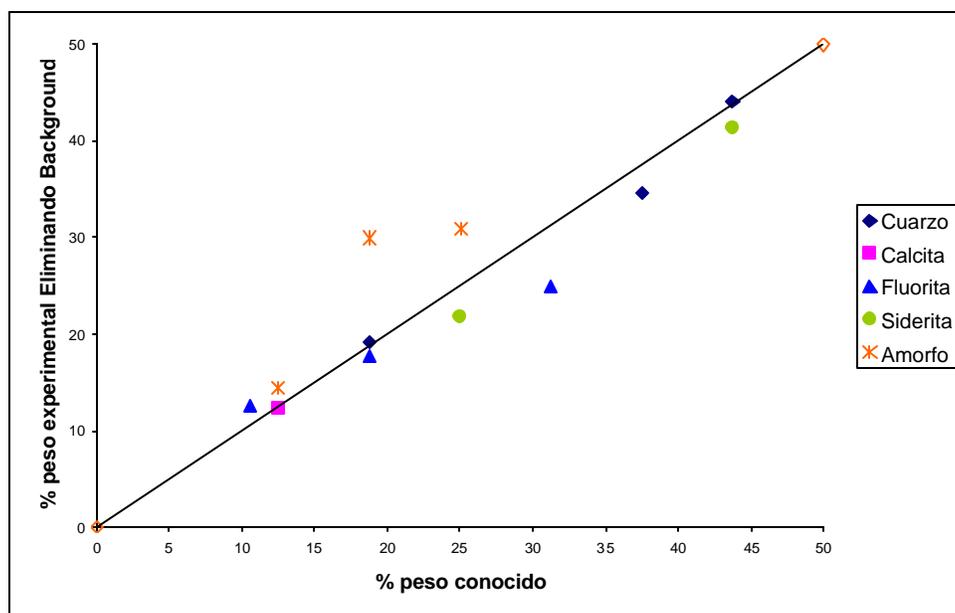


Esta variación se debió posiblemente a una ligera orientación preferencial por parte de la *calcita* en la reflexión (104), lo que causó que en dicha mezcla se detectara un incremento del porcentaje de material amorfo de alrededor de un 10%. Debido a ello, no fue posible evaluar la repetibilidad de dicha medición.

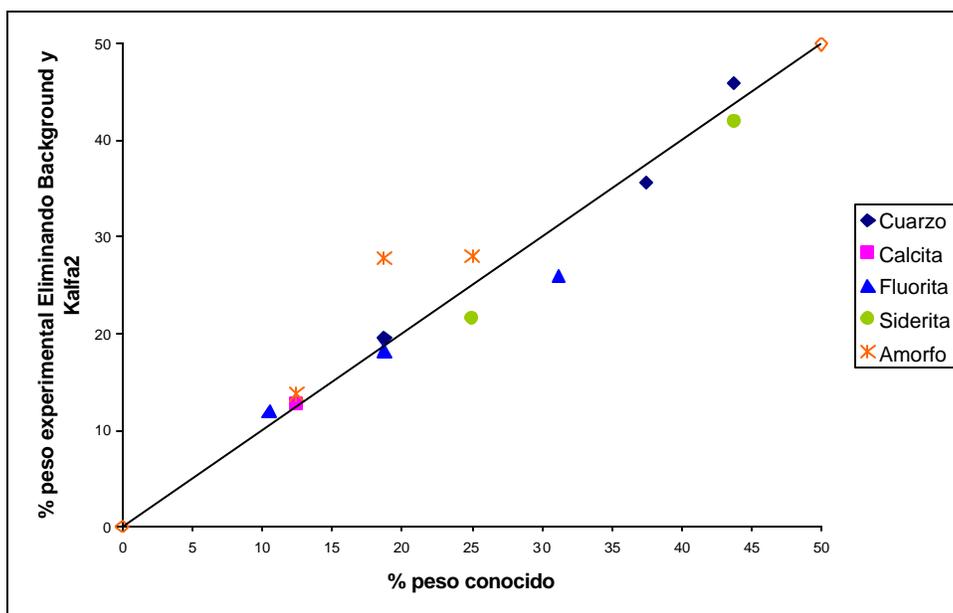
En la Figura 40, igualmente se observa una ligera dispersión entre los porcentajes cuantitativos conocidos y experimentales, aunque también aquí se presentó una variación en el porcentaje de material amorfo para la mezcla de 3 fases (*cuarzo*, *fluorita* y *siderita*). Esta variación podría ser causada por una orientación preferencial por parte de la siderita en las reflexiones (012) y (104), lo cual afecta las intensidades y por ende el cálculo del porcentaje de la respectiva fase. Se sabe que, el valor del porcentaje amorfo en una mezcla por el método RIR, se calcula a partir de la diferencia entre la suma total del material cristalino y la consecuente normalización de ésta. Por lo tanto, como se observa en la Tabla 12, la contribución de la siderita esta en menor proporción comparada con la conocida, por lo que la proporción restante podría estar considerada dentro del porcentaje de material amorfo. Otra posibilidad puede estar relacionada a un error en la estimación y remoción del background en presencia de amorfo durante el tratamiento de los datos.

Figura 40. Gráficas de % en peso conocido vs. % en peso experimental para las mezclas de 2, 3 y 4 fases con amorfo. a) Eliminando el background. b) Eliminando el background y $K\alpha_2$.

a)



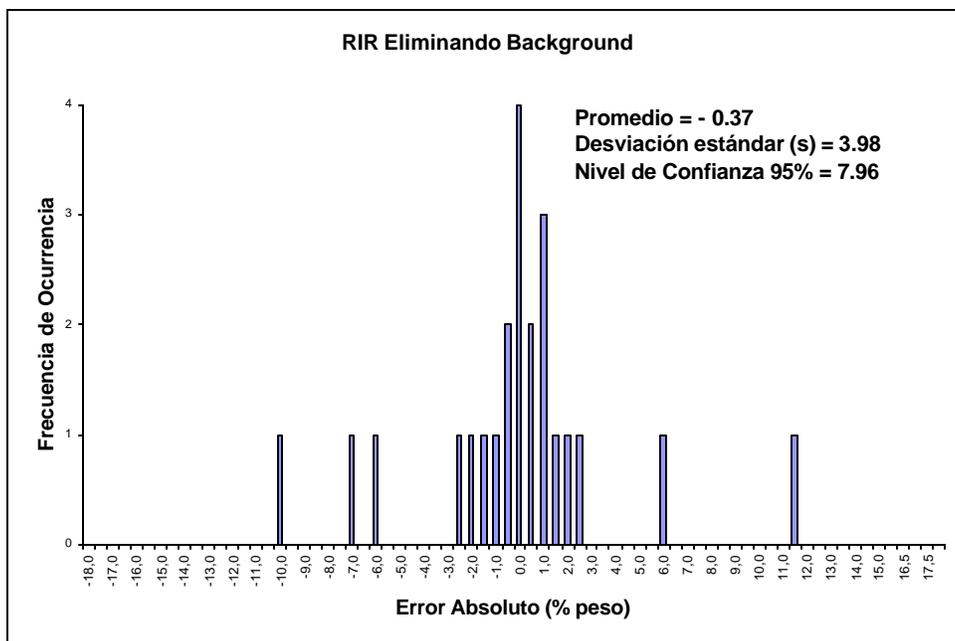
b)



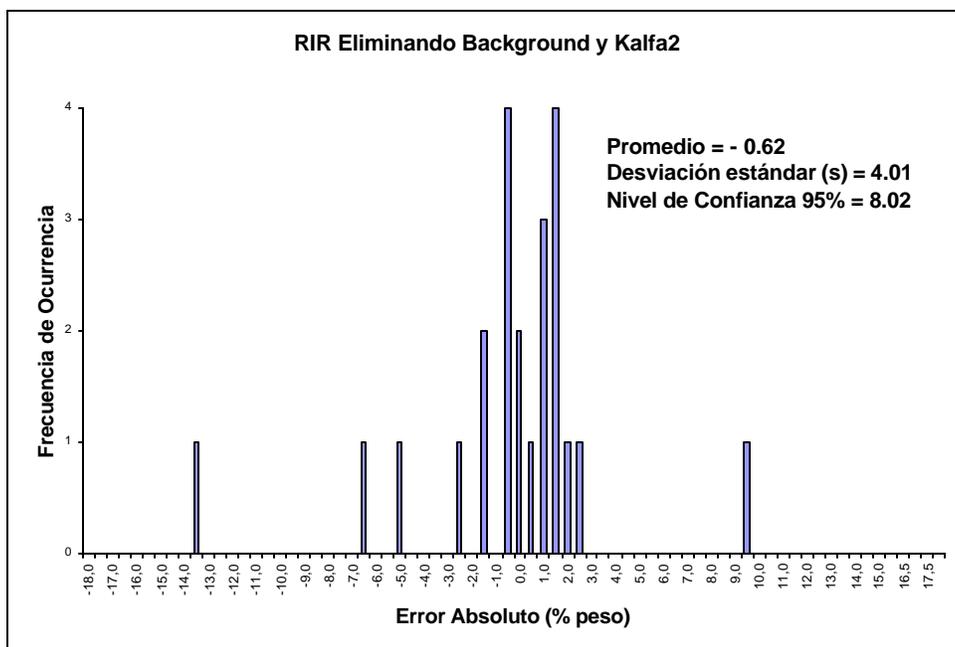
Por otro lado, los resultados de la distribución de frecuencia de los errores absolutos para las mezclas de 2, 3 y 4 fases cuando se elimina solamente el background y cuando se elimina junto con $K\alpha_2$ se ilustran en la Figura 41. En general, estos histogramas muestran que hay una pequeña diferencia entre los resultados con los dos tratamientos de datos, aunque se observa claramente que el proceso de eliminar el background es ligeramente más exacto que el proceso de eliminar el background y $K\alpha_2$. Pero se encontró que los valores de las desviaciones para cada tratamiento en todas las mezclas sin amorfo y con amorfo están en un rango entre 3.78% ($2s = 7.96$) y 4.01% ($2s = 8.02$) en peso. Así que, una incertidumbre de $\pm 8\%$ en peso es una razonable estimación de la máxima desviación en un nivel de confianza del 95% para todas las fases analizadas, probablemente este valor se vea afectado por pequeños errores originados por la aparente distribución normal.

Figura 41. Distribución de frecuencia de los errores absolutos para las mezclas de 2, 3 y 4 fases cuando se elimina: a) Background y b) Background y $K\alpha_2$.

a)



b)

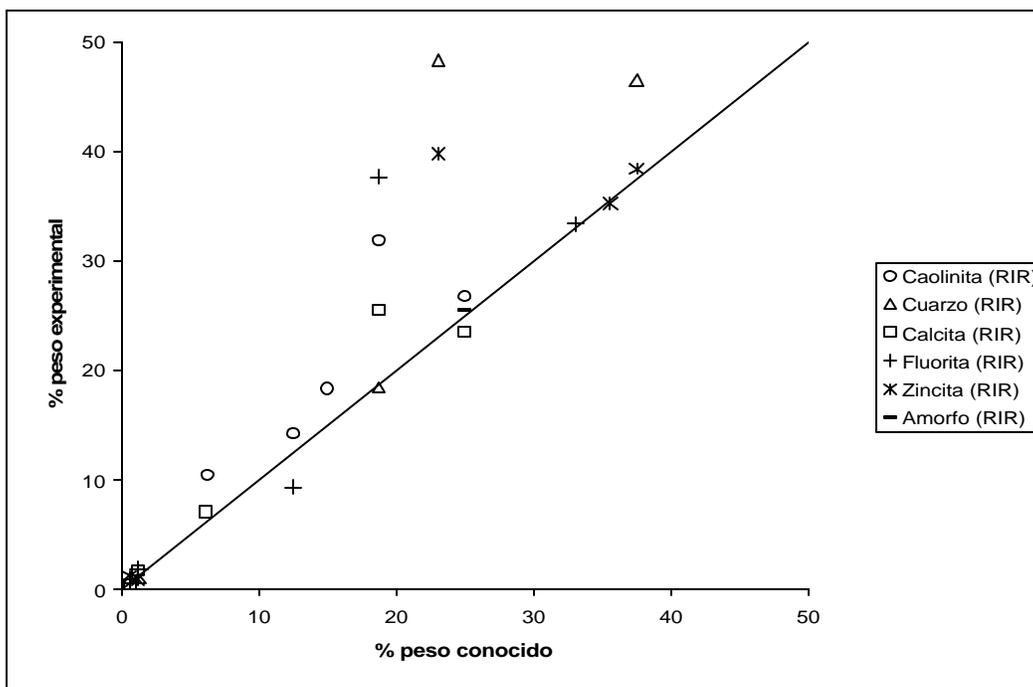


En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos de las mezclas de 5 fases utilizadas en la determinación del límite de detección de las fases no arcillosas. En ella se observó que el método RIR tiene la capacidad de poder cuantificar porcentajes del orden del 0.5 a 1.25% en peso para todas las fases analizadas. También se encontró que para las mezclas 3, 4 y 5 los porcentajes experimentales difieren altamente de los conocidos, como se puede observar en la Figura 42. Esto es posiblemente debido a que el método no es tan sensible en la detección del material amorfo o también podría ser a un error cometido durante la remoción del background.

Tabla 13. Resultados del análisis cuantitativo por el método RIR de las mezclas de 5 fases de minerales arcillosos y no arcillosos.

Método	RIR				
	% Peso Conocido	% Peso Experimental	Detección Presencia de amorfo $\sum I/RIR \lll (X_0/X_c) \cdot I_c$	Error Absoluto	Error Relativo
MEZCLA 1					
Caolinita	25,00	26,74		1,74	6,96
Cuarzo	18,75	18,45		-0,30	-1,60
Calcita	6,25	7,09	614,00 >> 560,65	0,84	13,44
Fluorita	12,52	9,38		-3,14	-25,08
Zincita	37,48	38,34		0,86	2,29
Silica Gel	----	----		----	----
MEZCLA 2					
Caolinita	12,50	14,22		1,72	13,76
Cuarzo	1,27	1,01		-0,26	-20,47
Calcita	25,00	23,49	382,00 << 385,22	-1,51	-6,04
Fluorita	0,64	0,61		-0,03	-1,92
Zincita	35,61	35,24		-0,37	-1,04
Silica Gel	24,98	25,42		0,44	1,76
MEZCLA 3					
Caolinita	18,75	31,85		13,10	69,87
Cuarzo	0,63	0,97		0,34	53,97
Calcita	18,74	25,47	317,72 >> 300,69	6,73	35,99
Fluorita	1,27	1,94		0,67	52,76
Zincita	23,12	39,78		16,66	72,06
Silica Gel	37,49	----		----	----
MEZCLA 4					
Caolinita	6,27	10,44		4,17	66,51
Cuarzo	23,11	48,29		25,18	108,96
Calcita	1,26	1,70	307,90 >> 281,11	0,44	34,92
Fluorita	18,78	37,68		18,90	100,64
Zincita	0,62	1,23		0,61	98,39
Silica Gel	49,96	----		----	----
MEZCLA 5					
Caolinita	15,00	18,35		3,35	22,33
Cuarzo	37,50	46,43		8,93	23,81
Calcita	0,64	0,52	469,46 >> 362,22	-0,12	-18,75
Fluorita	33,12	33,35		0,23	0,69
Zincita	1,25	0,96		-0,29	-23,20
Silica Gel	12,49	----		----	----

Figura 42. Gráfica de % en peso conocido vs. % en peso experimental para las 5 mezclas utilizadas en el cálculo del límite de detección.

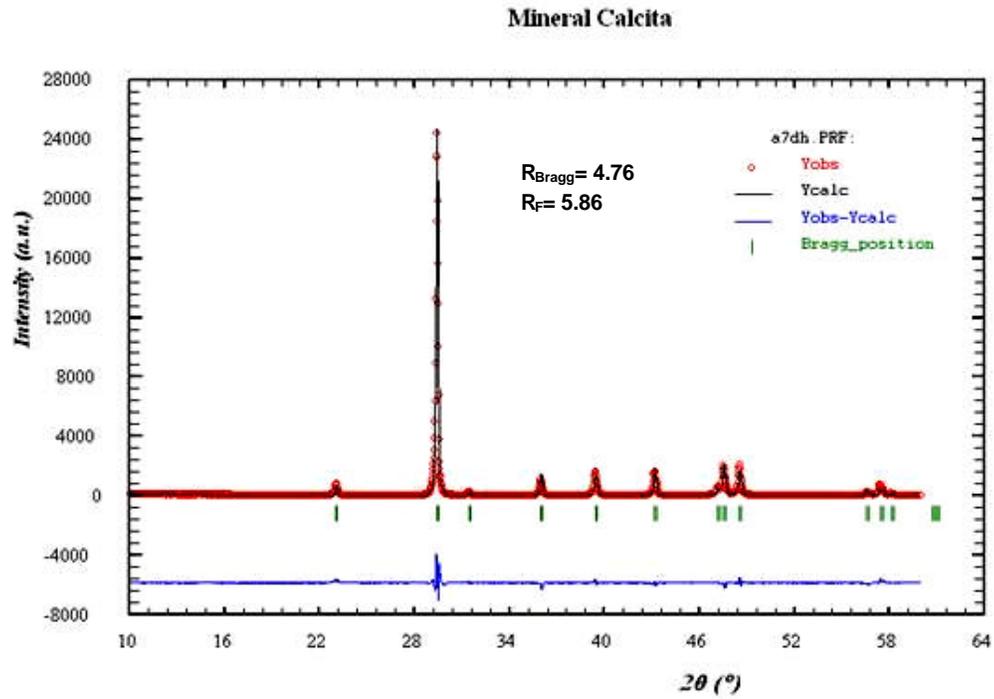


4.3 Análisis cuantitativo de fases por el método de Rietveld

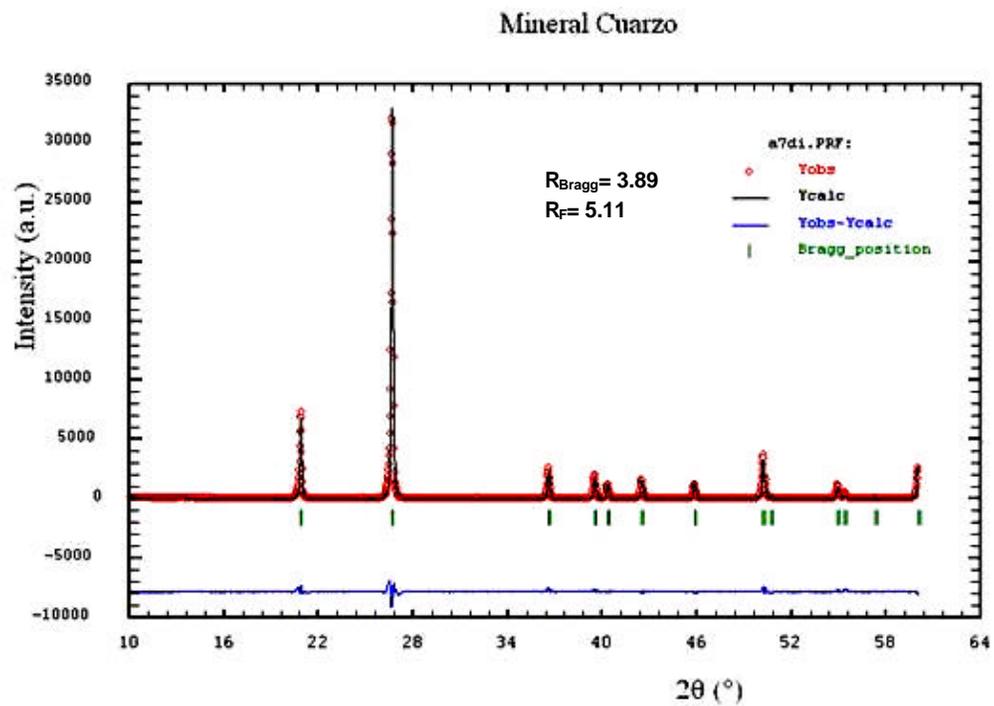
4.3.1 Refinamiento de cada muestra patrón. En la Figura 43 se muestran los diferentes perfiles de DRX refinados por el método de Rietveld para cada una de las muestras patrón y los respectivos valores de criterio de ajuste, los cuales permitieron evaluar la confiabilidad de los modelos seleccionados. Cada muestra patrón fue refinada con ayuda del programa Fullprof2004.

Figura 43. Perfiles de DRX de los diferentes minerales refinados por el método de Rietveld:(a).Calcita (b) Cuarzo (c) Fluorita (d) Siderita (e) Zincita (f) Caolinita.(g) Corindón.

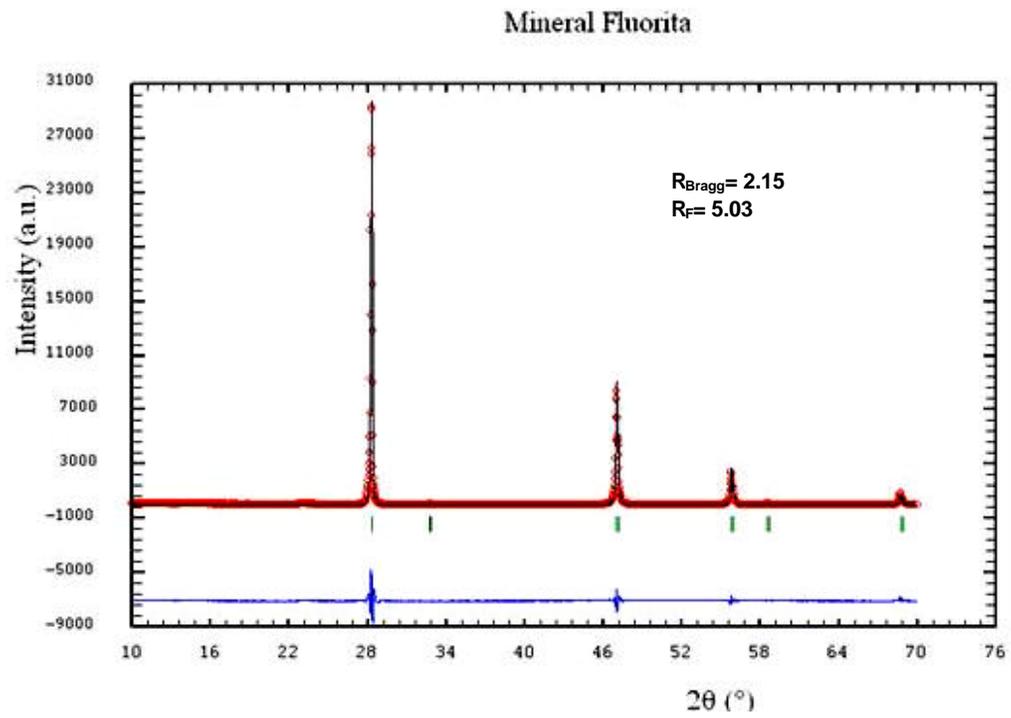
(a)



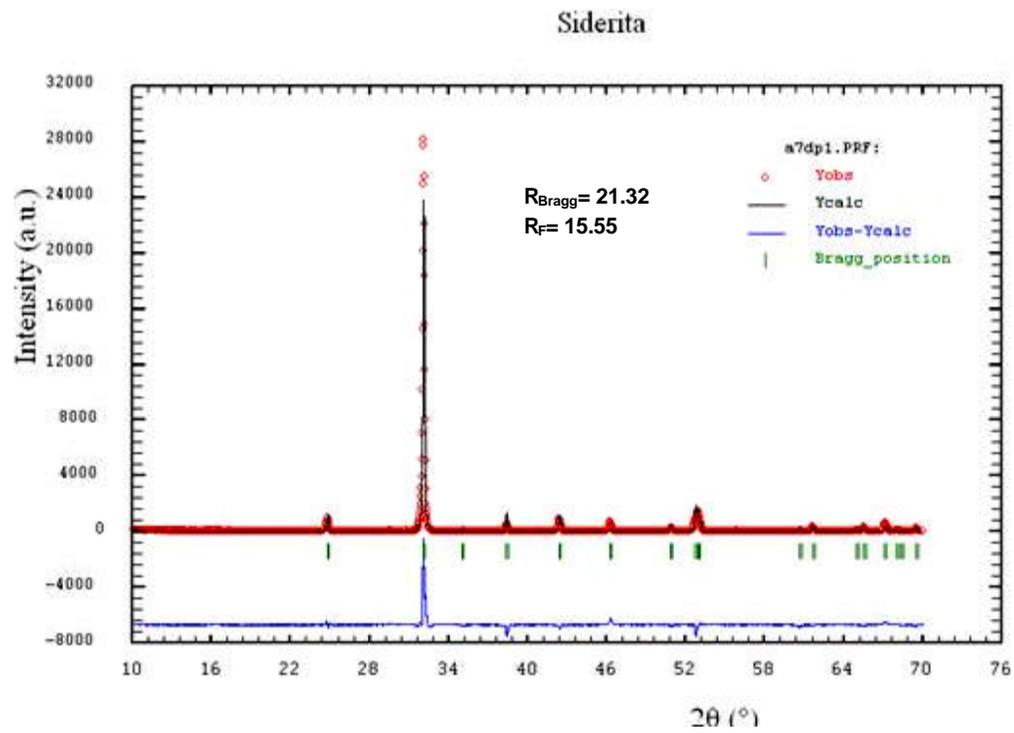
(b)



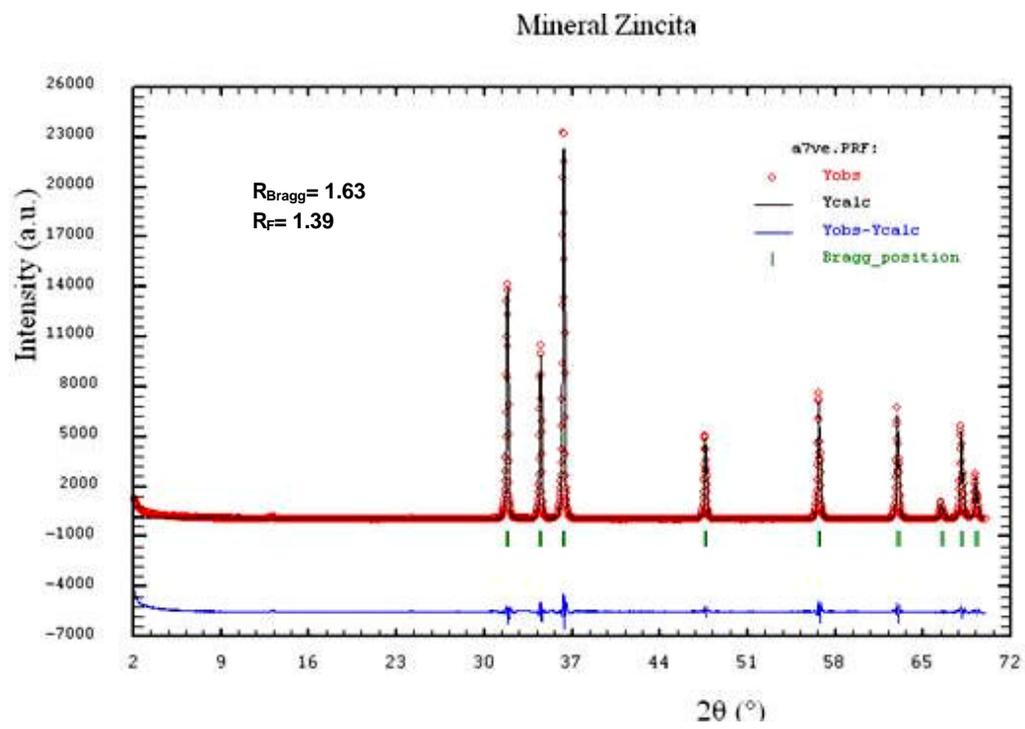
(c)



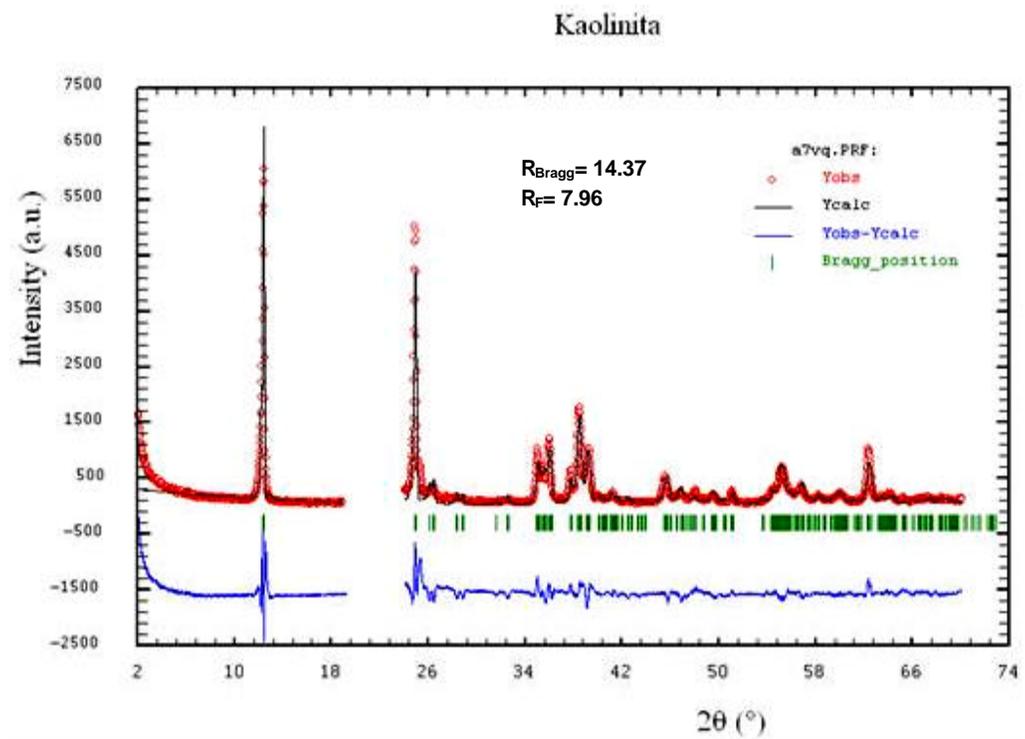
(d)



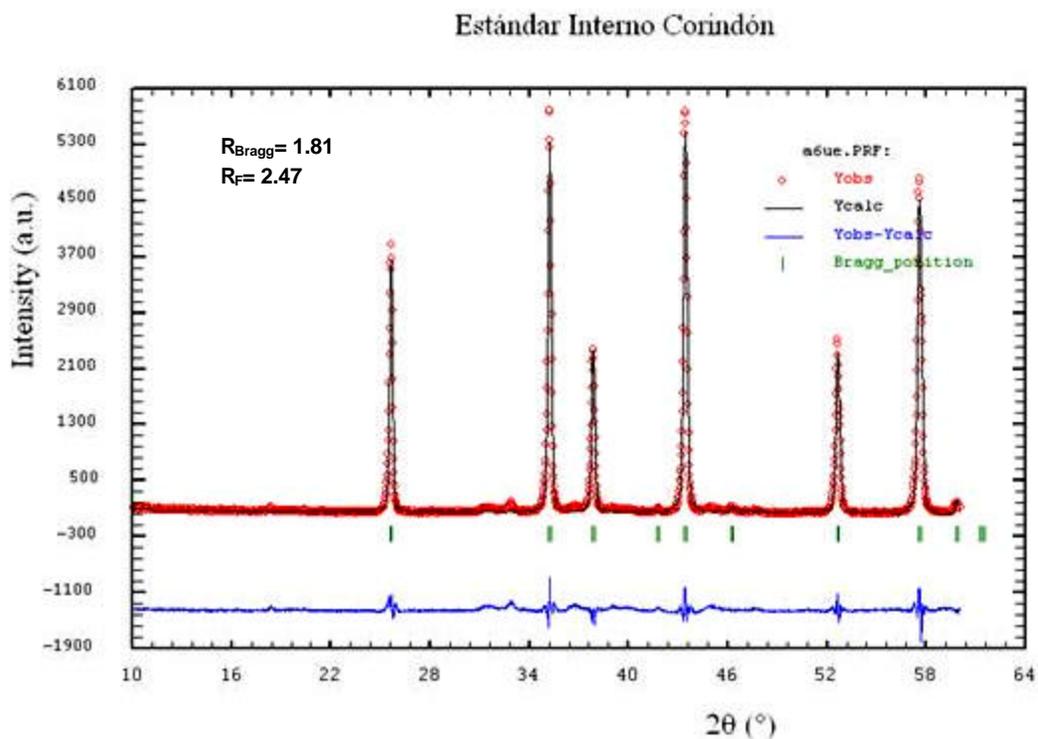
(e)



(f)



(g)

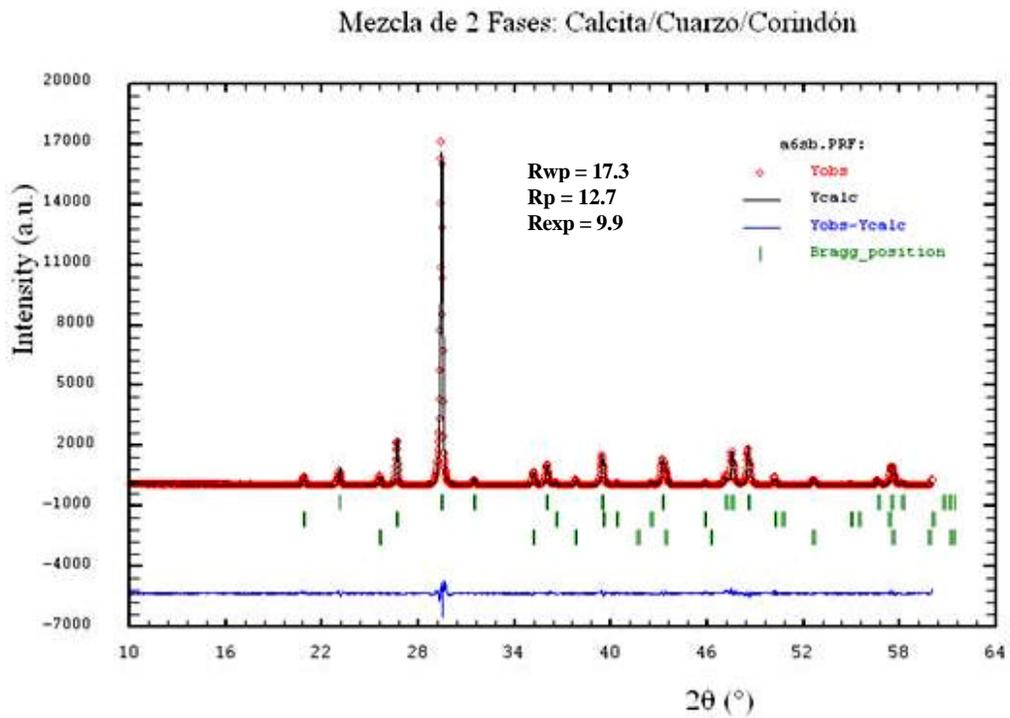


Los anteriores refinamientos para cada fase por el método de Rietveld permitieron seleccionar los mejores modelos estructurales que se utilizaron para refinar las diferentes mezclas. En la mayoría de las fases refinadas se observó una ligera orientación preferencial en los picos de mayor intensidad, sobre todo en las muestras de *siderita* y *caolinita*. En el refinamiento de la *caolinita* se presentó una región comprendida entre 20° y 25° de 2θ que fue difícil de refinar, y por lo tanto se excluyó del proceso de refinamiento. Esta región excluida en sí representa la parte amorfa para este tipo de arcillas. También se muestran los valores de ajuste R_{Bragg} y R_F para cada fase, la mayoría de estos valores son muy buenos excepto para la *siderita*, debido a que se disponía de un solo modelo estructural para refinar.

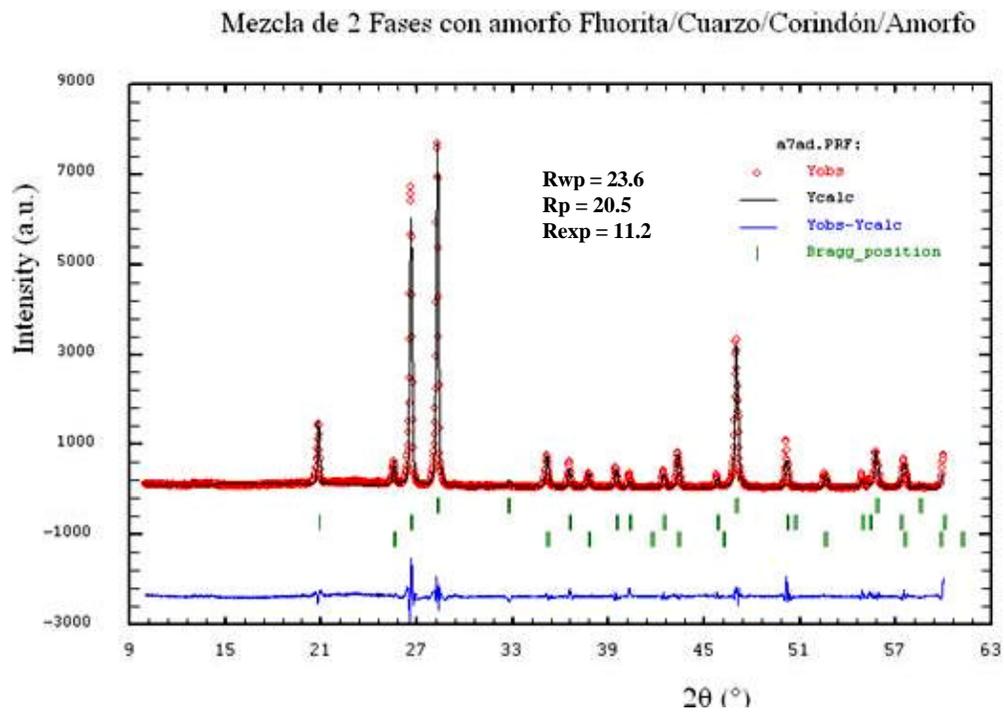
4.3.2 Refinamiento de las mezclas de 2 fases. Utilizando el programa Fullprof2004 se refinaron las mezclas de 2 fases con y sin amorfo. En la Figura 44 se visualizan los perfiles refinados para las mezclas, en el cual se presenta una ligera orientación preferencial para la *calcita*.

Figura 44. Refinamiento por Rietveld de la mezcla de dos fases sin amorfo (a) y con amorfo (b).

(a)



(b)



Como se puede observar en las figuras anteriores, los refinamientos realizados con el programa Fullprof2004 son bastante buenos teniendo en cuenta los valores residuales para cada fase, R_B y R_F los cuales oscilan entre 2.72 y 11.97 y entre 3.23 y 11.25 respectivamente. Igualmente los valores residuales del patrón en conjunto para las dos mezclas, R_{wp} , R_p y R_{exp} , oscilan entre 16.9 y 23.4, 12.3 y 20.4 y entre 8.38 y 9.61 respectivamente. El inconveniente encontrado es que muy a pesar de lograr un buen refinamiento de las variables involucradas, el análisis cuantitativo de las mezclas utilizadas no fue tan exacto como se esperaba. Al comparar los resultados obtenidos con el programa FULLPROF2004 y el programa comercial Riqas (Rietveld), se observa una mayor exactitud con este último. Esta comparación se presenta en la Tabla 14. Por esta razón se decidió implementar el programa Riqas para aplicar el método de Rietveld.

Tabla 14. Comparación de los análisis cuantitativos de las mezclas de dos fases sin y con amorfo por el método de Rietveld utilizando los programas Fullprof2004 y Riqas.

Mezcla sin amorfo			
Mineral	% peso conocido	% peso Fullprof2004	% peso Rietveld (Riqas)
Calcita	69.95	77.59 ± 1.20	67.18 ± 1.56
Cuarzo	10.00	9.88 ± 1.42	11.15 ± 1.45
Corindón	20.05	12.53 ± 0.30	21.78 ± 0.57
Mezcla con amorfo			
Fluorita	24.99	42.56 ± 1.74	17.84 ± 1.92
Cuarzo	34.98	42.72 ± 1.58	35.36 ± 0.56
Corindón	20.01	14.72 ± 0.17	20.41 ± 0.14
Silica gel	20.02	————	26.15 ± 2.12

En la Tabla 15 se muestra la comparación entre los dos métodos de análisis cuantitativo RIR (eliminando background y $K\alpha_2$) y Rietveld (Riqas) para las mezclas de 2, 3 y 4 fases. Se observó que los resultados obtenidos por Rietveld (Riqas) para las diferentes fases sin amorfo y con amorfo están ligeramente dispersos con respecto al valor conocido. Esta dispersión se ve claramente en las Figuras 45 y 46, y también en la distribución de los valores de los errores

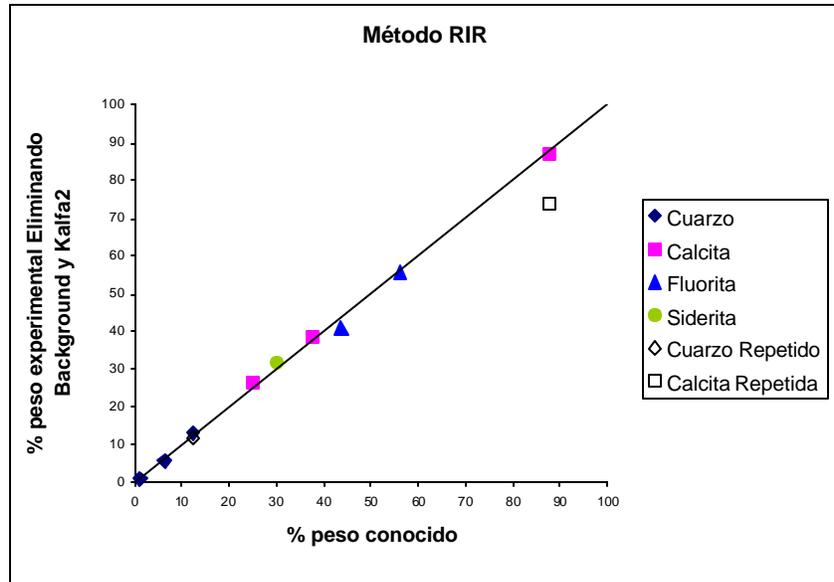
absolutos calculados en la Figura 47. Para la mezcla de 3 fases donde no se agrego *silica gel*, se encontró que el método de Rietveld por Riqas pudo determinar la cantidad de material amorfo presente en dicha mezcla. Por lo tanto, es posible que la presencia de material amorfo se deba a alguna fase o fases presentes en la mezcla, particularmente una de estas fases podría ser la *fluorita*, ya que se ha comprobado la presencia de óxidos de tierras raras, especialmente de Itrio y Cesio, los cuales generalmente sustituyen al calcio (Cornelius, 1985). En el Anexo B se reportan cada una de las salidas por el método de Rietveld utilizando el programa Riqas.

Tabla 15. Comparación cuantitativa de los métodos RIR eliminando el background y $K\alpha_2$ y Rietveld (Riqas) para las mezclas de 2, 3 y 4 fases sin y con amorfo.

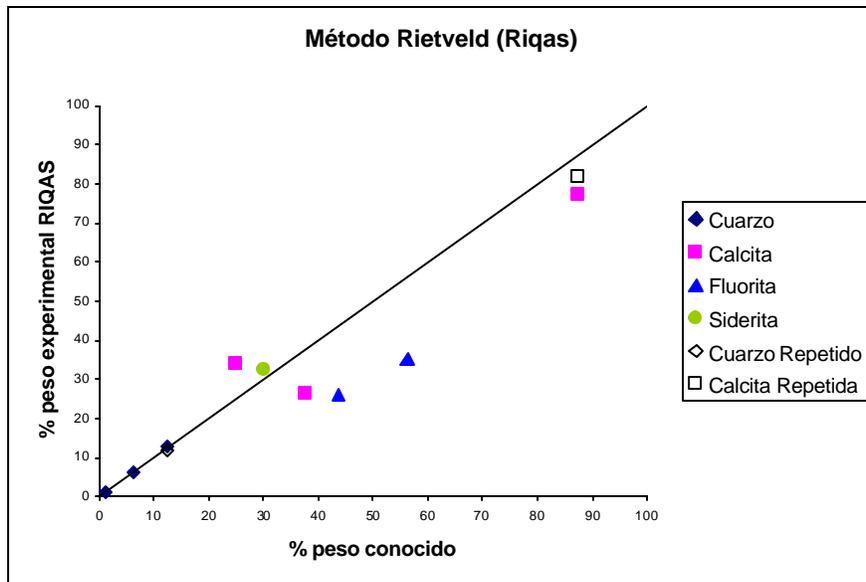
Método	RIR (Eliminando Background y $K\alpha_2$)					RIETVELD (RIQAS)		
	% Peso Conocido	% Peso Experimental	Detección Presencia amorfo $\sum I_i/RIR \lll (X_0/X_c)^*I_c$	Error Absoluto	Error Relativo	% Peso Experimental	Error Absoluto	Error Relativo
MEZCLA 2 FASES								
Cuarzo	12,52	13,05 ± 1,89		0,53	4,23	12,83 ± 1,56	0,31	2,48
Calcita	87,48	86,95 ± 1,89	467,55 >> 437,87	-0,53	-0,60	77,27 ± 3,61	-10,21	-11,37
Silica gel	----	----		----	----	9,90 ± 3,03	----	----
Cuarzo (Repetida)	12,52	11,88 ± 2,17		-0,64	-5,11	12,03 ± 1,41	-0,49	-3,91
Calcita (Repetida)	87,48	73,73 ± 9,71	358,21 << 402,78	-13,75	-15,72	81,63 ± 3,69	-5,85	-6,69
Silica gel (Repetida)	----	14,38 ± 11,62		----	----	6,35 ± 2,39	----	----
Cuarzo	43,73	45,99 ± 5,21		2,26	5,17	42,87 ± 1,31	-0,86	-1,97
Fluorita	31,24	25,93 ± 3,18	360,69 << 375,67	-5,31	-17,00	21,65 ± 2,64	-9,59	-30,70
Silica gel	25,03	28,08 ± 4,44		1,12	4,48	35,48 ± 3,93	10,45	41,75
MEZCLA 3 FASES								
Cuarzo	6,27	5,74 ± 0,44		-0,53	-8,45	6,19 ± 0,35	-0,08	-1,29
Fluorita	56,23	55,88 ± 3,06	479,03 >> 423,11	-0,35	-0,62	35,18 ± 1,71	-21,05	-37,44
Calcita	37,51	38,45 ± 2,88		0,94	2,51	26,73 ± 1,27	-10,78	-28,74
Silica gel	----	----		----	----	31,90 ± 2,29	----	----
Cuarzo	37,50	35,67 ± 1,04		-1,83	-4,88	35,90 ± 0,24	-1,60	-4,27
Fluorita	18,76	18,26 ± 2,17	336,27 << 378,82	-0,50	-2,67	14,70 ± 6,08	-4,06	-21,64
Siderita	25,01	18,20 ± 1,93		-6,81	-27,23	21,02 ± 7,76	-3,99	-15,95
Silica gel	18,74	27,87 ± 3,92		9,13	48,72	28,38 ± 2,02	9,64	51,44
MEZCLA 4 FASES								
Cuarzo	1,25	0,93 ± 0,21		-0,32	-25,60	1,24 ± 0,22	-0,01	-0,80
Fluorita	43,75	41,05 ± 3,26		-2,70	-6,17	25,86 ± 0,88	-17,89	-40,89
Calcita	25,00	26,26 ± 1,48	364,08 >> 356,55	1,26	5,04	34,27 ± 2,80	9,27	37,08
Siderita	30,00	31,77 ± 1,83		1,77	5,90	32,61 ± 2,41	2,61	8,70
Silica gel	----	----		----	----	6,02 ± 4,68	----	----
Cuarzo	18,74	19,50 ± 4,88		0,76	4,06	19,28 ± 2,40	0,54	2,88
Fluorita	10,52	11,96 ± 0,72		1,44	13,69	7,32 ± 0,80	-3,20	-30,42
Calcita	12,51	12,80 ± 0,90	339,05 << 344,08	0,29	2,32	18,42 ± 0,38	5,91	47,24
Siderita	43,73	42,03 ± 2,86		-1,70	-3,89	45,97 ± 0,93	2,24	5,12
Silica gel	12,50	13,72 ± 4,32		1,22	9,76	9,01 ± 0,36	-3,49	-27,92

Figura 45. Gráficas de % en peso conocido vs. % en peso experimental para las mezclas de 2, 3 y 4 fases sin amorfo utilizando los métodos: a) RIR y b) Rietveld (Riqas).

a)



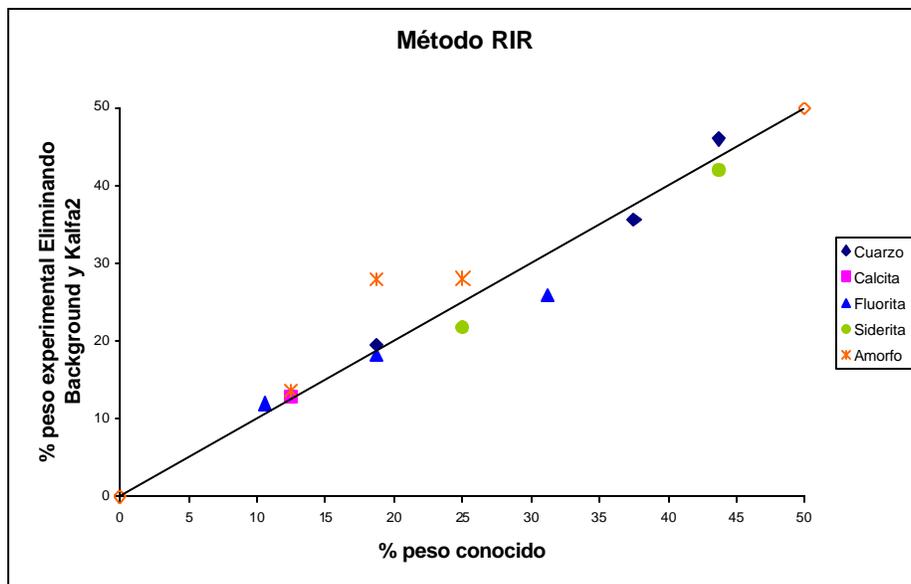
b)



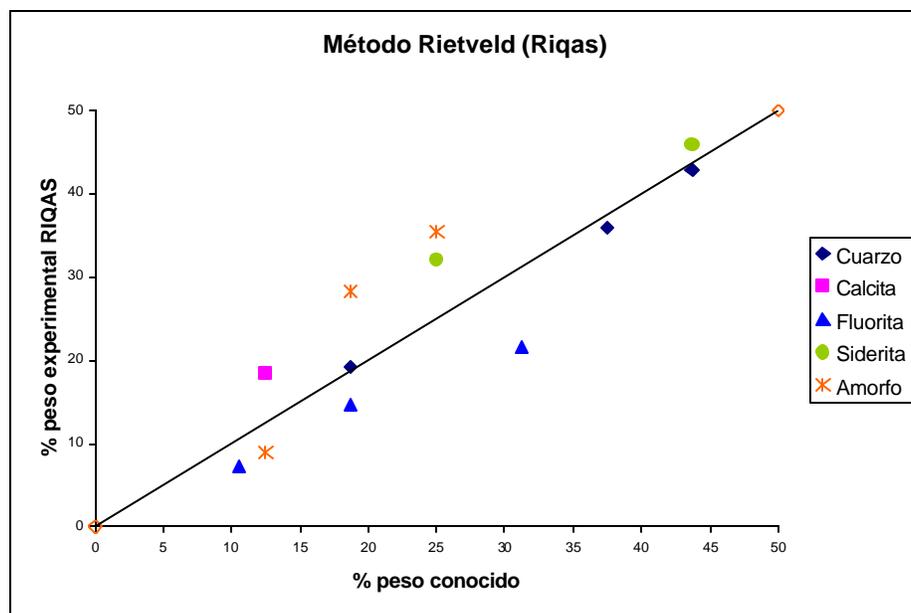
Se puede observar en las gráficas anteriores que todas las relaciones de 2, 3 y 4 fases, la *fluorita* en el método RIR se comporta bien mientras que en el Rietveld (Riqas) no.

Figura 46. Gráficas de % en peso conocido vs. % en peso experimental para las mezclas de 2, 3 y 4 fases con amorfo utilizando los métodos: a) RIR y b) Rietveld (Riqas).

a)



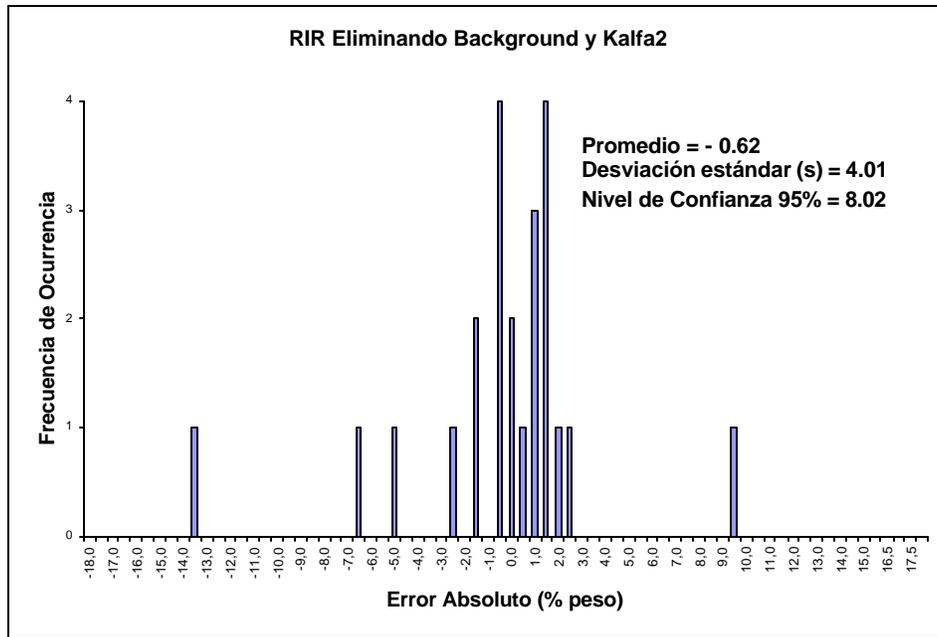
b)



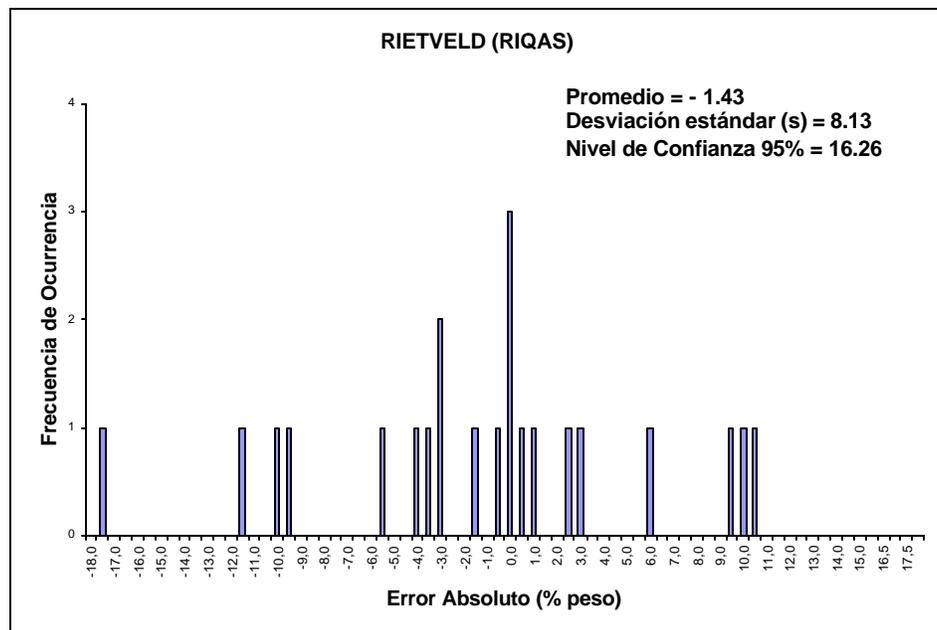
En estas gráficas también se observa claramente una mayor dispersión de los porcentajes experimentales por el método de Rietveld (Riqas), en particular la fluorita y la fase amorfa.

Figura 47. Distribución de frecuencia de los errores absolutos para las mezclas de 2, 3 y 4 fases por los métodos: a) RIR y b) Rietveld (Riqas).

a)



b)



Para los histogramas de distribución de frecuencia de los errores absolutos para las mezclas de 2, 3 y 4 fases por el método RIR y Rietveld (Riqas) se encontró que los valores de las desviaciones para cada tratamiento en todas las mezclas

sin amorfo y con amorfo están en un rango entre 4.01 % ($2s= 8.02$) y 8.13 % ($2s= 16.26$) en peso respectivamente. Así que, una incertidumbre de $\pm 8\%$ en peso es una razonable estimación de la máxima desviación en un nivel de confianza del 95% para todas las fases analizadas en el método RIR, mientras que una incertidumbre de $\pm 16\%$ en peso para Rietveld (Riqas) no es una buena estimación dentro del mismo nivel de confianza.

4.3.3 Refinamiento de las mezclas para determinar el límite de detección. Las diferentes mezclas utilizadas en el cálculo del límite de detección se refinaron mediante el programa Riqas. Los resultados del análisis cuantitativo de las respectivas fases se reportan en la Tabla 16. Se observa que existe una gran dispersión de los porcentajes experimentales cuando se utiliza el método RIR, debido a la no detección del material amorfo. Esto se ve reflejado también en los resultados de las gráficas de la Figura 48 y en la distribución de los errores absolutos ilustrados en la Figura 49.

Las causas posibles de que se presenten estos efectos de dispersión o no correlación entre los porcentajes conocidos y experimentales, pueden ser debidas a efectos de absorción por parte de la muestra, orientación preferencial o un error en la remoción del background.

En las gráficas de la Figura 48 se observa muy claramente el grado de dispersión de los porcentajes experimentales calculados por el método RIR, mientras que para el método de Rietveld (Riqas) existe una buena correlación entre los dos porcentajes, lo que indica una gran exactitud en los resultados obtenidos. Igualmente lo anterior se confirmó evaluando la distribución de los errores absolutos y se encontró que los valores de las desviaciones para los método RIR y Rietveld (Riqas) fueron de 7.04 % ($2s= 14.08$) y 2.13 % ($2s= 4.26$) en peso respectivamente. Así que, una incertidumbre de $\pm 4.26\%$ en peso es una razonable estimación de la máxima desviación en un nivel de confianza del 95%

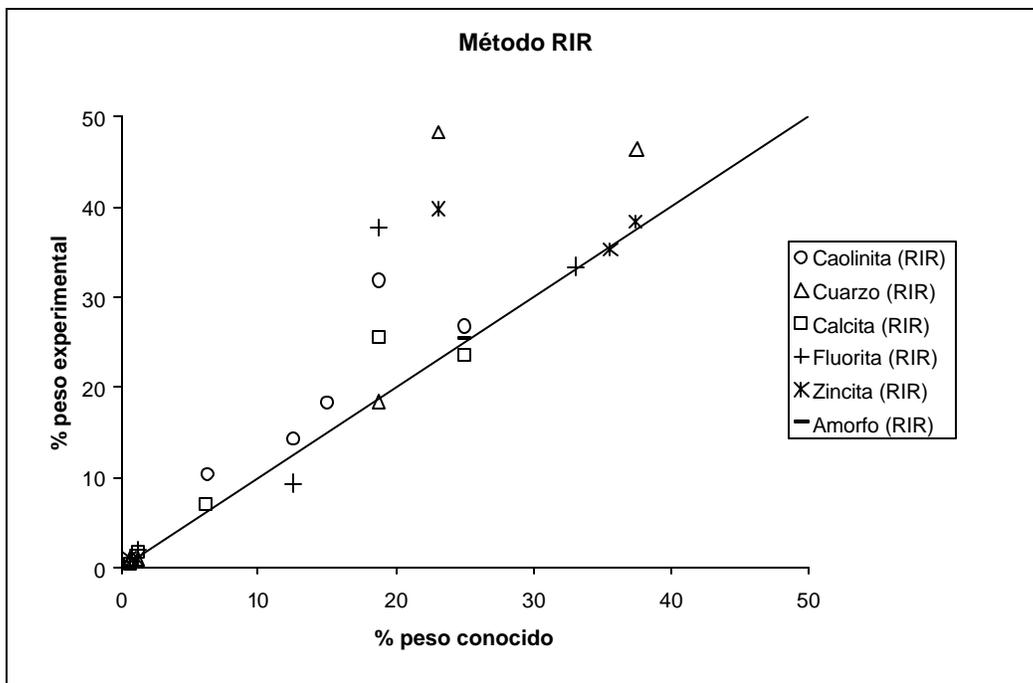
para todas las fases analizadas en el método Rietveld (Riqas), mientras que una incertidumbre de $\pm 14\%$ en peso para el método RIR no es una buena estimación para las fases analizadas dentro del mismo nivel de confianza.

Tabla 16. Comparación de los métodos RIR y Rietveld (Riqas) para el análisis cuantitativo de las mezclas utilizadas en el cálculo del límite de detección.

Método	RIR				RIETVELD (RIQAS)				
	% Peso Conocido	% Peso Experimental	Detección Presencia de amorfo $\sum I_i/RIR \lll (X_o/X_c)*I_c$	Error Absoluto	Error Relativo	% Peso Experimental	Error Absoluto	Error Relativo	R _{Bragg}
MEZCLA 1						Rwp = 30,79			
Caolinita	25,00	26,74		1,74	6,96	21,30	-3,70	-17,37	17,98
Cuarzo	18,75	18,45		-0,30	-1,60	17,67	-1,08	-6,11	11,90
Calcita	6,25	7,09	614,00 >> 560,65	0,84	13,44	8,10	1,85	22,84	22,41
Fluorita	12,52	9,38		-3,14	-25,08	12,31	-0,21	-1,71	18,38
Zincita	37,48	38,34		0,86	2,29	35,91	-1,57	-4,37	6,54
Silica Gel	----	----		----	----	4,70	----	----	----
MEZCLA 2						Rwp=29,80			
Caolinita	12,50	14,22		1,72	13,76	10,76	-1,74	-13,92	18,20
Cuarzo	1,27	1,01		-0,26	-20,47	2,27	1,00	78,74	22,00
Calcita	25,00	23,49	382,00 << 385,22	-1,51	-6,04	29,27	4,27	17,08	12,60
Fluorita	0,64	0,61		-0,03	-1,92	ND	----	----	----
Zincita	35,61	35,24		-0,37	-1,04	36,74	1,13	3,17	11,34
Silica Gel	24,98	25,42		0,44	1,76	20,95	-4,03	-16,13	----
MEZCLA 3						Rwp=26,79			
Caolinita	18,75	31,85		13,10	69,87	18,28	-0,47	-2,57	15,95
Cuarzo	0,63	0,97		0,34	53,97	ND	----	----	----
Calcita	18,74	25,47	317,72 >> 300,69	6,73	35,99	21,83	3,09	14,15	12,87
Fluorita	1,27	1,94		0,67	52,76	1,76	0,49	27,84	14,67
Zincita	23,12	39,78		16,66	72,06	24,51	1,39	5,67	6,72
Silica Gel	37,49	----		----	----	33,61	-3,88	-11,54	----
MEZCLA 4						Rwp=31,07			
Caolinita	6,27	10,44		4,17	66,51	5,07	-1,20	-23,37	21,28
Cuarzo	23,11	48,29		25,18	108,96	23,34	0,23	0,99	16,09
Calcita	1,26	1,70	307,90 >> 281,11	0,44	34,92	2,21	0,95	42,99	30,11
Fluorita	18,78	37,68		18,90	100,64	19,98	1,20	6,01	33,02
Zincita	0,62	1,23		0,61	98,39	0,99	0,37	37,37	26,93
Silica Gel	49,96	----		----	----	49,04	-0,92	-1,88	----
MEZCLA 5						Rwp=35,03			
Caolinita	15,00	18,35		3,35	22,33	15,32	0,32	2,09	24,57
Cuarzo	37,50	46,43		8,93	23,81	34,18	-3,32	-9,71	16,26
Calcita	0,64	0,52	469,46 >> 362,22	-0,12	-18,75	ND	----	----	----
Fluorita	33,12	33,35		0,23	0,69	33,53	0,41	1,22	19,33
Zincita	1,25	0,96		-0,29	-23,20	1,38	0,13	9,42	14,93
Silica Gel	12,49	----		----	----	15,58	3,09	19,83	----

Figura 48. Gráficas de % en peso conocido vs.% en peso experimental para las mezclas del límite de Detección utilizando los métodos: a) RIR y b) Rietveld (Riqas).

a)



b)

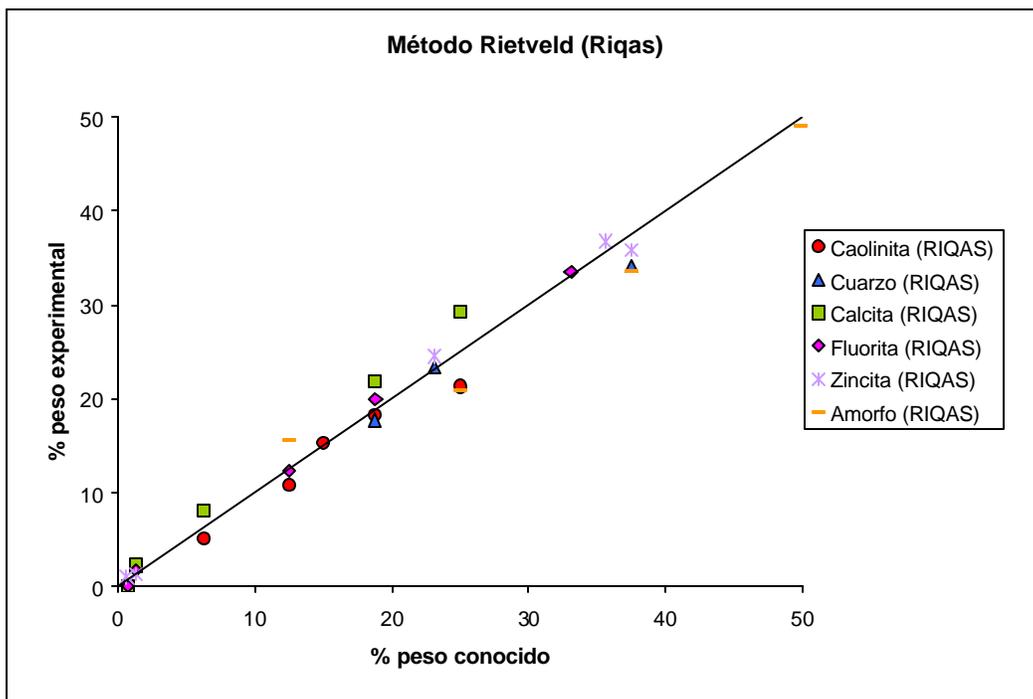
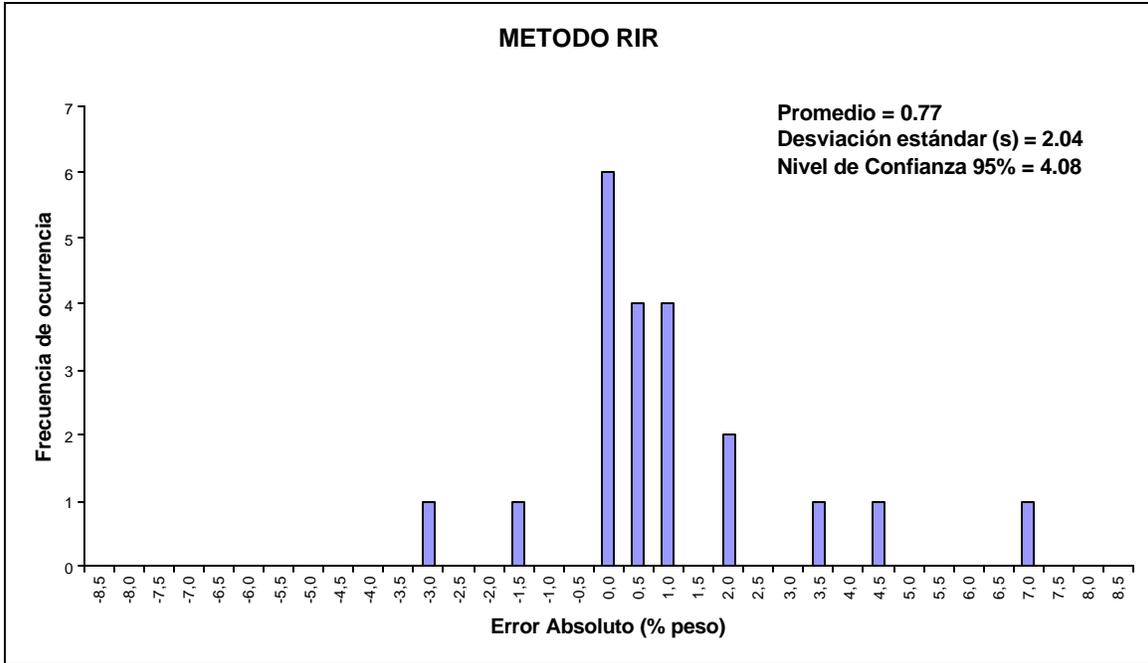
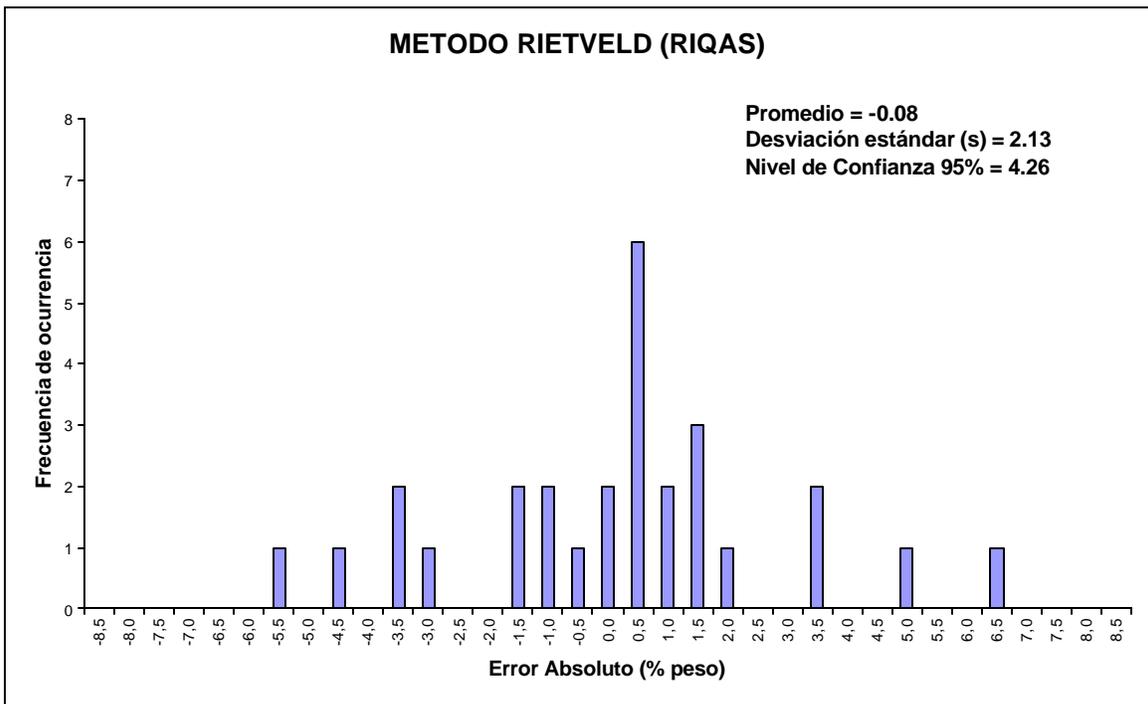


Figura 49. Distribución de frecuencia de los errores absolutos para las mezclas utilizadas en el cálculo del límite de detección por los métodos: a) RIR y b) Rietveld (Riqas).

a)



b)



En la Tabla 17 se muestra un análisis estadístico de los errores absolutos correspondientes a cada una de las fases en las mezclas utilizadas para el cálculo del límite de detección. Para cada fase, la incertidumbre en el nivel de confianza del 95% fue igual a $\pm 2s$ (dos desviaciones estándar) y cuyos valores están listados en la Tabla. También se determinó la incertidumbre total en el mismo nivel de confianza para todas las desviaciones de las fases en cada uno de los métodos, obteniéndose un valor de $\pm 3.97\%$ en peso para el método RIR y un valor de $\pm 3.31\%$ en peso para el método de Rietveld (Riqas). Notablemente, las desviaciones más altas estimadas en los dos métodos corresponden al cuarzo y al amorfo, los cuales representan los componentes de mayor proporción en tres de las mezclas. Esto probablemente refleja el hecho de que los errores absolutos tiendan a estar positivamente correlacionados con la abundancia.

Tabla 17. Análisis estadístico de los errores absolutos para cada fase en las mezclas utilizadas para el cálculo del límite de detección.

Mineral		RIR	Rietveld (Riqas)
		Error Absoluto	Error Absoluto
Caolinita	Promedio	1,50	-1,36
	2s	2,22	3,04
Cuarzo	Promedio	1,91	-0,79
	2s	5,96	3,78
Calcita	Promedio	-0,54	2,54
	2s	2,32	2,9
Fluorita	Promedio	-0,47	0,47
	2s	4,08	1,16
Zincita	Promedio	0,72	0,29
	2s	2,72	2,32
Silica Gel	Promedio	-3,90	-1,44
	2s	6,54	6,68

s = Desviación estándar

5. CONCLUSIONES

- Se lograron implementar los métodos RIR y RIETVELD (RIQAS) de análisis cuantitativo por Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas para materiales cristalinos y amorfos.
- Los resultados obtenidos en el presente estudio sugieren que la exactitud no es el factor que determine el método a ser usado.
- La exactitud de los resultados del método RIR depende de la precisión con que se midan las intensidades integradas. Los factores que intervienen en el logro de ésta precisión son entre otros los criterios utilizados en: el alisamiento de los perfiles y eliminación del background.
- La exactitud de los resultados del método RIETVELD depende fundamentalmente del análisis cualitativo y de la adecuada selección del modelo de refinamiento.
- El límite de detección para el método RIR está en el rango entre 0.5 y 1.25%. Para el método de RIETVELD se puede considerar el mismo rango pero depende principalmente del tipo de mineral y su grado de cristalinidad.
- Los errores absolutos encontrados para los métodos RIR y RIQAS dentro de un nivel de confianza del 95% están en el orden de $\pm 4.0\%$ en peso.

6. RECOMENDACIONES

- Para mezclas que presenten múltiples solapamientos de sus fases, se recomienda utilizar el método de Rietveld (Riqas) ya que el método de RIR presenta dificultades para el cálculo de las intensidades integradas.
- Cuando se presente solapamiento de la reflexión más intensa del estándar, se recomienda estimar su intensidad utilizando la relación de intensidades relativas de la fase estándar pura con respecto a alguna de sus reflexiones no solapadas de la mezcla en consideración.
- Para la escogencia del modelo en el método de Rietveld (Riqas) se recomienda realizar un indexado de las reflexiones de cada fase encontrada mediante el análisis cualitativo con el fin de determinar sin ambigüedades el sistema de cristalización y su grupo espacial.
- Se recomienda realizar el análisis cuantitativo del mineral fluorita mediante el método RIR, ya que mediante el método de Rietveld (Riqas) es difícil lograr un buen ajuste de la reflexión más intensa debido a la posible presencia de óxidos de tierras raras o presencia de orientación preferencial.

BIBLIOGRAFIA

- ALBINATI, A. and WILLIS, T.M.. The Rietveld Method in Neutron and X-ray Powder Diffraction. *J. Appl. Cryst.*, 15, (1982), 361-374.
- ALEXANDER, L. and KLUG, H.P. X-ray diffraction analysis of crystalline dusts. *Anal., Chem.*, 20, (1948) 886-894.
- ANWAR, J. "Analysis of Time-resolved Powder Diffraction Data using a Pattern-decomposition Method with Restraints". *J. Appl. Crystallogr.*, 23, (1993) 413p.
- BIRKS, L.S. X-ray Spectrochemical Analysis, (1959). p. 54. New York: Interscience.
- BISH, D.L. and HOWARD; S.A. "Quantitative phase analysis using the Rietveld Method". *J. Appl. Crystallogr.* 21, (1988), 86-91.
- BRINDLEY, G.W.."Quantitative X-ray Mineral Analysis of Clays", pp. 411-438 En: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification* (Brindley G.W. & Brown G., editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London. (1980).
- BOULTIF, A., and LOTTER, D. (2004). "Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by successive dichotomy method", *J. Appl. Crystallogr.* 37, (2004).724-731,
- CAGLIOTI , G., PAOLETTI, A. and RICCI, F.P. *Nucl. Instrum.*3, (1958), 223-228.
- CHAO; W. *et al.* "An improved method for quantitative analysis of sedimentary minerals by X-ray diffraction". *Powder Diffr.* 11, (1996), 235-239.
- CHUNG, F.H."Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis". *J. App. Cryst.*, 7, (1974a), 519-525.

- _____, "Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principle of X-ray Diffraction Analysis of Mixtures". *J. Appl. Crystallogr.*, 7, (1974b), 526-531.
- CLARK, G.L. and REYNOLDS, D.H. Quantitative analysis of mine dusts. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, (1936) 36-42.
- COELHO, A. A., and CHEARY R. W. *X-ray Line Profile Fitting Program, Xfit*, School of Physical Sciences, University of Technology, Sidney Broadway, New South Wales. (1996).
- CORNELIUS, H.S. Jr., *Manual de Mineralogía de Dana*, Reverté S.A., John Wiley & Sons, N.Y., (1985), 342.
- De STEFANO, L. and De LUCCA, F. "Milling effects upon quantitative determinations of chrysotile asbestos by the reference intensity ratio method". *Powder Diffr.* 15, (2000), 26-29.
- DAVIS, B.L, KATH, R., and SPILDE, M. "The Reference Intensity Ratio: Its Measurement and Significance". *Powder Diffr.* 5, (1990), 76-78.
- _____. and SMITH, D.K. *Powder Diffr.* 3, (1988), 205-208.
- DE LA TORRE *et al.* *Anal. Chem.* (2001), 73,151.
- DONG, C., "PowderX Windows-95- based program for powder X-ray diffraction data processing". *J. Appl. Cryst.*32, (1999), 838.
- FUJIO, I., RIETAN-2000, http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/angle_dispersive/angle_dispersive.html
- GIACOVAZZO, C., *et al.* *Fundamentals of Crystallography. IUCR text on Crystallography*, Oxford University. Oxford, (1992).
- GONZALEZ-PLATAS, J. and RODRIGUEZ CARVAJAL, J., EdPCR, EPDIC-8, (2002), Uppsala, Sweden.
- GUALTIERI, A.F. "Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method. *Journal of Applied Crystallography* 33, (1999), 267-278.
- HILL, R.J. and HOWARD, C.J. "Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method". *Journal of Applied Crystallography* 32, (1987), 841-849.

- HILLIER, S.. "Accurate quantitative analysis of Clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Mineral*, 35, (2000), 291-302.
- HUNTER B.A., "2Rietica – A Visual Rietveld Program", Commission on Powder Diffraction Newsletter, (1998), p. 21. Disponible en <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>.
- International Tables for Crystallography, Volume a "Space Group Symmetry", (Editado por Hahn T.) Kluwer Academic Publishers (1996). ISBN 0-7923-2950-3.
- JENKINS, R, and CHARMAIN. Sample Preparation Methods in X-Ray Powder Diffraction, Methods & Practices in X-Ray Powder Diffraction, JCPDS-ICDD, (1986), Cap. 5.2.1.
- _____ and SNYDER, R.L. X-ray powder Diffractometry. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley and Sons, New York. Vol. 138. 246-254.
- KLUG, H.P., *X-ray Diffraction Procedures. 2nd. Edition.* John Wiley and Sons, New York, (1974). (a) Pp. 549-553. (b) Pp. 365-368.
- _____, and ALEXANDER, L.E. *X-ray Diffraction Procedures.* (1959) Pp. 412, New York; John Wiley.
- LE BAIL A., DUROY H. and FOURQUET J.L. *Mater. Res. Bull.* (1988), 23, 447-452.
- LENNOX, D.H. Monochromatic Diffraction absorption technique for direct quantitative X-ray analysis. *Anal. Chem.*, 29, (1957) 767-772.
- LOBANOV, N. N. and ALTE DA VEIGA, L., 6th Europea Powder Diffraction Conference, (1998) Abstract P12-16.
- McMURDIE, H.F., MORRIS, M.C., EVANS, E.H., PARETZKIN, B., and WONG-Ng, W. Methods of producing standard X-ray diffraction patterns. *Powder Diffr.*1, (1982),40-43.
- MADSEN, L.C. and Hill, R.J. "QPDA-A User-Friendly, Interactive Program for Quantitative Phase and Crystal Size/Strain Analysis of Powder Diffraction Data". *Powder Diffr.*4, (1990), 195-199.

- MDI, Materials Data Inc. Versión 3.1. *Rietveld Qualitative Analysis and Whole Pattern Fitting*, Riqas, (1999).
- MOORE, M.D., and REYNOLDS, R.C. Jr. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd edition. Oxford University Press, New York. (1997).
- NAVIAS, A.L. Quantitative determination of the development of mullite in fired clays by and X-ray method. *J. Am. Ceram. Soc.* 8, (1925), 296-302.
- POLONIO, B.J. Métodos de difracción de rayos-X; principios y aplicaciones, ediciones, Pirámide S.A. Madrid, España (1981), 264-267.
- _____, Métodos de difracción de rayos-X; principios y aplicaciones, ediciones, Pirámide S.A. Madrid, España (1981), 24-25.
- RACHINGER, W.A. A correction for the $\alpha_1:\alpha_2$ doublet in the measurement of widths of X-ray diffraction lines., *J. Sci. Instrum.*, 25, (1948), 254-255.
- RIETVELD, H.M. *J. Appl. Crystallogr.* 2, (1969), 65-71.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL J., "Recent developments of the program FullProf". Commission on Powder Diffraction, IUCr, Newsletter 26, December (2001). <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>.
- ROISNEL T. and RODRIGUEZ-CARVAJAL J. WinPLOTR A graphic tool for powder diffraction, (2003), <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>.
- SANCHEZ, F.B. Aplicación del método de Rietveld al análisis cuantitativo de SiC sinterizado en fase líquida. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 39 Núm. 3, (2000),347-350.
- SNYDER, R.L., and BISH, D.L. "Quantitative analysis. Pp. 101-104 in: *Modern Powder Diffraction* (Bish, D.L., and Post, J.E., editors), Reviews in Mineralogy, 20, (1989).Mineralogical Society of America, Washington, USA.
- STEPHENS, P. W., *J. Appl. Cryst.* 32, (1999) 281-289.
- TAYLOR, J.C. "Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile". *Powder Diffr.* 6, (1991), 2-9.
- TOBY, B.H., *J. Appl. Cryst.* 34, (2001) 210.
- VISSER, J.W., and de WOLFF, P.M. "Absolute Intensities". Report 641.109, Technisch Physische Drenst, Delft, Netherlands. (1964).

- VON DREELE R.B, STEPEHENS P.W, SMITH G.D. and BLESSING R.H. “The first protein crystal structure determined from high-resolution X-ray powder diffraction data: a variant of T3R3 human insulin-zinc complex produced by grinding”. *Acta Cryst.* (2000) D56, 1549-1553.
- YOUNG, R.A. Introduction to the Rietveld method. International Union of Crystallography. Oxford University. (1993). Pp. 21-22.

ANEXO A. Tarjetas de la ICSD para las diferentes muestras patrón utilizadas para el análisis cuantitativo por el método de Rietveld (Riqas).

Calcita

```

*data for      ICSD #16710
Coll Code     16710
Rec Date     1980/01/01
Mod Date     1997/11/10
Chem Name     Calcium Carbonate
Structured    Ca C O3
Sum          C1 Cal O3
ANX          ABX3
Min Name     Calcite
D(calc)      2.71
Title        Interatomic Distances and Thermal Anisotropy in Sodium Nitrate
              Calcite
Author(s)    Sass, R.L.;Vidale, R.;Donohue, J.
Reference    Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)
              (1957), 10, 567-570
Unit Cell    4.989 4.989 17.062 90. 90. 120.
Vol          367.78
Z            6
Space Group  R -3 c H
SG Number    167
Cryst Sys    trigonal/rhombohedral
Pearson      hR10
Wyckoff      e b a
Red Cell     RH 4.989 4.989 6.375 66.965 66.965 60 122.593
Trans Red    1.000 0.000 0.000 / 1.000 1.000 0.000 / 0.667 0.333 0.333
Comments     Compound with mineral name: Calcite
              The structure has been assigned a PDF number: 5-586
              New refinement based on previously measured intensities
              No R value given in the paper.
              At least one temperature factor is implausible or
              meaningless but agrees with the value given in the paper.
              At least one temperature factor missing in the paper.
              A site occupation is implausible or meaningless but agrees
              with the paper.
Atom #       OX   SITE      x          y          z          SOF      H
  Ca  1  +2   6 b      0          0          0          1.        0
  C   1  +4   6 a      0          0          0.25        1.        0
  O   1  -2  18 e  0.2593(8)  0          0.25        1.        0
*end for      ICSD #16710
    
```

Zincita

*data for ICSD #26170
Coll Code 26170
Rec Date 1986/09/23
Mod Date 2002/04/01
Chem Name Zinc Oxide
Structured Zn O
Sum O1 Zn1
ANX AX
Min Name Zincite
D(calc) 5.67
Title Remeasurement of the structure of hexagonal Zn O
Author(s) Abrahams, S.C.;Bernstein, J.L.
Reference Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982)
(1969), 25, 1233-1236
Unit Cell 3.24986(1) 3.24986(1) 5.20662(1) 90. 90. 120.
Vol 47.62
Z 2
Space Group P 63 m c
SG Number 186
Cryst Sys hexagonal
Pearson hP4
Wyckoff b2
R Value 0.0378
Red Cell P 3.249 3.249 5.206 90 90 120 47.624
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000
Comments Compound with mineral name: Zincite
The structure has been assigned a PDF number: 36-1451

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
Zn 1	+2	2 b	0.3333	0.6667	0	1.	0	0.63
O 1	-2	2 b	0.3333	0.6667	0.3825(14)	1.	0	0.68

*end for ICSD #26170

Cuarzo

*data for ICSD #31228
Coll Code 31228
Rec Date 1981/12/31
Mod Date 2003/04/01
Chem Name Silicon Oxide
Structured Si O2
Sum O2 Si1
ANX AX2
Min Name Quartz low
D(calc) 2.65
Title Energiedispersion und Synchrotronstrahlung: Eine neue Methode und
eine neue Strahlenquelle fuer die Roentgenbeugung
Author(s) Will, G.
Reference Fortschritte der Mineralogie
(1981), 59, 31-94
Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)
(1965), 18, 710-714
Unit Cell 4.911(3) 4.911(3) 5.407(4) 90. 90. 120.
Vol 112.93
Z 3
Space Group P 32 2 1
SG Number 154
Cryst Sys trigonal/rhombohedral
Pearson hP9
Wyckoff c a
R Value 0.035
Red Cell P 4.911 4.911 5.407 90 90 119.999 112.935
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000
Comments Compound with mineral name: Quartz low
The structure has been assigned a PDF number: 33-1161
Synchrotron radiation (powder)

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
Si 1	+4	3 a	0.472(3)	0	0.6667	1.	0	0.4(1)
O 1	-2	6 c	0.415(4)	0.263(4)	0.783(4)	1.	0	0.4(1)

*end for ICSD #31228

Fluorita

*data for ICSD #60559
Coll Code 60559
Rec Date 1986/12/03
Mod Date 1998/06/26
Chem Name Calcium Difluoride
Structured Ca F2
Sum Cal F2
ANX AX2
Min Name Fluorite
D(calc) 3.18
Title Defect structure of calcium fluoride containing excess anions: I.
Bragg scattering
Author(s) Cheetham, A.K.;Fender, B.E.F.;Cooper, M.J.
Reference Journal of Physics C
(1971), 4, 3107-3121
Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie
(1952), 271, 17-28
Unit Cell 5.462(30) 5.462(30) 5.462(30) 90. 90. 90.
Vol 162.95
Z 4
Space Group F m -3 m
SG Number 225
Cryst Sys cubic
Pearson cF12
Wyckoff c a
R Value 0.008
Red Cell F 3.862 3.862 3.862 60 60 60 40.738
Trans Red 0.500 0.500 0.000 / 0.000 0.500 0.500 / 0.500 0.000 0.500
Comments Compound with mineral name: Fluorite
Neutron diffraction (powder)
Neutron diffraction (single crystal)
The structure has been assigned a PDF number: 35-816

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)	
Ca	1	+2	4 a	0	0	0	1.	0	0.57(4)
F	1	-1	8 c	0.25	0.25	0.25	1.	0	0.81(2)

*end for ICSD #60559

Caolinita

*data for ICSD #68697
Coll Code 68697
Rec Date 1992/01/20
Mod Date 1998/06/26
Chem Name Aluminium Phyllo-silicate Hydroxide (2/2/4)
Structured Al2 (Si2 O5) (O H)4
Sum H4 Al2 O9 Si2
ANX A2B2X9
Min Name Kaolinite 1A
D(calc) 2.6
Title New X-ray rietveld refinement of kaolinite from Keokuk, Iowa
Author(s) Smrcok, L.; Gyepesova, D.; Chmielova, M.
Reference Crystal Research and Technology
(1990), 25(1), 105-110
Unit Cell 5.1555(9) 8.9438(16) 7.4051(12) 91.70(1) 104.84(1) 89.83(2)
Vol 329.91
Z 2
Space Group C 1
SG Number 1
Cryst Sys triclinic
Pearson aP17
Wyckoff a13
R Value 0.231
Red Cell C 5.155 5.155 7.405 84.126 75.16 60.167 164.955
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.500 -0.500 0.000 / 0.000 0.000 -1.000
Comments Compound with mineral name: Kaolinite 1A

The structure has been assigned a PDF number: 14-164
New refinement based on previously measured intensities
Calculated density unusual but tolerable.
At least one temperature factor missing in the paper.
Position of 8 Elements of H Are Undetermined.

Atom	#	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(U)
O	1	-2	2 a	0.7782(52)	0.1855(45)	-.1251(35)	1.	H1	0.006(3)
O	2	-2	2 a	0.2773(66)	0.3044(45)	-.1153(46)	1.	H1	0.006(3)
O	3	-2	2 a	0.2997(67)	-.0184(46)	-.1222(37)	1.	H1	0.006(3)
O	4	-2	2 a	0.2119(72)	0.1810(44)	0.1667(50)	1.	H1	0.006(3)
O	5	-2	2 a	0.7486(53)	0.3132(44)	0.1774(29)	1.	0	0.006(3)
O	6	-2	2 a	0.6802(40)	-.0062(28)	0.1618(31)	1.	0	0.006(3)
O	7	-2	2 a	0.7886(10)	0.1614(39)	0.4888(30)	1.	0	0.006(3)
O	8	-2	2 a	0.6028(17)	-.1072(30)	0.4792(29)	1.	0	0.006(3)
O	9	-2	2 a	0.1113(18)	-.0615(43)	0.467(2)	1.	0	0.006(3)
Al	1	+3	2 a	0.5007(43)	0.1664(42)	0.0117(35)	1.	0	0.011(4)
Al	2	+3	2 a	-.0049(46)	0.3291(34)	0.0071(34)	1.	0	0.011(4)
Si	1	+4	2 a	0.8004(17)	0.3154(29)	0.3962(29)	1.	0	0.009(3)
Si	2	+4	2 a	0.7934(19)	-.0097(38)	0.3955(29)	1.	0	0.009(3)

*end for ICSD #68697

Calcita

*data for ICSD #79673
Coll Code 79673
Rec Date 1996/10/14
Mod Date 1998/06/26
Chem Name Calcium Carbonate
Structured Ca (C O3)
Sum Cl Cal O3
ANX ABX3
Min Name Calcite
D(calc) 2.71
Title Datensammlung nach der "Learnt profile"-Methode(LP) fuer Calcit und Vergleich mit der "Background peak background"-Methode (BPB)
Author(s) Wartchow, R.
Reference Zeitschrift fuer Kristallographie (149,1979-)
(1989), 186, 300-302
Unit Cell 4.9887(1) 4.9887(1) 17.05289(80) 90. 90. 120.
Vol 367.54
Z 6
Space Group R -3 c H
SG Number 167
Cryst Sys trigonal/rhombohedral
Pearson hR10
Wyckoff e b a
R Value 0.018
Red Cell RH 4.988 4.988 6.372 66.956 66.956 60 122.513
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 1.000 1.000 0.000 / 0.667 0.333 0.333
Comments Refinement by the 'Learnt Profile' method
Compound with mineral name: Calcite
The structure has been assigned a PDF number: 5-586

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H
Ca	1 +2	6 b	0	0	0	1.	0
C	1 +4	6 a	0	0	0.25	1.	0
O	1 -2	18 e	0.2570(1)	0	0.25	1.	0
Lbl	Type	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cal	Ca2+	0.0108(1)	0.0108(1)	0.0101(1)	0.00540(5)	0	0
Cl	C4+	0.0094(2)	0.0094(2)	0.0111(3)	0.0047(1)	0	0
O1	O2-	0.0123(1)	0.0234(2)	0.0210(1)	0.0117(1)	-.0039(1)	-.0078(2)

*end for ICSD #79673

Siderita

*data for ICSD #100678
Coll Code 100678
Rec Date 1981/12/31
Mod Date 1999/01/19
Chem Name Iron Carbonate
Structured Fe (C O3)
Sum Cl Fe1 O3
ANX ABX3
Min Name Siderite
D(calc) 3.94
Title Crystal structure refinements of Magnesite, Calcite, Rhodochrosite, Siderite, Smithonite, and Dolomite, with the discussion of some aspects of the stereochemistry of Calcite type carbonates
Author(s) Effenberger, H.;Mereiter, K.;Zemann, J.
Reference Zeitschrift fuer Kristallographie (149,1979-)
(1981), 156, 233-243
Unit Cell 4.6916(4) 4.6916(4) 15.3796(16) 90. 90. 120.
Vol 293.17
Z 6
Space Group R -3 c H
SG Number 167
Cryst Sys trigonal/rhombohedral
Pearson hR10
Wyckoff e b a
R Value 0.013
Red Cell RH 4.691 4.691 5.798 66.135 66.135 60 97.723
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 1.000 1.000 0.000 / 0.667 0.333 0.333
Comments PDF 29-696, contains 2.9 wt.% MnO, 0.1% CaO and 0.2%MgO
Compound with mineral name: Siderite
The structure has been assigned a PDF number: 29-696

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H
Fe	1 +2	6 b	0	0	0	1.	0
C	1 +4	6 a	0	0	0.25	1.	0
O	1 -2	18 e	0.27427(10)	0	0.25	1.	0

Lbl Type U11 U22 U33 U12 U13 U23
Fe1 Fe2+ 0.00580(6) 0.00580(6) 0.00514(8) 0.00290(3) 0 0
Cl C4+ 0.00571(22) 0.00571(22) 0.00511(31) 0.00285(11) 0 0
O1 O2- 0.00586(12) 0.00850(18) 0.00915(16) 0.00425(9) -.00077(7) -.00154(14)
*end for ICSD #100678

**ANEXO B. Salida de datos del programa Riqas de las mezclas
De 2,3 y 4 fases y las mezclas utilizadas para el cálculo del límite de
detección.**

Mezclas de 2,3 y 4 Fases

Mezcla de 2 fases (Calcita-Cuarzo)

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	21.21	ESD	0.41
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	67.42	ESD	0.81
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	11.37	ESD	0.19

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.05% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 376.9206

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.05	(0.00)
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	63.74	(79.72)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	10.75	(13.45)

The sum of the weight percents is 94.54 (93.17)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	22.35	ESD	0.46
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	65.18	ESD	0.83
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	12.47	ESD	0.22

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.05% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 386.7535

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.05	(0.00)
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	58.47	(73.13)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	11.19	(13.99)

The sum of the weight percents is 89.71 (87.12)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	21.79	ESD	0.44
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	68.61	ESD	0.89
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	9.60	ESD	0.20

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.05% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 365.4196

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.05	(0.00)
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	63.14	(78.97)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	8.83	(11.05)

The sum of the weight percents is 92.02 (90.02)

Mezcla de 2 fases (Calcita-Cuarzo-REP)

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.89	ESD	0.37
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	70.21	ESD	0.85
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	8.89	ESD	0.16

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.05% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 331.9303

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.05	(0.00)
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	67.37	(84.27)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	8.54	(10.68)

The sum of the weight percents is 95.96 (94.94)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.86	ESD	0.38
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	69.22	ESD	0.85
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	9.91	ESD	0.16

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.05% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 332.5449

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.05	(0.00)
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	66.52	(83.20)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	9.53	(11.91)

The sum of the weight percents is 96.09 (95.12)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	21.62	ESD	0.47
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	66.75	ESD	0.92
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	11.63	ESD	0.22

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.05% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 332.3494

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.05	(0.00)
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	61.89	(77.41)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	10.78	(13.49)

The sum of the weight percents is 92.72 (90.90)

Mezcla de 2 fases (Fluorita-Cuarzo-Amorfo)

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	27.70	ESD	0.44
Phase 2: Fluorite (# 60559)	Wgt %	24.25	ESD	0.35
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	48.04	ESD	0.45

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.01% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 470.0710

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.01	(0.00)
Phase 2: Fluorite (# 60559)	Wgt %	17.52	(21.90)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	34.70	(43.38)

The sum of the weight percents is 72.23 (65.28)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	29.33	ESD	0.49
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	48.52	ESD	0.49

Phase 3: Fluorite (# 60559) Wgt % 22.15 ESD 0.30

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.01% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 415.6180

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.01	(0.00)
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	33.10	(41.38)
Phase 3: Fluorite (# 60559)	Wgt %	15.11	(18.89)

The sum of the weight percents is 68.22 (60.27)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	26.89	ESD	0.49
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	47.13	ESD	0.48
Phase 3: Fluorite (# 60559)	Wgt %	25.97	ESD	0.43

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.01% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 422.5862

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.01	(0.00)
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	35.07	(43.85)
Phase 3: Fluorite (# 60559)	Wgt %	19.33	(24.16)

The sum of the weight percents is 74.41 (68.01)

Mezcla de 3 fases (Calcita-Cuarzo-Fluorita)

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	17.98	ESD	0.58
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	33.94	ESD	0.62
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	4.00	ESD	0.21
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	44.08	ESD	0.62

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.02% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 340.1596

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.02	(0.00)
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	37.79	(47.24)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	4.46	(5.57)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	49.08	(61.36)

The sum of the weight percents is 111.34 (114.18)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	27.12	ESD	0.60
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	27.74	ESD	0.60
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	6.87	ESD	0.20
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	38.27	ESD	0.51

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.02% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 352.8875

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.02	(0.00)
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	20.48	(25.60)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	5.07	(6.34)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	28.25	(35.32)

The sum of the weight percents is 73.81 (67.26)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	27.40	ESD	0.58
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	28.99	ESD	0.61
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	7.06	ESD	0.21
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	36.56	ESD	0.46

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.02% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 350.9666

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.02	(0.00)
Phase 2: CALCITE (#79673)	Wgt %	21.19	(26.49)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	5.16	(6.45)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	26.72	(33.40)

The sum of the weight percents is 73.08 (66.34)

Mezcla de 3 fases (Calcita-Cuarzo-Siderita-Amorfo)

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.11	ESD	0.61
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	28.73	ESD	0.52
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	41.10	ESD	0.66
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	11.06	ESD	0.30

The following results are based on the internal standard.

The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.01% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 302.5570

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.01	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	30.07	(37.60)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	43.02	(53.78)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	11.58	(14.48)

The sum of the weight percents is 104.69 (105.86)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	18.53	ESD	0.49
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	27.50	ESD	0.42
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	39.29	ESD	0.54
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	14.68	ESD	0.39

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.01% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 300.2094

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.01	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	29.69	(37.11)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	42.42	(53.03)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	15.85	(19.82)

The sum of the weight percents is 107.97 (109.96)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	18.80	ESD	0.56
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	27.83	ESD	0.48
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	40.49	ESD	0.62
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	12.88	ESD	0.36

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.01% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 290.2641

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.01	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	29.61	(37.02)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	43.09	(53.87)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	13.71	(17.14)

The sum of the weight percents is 106.42 (108.03)

Mezcla de 3 fases (Calcita-Cuarzo-Siderita-Amorfo- REP)

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	25.36	ESD	0.70
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	26.51	ESD	0.53
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	36.23	ESD	0.64
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	11.90	ESD	0.34

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.01% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 407.0449

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.01	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	20.91	(26.15)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	28.59	(35.74)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	9.39	(11.74)

The sum of the weight percents is 78.90 (73.62)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	25.87	ESD	0.75
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	25.67	ESD	0.54
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	37.42	ESD	0.68
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	11.03	ESD	0.37

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.01% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 416.7292

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.01	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	19.85	(24.82)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	28.94	(36.18)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	8.53	(10.67)

The sum of the weight percents is 77.34 (71.67)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	26.45	ESD	0.57
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	12.78	ESD	0.31
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	37.83	ESD	0.50
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	22.94	ESD	0.35

The following results are based on the internal standard.

The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.01% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 378.7115

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.01	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	9.67	(12.09)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	28.62	(35.78)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	17.36	(21.70)

The sum of the weight percents is 75.66 (69.57)

Mezcla de 4 fases (Calcita-Cuarzo-Fluorita -Siderita)

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.61	ESD	0.92
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	27.38	ESD	0.74
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	1.19	ESD	0.21
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	21.56	ESD	0.68
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	29.26	ESD	0.85

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 288.6237

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	26.56	(33.19)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	1.15	(1.44)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	20.92	(26.14)
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	28.38	(35.48)

The sum of the weight percents is 97.00 (96.25)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	22.00	ESD	0.83
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	26.38	ESD	0.64
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	0.88	ESD	0.17
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	23.39	ESD	0.67
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	27.35	ESD	0.72

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 309.1789

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	23.97	(29.96)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	0.80	(1.00)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	21.26	(26.57)
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	24.86	(31.07)

The sum of the weight percents is 90.87 (88.59)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.47	ESD	0.97
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	28.40	ESD	0.79
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	1.06	ESD	0.22
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	20.37	ESD	0.70
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	29.70	ESD	0.90

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 302.2647

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	27.74	(34.67)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	1.03	(1.29)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	19.90	(24.87)
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	29.01	(36.26)

The sum of the weight percents is 97.67 (97.09)

Mezcla de 4 fases (Calcita-Cuarzo-Fluorita –Siderita-Amorfo)

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	21.53	ESD	0.95
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	38.74	ESD	0.92
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	18.60	ESD	0.64
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	5.67	ESD	0.34
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	15.47	ESD	0.63

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.02% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 338.0126

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.02	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	36.03	(45.04)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	17.30	(21.63)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	5.28	(6.60)
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	14.39	(17.99)

The sum of the weight percents is 93.01 (91.26)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	21.55	ESD	1.05
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	39.58	ESD	1.03

Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	16.67	ESD	0.66
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	6.16	ESD	0.40
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	16.04	ESD	0.70

The following results are based on the internal standard.
 The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
 The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.02% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 333.0026

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.02	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	36.77	(45.98)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	15.49	(19.37)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	5.73	(7.16)
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	14.90	(18.63)

The sum of the weight percents is 92.91 (91.14)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
 The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	21.65	ESD	0.91
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	40.57	ESD	0.91
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	14.57	ESD	0.53
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	7.08	ESD	0.37
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	16.13	ESD	0.62

The following results are based on the internal standard.
 The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
 The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.02% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 338.1824

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.02	(0.00)
Phase 2: SIDERITA (#100678)	Wgt %	37.51	(46.90)
Phase 3: CUARZO (#31228)	Wgt %	13.47	(16.84)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	6.55	(8.19)
Phase 5: CALCITE (#79673)	Wgt %	14.91	(18.65)

The sum of the weight percents is 92.47 (90.58)

Mezclas para el Cálculo del Límite de Detección

Mezcla 1

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
 The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.98	ESD	0.67
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	14.95	ESD	0.40
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	29.58	ESD	0.45
Phase 4: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.72	ESD	0.24
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	9.85	ESD	0.28
Phase 6: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	17.48	ESD	0.71

Phase 7: Calcita (#16710) Wgt % 6.44 ESD 0.29

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.00% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 533.5831

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.00	(0.00)
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	14.25	(17.82)
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	28.19	(35.24)
Phase 4: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.69	(0.86)
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	9.38	(11.73)
Phase 6: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	16.66	(20.82)
Phase 7: Calcita (#16710)	Wgt %	6.14	(7.67)

The sum of the weight percents is 95.31 (94.14)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	21.11	ESD	0.63
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	14.83	ESD	0.38
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	30.06	ESD	0.43
Phase 4: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.79	ESD	0.24
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	9.98	ESD	0.26
Phase 6: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	17.82	ESD	0.67
Phase 7: Calcita (#16710)	Wgt %	5.40	ESD	0.26

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.00% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 535.3141

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.00	(0.00)
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	14.06	(17.57)
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	28.49	(35.61)
Phase 4: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.75	(0.94)
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	9.46	(11.83)
Phase 6: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	16.89	(21.11)
Phase 7: Calcita (#16710)	Wgt %	5.12	(6.40)

The sum of the weight percents is 94.76 (93.45)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.26	ESD	0.64
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	13.93	ESD	0.38
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	29.18	ESD	0.44
Phase 4: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.54	ESD	0.23
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	10.59	ESD	0.28
Phase 6: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	17.38	ESD	0.68
Phase 7: Calcita (#16710)	Wgt %	8.13	ESD	0.32

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.00% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 532.9467

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.00	(0.00)
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	13.76	(17.19)
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	28.81	(36.01)
Phase 4: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.53	(0.66)
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	10.46	(13.07)
Phase 6: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	17.16	(21.45)
Phase 7: Calcita (#16710)	Wgt %	8.02	(10.03)

The sum of the weight percents is 98.74 (98.42)

Mezcla 2

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	22.60	ESD	0.86
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	1.82	ESD	0.32
Phase 3: ANATASE (#9854)	Wgt %	3.59	ESD	0.69
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	8.85	ESD	0.90
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	31.39	ESD	0.60
Phase 6: CALCITE (#79673)	Wgt %	31.75	ESD	0.79

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 465.5372

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99	(0.00)
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	1.61	(2.01)
Phase 3: ANATASE (#9854)	Wgt %	3.18	(3.97)
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	7.83	(9.79)
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	27.77	(34.70)
Phase 6: CALCITE (#79673)	Wgt %	28.08	(35.10)

The sum of the weight percents is 88.45 (85.57)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	25.01	ESD	0.94
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	1.98	ESD	0.30
Phase 3: ANATASE (#9854)	Wgt %	3.25	ESD	0.77
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	10.64	ESD	1.00
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	34.40	ESD	0.68
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	24.72	ESD	0.68

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 470.2027

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99	(0.00)
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	1.58	(1.98)

Phase 3: ANATASE (#9854)	Wgt %	2.60 (3.25)
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	8.50 (10.62)
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	27.49 (34.36)
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	19.76 (24.69)

The sum of the weight percents is 79.92 (74.90)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	22.88	ESD	0.86
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	2.27	ESD	0.37
Phase 3: ANATASE (#9854)	Wgt %	3.05	ESD	0.69
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	9.59	ESD	0.91
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	33.96	ESD	0.64
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	28.26	ESD	0.70

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 455.9776

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99 (0.00)
Phase 2: CUARZO (#31228)	Wgt %	1.98 (2.48)
Phase 3: ANATASE (#9854)	Wgt %	2.67 (3.33)
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	8.38 (10.47)
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	29.67 (37.08)
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	24.69 (30.85)

The sum of the weight percents is 87.37 (84.21)

Mezcla 3

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	27.50	ESD	1.00
Phase 2: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.99	ESD	0.37
Phase 3: Fluorite (# 60559)	Wgt %	1.53	ESD	0.23
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	19.84	ESD	1.15
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	27.21	ESD	0.56
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	22.93	ESD	0.64

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 443.8003

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99 (0.00)
Phase 2: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.72 (0.90)
Phase 3: Fluorite (# 60559)	Wgt %	1.12 (1.39)
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	14.42 (18.03)
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	19.78 (24.73)
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	16.67 (20.83)

The sum of the weight percents is 72.70 (65.88)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	26.53	ESD	1.01
Phase 2: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.85	ESD	0.37
Phase 3: Fluorite (# 60559)	Wgt %	2.02	ESD	0.21
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	18.99	ESD	1.14
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	26.49	ESD	0.56
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	25.13	ESD	0.69

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 442.9496

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99	(0.00)
Phase 2: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.64	(0.80)
Phase 3: Fluorite (# 60559)	Wgt %	1.52	(1.90)
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	14.31	(17.88)
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	19.96	(24.94)
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	18.93	(23.66)

The sum of the weight percents is 75.34 (69.18)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	27.79	ESD	1.10
Phase 2: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.84	ESD	0.35
Phase 3: Fluorite (# 60559)	Wgt %	2.19	ESD	0.23
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	20.57	ESD	1.25
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	25.86	ESD	0.58
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	22.76	ESD	0.69

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 440.8331

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99	(0.00)
Phase 2: ANATASE (#9854)	Wgt %	0.60	(0.75)
Phase 3: Fluorite (# 60559)	Wgt %	1.58	(1.97)
Phase 4: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	14.80	(18.49)
Phase 5: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	18.60	(23.25)
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	16.37	(20.46)

The sum of the weight percents is 71.93 (64.92)

Mezcla 4

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	33.58	ESD	1.17
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	6.36	ESD	1.01
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	1.49	ESD	0.26
Phase 4: CUARZO (#31228)	Wgt %	29.66	ESD	0.86
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	26.40	ESD	0.69
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	2.52	ESD	0.39

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 501.1564

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99	(0.00)
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	3.78	(4.73)
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	0.89	(1.11)
Phase 4: CUARZO (#31228)	Wgt %	17.65	(22.06)
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	15.71	(19.64)
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	1.50	(1.87)

The sum of the weight percents is 59.52 (49.41)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	32.30	ESD	1.10
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	6.36	ESD	0.93
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	1.45	ESD	0.23
Phase 4: CUARZO (#31228)	Wgt %	32.11	ESD	0.86
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	25.10	ESD	0.64
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	2.68	ESD	0.51

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 524.0527

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99	(0.00)
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	3.93	(4.92)
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	0.90	(1.12)
Phase 4: CUARZO (#31228)	Wgt %	19.87	(24.83)
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	15.53	(19.41)
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	1.66	(2.08)

The sum of the weight percents is 61.88 (52.36)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	32.42	ESD	1.12
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	7.10	ESD	0.99
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	0.94	ESD	0.17
Phase 4: CUARZO (#31228)	Wgt %	29.47	ESD	0.83
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	26.62	ESD	0.67
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	3.45	ESD	0.39

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 19.99% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 526.0636

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	19.99	(0.00)
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	4.38	(5.47)
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	0.58	(0.72)
Phase 4: CUARZO (#31228)	Wgt %	18.17	(22.71)
Phase 5: Fluorite (# 60559)	Wgt %	16.41	(20.51)
Phase 6: Calcita (#16710)	Wgt %	2.12	(2.65)

The sum of the weight percents is 61.65 (52.07)

Mezcla 5

Medición (1)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	22.60	ESD	0.74
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	14.08	ESD	0.90
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	1.27	ESD	0.13
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	29.31	ESD	0.59
Phase 5: CUARZO (#31228)	Wgt %	32.74	ESD	0.70

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.00% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 479.5639

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.00	(0.00)
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	12.46	(15.57)
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	1.13	(1.41)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	25.94	(32.42)
Phase 5: CUARZO (#31228)	Wgt %	28.98	(36.22)

The sum of the weight percents is 88.50 (85.62)

Medición (2)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	22.73	ESD	0.77
------------------------------------	-------	-------	-----	------

Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	14.92	ESD	0.85
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	1.23	ESD	0.14
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	30.89	ESD	0.63
Phase 5: CUARZO (#31228)	Wgt %	30.22	ESD	0.69

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.00% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 456.3759

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.00	(0.00)
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	13.13	(16.41)
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	1.08	(1.35)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	27.18	(33.97)
Phase 5: CUARZO (#31228)	Wgt %	26.59	(33.23)

The sum of the weight percents is 87.98 (84.97)

Medición (3)

* * QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS:

The following results assume the sample consists only of the input phases.
The sum of the weight fractions is constrained to equal 1.00.

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	23.22	ESD	0.78
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	12.99	ESD	0.91
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	1.27	ESD	0.13
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	31.77	ESD	0.65
Phase 5: CUARZO (#31228)	Wgt %	30.74	ESD	0.70

The following results are based on the internal standard.
The sum of the weight fractions is not constrained to 1.0.
The weight fractions in () are normalized to remove the internal standard.

Phase 1 comprises 20.00% of the sample. Calculated K*RHO(M)/U(M): 471.5344

Phase 1: Alumina, alpha (corundum)	Wgt %	20.00	(0.00)
Phase 2: KAOLINITE-1A (#68697)	Wgt %	11.19	(13.99)
Phase 3: Zinc Oxide (# 26170)	Wgt %	1.10	(1.37)
Phase 4: Fluorite (# 60559)	Wgt %	27.36	(34.20)
Phase 5: CUARZO (#31228)	Wgt %	26.48	(33.10)

The sum of the weight percents is 86.13 (82.66)