



***Facultad
De
Ciencias***

**Estudio del desorden estructural en
minerales de la arcilla**

(Study of structural disorder in clay minerals)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICAS

Autor: Tomás Merendón Barcina
(tmb37@alumnos.unican.es)

Director: Fernando Aguado Menéndez

Febrero-2016

RESUMEN

En este proyecto hemos realizado un estudio del desorden laminar en minerales de la arcilla, incluyendo tanto desorden total, o turbostrático, como parcial. Para ello se ha empleado la técnica de difracción de rayos X aplicada a arcillas del grupo de las esmectitas. Para su interpretación se han usado diferentes programas disponibles para la simulación y el ajuste de los difractogramas de estructuras desordenadas, empleando diferentes modelos y aproximaciones.

Abstract

In this project we have made a study of the laminar disorder in clay minerals, including total disorder (turbostratic) and partial disorder. With this objective, we have employed the X-Ray diffraction applied to clays of the smectite group. For its interpretation, we have used different available programs for the simulation and fitting of diffractograms using different models and approaches.

Palabras clave

Difracción de Rayos X, Arcillas, Simulación, Rietveld, Desorden turbostrático, Esmectitas, Montmorillonita

Keywords

X-Ray Diffraction, Clays, Simulation, Rietveld, Turbostratic disorder, Smectite, Montmorillonite

INDICE

1.-INTRODUCCIÓN.....	4
2.-MATERIALES Y MÉTODOS.....	6
2.1. Estructura de las arcillas. Esmeclitas.....	6
2.2 Difracción de rayos x.....	11
2.3 REFINAMIENTOS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS.....	15
2.3.1. El método Rietveld.....	15
2.3.2 El método Rietveld modificado. Modelos.....	16
2.4 SIMULACIÓN DE ESTRUCTURAS. PROGRAMA DIFFAX.....	19
3.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	22
3.1 DIFRACCION Y ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS MONTMORILLONITAS.....	22
3.2 SIMULACIONES DEL DESORDEN.....	27
3.2.1 Desorden en el espacio interlaminal.....	29
3.2.2 Desorden por desplazamiento y rotación de capas.....	32
3.2.3 Desorden turbostrático.....	39
3.2.4 Optimización.....	40
3.3 REFINAMIENTOS DE LA ESTRUCTURA DESORDENADA.....	43
3.3.1 Desorden laminar en arcillas con optimización por Rietveld.....	44
3.3.2 Desorden de cationes interlaminares y otros parámetros relevantes.....	48
4.-CONCLUSIONES.....	50
5.-REFERENCIAS.....	52

1-INTRODUCCIÓN

Las arcillas son rocas sedimentarias formadas por silicatos de aluminio con diferentes grados de hidratación, que se pueden clasificar en función de múltiples factores: composición, estructura, factor geológico que las originó, etc. Por su parte, los minerales de la arcilla se suelen dividir en grupos atendiendo a la cantidad de SiO₂ presente: grupos de la caolinita, serpentinas, esmectitas (sobre las que se centra este trabajo), illita y clorita. Estos minerales poseen un gran potencial tecnológico debido a su capacidad para almacenar diferentes elementos entre sus capas y a su gran abundancia, ya que están presentes en la mayoría de rocas sedimentarias que ocupan un 75% de la superficie de la tierra, formando parte de la mayoría de los suelos.

Las arcillas denominadas “arcillas comunes” contienen mezclas de diferentes minerales de la arcilla tales como ilitas/esmectitas, caolinitas/esmectitas, micas/moscovitas y minerales asociados. Aunque estas arcillas son típicamente impuras, contienen suficientes minerales de la arcilla como para conferirles plasticidad, adecuada dureza, porosidad y otras propiedades gracias a las cuales se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones. Su composición mineralógica y la distribución de tamaño de partícula determinan sus posibles aplicaciones.

Por áreas, podemos encontrar aplicaciones en agricultura, ingeniería e industria. En agricultura, el conocimiento en minerales de la arcilla es necesario para comprender la estructura de los suelos, su proceso de desgaste y los nutrientes que se pueden añadir o extraer de ellos. Así, muchos suelos están compuestos principalmente de mica e illita, que son las principales fuentes de potasio para las plantas. Cuando los materiales de tipo illita se desgastan, transformándose en vermiculitas o esmectitas, se incrementa la capacidad de carga de los cationes, afectando a la posible captación de materiales del suelo.

En ingeniería, el estudio de algunos problemas de cimentación y de estabilidad de ciertas estructuras involucra el conocimiento de los minerales de la arcilla. Muchas ciudades están construidas sobre suelos arcillosos no consolidados. Sobre estos materiales los ingenieros deben construir estructuras seguras (carreteras, puentes, túneles...). Por ello necesitan información de sobre o bajo qué van a construir y qué características tiene ese material.

Por otra parte existe un gran interés en el estudio de los cambios geológicos asociados a este tipo de materiales. Así, la transformación entre dos arcillas, la esmectita y la illita, es importante en la industria del petróleo y el gas, ya que es un marcador potencial en la generación de estas dos fuentes de energía tan importantes hoy en día. Las exploraciones geológicas demuestran que los minerales de arcilla pueden ser usados como marcadores ambientales para ayudar a reconstruir el historial de temperatura del petróleo dentro de una cuenca petrolífera. Además, actúan como agente catalítico en el origen del petróleo, jugando un papel importante en su formación. Por tanto, la geología

petrolífera debe entender los minerales de arcilla para desarrollar, mantener y administrar los reservorios de hidrocarburos [1].

También es importante el papel de los minerales de arcilla en la eliminación de desechos tóxicos y radiactivos. Así, dada la cantidad de materiales radiactivos que se generan actualmente, es necesario eliminarlos o almacenarlos hasta que pierdan su capacidad radiactiva. Ciertas arcillas adsorbentes se consideran potencialmente eficaces en la eliminación de contaminantes de agua y en la captura e inmovilización de residuos radioactivos de alta actividad.

Las arcillas y minerales de arcilla tienen un uso más extendido en la industria: Para dar brillo, blancura y opacidad al papel y controlar su absorción de tinta; como endurecedor del caucho de los neumáticos; en cerámica, cemento, composición de ladrillos, azulejos y hormigón ligero; en procesos químicos de catálisis, como filtros o como clarificador y como relleno en la industria farmacéutica, plástica y del caucho. Entre todas las arcillas, tienen un interés especial las bentonitas con un alto contenido en montmorillonita (filosilicato 2:1 de baja carga laminar). Sin embargo, es muy complicado obtenerlas en grandes cantidades. El uso de estas bentonitas en aquellas aplicaciones que requieren pequeñas cantidades del mineral, como es el caso del almacenamiento de residuos, purificación de aguas, fertilizantes, usos farmacéuticos y cosméticos, lubricantes, catalizadores y soportes de catalizadores o como aditivo en los cementos y morteros, está creciendo enormemente en los últimos tiempos.

Gran parte de las aplicaciones asociadas a las arcillas están directamente relacionadas con la capacidad de almacenamiento entre capas de los minerales de arcilla, lo que ha llevado a crear una industria química en la creación de estos compuestos con las características necesarias para cada tipo de elemento a almacenar entre sus capas [2]. Esto añadido a su abundancia y a su escaso valor económico, hace que cada día se haga mayor hincapié en el estudio de las arcillas y los minerales de arcilla. En particular, es de especial relevancia la caracterización estructural de las arcillas naturales o sintéticas, ya que son sistemas químicos y estructuralmente complejos (sobre manera las de origen natural). La presencia de desorden estructural juega un papel decisivo en sus propiedades y, por ello, han sido sometidas a estudios de este tipo desde hace décadas. Si bien se ha avanzado mucho en este sentido, en la actualidad aún no se conoce en detalle el desorden en este tipo de sistemas, y diferentes estudios desvelan resultados aparentemente contradictorios. En este trabajo se ha realizado un estudio estructural del desorden presente en montmorillonitas (arcilla laminar de la familia de las esmectitas) de origen natural, empleando la técnica de difracción de rayos X (RX). A partir de simulaciones y refinamientos estructurales basados en diferentes modelos se ha intentado determinar el tipo de desorden de apilamiento laminar que presentan, así como del desorden en las diferentes capas y en los cationes ubicados en el espacio interlaminar. Se ha realizado también un estudio comparativo con resultados previos en sistemas similares utilizando metodologías similares.

2.-MATERIALES Y METODOS

2.1. ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS. ESMECTITAS

La base de todos sus usos y lo que define a las arcillas es su estructura, que a su vez va asociada a su composición química. Las arcillas forman parte del grupo de los filosilicatos, que son una subclase de silicatos característicos por tener una estructura tetraédrica por capas. Las arcillas laminares se caracterizan por un espacio entre capas (espacio interlaminar) donde se pueden localizar diferentes elementos en función de la carga iónica presente. Ésta carga viene definida por la composición y estructura de dichas láminas, que además definen el tipo de arcilla.

La estructura característica de las arcillas se puede definir en base a láminas tetraédricas de composición general Si_2O_5 formadas por cationes Si^{4+} (alternativamente Al^{3+} o Fe^{3+}) coordinados por 4 oxígenos, que se unen a través de sus vértices a otros tetraedros (ver Fig. 1).

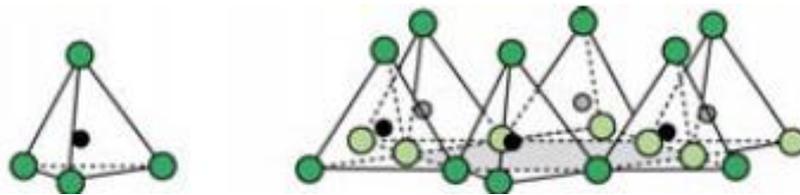


Fig 1 Tetraedro formado por un cation, normamente Silicio, rodeado por 4 oxigenos para formar estructuras planas.

El tetraedro SiO_4 , el más común, se encuentra eléctricamente descompensado (el Si^{4+} aporta 4 cargas positivas frente a la 8 negativas de los cuatro oxígenos de los vértices), por lo que ha de unirse a otros cationes para neutralizar cargas. Los tetraedros están unidos entre sí por la base formando una estructura hexagonal típica (Fig. 2).

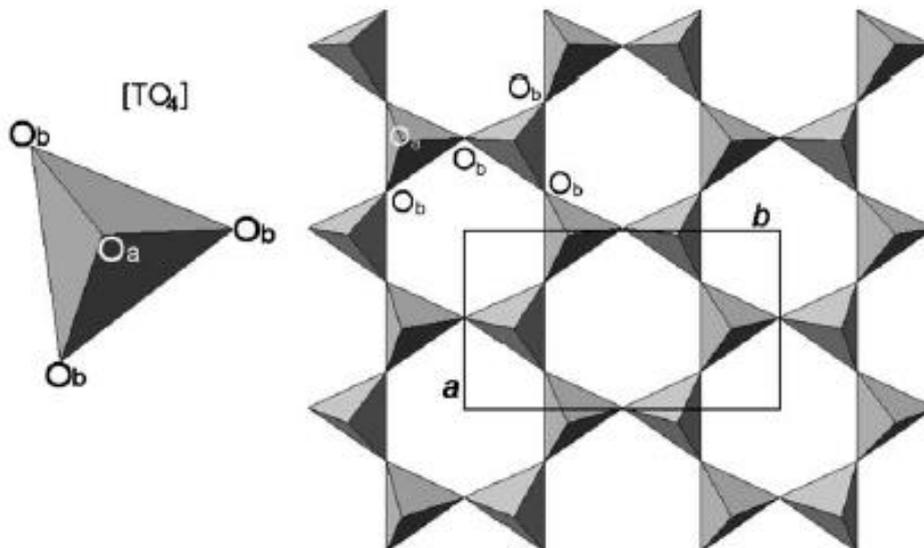


Fig 2 Capa hexagonal formada por tetraedros SiO_4

A pesar de esta estructura, la carga de las láminas tetraédricas continúa estando descompensada. Por otra parte, éstas se unen a otras láminas octaédricas formadas por un catión divalente o trivalente (normalmente Al^{3+} , pero también Fe^{3+} , Mg^{2+} y Fe^{2+}) coordinado con otros 6 oxígenos en simetría octaédrica (ver Fig. 3). Los octaedros se encuentran también descompensados eléctricamente.

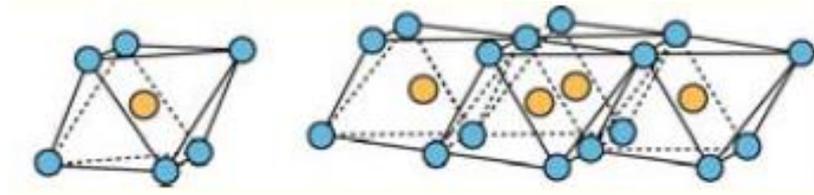


Fig 3 Octaedro formado por un cation rodeado de 6 oxígenos y estructura de la capa asociada.

Los octaedros dentro de la capa octaédrica presenta dos topologías diferentes dependiendo de la posición de los oxígenos que constituyen dicho octaedro: orientaciones *cis*- y la *trans*-. En la orientación *trans*- los oxígenos que se comparten con otros octaedros, O_{oct} , forman una recta en la diagonal del octaedro, mientras que en la posición *cis*- se colocan en una de las aristas (ver fig. 4). En ese caso, los O_a corresponden a oxígenos compartidos con tetraedros de las capas tetraédricas además de con octaedros.

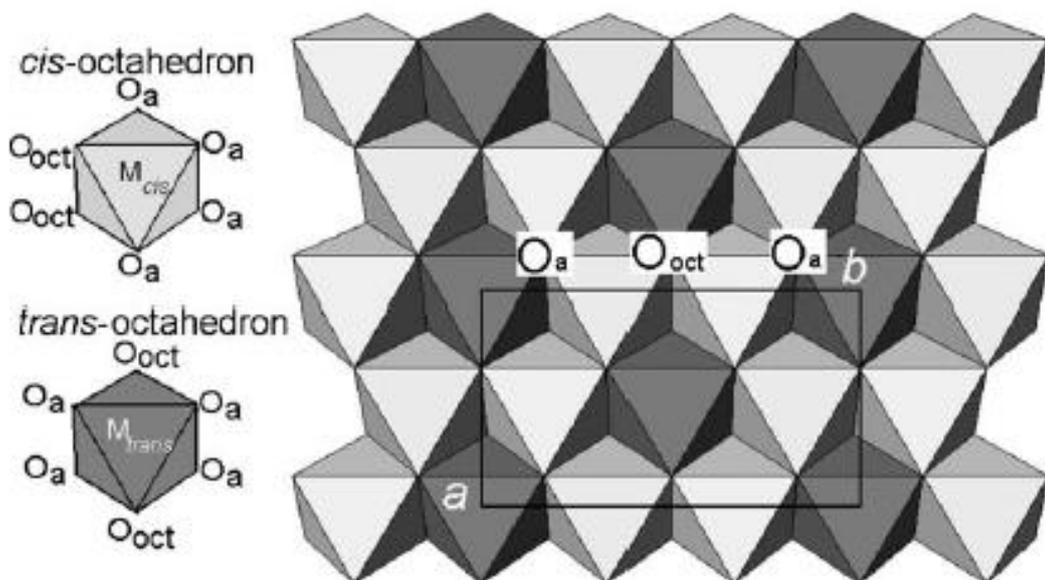


Fig 4. Orientación *cis*- y *trans* y capa octaédrica. En la orientación octaédrica *M-cis*, se encuentran dos O_{oct} en una de las aristas, mientras que en la *M-trans* la orientación de los O_{oct} es a lo largo de la diagonal. O_{oct} y O_b corresponden respectivamente a los oxígenos que comparte únicamente entre octaedros y los que se comparten, además de entre octaedros, con tetraedros.

Hay dos posibles tipos de capas octaédricas (Fig. 5):

- **TRIOCTAÉDRICAS:** formadas por *cationes divalentes*, como el Mg^{2+} , que ocupan todas las posiciones octaédricas, proporcionando una carga total de la capa neutra. El mineral tipo que contiene este tipo de capas sería la brucita.
- **DIOCTAÉDRICAS:** formadas por *cationes trivalentes* que ocupan 2 de cada 3 posiciones octaédricas, como por ejemplo el Al^{3+} , proporcionando una carga total de la capa $2/3$. El mineral tipo con este tipo de capa sería la gibbsita.

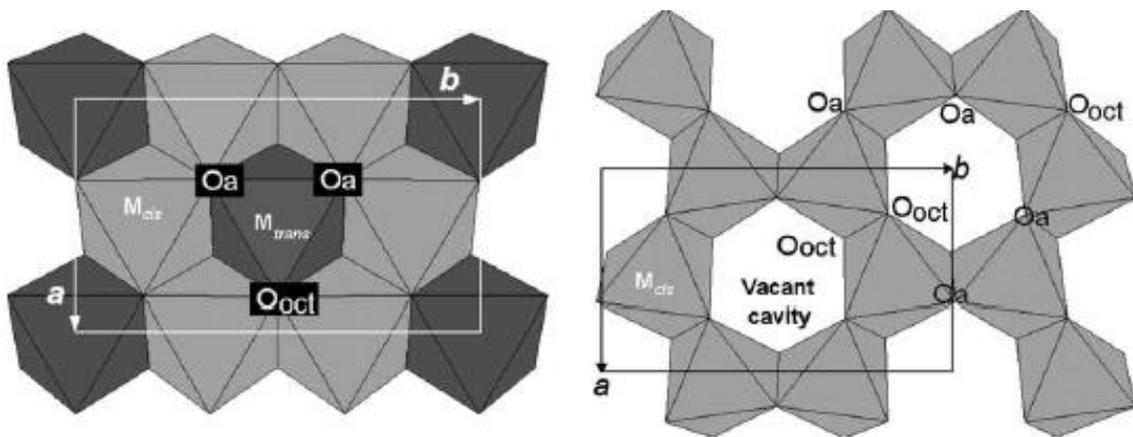


Fig. 5 Modelo de capa trioctaédrica (izda) y de capa dioctaédrica (dcha.). El paralelogramo a-b representa la celda unidad.

Ahora que ya hemos introducido los dos tipos de capas básicas que presentan las arcillas, nos ocuparemos de la forma en que se combinan.

La estructura de las arcillas consiste en apilamientos poliméricos de capas de tetraedros y octaedros. Las capas tetraédricas (capas T) están compuestas en su mayoría por Si-O como ya hemos dicho, mientras que las octaédricas (capas O) de Al-O ó Al-(OH). Existen 2 tipos de apilamientos básicos. El apilamiento 1:1 consiste en una capa tetraédrica unida a una capa octaédrica formando el conjunto TO (Fig 6). Dos ejemplos típicos de arcillas con estructuras de este tipo son la caolinita, donde las capas son de tipo dioctaédrico, y la serpentina, de tipo trioctaédrico.

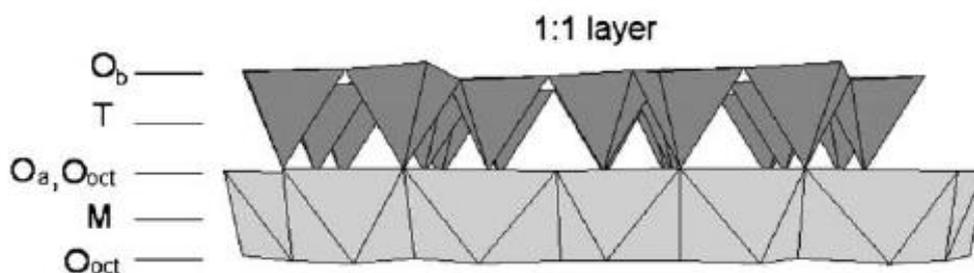


Fig 6. Modelo de capa 1:1 o TO

El apilamiento 2:1 consiste en una capa octaédrica entre 2 capas tetraédricas formando el conjunto TOT (Fig 7). Varios ejemplos de arcillas tipo 2:1 son la pirofilita (dioctaédrica), y el talco (trioctaédrica), con carga eléctrica neutra. Otros como la esmectita, clorita, vermiculita o la mica presentan carga eléctrica negativa.

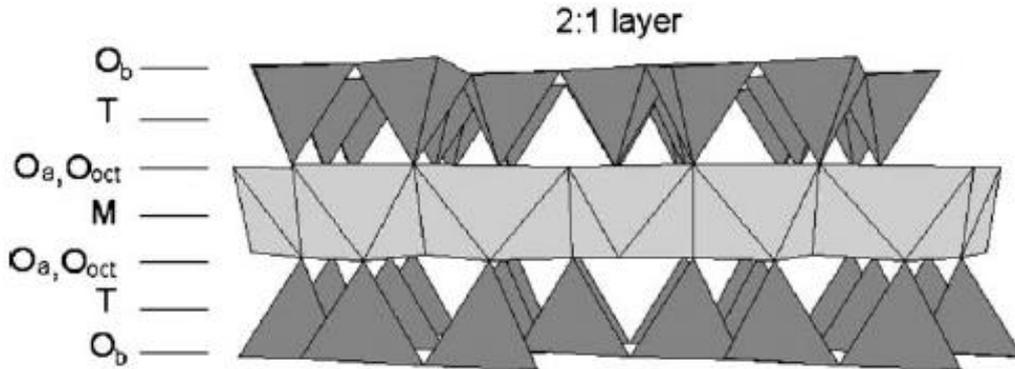


Fig 7 Modelo de capa 2:1 o TOT

Si se produce una sustitución en la capa octaédrica de Al^{3+} por Mg^{2+} ó Fe^{2+} , el exceso de cargas negativas hará que la base de los tetraedros adquiera una carga que permite ligar cationes (carga positiva). Si además se producen sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} o Fe^{3+} en los tetraedros o se reemplaza el Mg^{2+} por un catión monovalente como Li^+ (caso de la hectorita), la carga negativa, y por lo tanto capacidad de atracción de cationes se incrementará aún más, dejando atrapar entre sus capas diferentes elementos en cada caso.

Este trabajo se centra en el estudio de arcillas del grupo de las esmectitas, que son filossilicatos del tipo 2:1 o TOT, con una carga negativa de entre 0.4 y 1.2 por celda unidad. Sus capas octaédricas están normalmente dominadas o bien por cationes trivalentes, es decir, capas de tipo dioctaédricas o por cationes divalentes, capas de tipo trioctaédricas. Existe un amplio rango de cationes que pueden ocupar las posiciones tetraédricas y octaédricas. Comúnmente Si^{4+} , Al^{3+} y Fe^{3+} aparecen en la posición tetraédrica y Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} o Li^+ (menos frecuentemente) en la octaédrica [3]. En las esmectitas dioctaédricas, sustituir un catión trivalente por uno divalente creará un exceso de carga negativa mientras que la sustitución de uno divalente por uno monovalente en las esmectitas trioctaédricas generará también un exceso de carga negativa. Este hecho tiene implicación en muchas propiedades físicas.

Una forma de equilibrar estas cargas negativas es mediante el intercambio de compuesto y la hidratación. La habilidad de las esmectitas de incorporar moléculas de H_2O ha sido motivo de estudio en las últimas décadas. Las propiedades de hidratación así como la adecuación del tipo de material que queremos almacenar en la región interlaminar, pueden ser controladas mediante el tipo de cationes en dicha región y en las capas tetraédricas y octaédricas.

Existen tres tipos de esmectitas dioctaédricas: montmorillonitas, beidellitas y nontronitas que varían de acuerdo a la composición de las capas tetraédricas y octaédricas y por tanto de la magnitud de la carga negativa. La montmorillonita, que es la arcilla sobre la que se han realizado los estudios estructurales que se presentarán a continuación, es siempre de tipo dioctaédrica. La fórmula teniendo en cuenta los cationes más comunes dentro de las montmorillonitas quedaría de la siguiente forma:

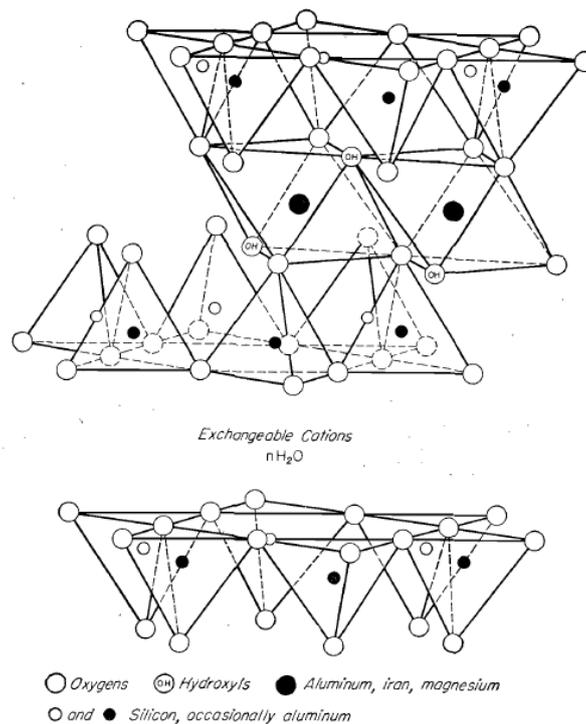
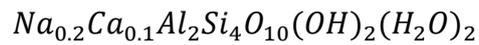


Fig. 8 Estructura de capas de las montmorillonitas.

Para una correcta descripción de cualquier arcilla laminar es necesario conocer, además de la composición, la disposición estructural de sus capas (estructura laminar) y su espacio interlaminar; la orientación y sucesión de sus elementos laminares, es decir, el apilamiento de las capas TOT. El apilamiento es generalmente influenciado por la naturaleza de los cationes interlaminares, la naturaleza y el número de asociaciones entre moléculas, el carácter di- o trioctaédrico del mineral, el tamaño medio del cristal y la colocación de los cationes interlaminares por encima de las cavidades hexagonales.

Para describir el apilamiento de las capas, existen 3 modelos diferentes:

(i) El **apilamiento regular**, en el que las capas no se desplazan unas con respecto a las otras y por tanto presentan una periodicidad 3D perfecta. Este modelo es difícil de observar en las esmectitas dioctaédricas.

(ii) El **apilamiento semi-aleatorio**, en el cual existen un número de capas rotadas en ángulos de 60° en donde las cavidades hexagonales no cambian. Además se ha descrito presencia de desorden semi-aleatorio en esmectitas basado en traslaciones a lo largo de las direcciones del plano (a y b), generalmente con una magnitud de $\pm a/3$ ó $\pm b/3$ [4].

(iii) El desorden **turbostrático** corresponde a estructuras con rotaciones y traslaciones completamente aleatorias con respecto a las capas contiguas. En este tipo de desorden no existe coordinación hexagonal. Se trasladan las capas una distancia aleatoria en el plano a-b con respecto a la inicial y además rotan un ángulo aleatorio. Este es el tipo de modelo de apilamiento más común en las esmectitas dioctaédricas como la montmorillonita [4].

En este trabajo se ha realizado un análisis del tipo de apilamiento que presentan algunas arcillas con estructura montmorillonita estudiando su difractograma de RX. Primero simulando los diferentes tipos de apilamientos de las capas y posteriormente refinando el difractograma mediante varios modelos de apilamiento.

2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El fenómeno de difracción cristalina tiene su origen en la dispersión o *scattering* elástico de un haz de RX por los átomos de un cristal, de forma que los fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyendo una radiación dispersada exactamente con la misma longitud de onda, λ , que la radiación incidente.

La ley de Bragg permite relacionar el ángulo de difracción con la separación entre planos de átomos, a través de la siguiente expresión (ver Fig. 9):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

Esta ecuación establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción, siendo n el orden de difracción ($n: 1,2,3\dots$), λ la longitud de onda de los RX y d_{hkl} la distancia entre planos de átomos consecutivos de la red cristalina. El ángulo entre el rayo incidente y el plano de la red θ es conocido también como ángulo de Bragg.

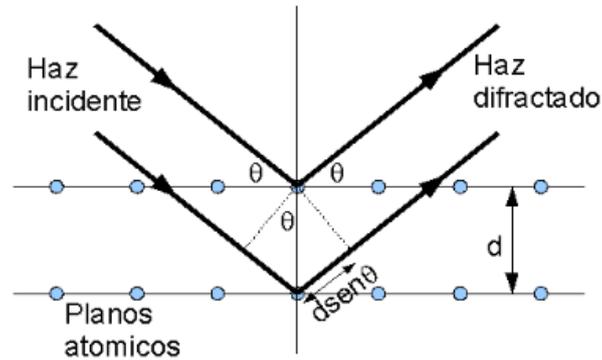


Fig. 9 Esquema de la difracción de rayos X por una estructura ordenada (cristalina). Para un determinado ángulo, si la diferencia en el camino recorrido por las ondas dispersadas por dos planos consecutivos es un múltiplo entero de la longitud de onda, las ondas emergentes estarán en fase y por tanto se observa un máximo de difracción.

En una muestra policristalina (en polvo) es posible acceder a las diferentes familias de planos en un cristal barriendo el ángulo de Bragg y, de esta forma, obtener información fundamental de la estructura de un compuesto cristalino (como la simetría de la celda unidad o sus parámetros de red). Pero además, se puede obtener información adicional analizando los patrones de difracción unidimensionales (difractogramas) para un compuesto dado. Así, en los difractogramas típicos de cualquier material cristalino hay varios observables que permiten un análisis cualitativo y cuantitativo de fases, e incluso la determinación de estructuras desconocidas [5,6]: El número de picos, su posición, su intensidad y finalmente su perfil (forma de pico).

La posición de los picos permite obtener las distancias interplanares a partir de la ley de Bragg, y de ahí la simetría y dimensiones de la celda unidad. Por otra parte, las intensidades relativas de los picos son resultado de múltiples factores, pero su análisis permite potencialmente conocer las posiciones atómicas en la celda unidad. La intensidad I de un patrón de difracción de RX en general se puede expresar como [6]:

$$Y = K \cdot p_{hkl} \cdot L_{\theta} \cdot P_{\theta} \cdot A_{\theta} \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot F_{hkl}^2 \quad (2)$$

donde:

K es el factor de escala, requerido para normalizar las intensidades observadas con las calculadas.

p_{hkl} es la multiplicidad. Factor que tiene en cuenta la presencia de puntos simétricamente equivalentes en la red recíproca

L_{θ} es el factor de Lorentz, el cual está definido por geometría de difracción.

P_{θ} es el factor de polarización y representa una polarización parcial de la onda electromagnética difractada.

A_{θ} es el factor de absorción, el cual representa la absorción de los haces incidentes y difractado y la porosidad de la muestra en polvo.

T_{hkl} es la orientación preferencial. Factor que representa las posibles desviaciones en las orientaciones de los granos. Es indispensable modelizar este factor cuando no se tienen los cristales en la disposición aleatoria deseada.

E_{hkl} es el factor de extinción, responsable de las desviaciones del modelo de difracción cinemático. Normalmente es despreciable en muestras en polvo.

F_{hkl} es el factor de estructura, el cual es definido en detalle por la estructura cristalina del material.

El factor de estructura $F(\mathbf{h})$ está a su vez influido por diferentes factores. En particular, incluye la contribución de las coordenadas y tipo de átomo, su distribución entre los diferentes sitios de la red y el movimiento térmico. Se define por la siguiente expresión [6]:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^n g^j t^j(s) f^j(s) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}^j) \quad (3)$$

donde:

- n es el número total de átomos por celda unidad.
- S es $\sin\theta_{hkl}/\lambda$
- g^j es la ocupación del átomo j (j valdrá 1 en el caso de tener una ocupación completa)
- t^j es el factor de temperatura que describe la excitación térmica de los átomos
- $f^j(s)$ es el factor de dispersión o scattering atómico. Describe la interacción de la onda incidente con cada tipo de átomo en función de s .
- $\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}^j$ es el producto escalar de los vectores $\mathbf{k}=(h,k,l)$ y el vector $\mathbf{x}^j=(x^j,y^j,z^j)$
-

Uno de los factores que más pueden influir en las intensidades de los patrones de difracción es la existencia de orientaciones preferenciales. Es necesario dar cuenta de las desviaciones de las intensidades mediante diferentes modelos. Uno de los más versátiles es el modelo de armónicos esféricos, basado en un algoritmo con la siguiente función [6]:

$$T(h, y) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} k_l^m(h) k_l^n(y) \quad (4)$$

- h representa la reflexión e “ y ” las orientaciones de la muestra
- L es el máximo orden de los armónicos
- C_l^{mn} son los coeficientes de los armónicos
- $k(h)$ y $k(y)$ son los factores de los armónicos en función de las reflexiones y las orientaciones de la muestra respectivamente.

El número de los coeficientes armónicos C y los términos $k(h)$ varían dependiendo de la simetría de la red y el orden máximo de los armónicos, L , que se desee utilizar.

Dispositivo experimental

En los experimentos de difracción de RX recogidos en este trabajo se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance, con una geometría típica Bragg-Brentano (Fig. 10).



Fig. 10 Fotografía del difractómetro utilizado en los experimentos.

El equipo dispone de una fuente de RX de cobre con una longitud de onda $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ($K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$), discriminando la emisión K_{β} a través de un monocromador de grafito situado justo antes del detector (Fig. 11). Para controlar la divergencia de la fuente del equipo utiliza diferentes tipos de rendija tanto sobre el haz incidente como sobre el difractado. Las rendijas tipo Soller controlan la divergencia en el plano axial mientras que en el plano ecuatorial se utilizan rendijas de divergencia y *antiscatter* motorizadas, permitiendo trabajar a anchura variable. Sin embargo, en los experimentos recogidos en este trabajo se han utilizado rendijas fijas. El equipo cuenta con un detector de centelleo que se mueve solidariamente con el resto de los elementos en uno de los brazos del goniómetro.

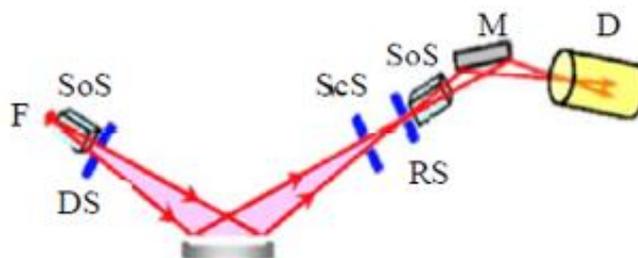


Fig. 11 A la izquierda se muestra un esquema de los componentes de un difractómetro con geometría Bragg-Brentano en donde podemos ver el tubo de rayos X (D) las rendijas Soller (SoS) y de divergencia (DS) y antiscatter (RS), el monocromador (M) y el detector.

La modificación de las rendijas afecta a la forma del pico de difracción. En general interesa que su contribución (contribución instrumental a la anchura de los picos) sea mínima, siempre manteniendo una intensidad suficiente para las reflexiones observadas. Los parámetros empleados en los experimentos realizados se recogen en la Tabla 1.

Longitud de onda	1.5418 Å	Apertura de la rendija de divergencia	0.5°
Radio del goniómetro	217.5 mm	Apertura de la rendija <i>antiscatter</i>	0.5°
Monocromador	Grafito	Apertura de las rendijas Soller (primaria y secundaria)	2.5°
Ángulo del monocromador (Polarización)	26.4°	Longitud de la fuente	12 mm

Tabla 1. Parámetros experimentales del difractómetro utilizado en este trabajo.

Si bien los difractogramas característicos de las arcillas muestran picos bastante ensanchados, para el análisis estructural que se pretende llevar a cabo es preciso caracterizar la contribución instrumental previamente en cualquier caso. Esto permitirá extraer la contribución debida exclusivamente a la muestra, tanto en las simulaciones de estructuras como para su refinamiento. Para describir la forma de los picos por la contribución instrumental en función del ángulo 2θ se ha utilizado la función de Cagliotti [7], cuyos coeficientes se han determinado mediante el análisis de una muestra estándar de LaB_6 .

2.3 REFINAMIENTOS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS.

2.3.1. El método Rietveld

En el apartado anterior se han descrito los observables de un diagrama de difracción correspondiente a una estructura cristalina. El análisis de estos observables mediante un algoritmo que permita la optimización de un vector de parámetros es lo que se denomina método Rietveld [5]. Aunque fue concebido originalmente para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones, este método ha sido ampliado para tratar un gran número de problemas con datos de difracción de RX. El refinamiento de una estructura cristalina por el método Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado, utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permitan dar cuenta de las intensidades de las diferentes reflexiones en el difractograma. La función a minimizar S_y será (3):

$$S_y = \sum W_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2 \quad (5)$$

Donde y_i^{obs} e y_i^{calc} son la intensidad observada y calculada (de acuerdo a la ecuación (2)), respectivamente, del punto i -ésimo del conjunto de datos y W_i es el peso asignado a cada punto. El refinamiento consiste, por tanto, en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible.

Para poder obtener el mejor ajuste, es preciso conocer si un refinamiento es mejor que otro, es decir, como de bien se ajusta y_i^{obs} y la y_i^{calc} .

Para ello se define el factor residual de perfil ponderado de la forma [6]:

$$R_{WP} = \left| \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right|^{1/2} \times 100\% \quad (6)$$

donde:

- y_i^{obs} es la intensidad observada en el punto i
- y_i^{calc} es la intensidad calculada en el punto i
- w_i es el peso del punto i

2.3.2 El método Rietveld modificado. Modelos

En las estructuras desordenadas, debido a que las capas se apilan una correlación clara, tenemos patrones de difracción muy asimétricos cerca de la posición de las reflexiones $hk0$, suponiendo c^* como la dirección de apilamiento. Esto hace que no se puedan observar reflexiones hkl con $l \neq 0$ y h o $k \neq 0$. Por lo tanto, la red recíproca estará formada por barras perpendiculares al plano de las capas, intersectando en los puntos de la red $hk0$. La dirección $00l$ no se ve afectada por el desorden (Fig. 12).

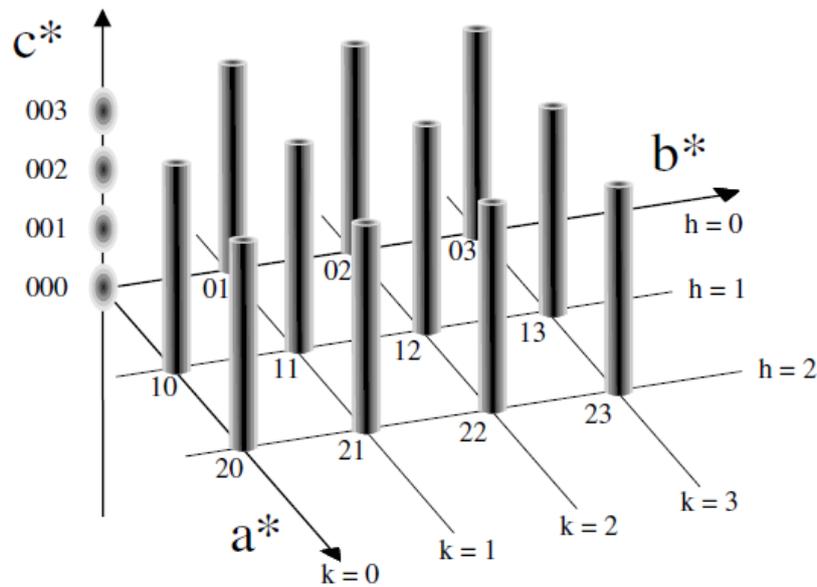


Fig. 12 Red recíproca de una estructura turbostrática.

Desde este punto de vista, el proceso de difracción no puede ser modelado por las reflexiones de Bragg. Es posible calcular el patrón de difracción de este tipo de estructuras aproximando geoméricamente una esfera que crece de forma continua alrededor del origen del espacio recíproco y que intersecta con las varillas en el espacio recíproco donde el radio de la esfera corresponde al ángulo de difracción de la intensidad de la muestra (Fig 13). Este método es incompatible con un refinamiento Rietveld estándar [6].

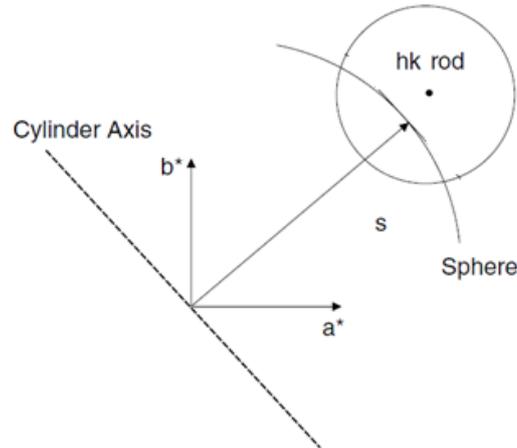


Fig.13 Esquema de la intersección de una esfera con las varillas del espacio recíproco.

Supercelda formada por celdas desplazadas

Como hemos comentado, el factor de forma depende de las posiciones de los átomos de la celda unidad. Por tanto, una forma de incluir el desorden es hacerlo a través de ellas. El método de la supercelda permite utilizar diferentes órdenes de apilamiento entre capas (desorden) para realizar refinamientos sobre estructuras cristalinas [9].

Si tenemos un modelo de desorden con las probabilidades de ocurrencia de cada capa desordenada con respecto a la ideal, es posible realizar un ajuste tipo Rietveld. También es posible introducir otro tipo de desorden, como el asociado a los cationes de la región interlamina (Fig 14). Si por ejemplo una simulación proporciona unas probabilidades del 40% de celdas sin desplazar, un 20% de celdas trasladadas en la dirección **a** y un 20% en la dirección **b**, es preciso crear una supercelda en la que al menos haya una celda de cada uno de los 3 tipos, y mantener las proporciones de las probabilidades; una tendrá el doble que el resto. El resultado final será una supercelda formada por cuatro láminas, dos ideales, una desplaza en **a** y otra en **b**.

Una vez que definida la supercelda a través de las posiciones atómicas de todos los átomos, se puede aplicar un refinamiento Rietveld con normalidad.

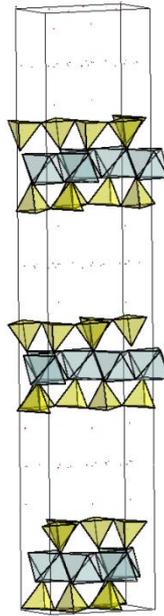


Fig.14 Imagen de una supercelda formada por la unión de una celda unidad ideal, una celda trasladada una distancia $b/3$ en la dirección b y otras trasladada una distancia $-b/3$ en la misma dirección.

Enfoque al problema mediante el modelo de capa única

Otro modelo empleado para tratar el desorden es el llamado enfoque de capa única. Se basa en colocar una celda unidad dentro de una supercelda al menos el doble de grande, dejando el resto del espacio vacío. Con esta aproximación conseguimos emular el efecto del desorden de apilamiento a lo largo de la dirección c^* , emulando la estructura de bandas típica que aparece en los compuestos con desorden total o parcial.

El tamaño apropiado que debe tener esta supercelda depende de dos factores [8]: Primero que sea lo suficientemente grande para que sea capaz de generar picos $hk \neq 0$ y segundo, que sea lo suficientemente larga para emular todas las estructuras relevantes de apilamiento. Para limitar la carga computacional, la celda debe ser lo más pequeña posible. De acuerdo a la bibliografía, la mejor elección del tamaño de la supercelda debe de ser de 10 veces la normal (Fig 15). [8]

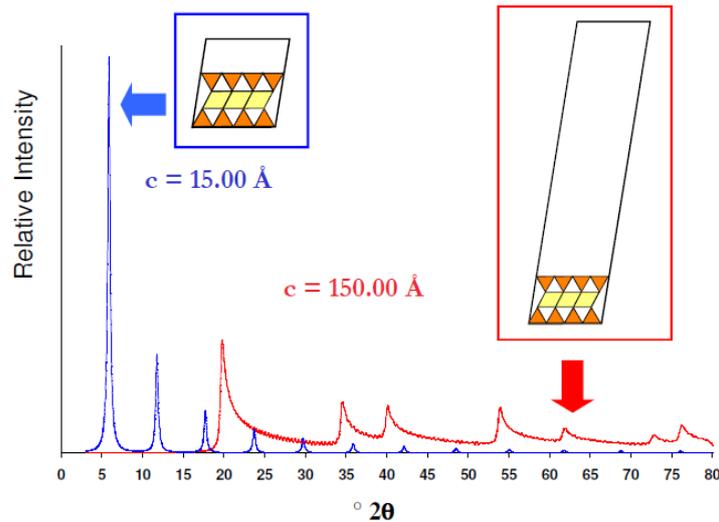


Fig. 15. Difractograma simulado basado en la aproximación del modelo de capa única. Se observan dos tipos de celdas para dar cuenta de dos tipos de reflexiones: las basales 00l y el resto, que producen la estructura de los picos de difracción asimétricos (bandas) característica.

2.4 SIMULACIÓN DE ESTRUCTURAS. PROGRAMA DIFFAX

DIFFaX es un programa específico para simular difractogramas de RX en estructuras con diferentes tipos de desorden. Las arcillas laminares son sistemas muy variables desde el punto de vista estructural. Como ya se ha descrito, pueden presentar tanto desorden en las capas, como en el apilamiento laminar. Este programa se ha utilizado para evaluar de forma independiente o conjunta los diferentes modelos de desorden que pueden estar presentes en arcillas naturales. Si bien existen versiones del programa en desarrollo que permiten el ajuste de diferentes parámetros asociados al desorden (DIFFaX+[10]), en la versión utilizada únicamente se pueden realizar simulaciones de los patrones de difracción en base al modelo de desorden elegido para compararlas con los difractogramas medidos.

La estructura de las esmectitas presenta, en general, un alto grado de desorden de apilamiento. Eso implica que los análisis de la estructura real de este tipo de arcillas a partir de la aproximación de una estructura cristalina (p.ej. aplicando el método Rietveld) no proporcionarán, en principio, resultados satisfactorios. Para evaluar los difractogramas característicos necesitamos nuevos algoritmos matemáticos. El programa DIFFaX utiliza unos algoritmos basados en una aproximación original para tratar el problema de desorden en sistemas cristalinos. En concreto, se aprovecha de la autosemejanza presente en las secuencias de apilamiento de capas en sistemas con desorden para calcular de una forma sencilla la intensidad de difracción.

Una forma sencilla para explicar la forma en que se estructuran los cristales de forma recursiva es el de una pared que contiene sólo un tipo de ladrillo, donde los ladrillos han sido colocados unos encima de otros con una perfecta regularidad [11]. Despreciando la altura finita de la pared, la pared tiene una propiedad recursiva, ya que es equivalente

a una fila de ladrillos desplazada más otra pared de ladrillos (ver Fig. 16). Los cristales pueden ser vistos como capas de celdas unidad. Esta propiedad recursiva se refleja en muchas de las propiedades físicas de los cristales, como en la función de onda dispersada cuando se irradian dichos cristales. Dicha función de onda de un cristal centrado en cualquier capa, es equivalente a la contribución de dispersión de esa capa más la función de onda dispersada por cristal desplazado a la capa adyacente (Fig 16). De manera formal:

$$\Psi(\mathbf{u}) = F(\mathbf{u}) + \exp(-2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{u}) \quad (10)$$

Donde $\Psi(\mathbf{u})$ es la función de onda dispersada en función del vector del espacio recíproco \mathbf{u} , $F(\mathbf{u})$ es la contribución a la dispersión en la capa de origen y \mathbf{R} es el desplazamiento del origen del cristal.

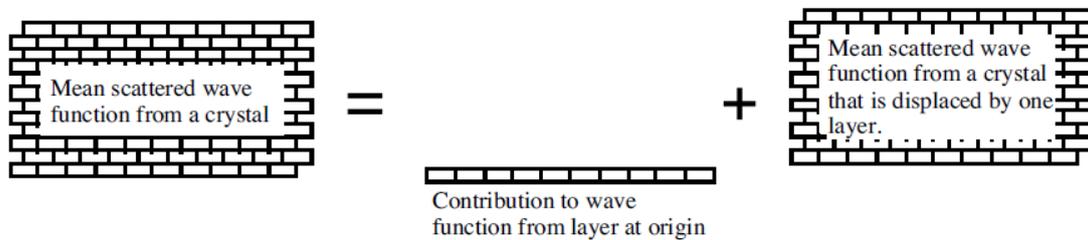


Figura 16. Ejemplo gráfico de las propiedades recursivas de los objetos periódicos

Esta ecuación se representa la ecuación de difracción de Laue y proporciona automáticamente una solución para la función de onda dispersada por todo el cristal:

$$\Psi(\mathbf{u}) = \frac{F(\mathbf{u})}{1 - \exp(-2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R})} \quad (11)$$

Esta ecuación nos dice que hay picos de difracción estrechos en valores de $\mathbf{u} = (h, k, l)$ que satisfacen $\mathbf{u} \cdot \mathbf{R} = hR_x + kR_y + lR_z = 2n\pi$ donde n es un valor entero y $\mathbf{R} = (R_x, R_y, R_z)$ se da en coordenadas relativas de celda.

Lo interesante es que la propiedad recursiva se puede aplicar también a cristales que contengan defectos. En este caso podemos considerar que existen dos capas de ladrillos (o más) no equivalentes y que la secuencia puede ser cualquiera de las combinaciones para pasar de una a otra. Así, se puede definir α_{12} como la probabilidad de pasar de la capa 1 a la 2 y α_{21} la que hay al pasar de la 2 a la 1. Independientemente del infinito número de apilamientos posibles que se puedan producir, sólo van a existir dos posibles secuencias que podamos tener: las secuencias que empieza con una capa tipo 1 (A) y las que empiezan con una tipo 2 (B). Observando la gráfica tipo cascada de la figura 17 vemos que podemos encontrar una dentro de otra, como se indica a través de los recuadros. Debido a la recurrencia, la función de onda media dispersada del conjunto para cada tipo de secuencia no necesita ser calculada explícitamente. Ya que está íntimamente relacionada

la una con la otra. Si además las probabilidades $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ tienen el mismo valor, tenemos que $g_1 = g_2 = 1/2$ donde g es la probabilidad de existencia de una capa.

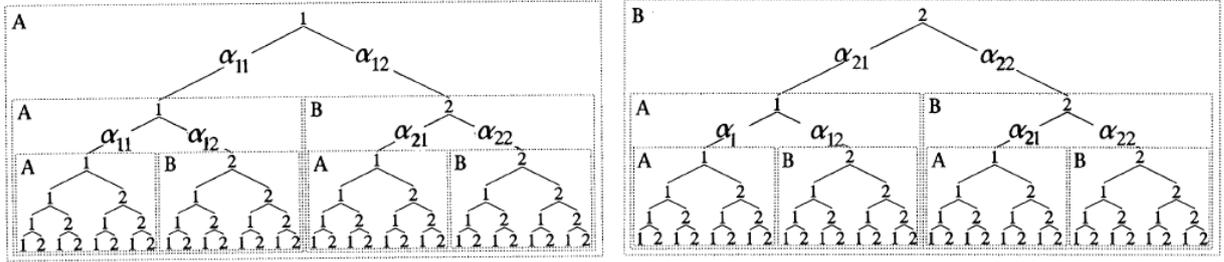


Fig. 17 Diagrama tipo cascada que ilustra la relación recursiva que existen entre la función de onda media dispersada del conjunto para cada tipo de secuencia para la que empieza por la capa tipo 1 y la que empieza por la capa tipo 2.

Utilizando las probabilidades α_{ij} es posible definir ahora las funciones de onda de la siguiente manera:

$$\Psi_i(\mathbf{u}) = F_i(\mathbf{u}) + \sum_{j=1,2} \alpha_{ij} \exp(-2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_{i,j}) \Psi_j(\mathbf{u}) \quad (12)$$

La resolución de las ecuaciones simultáneas proporciona las ecuaciones de onda $\Psi(\mathbf{u})$. La intensidad de la difracción de un conjunto estadístico de cristalitas vendrá dada por:

$$\frac{I(\mathbf{u})}{N} = \sum_{i=1,2} g_i (F_i^*(\mathbf{u}) \Psi(\mathbf{u}) + F(\mathbf{u}) \Psi(\mathbf{u}) - |F_i(\mathbf{u})|^2) \quad (13)$$

Donde las probabilidades g_i deben cumplir:

$$g_i = \sum_{j=1}^N g_j \alpha_{ji}$$

$$g_i = \sum_{i=1}^N g_i = 1 \quad (14)$$

Curiosamente las propiedades recursivas se mantienen para un número finito de capas en un cristal. DIFFaX es capaz de emular el ensanchamiento de los picos de difracción tipo Debye-Scherrer, debido a la anchura finita de las capas que definen la estructura. Si bien el cálculo correcto requeriría integrar sobre valores no enteros de los índices h y k , lo que requiere un esfuerzo computacional considerable, el programa utiliza un método fenomenológico [12].

3.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se recogen los resultados de los estudios desarrollados para conocer la estructura real de las esmectitas investigadas. Por un lado, empleando el programa DIFFaX y partiendo de un modelo de celda unidad adaptado, se han simulado los patrones de difracción en las montmorillonitas. Los resultados de diferentes tipos de desorden estructural se han comparado con los datos medidos. Esta es la parte más importante del trabajo realizado. A continuación, se ha intentado realizar un refinamiento estructural tipo Rietveld de la montmorillonita desde dos aproximaciones: (i) partiendo del modelo de desorden más apropiados según las simulaciones del programa Diffax (modelo de supercelda) y (ii) realizando una aproximación diferente para la descripción del difractograma, donde se estudia al mismo tiempo el desorden por los cationes de impureza en las láminas y por la posición de los cationes en la interlamina (utilizando el modelo de capa simple).

3.1 DIFRACCIÓN Y ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS MONTMORILLONITAS.

Dependiendo de su composición, existen tres grupos principales de montmorillonitas: ricas en calcio, en sodio o en níquel. Los diferentes tipos pueden presentar diferencias estructurales considerables. En este trabajo hemos analizado dos muestras naturales procedentes de dos localizaciones diferentes y que, por tanto, presentan una estequiometría sensiblemente distinta (de acuerdo a los datos proporcionados por el proveedor):

1) Montmorillonita "Cheto" (SAz), procedente de la región de Apache en el sur de Arizona. Es una arcilla rica en calcio y sodio. Muestra la siguiente composición química (porcentajes en peso):

SiO ₂ = 60.4 %	MgO = 6.46%
Al ₂ O ₃ = 17.6%	CaO = 2.82%
TiO ₂ = 0.24%,	Na ₂ O = 0.06%
Fe ₂ O ₃ = 1.42%	K ₂ O = 0.19%
FeO = 0.08%	P ₂ O ₅ = 0.02%
MnO = 0.099%	

Tabla 2. Composición química de la montmorillonita "Cheto"

El espacio interlaminar posee en iguales proporciones átomos de Ca²⁺ y Na⁺, con una concentración muy pequeña de átomos de K (0.02). Su capacidad de intercambio de carga es: 120 meq/100g, siendo el Ca²⁺ el mayor catión de intercambio.

2) Montmorillonita "Otay" (SCa), procedente de San Diego (California). Es una arcilla rica en magnesio. Muestra la siguiente composición química (porcentajes en peso):

SiO ₂ = 52.8 %	MgO = 7.98%
Al ₂ O ₃ = 15.7%	CaO = 0.95%
TiO ₂ = 0.18%,	Na ₂ O = 0.92%
Fe ₂ O ₃ = 1.06%	K ₂ O = 0.03%
FeO = <0.10%	P ₂ O ₅ = 0.02%
MnO = 0.03%	

Tabla 3. Composición química de la montmorillonita "Otay"

En el espacio interlamilar se estima que se encuentran por orden de abundancia, los siguientes cationes: Mg²⁺ (0.45), Na⁺ (0.26), Ca²⁺(0.15) y K⁺ (0.01). Es, por tanto, una composición más compleja y difícil de analizar. Por ello esta arcilla se ha empleado como referencia para el estudio de la primera, sobre la que se centrarán los estudios estructurales.

Los experimentos de difracción de RX se realizaron en el equipo descrito en el capítulo 2. Debido a las características de los difractogramas típicos de este tipo de compuestos (presencia de la reflexión principal a ángulos bajos), las medidas se realizaron en el rango angular 2.5-80° (2θ), con un paso de 0.03° y un tiempo de medida de 7 s/paso. Dado el desorden presente, los difractogramas característicos muestran bastante ruido. Por ello, para mejorar la estadística se acumularon 3 barridos completos por muestra. En la figura 18 se muestra el patrón de difracción de las dos montmorillonitas analizadas.

La característica básica de todos los difractogramas de RX de montmorillonitas (y en general de las esmectitas) es el hecho de que presentan dos tipos básicos de reflexiones: Las basales (00l) y unas bandas no moduladas procedentes de las reflexiones (hk0), lo que corresponde a dos dimensiones de difracción. Así, es bien conocido que el primero de los picos del difractograma corresponde a la reflexión (001) y por tanto ofrece información sobre la distancia interlamilar. Se puede observar que en ambos casos este pico se sitúa en torno a 5.8° (2θ), lo que corresponde a una distancia de 15.2 Å. En otras montmorillonitas de Ca se observan, de forma similar, distancias entre 15Å y 16Å [4,13]. Sin embargo, cuando hay presencia de cationes monovalentes (montmorillonitas de Na) o mezcla (de Na y Ca), el espaciado interlamilar se reduce sensiblemente, hasta los 13.6Å. En los compuestos analizados, parece que la presencia de cationes divalentes (Ca²⁺ y/o Mg²⁺) es más decisiva desde este punto de vista, jugando el Na un papel secundario.

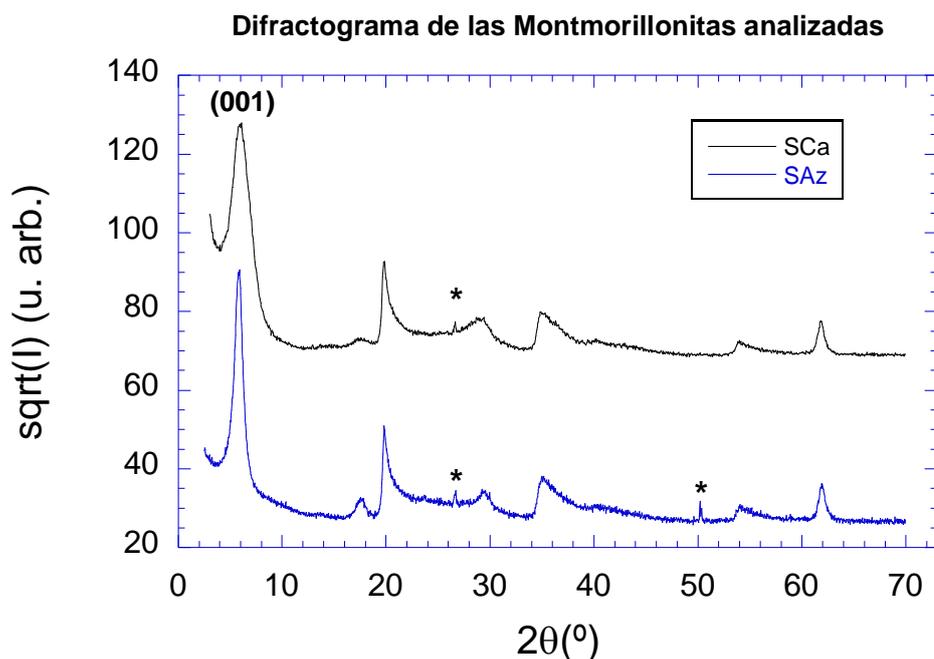


Fig. 18 Difractograma de las montmorillonitas analizadas en este trabajo. Debido a la diferencia de intensidades del primer pico con respecto al resto, se ha representado la raíz cuadrada de la intensidad. Se puede observar un gran parecido entre ambos patrones, a pesar de las notables diferencias en su composición. Los asteriscos () indican fases de impurezas de SiO₂.*

Además, independientemente del tipo de montmorillonita todos los difractogramas tienen algunas características comunes: un pico medio-débil entre los 5.0-5.2 Å (17.7°), uno medio-fuerte asimétrico entorno a los 4.5 Å (20°) y unas bandas anchas-débiles entorno a los 2.5 Å-2.6 Å (36°) y 1.5-1.7 Å (62°). Las muestras estudiadas contienen calcio, lo que supone una ventaja ya que muestran picos de difracción bastante representativos. Sin embargo, el Na no es fácilmente identificable a través de los difractogramas, ya que su manifestación a través de los picos de difracción se enmascara por la presencia de agua, lo que hace difícil discriminar ambos.

Para poder modelizar de manera eficaz nuestra montmorillonita en los programas que vamos a utilizar, previamente necesitamos poder describir con exactitud las características básicas de su estructura y adecuar el modelo a las funciones que realiza cada programa. Debido a la gran variabilidad estructural de este tipo de compuestos, no existe un modelo universal aplicable. Sin embargo, se han realizado estudios previos donde se ha determinado una estructura básica para las montmorillonitas investigando diferentes compuestos de la familia de las esmectitas. Así, la estructura ideal típica de una montmorillonita ha sido descrita por Tzipursky y Drits (1984) mediante un grupo de espacio monoclinico [13,14]. La celda unidad cuenta con una lámina TOT (dos capas tetraédricas y una octaédrica) y su espacio interlamina (ver figura 19). El modelo estructural general sirve tanto para compuestos dioctaédricos como trioctaédricos.

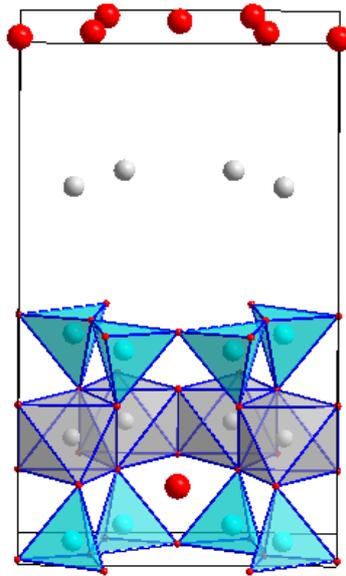


Fig. 19. Celda unidad empleada como punto de partida, a partir de las posiciones atómicas dadas por A. Viani [4] basadas en un modificación del modelo de Tsipursky y Drits [13] (Ver texto).

Tomando las posiciones genéricas proporcionadas en el trabajo de Tsipursky y colaboradores y adaptándolas al caso de la montmorillonita, se ha creado una celda unidad modelo. Las posiciones de K en el trabajo original se han sustituido por átomos de Ca con ocupaciones al 50%.

Como ya hemos comentado, las capas octaédricas y tetraédricas suele sufrir sustituciones por diferentes iones, que hacen que se modifique la carga disponible en la interlamina y que por tanto condicionan la presencia de cationes y moléculas de agua en dicho espacio. En la región interlaminar podemos encontrar tanto cationes monovalentes como divalentes. La posición más favorable para cationes divalentes dentro del espacio interlaminar es el centro de la triada de oxígenos de la capa basal, correspondiendo en proyección con la posición de los cationes tetraédricos (con lo que poseen coordinación 6), o en el centro de las cavidades hexagonales. Para el caso monovalente, la cavidad hexagonal es la que más fácil se puede dar (ver fig. 20).

Una primera aproximación al estudio de las montmorillonitas es la simulación del difractograma a partir de la estructura cristalina publicada para determinar el grado de desorden presente. Para ello se toman como referencia los parámetros de malla publicados anteriormente [4,13]: $a = 5.18 \text{ \AA}$, $b = 8.98 \text{ \AA}$, $c = 15.29 \text{ \AA}$, $\beta = 101^\circ$.

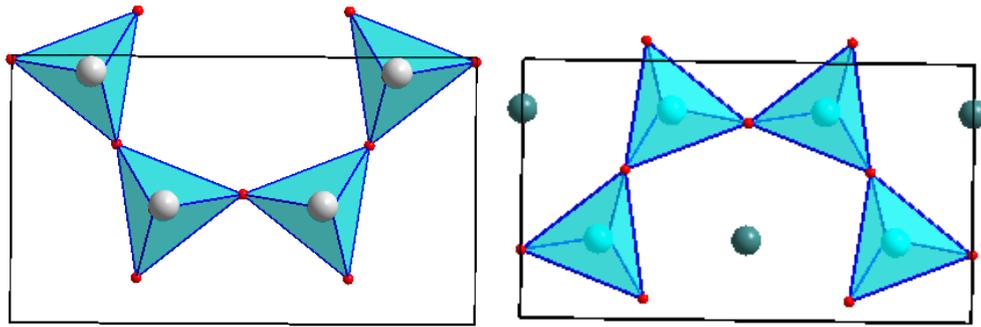


Fig. 20. Posiciones preferenciales del Ca y el Na. En el centro de los hexágonos formado por los tetraedros (Derecha) y correspondiendo con los cationes tetraédricos (Izquierda)

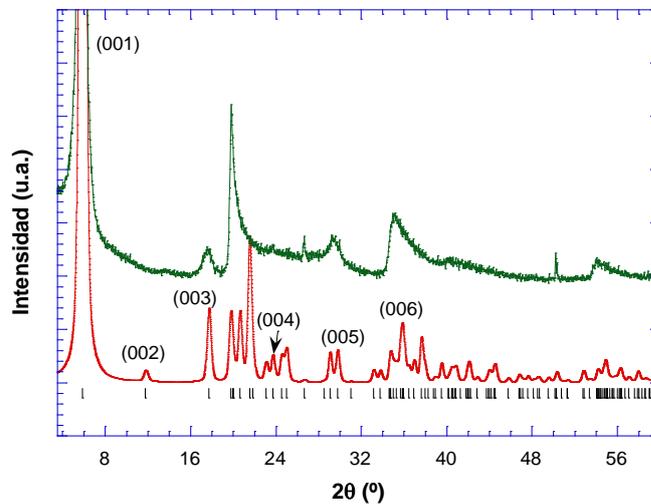


Fig. 21 Comparación del difractograma simulado para una estructura montmorillonita ideal a partir del modelo de Tsipursky y Drits [13] con el difractograma obtenido en el laboratorio para la muestra SAz (Arizona). Se incluye la indexación de las principales reflexiones basales (00l).

Aunque se trata de una primera aproximación ya podemos obtener cierta información. En primer lugar los picos del difractograma simulado son mucho más finos que los del calculado. Además, en el modelo utilizado no existe ninguna distinción en las reflexiones. Como se ha indicado, en los difractogramas de las arcillas se observa una gran diferencia entre las reflexiones de los planos paralelos a las capas, (00l), y el resto de reflexiones, que forman bandas asimétricas. El desorden presente en los cationes dentro de las capas y sobre manera el desorden de apilamiento entre capas sucesivas, son los responsables de este tipo de patrones de difracción. Aparte de la anchura, también vemos que las intensidades relativas entre las reflexiones basales y el resto no se asemejan. Sin embargo, en cualquier caso se observa que la posición de los principales picos coincide en buena medida.

Para intentar obtener información adicional sobre ese desorden, se han analizado individualmente los factores que lo originan. Sin embargo es preciso modificar la celda unidad para trabajar en Diffax, de forma que la dirección de apilamiento sea la dirección c . El grupo de espacio $C2/m$ tiene el inconveniente de presentar apilamiento de las capas con un cierto ángulo entre sí (ángulo monoclinico), con lo que resultaría complicado aplicar desplazamientos y rotaciones para no perder periodicidad. Por ello es preciso realizar una ortogonalización de la celda monoclinica. Para ello, de acuerdo con estudios previos en sistemas similares [4], se ha realizado una conversión de la celda unidad a otra triclínica $P1$ con todos sus ángulos a 90° (en realidad sería ortorrómbica). Los parámetros de malla adaptados serían: $a = 5.18 \text{ \AA}$, $b = 8.98 \text{ \AA}$ y $c = 15.00 \text{ \AA}$. Para tener en cuenta los desplazamientos entre las láminas de la celda $C2/m$ original con respecto a la $P1$, se añade un desplazamiento a todas las capas: -0.5629 (coordenada fraccional) en la dirección a , 0.0 en la dirección b y 1.0 en la dirección c . En el anexo 1 se recogen todas las posiciones atómicas de esta celda unidad, que servirá como referencia para todas las simulaciones del desorden.

3.2 SIMULACIONES DEL DESORDEN

Una vez ortogonalizada la celda unidad para que las capas queden paralelas al eje cristalográfico c , las simulaciones de desorden se basan en la introducción de diferentes capas no equivalentes con la misma estructura básica. Además, es preciso proporcionar al programa información probabilidad que dé cuenta de la probabilidad de transición entre las capas no equivalentes. El desorden se tiene en cuenta a definiendo capas desplazadas o rotadas, o bien introduciendo diferencias en alguno de las posiciones atómicas u ocupaciones. Para simular los difractogramas es preciso incluir unos parámetros experimentales básicos: la longitud de onda de los RX ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y los parámetros de Cagliotti que definen la contribución instrumental a la anchura de los picos de difracción. Sin embargo, este no es el factor determinante en la anchura calculada, ya que el programa permite definir el número de capas y limitar, si se desea, el tamaño de partícula en el plano perpendicular a la capa (por defecto, infinito). En el anexo 2 se puede ver un ejemplo del archivo de entrada tipo en Diffax.

Como punto de partida, se ha estudiado justamente el efecto del número de capas sobre las simulaciones del difractograma. Partiendo del caso por defecto, esto es, infinitas capas, podemos observar los cambios introducidos en los patrones al reducir el tamaño hasta unas pocas capas, lo que correspondería a un tamaño de cristalito nanométrico. En estas simulaciones el apilamiento de capas es ideal es decir, sin desplazamientos, rotaciones ni sustituciones de cationes en las capas, empleando las posiciones atómicas del anexo 1 (Fig. 19).

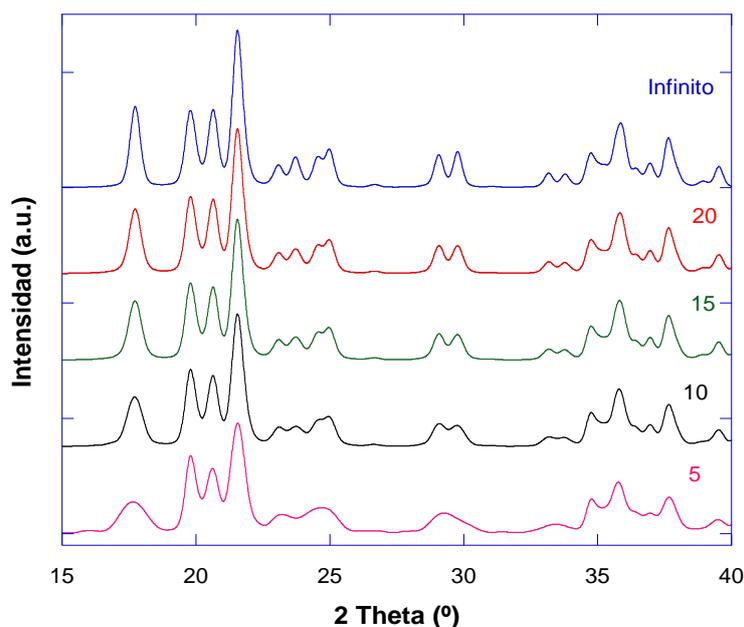


Fig. 22 Simulaciones con diferente número capas (tamaño a lo largo de la dirección c). En la figura inferior realizamos la simulación con 5, 10, 15, 20 e infinitas

Se puede observar que el efecto de reducción del número de láminas es prácticamente imperceptible hasta un número por debajo de 15 capas, lo que corresponde aproximadamente a 23 nm a lo largo de la dirección c. Por encima de 20 capas no existen diferencias significativas con el difractograma simulado usando infinitas capas (ver figura 22). Por debajo de ese tamaño se produce un ensanchamiento de todos los picos, lo que modifica en cierta medida el aspecto del difractograma, aunque no cambian de forma importante las intensidades relativas de las reflexiones, ni aparece la estructura de picos continuos asimétricos, por ejemplo en torno a los 20°.

Antes de comenzar a utilizar diferentes modelos de desorden atómico o laminar es posible analizar el efecto que juega la cantidad de cationes presentes en el espacio interlamina, que depende de la carga en la interlamina y es un factor variable en función de la arcilla. Esto implica la utilización de la estructura ideal, en la que el catión interlamina (Ca en este caso) ocupa las posiciones de la celda unidad modelo, pero modificando la ocupación, lo que afecta a la cantidad de cationes por celda unidad.

La figura 23 presenta las simulaciones de la estructura no desordenada, modificando la ocupación de los sitios asignados al Ca, con valores entre 0.1 y 1. En este caso se observan diferencias notables en las intensidades relativas de los picos de difracción. En primer lugar el aumento de la ocupación de calcio modifica las reflexiones basales: hay un aumento de intensidad de la (002) y una reducción de la (003). Además, la estructura de los tres picos correspondientes a la banda experimental asimétrica en torno a los 20° cambia en lo que se refiere a sus intensidades relativas. Comparando las simulaciones con el patrón experimental, la escasa intensidad de la reflexión (002) estaría en mejor concordancia con una alta ocupación, mientras que la estructura de las bandas de difracción, sin considerar otras fuentes de desorden, parece más cercana a una baja cantidad de sodio en la interlamina.

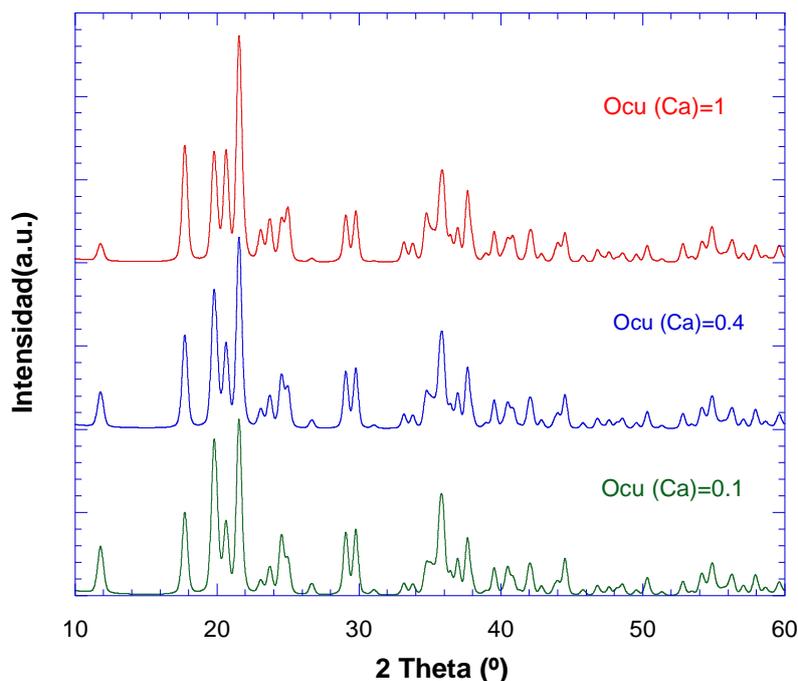


Fig. 23 Simulación de la estructura montmorillonita con estructura ideal modificando la cantidad de Ca en la interlamina a través de la ocupación.

3.2.1 Desorden en el espacio interlaminar

Una vez hechas las primeras simulaciones en base a capas ideales, vamos a comenzar a introducir diferentes tipos de desorden. En primer lugar se analizará el desorden alterando los elementos del espacio interlaminar. Las siguientes simulaciones se realizarán en principio con un número de capas infinito, a fin de ver mejor las diferencias entre picos introducidas por modificaciones de átomos.

Como se ha explicado anteriormente, los iones Ca^{2+} están localizados en el centro de los hexágonos formados por los tetraedros de acuerdo al modelo ideal para monovalentes (Fig. 20). En primer lugar simularemos la misma red cambiando la posición de los Ca^{2+} por la que ocupan preferentemente los cationes divalentes, coincidiendo su proyección perpendicular al eje c con los cationes de los tetraedros. Además simularemos Na^+ en el centro de los hexágonos, que es la situación preferente para todos los elementos monovalente dentro de la intercapa, y realizamos otra simulación con ambos iones: el Ca^{2+} en el centro de las triadas de oxígeno (en línea con los cationes de la capa tetraédrica) y el Na^+ en el centro de los hexágonos. En la figura 24 se muestran los resultados de las tres simulaciones:

- S1: Ca^{2+} a la altura de los cationes tetraédricos.
- S2: Na^+ en el centro de los hexágonos.
- S3: Ca^{2+} a la altura de los cationes tetraédricos (centro de las triadas de O^{2-}) + Na^+ en el centro de los hexágonos.

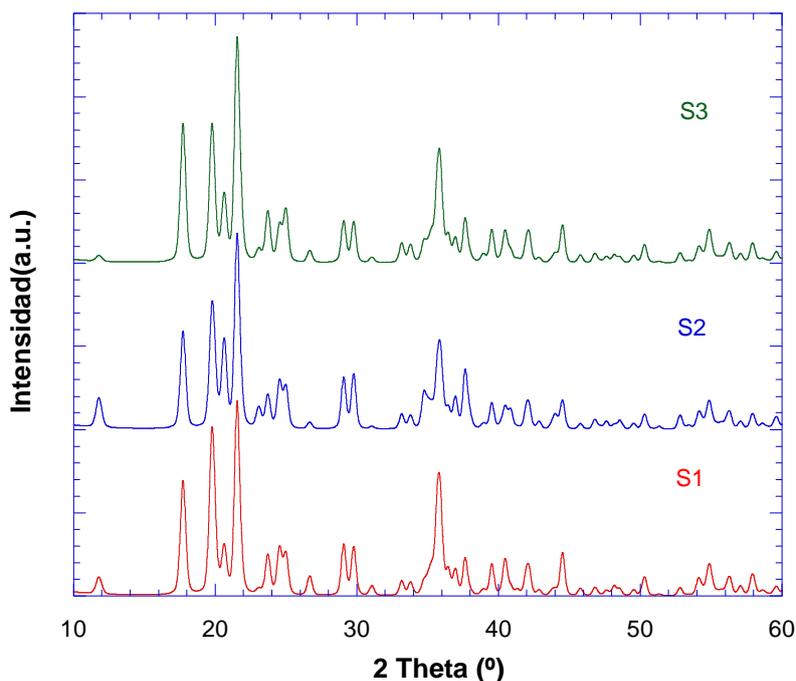


Fig.24 Simulación de la estructura montmorillonita ideal con variación de las posiciones de los cationes en la región interlaminar.

Si comparamos S1 con la simulación de la capa ideal se observa que el difractograma cambia considerablemente en cuanto a sus intensidades de pico relativas. No se producen variaciones importantes en las correspondientes a los picos basales (00 l) pero sí de algunos otros picos del difractograma, como el de 21°: reflexión (021). Si suponemos que todo el espacio interlaminar posee únicamente átomos de Na (simulación S2) la intensidad de esta reflexión es mayor, observándose menos diferencia con respecto a la ideal con átomos de Ca en la misma posición. Sin embargo la intensidad de la reflexión basal (002) sería mayor en este caso, lo que se aleja de la situación real, donde el pico correspondiente no se aprecia en absoluto (ver fig. 24). Finalmente, si consideramos una situación que refleje una composición más cercana a la real, 50% de Na y Ca (simulación S3), lo más notable en este caso es la reducción de la intensidad relativa de la reflexión (002), en concordancia con las medidas experimentales. Por otra parte vemos que las intensidades del triplete en torno a 20° son más cercanas a las del caso ideal, con excepción del pico (021). En global, en la S1 el perfil la envolvente de este triplete se asemeja más al caso real, con un máximo en torno a 20° (reflexiones (020), (11-1) y (110)). Como es evidente, la inclusión de diferentes cationes sin modificar sus posiciones atómicas no introduce ensanchamientos ni nuevas reflexiones. Ninguna de estas simulaciones puede dar cuenta, por tanto, de las bandas anchas asociadas al desorden estructural.

Otro factor que se ha analizado es la presencia de agua (hidratación) en la región interlaminar, que depende fuertemente de las condiciones ambientales (humedad

relativa). En general, las moléculas de agua coordinan octaédricamente a los cationes de Ca^{2+} . De acuerdo a estudios previos [4] se proponen dos sitios cristalográficos diferentes para la posición del agua en la interlámina (ver Fig. 25)

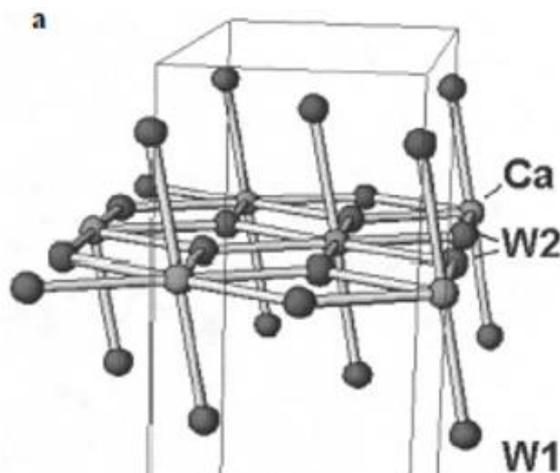


Fig.25 Posiciones cristalográficas que pueden ocupar las moléculas de agua en la región interlamina: W1 y W2 [4]

El primero de los sitios, W1, comparte la misma posición en el plano (coordenadas x e y) que los átomos de Ca, pero desplazada 0.19 con respecto a z (relativo a c). La posición de W2 es coplanar a los átomos de Ca. Si se tiene en cuenta que las dos posiciones están parcialmente ocupadas, el Ca adquiere su coordinación octaédrica.

Para comprobar el efecto de las posibles ocupaciones del agua en los difractogramas, se han realizado dos simulaciones añadiendo iones O^{2-} al Ca en el centro de los hexágonos:

- S4: Todo el agua en W1
- S5: Mitad del agua en W1 y mitad en W2

En la figura 26 se han representado los resultados de ambas simulaciones. El cambio más significativo en cuanto a intensidades relativas de las reflexiones basales y generales con respecto a la estructura de partida (ideal) es el correspondiente a la S5. Sin embargo, el aumento de la intensidad de la reflexión (002) no es consistente con las observaciones experimentales. En ninguno de los casos se observa un ensanchamiento de los picos de difracción que permita dar cuenta de las bandas de difracción por desorden estructural observadas experimentalmente. En estas simulaciones no se ha considerado la presencia de Na, ya que es indistinguible con el agua, como se indicó anteriormente. En cualquier caso, resultaría difícil analizar todas las posibilidades para la posición del H_2O interlamina considerando la existencia de los dos tipos de cationes mono y divalentes en diferentes posiciones de la intercapa.

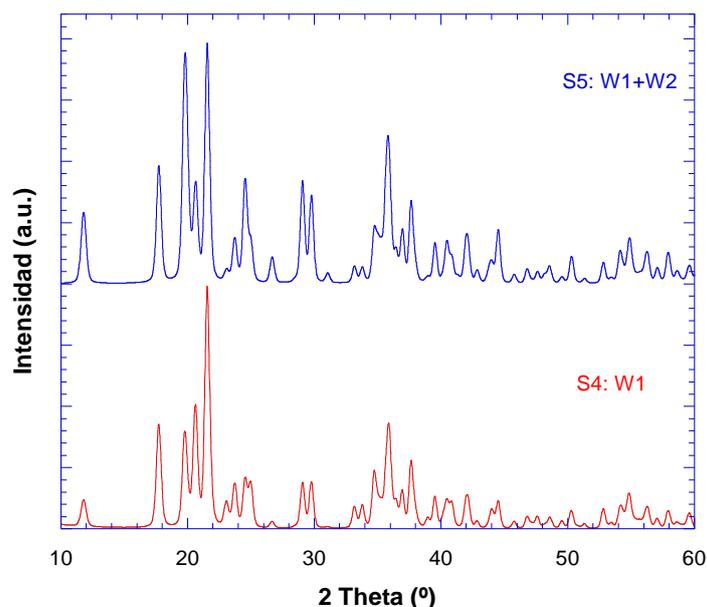


Fig. 26 Difractogramas simulados modificando las posiciones del agua interlamilar: W1 (S4) y W1 y W2 (S5).

3.2.2 Desorden por desplazamiento y rotación de capas

Los modelos de desorden introducidos hasta este momento no proporcionan un resultado aceptable en comparación con los datos medidos. A continuación se estudiará el desorden estructural debido a las variaciones relativas de las láminas TOT, que pueden estar desplazadas a lo largo de cualquier dirección, rotadas con respecto a un eje de orden 6 o bien presentar una combinación de ambos elementos. El desorden inducido por el apilamiento de las capas puede ir de 0 (estructura totalmente ordenada) al 100%, ordenamiento totalmente aleatorio o turbostrático.

Los modelos de desorden que se han aplicado han sido propuestos con anterioridad en sistemas similares: Treacy y colaboradores [12] y Artioli y colaboradores [15]. En el caso de los desplazamientos relativos entre láminas, los más frecuentes son los desplazamientos en la dirección a : $+a/3$ y $-a/3$, que corresponden por tanto a $1/3$ del parámetro de red en esta dirección. De forma análoga se describen los desplazamientos en la dirección b : $+b/3$ y $-b/3$ (ver figura 27).

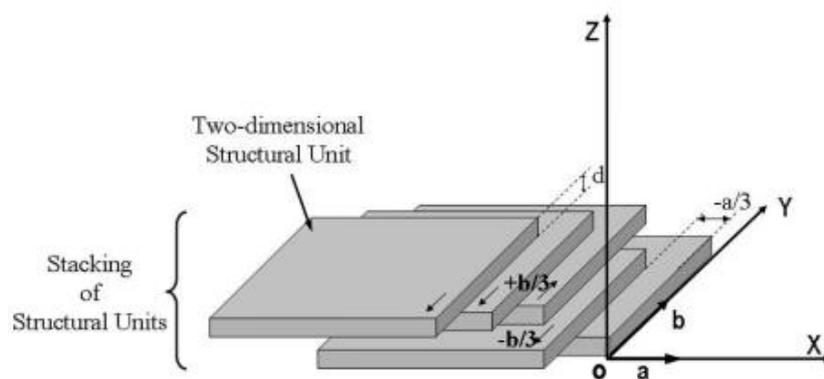


Fig 27. Esquema de los posibles desplazamientos laminares en las direcciones a y b .

La forma de aplicar estos desplazamientos en el programa DIFFaX se describe a continuación. Si tenemos una capa ideal (1) y una desplazada +b/3 respecto a la primera (2), las transiciones se realizan de la siguiente manera:

- Al pasar de la capa (1) a otra capa (1) (sin desplazamiento relativo) deberemos sumar -0.5629 (unidades de a) a todas las coordenadas (debido al cambio de celda unidad), 0.0 en la dirección *b* y 1.0 en la dirección *c*.
- Al pasar de una capa (1) a una capa (2) sumamos -0.5629 a todas las coordenadas en la dirección *a*, 0.3333 en la dirección *b* y 1.0 en la dirección *c*.
- De forma similar, para pasar de la capa (2) a otra (2) debemos operar igual que de la (1) a la (1).

En el desorden inducido por rotaciones, las más comunes son $\alpha = +60^\circ, -60^\circ, 120^\circ$ y -120° en todas ellas se mantiene la simetría traslacional de la celda unidad en la capa si se aplican las rotaciones respecto a los ejes de orden 6. Por ello se deben realizar las rotaciones respecto al eje en la dirección *c* que pasa por el centro de la posición del calcio interlaminar centrado en el centro de los hexágonos que forman las triadas de oxígenos, de esta forma mantenemos la simetría. Las coordenadas atómicas de los puntos rotados las calculamos aplicando una matriz de rotación sencilla sobre las coordenadas atómicas de la celda (ver el anexo 1):

$$R: \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

En primer lugar se han analizado los desplazamientos entre capas. Primero tratamos con los desplazamientos en $-b/3$ y $b/3$ exclusivamente. Todas estas simulaciones se han realizado, por simplicidad, con Ca en el centro de los hexágonos (sin incluir ningún tipo de desorden asociado a los cationes interlaminares). Se han probado diferentes simulaciones con distintas probabilidades de transición entre las 3 capas (ideal, desplazada +b/3 y desplazada $-b/3$). Las más significativas son las siguientes:

- S6: Ideal= 20% +b/3 =40% -b/3=40%
- S7: Ideal= 34% +b/3 =33% -b/3= 33%
- S8: Ideal= 50% +b/3 =25% -b/3=25%

Las probabilidades de existencia de una capa están relacionadas con las probabilidades de transición entre las diferentes capas, correspondiendo la simulación S7 a la situación de que las 3 capas son igualmente probables. Esto correspondería con una estructura en el que la existencia de defectos de tipo laminar se cuantifica en un 67% (2/3).

En la figura 28 se han representado las estructuras con desorden a lo largo de la dirección *b* con diferentes probabilidades. De forma inmediata se observa que los

difractogramas cambian radicalmente con respecto a simulaciones anteriores. Se puede ver un cambio fundamental en la forma del pico que se encuentra entre los 20°-25° que corresponde en buena medida a las observaciones experimentales. Parece, por tanto, que esta banda no modulada corresponde al desorden de apilamiento de las láminas y en menor medida al desorden que pueda existir en la región interlaminar.

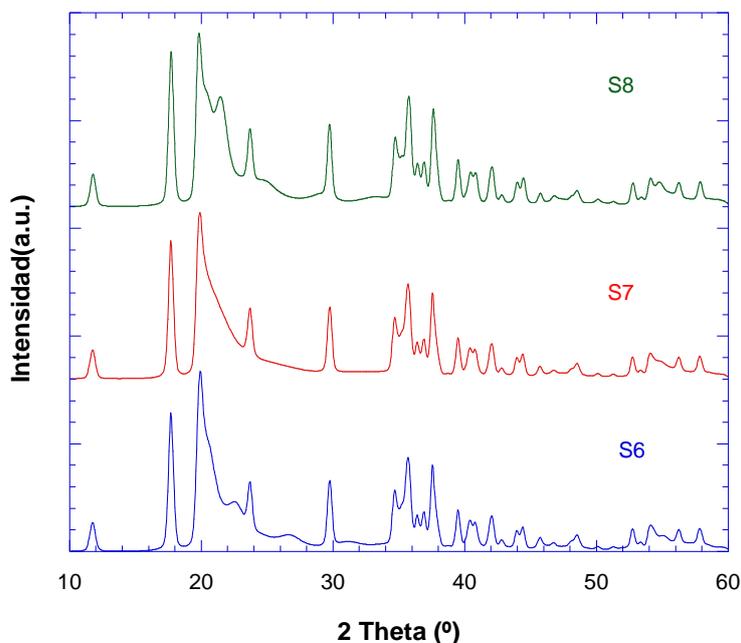


Fig. 28 Simulaciones del difractograma de estructuras con desorden de apilamiento por desplazamientos a lo largo de la dirección **b**.

Comparando con el difractograma experimental, se observa que la caída a partir de 20° es muy parecida a la simulada en S2 (+b/3,-b/3). Sin embargo no da cuenta de forma correcta del siguiente pico asimétrico entre 35° y 40°. Todavía no se ha tenido en cuenta ningún ensanchamiento adicional con diferente origen, por lo que es posible mejorar el acuerdo con el difractograma, por ejemplo disminuyendo el tamaño de partícula (número de capas a lo largo de c).

A continuación se describen los resultados del desorden por desplazamiento laminar exclusivamente a lo largo de la dirección **a** (-a/3, +a/3). En este caso se han realizado las simulaciones con las mismas probabilidades que se usaron para el desplazamiento en **b**:

- S9: Ideal 20% a/3 =40% -a/3=40%
- S10: Ideal 34% a/3 =33% -a/3= 33%
- S11: Ideal 50% a/3 =25% -a/3=25%

En la figura 29 se han representado las 3 simulaciones correspondientes. Se puede observar que en este caso el desorden a lo largo del eje a produce también una estructura asimétrica de los picos situados a partir 20° y 35° aproximadamente.

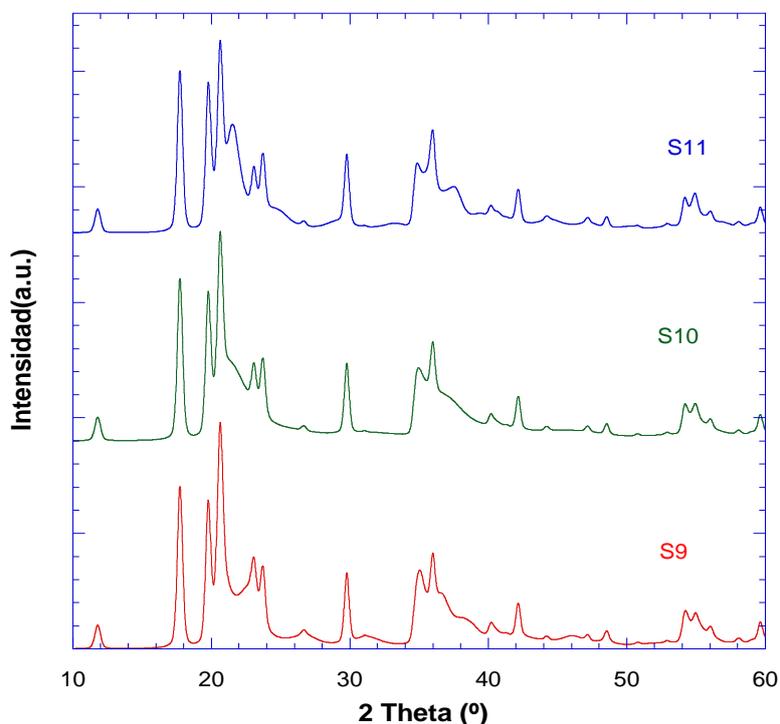


Fig. 19 Simulaciones del difractograma de estructuras con desorden de apilamiento por desplazamientos a lo largo de la dirección a .

En comparación con el difractograma experimental, el pico que aparece entre los 35° y 40° se parece más al de cualquiera de estas simulaciones que a las correspondientes a desplazamientos en b , a excepción del pequeño pico que sobresale en torno a 36° y que corresponde a la reflexión (006). Este problema de la intensidad elevada es general a todas las reflexiones basales. En cualquier caso antes del análisis u optimización de los parámetros de ajuste, parece que los desplazamientos a lo largo de a también podrían ser compatibles con el difractograma experimental de las montmorillonitas estudiadas.

Por último, se ha contemplado también la posibilidad de mezcla de desplazamientos en a y b . De esta forma se muestran algunas simulaciones representativas con diferentes probabilidades asociadas:

- S12: Ideal 25% $b/3=25\%$ $-b/3=25\%$ $a/3=0\%$ $-a/3=25\%$
- S13: Ideal 20% $b/3=20\%$ $-b/3=20\%$ $a/3=20\%$ $-a/3=20\%$
- S14: Ideal 4% $b/3=24\%$ $-b/3=24\%$ $a/3=24\%$ $-a/3=24\%$

En la figura 30 se representan las simulaciones correspondientes. En todos los casos se observa la presencia de las dos bandas de difracción, con intensidades parecidas para todas las reflexiones. La estructura de estas bandas es similar a la de los casos anteriores.

De forma significativa, la presencia de los dos tipos de desplazamientos no mejora los resultados de las simulaciones S6 a S8 (desplazamiento en *b*) en cuanto a la primera banda a partir de 20°, que se parece más a la simulación S7.

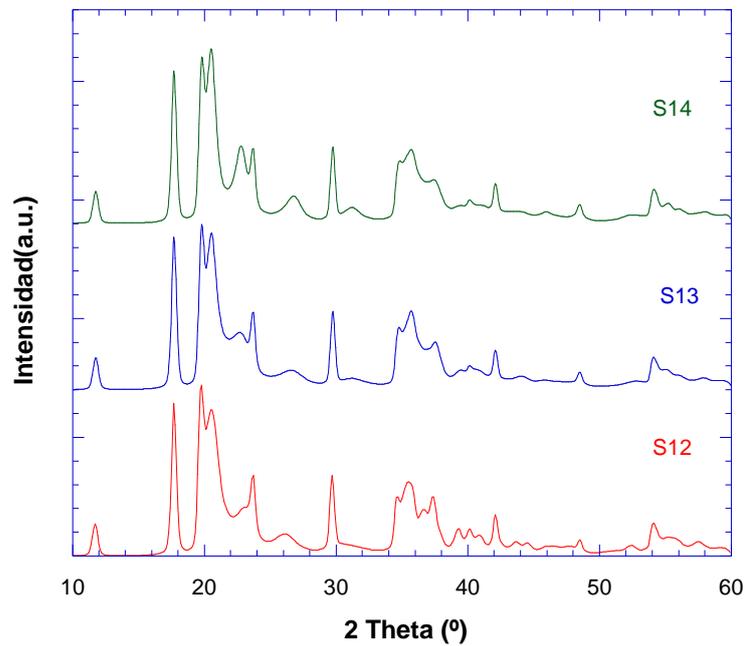


Fig. 20 Simulaciones del difractograma de estructuras con desorden de apilamiento por desplazamientos combinados a lo largo de las direcciones *a* y *b*.

A continuación se presentan los resultados de las rotaciones de +60°, -60°, 120° y -120°, para las que se han analizado los siguientes casos particulares:

- S15: Ideal 34% +60°=33% -60°=33%
- S16: Ideal 34% +120°=33% -120°=33%
- S17: Ideal 20% +60°=20% -60°=20% +120°=20% -120°=20%

En la figura 31 se representan los difractogramas simulados.

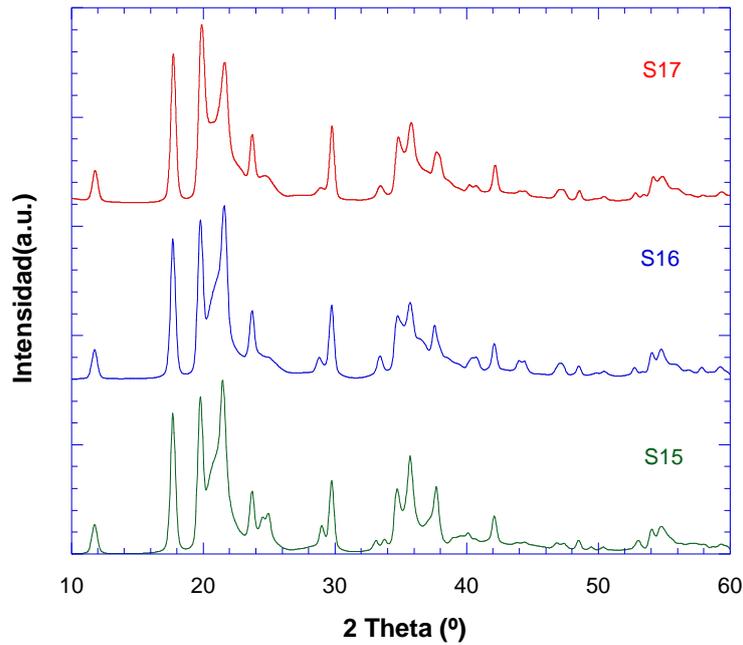


Fig. 31 Simulaciones del difractograma de estructuras con desorden de apilamiento por rotaciones de **60 y 120°**.

Se puede observar que aunque los picos asimétricos aparecen también en este caso, la presencia de rotaciones no proporcionaría mejores resultados. Por una parte el pico en torno a 25° aparece más intenso en todos los casos, lo que no concuerda con el patrón experimental. En cualquier caso, entre todas las simulaciones representadas, la S17, (rotaciones mixtas $60/120^\circ$ con igual probabilidad) proporciona difractogramas más cercanos a los experimentales.

Por otra parte, como en los casos anteriores la intensidad de los picos (00l) es mayor de lo esperado, sin que tampoco se produzca ninguna mejora en este sentido. Por tanto, se puede deducir que el desorden no se puede deber únicamente a rotaciones.

Finalmente en la Tabla 4 se recoge un resumen de todas las simulaciones realizadas considerando los distintos tipos de desorden analizados.

Simulación	Ca hexagonal (ideal)	Ca cationes tetraedricos	Na Hexagonal	H2O en W1	H2O en W2	Desp -b/3	Desp b/3	Desp -a/3	Desp a/3	Rot + 60º	Rot - 60º	Rot + 120º	Rot - 120º
S1	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S2	-		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S3	-	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S4	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S5	-	-	-	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-
S6	20	-	-	-	-	40	40	-	-	-	-	-	-
S7	34	-	-	-	-	33	33	-	-	-	-	-	-
S8	50	-	-	-	-	25	25	-	-	-	-	-	-
S9	20	-	-	-	-	-	-	40	40	-	-	-	-
S10	34	-	-	-	-	-	-	33	33	-	-	-	-
S11	50	-	-	-	-	-	-	25	25	-	-	-	-
S12	25	-	-	-	-	25	25	25	-	-	-	-	-
S13	20	-	-	-	-	20	20	-	20	-	-	-	-
S14	4	-	-	-	-	24	24	24	24	-	-	-	-
S15	34	-	-	-	-	-	-	-	-	33	33	-	-
S16	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33	33
S17	20	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	20	20

Tabla 4. Resumen de las simulaciones realizadas con los distintos tipos de desorden. Se incluyen las probabilidades asociadas.

3.2.3 Desorden turbostrático

Además de analizar los distintos tipos de desorden que corresponden a estructuras parcialmente desordenadas (que pueden contener alto grado de desorden) es preciso realizar un estudio del desorden turbostrático, esto es, el desorden laminar con desplazamientos y rotaciones totalmente aleatorios. Este tipo de desorden estructural está presente en muchas esmectitas.

Si bien es posible añadir desorden a partir de diferentes aproximaciones para considerar el modelo turbostrático [4], en este estudio se ha introducido un único modelo en que se han generado traslaciones aleatorias de las capas en el plano **a-b**. Además se ha incluido el desorden en el espacio interlaminar a través de la modificación de las ocupaciones de los cationes en todas las posiciones del espacio interlaminar accesibles (centro de los hexágonos y en el centro de los cationes tetraédricos), y el agua en las posiciones W1 y W2. Además se ha considerado el tamaño finito de las partículas simulando únicamente 7 capas, lo que corresponde a un tamaño (a lo largo de la dirección *c*) de 10.5 nm. De esta forma los resultados son comparables a los de estudios previos [4], que consideraron el mismo tamaño. En la figura 32 se recogen los resultados de la simulación del desorden turbostrático para la estructura de 7 capas con traslaciones aleatorias entre capas.

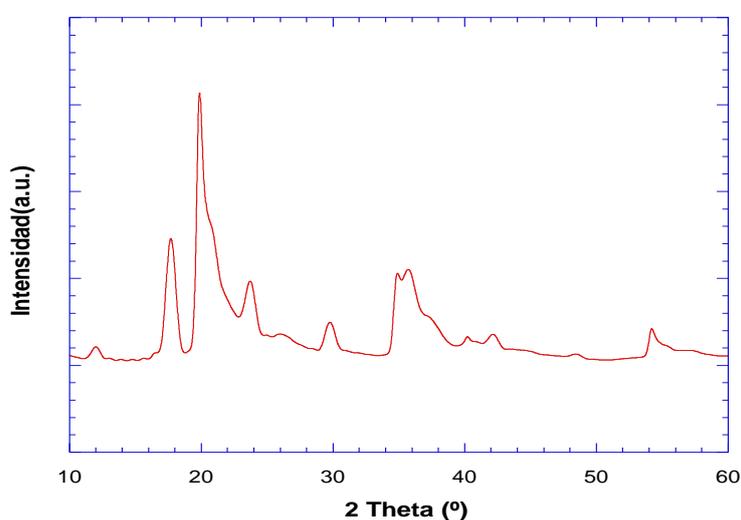


Fig. 32. Simulación del desorden turbostrático con un modelo estructural de 7 capas.

En esta simulación se observa un ensanchamiento notable de todos los picos de difracción, resultado esperado en un principio. El patrón de difracción es coherente con el medido en las dos esmectitas analizadas. Se observan claramente los dos picos asimétricos a 20° y 35° con una estructura bastante similar a la experimental. Las reflexiones basales han disminuido en intensidad, pero aún son más intensas que las

experimentales. De hecho, a pesar de todo el desorden introducido y del efecto de tamaño, la reflexión (002) en torno a 12° sigue estando presente en este caso. Lo mismo sucede con la reflexión (003) sobre los 18° mucho más intensa que lo que cabría esperar. Por otra parte, todos los picos son más finos que los experimentales.

Es necesario indicar que la modificación o supresión del desorden introducido en el espacio interlaminar, no modifica sustancialmente los resultados obtenidos.

Si bien el desorden total (turbostrático) permite reproducir con bastante fidelidad los resultados experimentales, es preciso simular en igualdad de condiciones, esto es, introduciendo el efecto de tamaño finito el resto de modelos de desorden laminar. En la siguiente sección se recogen los resultados de la optimización llevada a cabo.

3.2.4 Optimización

Antes de realizar la optimización es necesario considerar cual de nuestros modelos es el mejor candidato para describir los resultados experimentales. Existen varias opciones válidas, que podrían estar en concordancia con el patrón de cualquiera de las montmorillonitas. De acuerdo a las consideraciones anteriores se han elegido las siguientes: S7, S10, S13, S14. Además también se ha optimizado el modelo de desorden turbostrático, para comparar en igualdad de condiciones.

El siguiente paso es tomar las simulaciones candidatas y optimizarlas, teniendo en cuenta los cationes de la interlamina, la ocupación del Ca, el número de capas y el factor térmico (que también produce una disminución de la altura y un aumento de la anchura de los picos), de forma que podamos adecuarlo lo mejor posible a nuestra muestra. Es necesario recordar que el código del programa utilizado para el desorden no permite el ajuste de parámetros, por lo que estos han de modificarse, simulando los parámetros deseados en un rango.

Como se ha comentado antes, en la bibliografía aparece un tamaño correspondiente a 7 capas apiladas como óptimo para esmectitas similares [4]. En nuestro caso, este tamaño también produce resultados satisfactorios y permite la comparación directa. Realizadas todas las simulaciones es bastante claro que, aparte del modelo de desorden turbostrático, la simulación que mejor representa el desorden experimental es la S7, es decir, traslaciones $+b/3, -b/3$. En la figura 33 se han representado las dos mejores simulaciones junto con los datos experimentales.

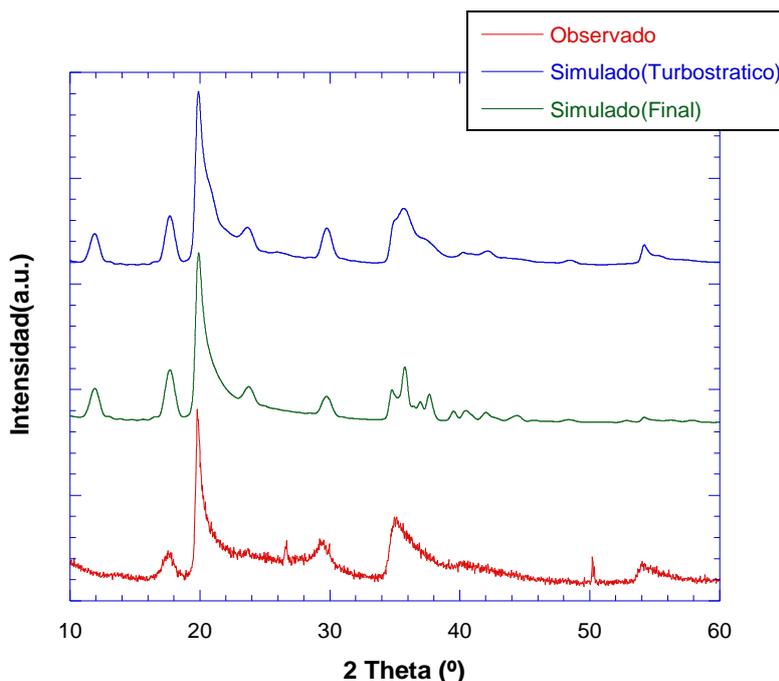


Fig. 33 Diffractogramas experimental y simulados a partir de diferentes modelos de desorden.

En comparación con los resultados experimentales, vemos que la posición y estructura de los picos se asemeja bastante a la de la simulación optimizada, a excepción de algunos puntos:

- i) Los picos de origen basal siguen teniendo bastante intensidad, a pesar de todo el desorden introducido. Este problema es común a trabajos previos en sistemas similares. [4]
- ii) A pesar de que la estructura a partir de 20° es muy similar (mejor incluso que en el caso turbostrático, donde aparece cierta estructura) la del pico a partir de 35° no se reproduce correctamente con los parámetros optimizados, a pesar del alto grado de desorden en algunos de ellos. Sin embargo el modelo turbostrático funciona mejor en esta parte.
- iii) La estructura de banda a partir de 54° y en general los picos de difracción a alto ángulo aparecen muy debilitados o no aparecen. No se ha encontrado una combinación de parámetros eficaz para mejorar este aspecto.

El diffractograma correspondiente al caso turbostrático se ha optimizado de forma efectiva únicamente modificando la ocupación del catión interlamilar en los diferentes sitios cristalográficos. Las modificaciones de los factores térmicos no mejoran (incluso empeoran) el acuerdo con el diffractograma experimental.

Al compararlo nuevamente con el patrón medido, se puede observar que la estructura de picos se asemeja bastante, a excepción de algunos puntos:

i) Sigue sin dar cuenta de la poca intensidad experimental de las reflexiones basales: 12° (002) y 18° (003), 23° (004) y 30° (005).

ii) La caída pico asimétrico entre 24° y 28° se reproduce más fielmente en la simulación S7 (final), siendo más brusca en este caso.

iii) La forma de la banda entre los 35° y los 40° mejora con respecto a la final, aunque no llega a reproducirse correctamente. Esto es en parte debido a la intensidad de la reflexión (006), que como el resto de las basales es superior a lo que cabría esperar.

En vista de los resultados de las optimizaciones no es fácil determinar cuál de las dos simulaciones se asemeja a la de las montmorillonitas medidas y por tanto, si existe un desorden de apilamiento totalmente desordenado o con alto grado de desorden. Sin embargo, se pueden obtener varias conclusiones de este estudio:

(1) En general, no podemos concluir que todas las esmectitas tengan desorden turbostrático ya que, como hemos visto, se ha llegado a una simulación parecida con solo dos tipos de desorden.

(2) Es difícil establecer una línea de separación clara entre arcillas con desorden laminar elevado y presencia de desorden turbostrático. De hecho, el modelo turbostrático empleado se ha limitado a la obtención de 7 capas únicas para realizar el estudio de probabilidades. Cabría realizar más pruebas con diferentes simulaciones de ese desorden turbostrático con el mismo número de capas (promedio) y modificando dicho número.

(3) Un hecho destacado de este estudio es que es difícil establecer conclusiones en base a la modificación de varios parámetros estructurales al mismo tiempo. Se ha determinado que el factor decisivo para poder reproducir los patrones de difracción experimentales es el desorden interlaminar. Sin embargo, otros factores determinantes no han sido tenidos en cuenta aún, como el desorden por sustitución catiónica en las capas tetraédricas y octaédricas. Además, el proceso de optimización desarrollado pone de manifiesto que las diferencias observadas al modificar algunos factores con menos peso, quedan oscurecidos por la presencia de desorden laminar y por el ensanchamiento de los picos al considerar efectos de tamaño.

(4) La variabilidad química de estas estructuras puede ser difícilmente tenida en cuenta. Así, por ejemplo, la presencia de impurezas de todo tipo en las arcillas naturales o la presencia variable de agua en la interlámina, dificultan la realización de estudios que puedan ser considerados universales para este tipo de arcillas.

(5) En este sentido cabe preguntarse si nuestra esmectita es una excepción, o realmente existen otras con un desorden parcial similar. Se han realizado estudios previos similares en otra montmorillonita [4]. En la Figura 34 se muestran los resultados del patrón experimental junto con la mejor simulación de desorden. Es posible observar algunas

diferencias entre su difractograma y los que aquí se han estudiado. La más notable es la forma de la banda principal a partir de 20° , que en su caso muestra un hombro, además de la estructura de los otros picos asimétricos a partir de 35° y 55° . En ese estudio los autores obtienen un modelo de desorden laminar por traslaciones combinadas con respecto a los ejes a y b (también descartan las rotaciones y combinaciones). Las probabilidades asociadas a cada tipo de capa en ese caso son:

- Ideal 49% $b/3=14\%$ $-b/3=14\%$ $-a/3=20\%$

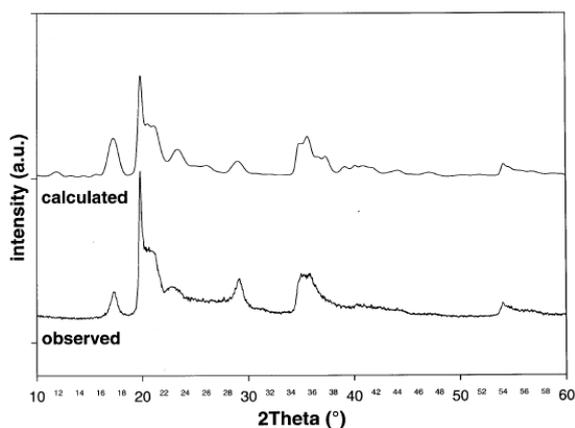


Fig 34 Resultado del estudio de desorden en una montmorillonita de calcio [4].

Se puede observar que los autores se han encontrado con problemas similares a los de este trabajo, como es la intensidad en exceso de todas las reflexiones basales y, en particular, con la (002), que no llega a desaparecer por completo. Además las discrepancias en la estructura del resto de los picos son similares. Por otra parte, en dicho estudio se descarta el desorden completo (turbostrático) para explicar el difractograma experimental.

Por tanto estos resultados no pueden ser considerados como una conclusión general sobre el desorden de todas las montmorillonitas, sino como un punto de partida para la discusión que lleve al estudio de un mayor número de sistemas con diferentes composiciones y orígenes, de forma que en un futuro se puedan establecer conclusiones más generales.

3.3 REFINAMIENTOS DE LA ESTRUCTURA DESORDENADA

Una vez realizadas las simulaciones de desorden y con el modelo final, se ha intentado obtener información adicional acerca de la estructura de las arcillas a partir de otra aproximación, esto es, aplicando el análisis Rietveld. Como se indicó en el capítulo 2, este procedimiento es válido exclusivamente para muestras cristalinas. Por ello se ha empleado un método Rietveld modificado, basado en la utilización de diferentes modelos estructurales que nos permitan obtener distinta información.

En primer lugar se ha empleado una estructura que represente el desorden laminar (y otros tipos de desorden) para el refinamiento. Para ello se parte del modelo de estructura ideal [13] y se crea una supercelda, expandiendo ésta a lo largo de la dirección *c*. Dicha supercelda está formada por 3 láminas con desorden relativo por apilamiento y que aparecen en nuestro modelo final: una lámina ideal, otra desplazada $b/3$ y otra $-b/3$. Con la que refinaremos nuestro difractograma experimental para comprobar la aplicabilidad de este modelo para cuantificar fases de arcillas con desorden y además refinar parámetros cristalográficos de interés: parámetros de red, ocupaciones, factores térmicos...

Por otro lado se ha empleado el refinamiento Rietveld a partir del modelo de capa única [8], para obtener información acerca del desorden catiónico en las capas y del desorden y composición del espacio interlaminar, incluyendo la posible presencia de agua. Este método también permite la cuantificación de distintas fases en minerales con presencia de arcillas.

3.3.1 Desorden laminar en arcillas con optimización por Rietveld

Para comenzar se ha realizado un refinamiento Rietveld estándar utilizando el modelo básico de esmectita sin ningún tipo de desorden [13]. Evidentemente, de acuerdo a las simulaciones previas, no se espera un buen resultado por la ausencia de todo tipo de desorden. Como se vio en el apartado anterior, los picos corresponderían a una estructura cristalina y serían por tanto estrechos y bien definidos. No obstante, los programas de análisis Rietveld cuentan con factores que pueden ayudar a dar cuenta de la anchura de los picos de difracción: modificación de los factores de amplitud térmica atómicos, efectos de tamaño y tensión en las partículas que forman el polvo. Además se puede dar cuenta de las diferencias en intensidades relativas inducidas por orientaciones preferenciales en la muestra y por la existencia de textura, como se describió en el capítulo 2.

En la figura 35 se muestra el refinamiento estructural de la montmorillonita de Arizona utilizando un modelo de celda simple monoclinico (grupo de espacio $C2/m$) utilizando un ajuste de perfiles (tipo LeBail). Mediante este tipo de ajuste el grupo de espacio y los parámetros de malla proporcionan información de la posición de los picos de difracción, mientras que su intensidad varía libremente, de forma que se maximice el acuerdo con el patrón experimental (no se calcula en función de parámetros estructurales, p.ej. las posiciones atómicas, como en el refinamiento Rietveld). El método Rietveld proporcionaría en el mejor de los casos un ajuste de la misma calidad para el mismo modelo estructural.

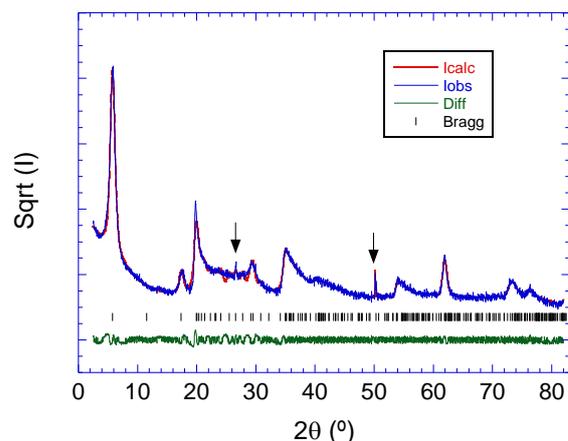


Fig 35 Resultado del refinamiento tipo LeBail para la montmorillonita de Arizona partiendo del modelo estructural de celda con simetría C2/m [13]. Las flechas verticales indican picos correspondientes a la fase de cuarzo.

Se puede observar que el ajuste correspondiente proporciona buenos resultados ($R_{wp}=8.8$). Los parámetros de red refinados son: $a=5.121(5)\text{Å}$, $b=8.90(1)\text{Å}$, $c=15.668(6)\text{Å}$, $\beta=103.29(6)^\circ$. Además se han refinado los coeficientes del polinomio del fondo y un parámetro que tiene en cuenta el ensanchamiento de los picos (lorentziano).

A continuación se ha realizado un ajuste tipo Rietveld con el mismo modelo estructural. Se han realizado pruebas modificando los factores térmicos y las ocupaciones en la interlamina de Ca y/o Na, pero manteniendo fijas las posiciones atómicas. La función instrumental para la forma de pico se ha determinado a partir de la ecuación de Cagliotti. El mejor resultado de los ajustes realizados se representa en la figura 36.

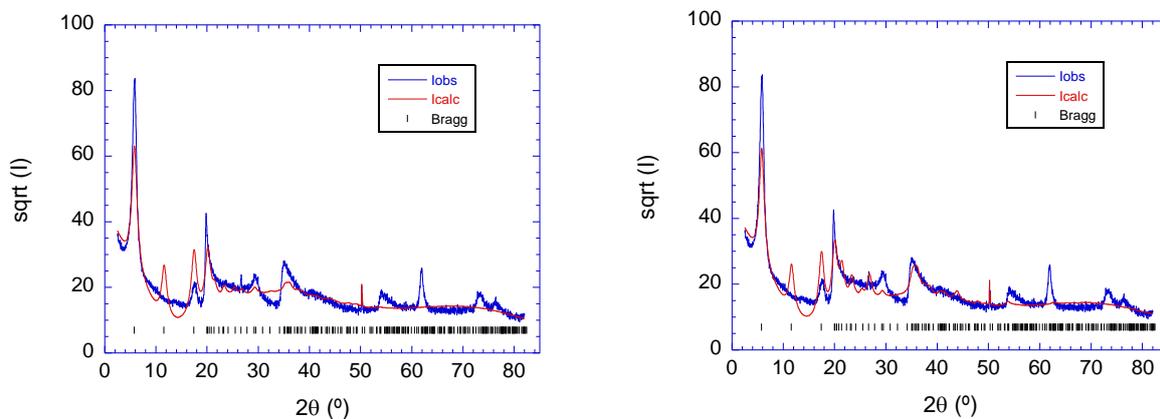


Fig 36 Resultado del refinamiento tipo Rietveld para la montmorillonita de Arizona partiendo del modelo estructural de celda con simetría C2/m [13] sin (izda.) y con (dcha.) corrección de intensidades mediante armónicos esféricos.

Se puede observar que el resultado no es muy satisfactorio. El factor de acuerdo, $R_{wp} = 31.3$, es considerablemente superior al del ajuste LeBail, como cabe esperar. Incluso, modificando las intensidades relativas a partir de modelos de orientación preferencial, no se consigue una mejora sustancial. La figura 36 muestra también el ajuste con orientación preferencial basada en armónicos esféricos (4º orden), con un factor final del residuo pesado $R_{wp} = 29.7$.

Para intentar mejorar la calidad del ajuste se ha repetido el refinamiento con la supercelda definida a partir de 3 capas desplazadas en la dirección b : ideal, $+b/3$ y $-b/3$ separadas la distancia correspondiente al parámetro c . La celda unidad ortogonalizada (grupo de espacio $P1$) tiene las siguientes dimensiones inicialmente: $a = 5.12 \text{ \AA}$, $b = 8.90 \text{ \AA}$, $c = 45 \text{ \AA}$. En este caso se ha incluido también el desorden de los cationes interlaminares (Ca) en posiciones cristalográficas equivalentes y se han refinado todos los parámetros térmicos para los diferentes átomos en la celda unidad. En la figura 37 se recogen los resultados del refinamiento. A pesar del aumento en la celda unidad (aumento del número de picos en el difractograma) y de los parámetros adicionales, el ajuste sigue sin ser satisfactorio, a pesar de haber mejorado considerablemente: $R_{wp} = 18.77$. Es posible introducir en este modelo orientaciones preferenciales para dar cuenta del hecho de que los picos correspondientes a reflexiones basales se comportan de forma diferente al resto. Este procedimiento incluyendo el tratamiento de texturas, se ha empleado anteriormente en el estudio de arcillas laminares [15,16]. La figura 37 muestra también los resultados obtenidos con tratamiento de las orientaciones preferenciales. De esta forma se mejora considerablemente el resultado anterior.

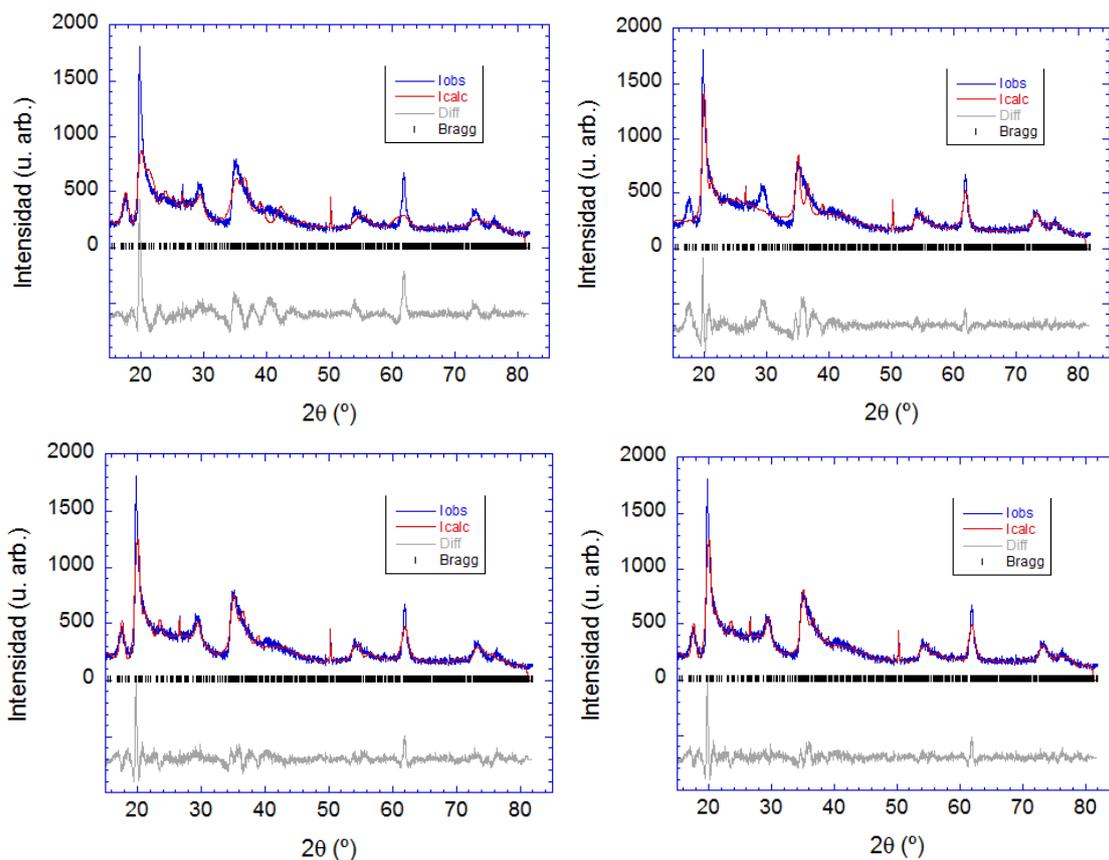


Fig 37 Resultado del refinamiento tipo Rietveld para la montmorillonita de Arizona partiendo del modelo estructural de supercelda con desorden laminar sin corrección de intensidades (arriba izda.), con corrección tipo March Dollase a lo largo de (001) (arriba dcha.), con corrección por armónicos esféricos de 4º orden (abajo izda.) y de 6º orden (abajo dcha.).

Es preciso indicar que el resultado recogido en la figura corresponde a orientaciones preferenciales que se han modelado con armónicos esféricos de orden 6 como máximo, lo que proporciona el mejor resultado: $R_{wp} = 11.94$. Si se utilizan armónicos esféricos de grado 4 y 2 se obtienen residuos 12.85 (calidad similar al grado 6) y 17.15, respectivamente. También se puede obtener el modelo más simple de orientación preferencial de March y Dollase [17] a lo largo de la dirección (001), indicado para el problema de las reflexiones basales. En este caso, utilizando un único parámetro a refinar se obtuvo un residuo $R_{wp} = 16.10$.

El método de la supercelda ha sido también empleado anteriormente para estudiar montmorillonitas a través de refinamientos Rietveld. Utilizando el modelo de desorden publicado por Viani y colaboradores [4] a 4 capas (ideal, $+a/3, +b/3, -b/3$) se obtuvieron resultados similares en los valores de residuo final [9].

Si bien se pueden obtener valores de residuo bajos empleando las correcciones a la intensidad por armónicos esféricos, de acuerdo a los resultados obtenidos, este procedimiento es poco adecuado para describir con suficiente precisión estructuras laminares desordenadas y determinar parámetros estructurales asociados. Sin embargo, utilizando las correcciones de intensidad adecuadas, se puede emplear el método para cuantificar fases en mezclas que contienen arcillas con desorden.

3.3.2 Desorden de cationes interlaminares y otros parámetros relevantes

Finalmente, para obtener información adicional de la estructura de las montmorillonitas se ha empleado el refinamiento Rietveld aplicando el modelo de capa única mediante el programa Profex, lo que permite tener en cuenta el desorden presente. Los datos de partida para la estructura fueron tomados del mismo modelo de esméctica utilizado anteriormente (Tsipursky y Drits, 1984 [13]). Este modelo ya ha sido utilizado tanto para cuantificar fases con presencia de arcillas con desorden laminar, como para obtener parámetros estructurales tales como la ocupación de los sitios cristalográficos en las capas octaédrica y tetraédrica (sustitución por iones de Al, Mg y Fe). Estos refinamientos permiten obtener información sobre el desorden que puede existir en la lámina, dato desconocido hasta ahora. El modelo utilizado permite también modificar la posición del catión interlaminar (en este caso se ha considerado únicamente el calcio) y la presencia de moléculas de agua a su alrededor. También se pueden refinar otros parámetros estándar de este tipo de análisis, como los parámetros de red o los factores térmicos. Para dar cuenta del desorden presente en la estructura se consideran separadamente los picos basales del resto de picos de la estructura. En el Anexo 3 se recoge un archivo de la estructura de entrada para realizar el refinamiento estructural. Profex puede calcular la función instrumental a partir de parámetros geométricos del dispositivo (*Fundamental Parameters Approach*). El fichero de entrada está incluido en el Anexo 4.

En un principio es preciso definir el tamaño de la supercelda a partir de los parámetros de red que se utilizaron en las simulaciones: $a=5.18 \text{ \AA}$, $b=8.98 \text{ \AA}$, $c= 150.0 \text{ \AA}$ (correspondiente al alargamiento en un factor 10 en la dirección c) y un valor al ángulo de la celda monoclinica $\beta= 101.4^\circ$. El catión de la interlamina constituye un octaedro coordinado por 6 moléculas de agua, de tal manera que tres moléculas forman un triángulo paralelo a la superficie de la capa. Esta molécula puede rotar dentro de su región y desplazarse en el plano $a-b$ libremente. Esto está basado en un estudio previo [18], que se centró en la hidratación estructura de Ca intercalada en la montmorillonita.

Los resultados del refinamiento Rietveld utilizando este modelo en la montmorillonita de Arizona (Cheto) se muestran en la figura 38. Además en la tabla 5 se recogen parámetros estructurales relevantes procedentes del refinamiento.

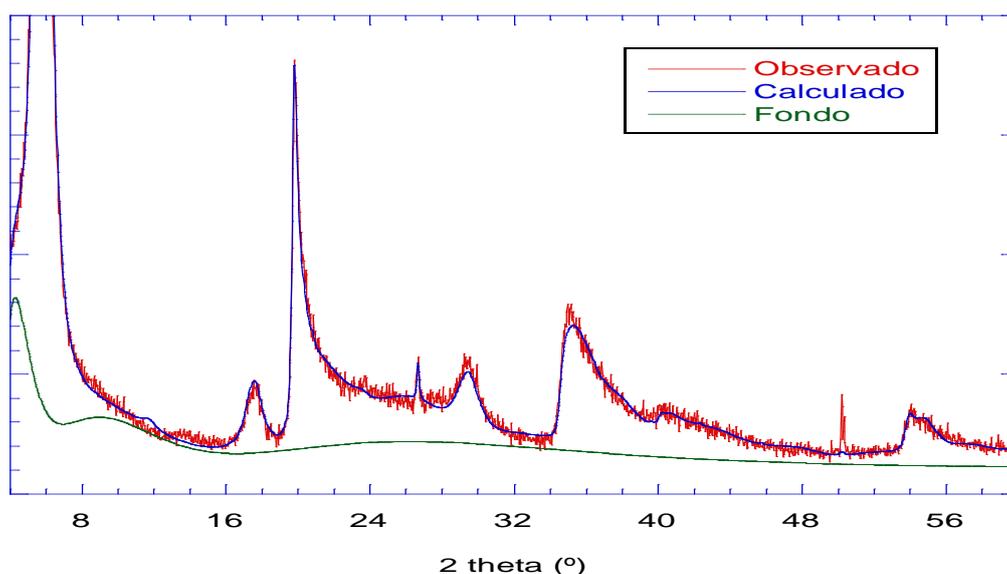


Fig. 38 Refinamiento Rietveld de la montmorillonita de Arizona realizado con Profex usando el modelo de capa única.

	Inicial	Refinado
a (Å)	5.2	5.209(2)
b (Å)	8.98	9.003 (4)
c (Å)	15.4	15.434(1)
Ocupación del Ca	0.2	0.312(4)
Ocupación del Al (suma total)	Dependiente de la posición	1.71
Ocupación del Mg	Dependiente de la posición	0.2
Ocupación del Fe	Dependiente de la posición	0.042
Ocupación del agua (molécula)	0.2	0.312(3)

Tabla 5. Parámetros refinados mediante el programa Profex para la montmorillonita de Arizona.

El resultado del refinamiento muestra un mejor acuerdo con los datos experimentales ($R_{wp} = 8.99$) que con el modelo utilizado previamente. Si bien este modelo no permite tratar de forma explícita con los modelos de desorden de apilamiento entre láminas, debe proporcionar un mejor resultado para la cuantificación de fases al describir de forma apropiada los difractogramas de arcillas con desorden. Además se han incluido la posibilidad de sustitución parcial en las capas y se han obtenido valores razonables de la ocupación por otros cationes en la lámina TOT (además del Al y Si).

4. Conclusiones

Las conclusiones más importantes de este trabajo son las siguientes:

- En este trabajo se han evaluado diferentes métodos para caracterizar el desorden laminar de una montmorillonita, arcilla del grupo de las esmectitas. Se ha medido el difractograma de RX de dos compuestos diferentes, lo que ha permitido evaluar diferentes tipos de desorden presente en las muestras. Se ha determinado el tipo de desorden que mejor reproduce los patrones de difracción, incluyendo desorden debido a desplazamientos y rotaciones de capas, así como la posibilidad de tener desorden turbostrático. Además se ha podido obtener información adicional sobre la ocupación de sus cationes tanto del espacio laminar como de la interlamina.
- La simulación de difractogramas a partir del algoritmo utilizado es un buen método para investigar el desorden laminar de las arcillas. En las arcillas analizadas los mejores resultados corresponden a un desorden por desplazamientos $-b/3$ y $+b/3$, junto con un desorden total (turbostrático). No es posible determinar cuál de ellos es el más adecuado únicamente en base a estas simulaciones, ya que ambos proporcionan resultados bastante satisfactorios.
- La estructura de las montmorillonitas no es simple de evaluar debido a la presencia de desorden y a sus múltiples morfologías. Diferentes montmorillonitas recogidas de lugares diferentes pueden presentar diferencias químicas y estructurales notables, lo que incluye diferencias en el tipo de desorden por apilamiento de las láminas.
- Se ha determinado que el factor decisivo para poder reproducir los patrones de difracción experimentales es el desorden de apilamiento. Sin embargo, factores con menos peso quedan oscurecidos por la presencia de desorden laminar y por el ensanchamiento de los picos al considerar efectos de tamaño.
- El refinamiento a partir del método Rietveld modificado, utilizando una estructura cristalina en la que se incluye cierto grado de desorden (método de la supercelda), proporciona un resultado poco satisfactorio para cuantificar las fases y obtener algunos parámetros de interés. Las correcciones de la intensidad por armónicos esféricos introducen mejoras significativas en los refinamientos estructurales.
- Mediante el análisis Rietveld utilizando el modelo de capa única en los mismos compuestos se ha conseguido mejorar claramente el refinamiento respecto al modelo de supercelda. Además se ha podido obtener información adicional sobre la ocupación de los diferentes sitios cristalográficos en la lámina, que

indica la existencia de cierto grado de desorden en las capas tetraédricas y octaédricas. Este resultado es lógico en base a la composición química de las montmorillonitas analizadas. Este método es más eficaz para cuantificar fases cuando hay presencia de arcillas con estructuras con desorden laminar.

5.-REFERENCIAS

- [1] **Duane M. Moore** (1989), *X-Ray diffraction and the Identification and Analysis of clay Minerals*. Oxford University Press, 15-20.
- [2] **Belen Ortiz Marina** (2014), *Propiedades de absorcion en subfractantes catiodicos en micas de alta carga*. Grupo de Química Inorgánica- Dpto. Química e Ing. Procesos y Recursos (UC).
- [3] **M.F. Brigatti** (2006), *Structures and mineralogy of clays minerals*. Handbook of Clays Science. Handbook of clay Science, Development in Clays Science, Chapter 2.
- [4] **A. Viani** (2002), *The nature of disorder in montmorrillonite by simulation of X-ray powder patterns*. American Mineralogist, Volumen 87, pages 966-975, 2002.
- [5] **Vicente Esteve Cano** (2014), *El método de Rietveld (2ª edición)*, cap.3. Ed. Universidad Jaume I.
- [6] **Vitalij K. Pecharsky** (2005), *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer
- [7] **Cagliotti, G., Paoletti, A. & Ricci, F.P (1958)** *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*. - Nucl. Inst., **3**, 223-228.
- [8] **K. Ufer** (2003), *Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach*. Z. Kristallogr. 219, 519-527
- [9] **A.F Gualtieri** (2001), *Quantitative phase analysis of natural raw materials containing montmorillonite*. Materials Science Forum Vols 378-381 pp 702-709.
- [10] **M. Leoni** (2003), *Simultaneous refinement of structure and microstructure of layered materials*. Applier Crystallography, 37, 166-173.
- [11] **M.M.J. Treacy** (2005), *Diffax (Manual)*. V1.812
- [12] **M.M.J. Treacy** (1991), *A general recursion method of calculating diffraction intensities from crystals containing planar faults*. Proc. R. Soc. Lond. 433, 499-520.
- [13] **Tsipursky, S.I and Drits, V.A** (1984) *The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction*. Clay Minerals, 19, 177-193.
- [14] **N. Guven** , *Smectites*. Chapter 3. AGU (1988).

[15] **G. Artioli** (1995), *Nature of structural disorder in natural Kaolinites: A new model based of computer simulation of powder diffraction data and electrostatic energy calculation* Clay and Clay Minerals, Vol. 43, No 4, 438-445.

[16] **L. Lutteroti** (2010), *Texture analysis of a turbostratically disordered Ca-montmorillonite*. American Mineralogist, Volume 95, pages 98–103, 2010.

[17] **W.A. Dollase** (1986), *Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model*. J. Appl. Cryst. 19, 267-272

[18] **Van der Gaast** (1999), *A model for the structure in the interlayer of Ca-Wyoming montmorillonite*. Proceeding of the 11th International clay conference, Ottawa, Canada. 421-427.

ANEXO 1

Lista de posiciones atómicas dadas por A. Viani [4] basadas en un modificación del modelo de Tshipursky, S.I and Drits [13] (Ver texto).

<i>Atomo</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>U_{iso}</i>	<i>Ocupacion</i>
<i>Al</i>	0.875366	0.333000	0.2214	0.87	1.00
<i>Al</i>	0.875366	0.667000	0.2214	0.87	1.00
<i>Al</i>	0.375366	0.833000	0.2214	0.87	1.00
<i>Al</i>	0.375366	0.167000	0.2214	0.87	1.00
<i>Si</i>	0.558817	0.329000	0.0430	0.87	1.00
<i>Si</i>	0.558817	0.671000	0.0430	0.87	1.00
<i>Si</i>	0.691914	0.829000	0.3999	0.87	1.00
<i>Si</i>	0.691914	1.171.000	0.3999	0.87	1.00
<i>Si</i>	0.058817	0.829000	0.0430	0.87	1.00
<i>Si</i>	0.058817	1.171.000	0.0430	0.87	1.00
<i>Si</i>	0.191914	0.329000	0.3999	0.87	1.00
<i>Si</i>	0.191914	0.671000	0.3999	0.87	1.00
<i>O</i>	0.513419	0.500000	0.0099	0.87	1.00
<i>O</i>	0.828000	0.728000	0.0000	0.87	1.00
<i>O</i>	0.828000	0.272000	0.0000	0.87	1.00
<i>O</i>	0.495430	0.000000	0.1520	0.87	1.00
<i>O</i>	0.568290	0.691000	0.1487	0.87	1.00
<i>O</i>	0.572290	0.309000	0.1487	0.87	1.00
<i>O</i>	0.737312	1.000.000	0.4329	0.87	1.00
<i>O</i>	0.422731	1.228.000	0.4428	0.87	1.00
<i>O</i>	0.422731	0.772000	0.4428	0.87	1.00
<i>O</i>	0.755301	0.500000	0.2908	0.87	1.00
<i>O</i>	0.682441	1.191.000	0.2941	0.87	1.00
<i>O</i>	0.678441	0.809000	0.2941	0.87	1.00
<i>O</i>	0.013419	1.000.000	0.0099	0.87	1.00
<i>O</i>	0.328000	1.228.000	0.0000	0.87	1.00
<i>O</i>	0.328000	0.772000	0.0000	0.87	1.00
<i>O</i>	0.995430	0.500000	0.1520	0.87	1.00
<i>O</i>	0.068290	1.191.000	0.1487	0.87	1.00
<i>O</i>	0.072290	0.809000	0.1487	0.87	1.00
<i>O</i>	0.237312	0.500000	0.4329	0.87	1.00
<i>O</i>	0.922731	0.728000	0.4428	0.87	1.00
<i>O</i>	0.922731	0.272000	0.4428	0.87	1.00
<i>O</i>	0.255301	0.000000	0.2908	0.87	1.00
<i>O</i>	0.182441	0.691000	0.2941	0.87	1.00
<i>O</i>	0.178441	0.309000	0.2941	0.87	1.00
<i>Ca</i>	0.189344	0.000000	0.7215	0.87	0.50
<i>Ca</i>	0.689344	0.500000	0.7215	0.87	0.50

ANEXO 2

Ejemplo de archivo de entrada para simular desorden con Diffax

```
{Ejemplo de Archivo Diffax. Se trata del archivo de entrada para nuestra simulacion
final}
INSTRUMENTAL                {Cabezera de la seccion Instrumental}
X-RAY                        {Tipo de herramienta empleada}
1.5418                       {Longitud de onda de los rayos X de nuestro
                             {difractometro}
PSEUDO-VOIGT -0.004538 .02304 .0081 .4 {tipo de funcion y valores que definen el}
                             {ensanchamiento instrumental}

STRUCTURAL                   {Cabezera de la seccion Estructural}
5.180 8.9800 15 90.00       {Parametros de malla y sus angulos. En este caso todos}
                             {son 90}

UNKNOWN                      {Definimos el grupo de espacio. Aunque en nuestro caso}
                             {conocemos el grupo de espacio, en el manual}
                             {se especifica que mientras tengamos las posiciones}
                             {atomicas bien definidas es mejor utilizar la opcion}
                             {UNKNOWN de cara a que podamos dejar al programa}
                             {ajustarlo, mas recomendable aun, cuando vamos a}
                             {introducir desorden}

3                             {Numero de las diferentes combinaciones de celdas}

LAYER 1                      {Definimos la capa 1}
NONE                         {Decimos si la maya es centrosimetrica o no}

{Definimos las posiciones de los atomos de la capa TOT ademas de su factor termico}
{correspondiente y la ocupacion}
Al 2 0.875366 0.333000 0.2214 0.02 1.00
Al 3 0.875366 0.667000 0.2214 0.02 1.00
Al 5 0.375366 0.833000 0.2214 0.02 1.00
Al 6 0.375366 0.167000 0.2214 0.02 1.00
Si 7 0.558817 0.329000 0.0430 0.02 1.00
Si 8 0.558817 0.671000 0.0430 0.02 1.00
Si 9 0.691914 0.829000 0.3999 0.02 1.00
Si 10 0.691914 1.171000 0.3999 0.02 1.00
Si 11 0.058817 0.829000 0.0430 0.02 1.00
Si 12 0.058817 1.171000 0.0430 0.02 1.00
Si 13 0.191914 0.329000 0.3999 0.02 1.00
Si 14 0.191914 0.671000 0.3999 0.02 1.00
O 15 0.513419 0.500000 0.0099 0.02 1.00
O 16 0.828000 0.728000 0.0000 0.02 1.00
O 17 0.828000 0.272000 0.0000 0.02 1.00
O 18 0.495430 0.000000 0.1520 0.02 1.00
```

Estudio del desorden estructural en minerales de arcilla

O	19	0.568290	0.691000	0.1487	0.02	1.00
O	20	0.572290	0.309000	0.1487	0.02	1.00
O	21	0.737312	1.000000	0.4329	0.02	1.00
O	22	0.422731	1.228000	0.4428	0.02	1.00
O	23	0.422731	0.772000	0.4428	0.02	1.00
O	24	0.755301	0.500000	0.2908	0.02	1.00
O	25	0.682441	1.191000	0.2941	0.02	1.00
O	26	0.678441	0.809000	0.2941	0.02	1.00
O	27	0.013419	1.000000	0.0099	0.02	1.00
O	28	0.328000	1.228000	0.0000	0.02	1.00
O	29	0.328000	0.772000	0.0000	0.02	1.00
O	30	0.995430	0.500000	0.1520	0.02	1.00
O	31	0.068290	1.191000	0.1487	0.02	1.00
O	32	0.072290	0.809000	0.1487	0.02	1.00
O	33	0.237312	0.500000	0.4329	0.02	1.00
O	34	0.922731	0.728000	0.4428	0.02	1.00
O	35	0.922731	0.272000	0.4428	0.02	1.00
O	36	0.255301	0.000000	0.2908	0.02	1.00
O	37	0.182441	0.691000	0.2941	0.02	1.00
O	38	0.178441	0.309000	0.2941	0.02	1.00

{Definimos los Ca de la region interlaminal}

Ca	41	0.189344	0.000000	0.7215	0.02	0.50
Ca	42	0.689344	0.500000	0.7215	0.02	0.50

LAYER 2 = 1 {Definimos la capa 2}

LAYER 3 = 1 {Definimos la capa 3}

```

STACKING recursive                    {Cabecera para definir el apilamiento}
                                      {Definimos si queremos que nuestro apilamiento se
                                      {realize segun el metodo recursivo o explicito, en donde}
                                      {nosotros definimos capa por capa como queremos que se apile}

3                                        {Numero de capas}

TRANSITIONS                            {Cabecera para definir las posibles traslaciones}

{Traslaciones de la primera capa. En ella definimos la probabilidad y las traslaciones en las
{direcciones x, y y z }
0.20   -.562800 0.000000 1.000 {n}
0.40   -.562800 -.333333 1.000 {-b/3}
0.40   -.562800 .333333 1.000 {+b/3}

{Traslaciones de la segunda capa}
0.20   -.562800 0.000000 1.000 {n}
0.40   -.562800 -.333333 1.000 {-b/3}
0.40   -.562800 .333333 1.000 {+b/3}

{Traslaciones de la tercera capa}
0.20   -.562800 0.000000 1.000 {n}
0.40   -.562800 -.333333 1.000 {-b/3}
0.40   -.562800 .333333 1.000 {+b/3}
    
```

ANEXO 3

Archivo de entrada de la estructura para realizar el refinamiento mediante el programa Profex.

```
// turbostratically disordered smectite
// d(001) approx. 15 Å
// structure of TOT layer (cis-vacant):
// Tsipurski et al., Clay Minerals 19(1984), 177-193 (modified)
// model for turbostratic disorder:
// ufer et al., Zkristallogr. 219(2004), 519-527
//
PHASE=smectitedi2w SpacegroupNo=5 HermannMauguin=C121 // Definimos el grupo de espacio y el grupo de espacio
PARAM=A=0.52_0.517^0.521 PARAM=B=0.898_0.894^0.91 PARAM=C=0.154_1.45^1.6 // Definimos los parametros de malla
BETA=100.2
p1=2*acos(0)
RP=4
layer=10 // layer: factor de elongacion en la direccion c
C=c0*layer // c: lattice parameter c for supercell
PARAM=b10=0.002_0^0.015 // Ensanchamiento isotropico para las reflexiones hk1
PARAM=b11=0.03_0^0.1 // Aumento(separacion) del ensanchamiento en las reflexiones 001
B1=ifthenelse(and(eq(h,0),eq(k,0)),b10+b11,b10)
PARAM=K20=0.000026_0.00001^0.0001 // K20: Ensanchamiento debido a las estrañezas para las lineas hk1
PARAM=K21=0_0^0.001 // K21: Ensanchamiento debido a las estrañezas para las lineas 001
breit2=1/sqr(C) // Aumento adicional de la dependencia de paraeliminar los "ripples"
PARAM=GEWICHT=0_0 // Refinamiento del factor de escala
GOAL:smectitedi2wfix=GEWICHT // definimos la variable auxiliar "smectite..." para calcular la abundacias de fase
B2=cat(R2=sqr(h/A)+sqr(k/B),Z2=max(sqr(sk)-R2,0), // Ajuste del ensanchamiento lorentziano (o Gaussiano)
orientierung2=Z2/sqr(sk),
ifthenelse(and(eq(h,0),eq(k,0)),K21*sqr(sk),K20*sqr(sk)+breit2*orientierung2))
GEWICHT[1]=GEWICHT*ifthenelse(and(eq(h,0),eq(k,0)), // Escalado de 001 y hk1 y eliminado del exceso de reflexiones en 001
ifthenelse(mod(l,layer),0,layer),1)
//
// === OCUPACIONES =====
// --- POSICION COTAEDRICA -----
PMG=0.1 PARAM=pFE=0.06_0^0.3 pAL=(1-pMG-pFE) // combinacion de parametros cis- and trans- vacantes; 0 => trans-vacant
PARAM=ptrans=1_0_0_0^1.0
//
// --- INTERCAPA-----
PARAM=pCA=0.2_0.1^0.4 // calcio en la intercapa
POZ=pCA
//
// === MODELO DE INTERCAPA =====
// Cation en la intercapa rodeado de 6 oxigenos(Agua)
// definimos la posicion en coordenadas cartesianas
//
dCAO=0.241 // Distancia del cation al oxigeno
set(ECA,0,0,0) // cation en el medio de la region interlaminal
set(EOZ1,0,0,dCAO) // Posicion del o alrededor del ca
set(EOZ2,0,0,-dCAO)
set(EOZ3,dCAO,0,0)
set(EOZ4,-dCAO,0,0)
set(EOZ5,0,dCAO,0)
set(EOZ6,0,-dCAO,0)
// 0.6892: movimiento de los atomos detro de la intercapa en la direccion x
// 0.2092: movimiento de los atomos detro de la intercapa en la direccion y
// los dos primeros angulos, rotan la formacion de la interlamina
// paralelos a el plano xy
// -18.42: El 3 angulo se fija a este valor
// the 3th angulo rota alrededor del eje z perpendicular al plano xy
T(0.6892,0.2092,0.5*c0*sin(pi*BETA/180),45,180*acos(1/sqr(3)))/pi,-18.42, // Desplazamiento y rotacion de la formacion dentro de la intercapa
ECA,E0Z1,E0Z2,E0Z3,E0Z4,E0Z5,E0Z6)
//
// --- Factores isotropicos de temperatura (nm^2) -----
tdsint=0.015
tdsh20=0.015
tdsoct=0.01
tdstet=0.005
tdso=0.01
//
// --- positions -----
// posiciones absolutas pen la direccion z [nm] para impedir el estiramiento o encojimiento de la capa TOT al variar c
ZT=0.271350
Z011=0.10955
Z012=0.10553
Z02=0.33668
//
E=(AL+3(ptrans*pAL),MG+2(ptrans*PMG),FE+3(ptrans*pFE)) wyckoff=a y=0.0 TDS=tdsoct // trans
E=(AL+3((1-ptrans)*pAL),MG+2((1-ptrans)*PMG),FE+3((1-ptrans)*pFE)) wyckoff=a y=0.6540 TDS=tdsoct // cis
E=(AL+3(pAL),MG+2(PMG),FE+3(pFE)) wyckoff=a y=0.3210 TDS=tdsoct // cis siempre ocupadas
E=(SI+4(0.9375),AL+3(0.0625)) wyckoff=c x=0.4320 y=0.3330 z=ZT/(layer*c0) TDS=tdstet
E=(SI+4(0.9375),AL+3(0.0625)) wyckoff=c x=0.4320 y=0.6620 z=ZT/(layer*c0) TDS=tdstet
E=0-1 wyckoff=c x=0.1730 y=0.7250 z=Z02/(layer*c0) TDS=tdso
E=0-1 wyckoff=c x=0.1700 y=0.2680 z=Z02/(layer*c0) TDS=tdso
E=0-1 wyckoff=c x=0.4170 y=0.6560 z=Z011/(layer*c0) TDS=tdso
E=0-1 wyckoff=c x=0.3430 y=0.3470 z=Z011/(layer*c0) TDS=tdso
E=0-1 wyckoff=c x=0.3340 y=0.9760 z=Z012/(layer*c0) TDS=tdso
E=0-1 wyckoff=c x=0.4890 y=0.4960 z=Z02/(layer*c0) TDS=tdso
//
// Lista de posicones de la interlamina
//
E=CA+2(pCA) wyckoff=c x=X(ECA) y=Y(ECA) z=Z(ECA) TDS=tdsint
E=0-2(pOZ) wyckoff=c x=X(EOZ1) y=Y(EOZ1) z=Z(EOZ1) TDS=tdsh20
E=0-2(pOZ) wyckoff=c x=X(EOZ2) y=Y(EOZ2) z=Z(EOZ2) TDS=tdsh20
E=0-2(pOZ) wyckoff=c x=X(EOZ3) y=Y(EOZ3) z=Z(EOZ3) TDS=tdsh20
E=0-2(pOZ) wyckoff=c x=X(EOZ4) y=Y(EOZ4) z=Z(EOZ4) TDS=tdsh20
E=0-2(pOZ) wyckoff=c x=X(EOZ5) y=Y(EOZ5) z=Z(EOZ5) TDS=tdsh20
E=0-2(pOZ) wyckoff=c x=X(EOZ6) y=Y(EOZ6) z=Z(EOZ6) TDS=tdsh20
```

Anexo 4

Fichero con los parámetros geométricos del dispositivo usado en el programa Profex

```

*****
%
%   BGMN Device Configuration File for Bruker D8 advance (UNICAN)
%   -----
%
%   Created by UNICAN
%   Febrero 04, 2016
%
%   Device Configuration:
%   - Detector: LynxEye
%   - Radiation: Cuka (lambda=1,542) , monocromador grafito
%   - Soller slits: 2.5'
%   - Divergence Slit: fixed, 0.5 °
%   - Anti-Scatter slit: fixed, 0.5 °
%   - Goniometer Radius: 217.5 mm
%
%*****
SAVE=N
%-----
% Output files for Geomet and MakeGeq
%-----
VERZERR=d8-lynxeye-unican-1.ger
GEQ=d8-lynxeye-unican-1.geq
%-----
% X-ray tube
%-----
% axial dimension (length, mm)
FocusH=12
% optical breadth (1/10 of the nominal) of the line focus (mm)
FocusW=0.04
%-----
% Goniometer radius (mm)
%-----
R=217.5
%-----
% Divergence slit
%-----
% beam divergence (°)
div=0.5
% distance from sample (mm)
HslitR=85
% fixed slit width (mm)
Hslitw=2*tan(div*pi/360)*(R-HslitR)
%-----
% Detector
%-----
% Note: The LynxEye detector has a Detw of 0.075 mm, but this results in wrong crystallite sizes.
% The value for Detw used here was fitted to a LaB6 pattern to obtain realistic cryst sizes.
% total detector height (mm)
DetArrayW=14.4
% height of one strip (mm)
Detw=0.075
% total detector width (mm)
DetH=16
%-----
% Sample holder
%-----
% Note: The diameter was guessed!
% diameter of the sample holder (mm)
sampleD=25
%-----
% Collimators (Soller slits)
%-----
% Note: For some manufacturers we have to use half the opening angle given on the soller
% slits (Bruker), but for others (Panalytical) we have to use the full value. Here soller
% slits of 2.5' were used, which is 0.0436 radians. We use 0.0436 / 2 = 0.0218 rad.

```

```

%-----
% Anti-Scatter slit
%-----

% Note: An anti-scatter slit of 2.38 was used. I'm assuming it is given in °, and I'm
% calculating the opening in mm as a function of a randomly chosen distance.

% opening in degrees
ass=0.5

% distance from sample (mm)
SSlitR=R-54

% slit width (mm)
SSlitw=2*tan(ass*pi/360)*(R-SSlitR)

%-----
% Monochromator and polarization
%-----

% Note: The position of the monochromator was guessed!

% Distance from sample (mm)
MonR=R+50

% Polarization
POL=sqr(cos(26.6*pi/180))

%-----
% Parameters for the simulation of the profile function
%-----

% angular positions for the MonteCarlo simulation (^2theta)
zweiTheta[1]=2
zweiTheta[2]=4
zweiTheta[3]=8
zweiTheta[4]=13
zweiTheta[5]=20
zweiTheta[6]=30
zweiTheta[7]=42
zweiTheta[8]=56
zweiTheta[9]=76
zweiTheta[10]=90
zweiTheta[11]=105
zweiTheta[12]=120
zweiTheta[13]=135
zweiTheta[14]=150

% angular range (^2theta)
WMIN=2
WMAX=150

% step width for the interpolation of the geometric profiles (^2theta)
WSTEP=3*sin(pi*zweiTheta/180)

% switch for applying the intensity correction for beam overflow resp. ADS function
GSUM=Y

% use multithreaded calculation
NTHREADS=2

% Convenience function: Calculate PI for use in other angle-dependent calculations
pi=2*acos(0)

% Do not alter the SAV file
%SAVE=N

%-----
% End of file
%-----

```