

IDENTIFICACION DE PATRONES DE DIFRACCION DE MICAS

Tibor Zoltai¹ y Enrique Navarro F.

Escuela de Geología, Minas y Geofísica
Universidad Central de Venezuela
Apartado 47351 Caracas 1041-A

VENEZUELA

R E S U M E N

La práctica usual de identificar micras mediante el valor de la difracción d_{060} del patrón de difracción, tiene ciertos inconvenientes y puede llevar a una identificación errónea. Pueden sacarse mejores conclusiones de terminando los índices del patrón de difracción completo, especialmente si sólo consideramos al refinar los cálculos, aquellos planos en la estructura de la mica con alta densidad electrónica. Una solución intermedia es determinar la magnitud de d_{001} a partir de los planos 001 de alta densidad, la de d_{010} a partir de los OkO y Okl, la de d_{100} a partir de los hOO y hkO, y el ángulo de las difracciones hol y $\bar{h}0l$. Los valores así obtenidos pueden refinarse parcialmente usando el método de extrapolación de Taylor - Sinclair - Nelson - Riley.

A B S T R A C T

The common practice of identifying micras by the value of the d_{060} diffraction can lead to erroneous conclusions. There are usually several diffractions around $0,15 \text{ n}$ (1.5 \AA) and d_{060} is not necessarily the strongest. The indexing of all diffractions and the least squares refinement of the lattice constants can yield more reliable results.

However, when all geometrically possible hkl planes are considered equally plausible, significant problems may be encountered because of the distinct geometric relationship between the magnitudes of the mica unit translations. That can be avoided by using only those d_{hkl} 's in the initial refinement cycles, which are known to have electron density in practically all mica structures.

A simple method is offered for the determination of the values of d_{001} , d_{100} and $\cos \beta$ from high-intensity 00l, OkO and Okl, hOO and hkO and from hol and $\bar{h}0l$ diffractions, respectively, and from their linear refinement by the Taylor - Sinclair - Nelson - Riley extrapolation method. This method can be executed both graphically and analytically. (A program designed for the II 59 calculator can be obtained from the authors).

1 Dirección permanente: Department of Geology and Geophysics
University of Minnesota, Minneapolis. MN 55455 U.S.A.

Es una práctica relativamente común en estudios petrológicos, el identificar los patrones de difracción de micas mediante la medición de la difracción (060). Esto se basa en la observación de que la longitud del eje b es sensible a las variaciones composicionales de la mica y que la difracción (060) está casi siempre presente en los patrones de difracción de este mineral. El valor d_{060} varía entre 0,149n y 0,156n (ó 1,49 Å y 1,56 Å) (DEER, HOWIE y ZUSSMAN, 1966; pag. 195). Aunque las observaciones mencionadas son correctas, esta práctica puede llevar a malas identificaciones, principalmente porque en muchos patrones de difracción de mica aparece más de una línea en el rango de la difracción (060) y esta última puede incluso no ser la más intensa. La Tabla 1 muestra la posición y la intensidad de varias difracciones en el rango de (060) a partir de patrones de difracción calculados accesibles en la literatura (BORG y SMITH 1969). Es aparente que una decisión referente a la identidad de la difracción (060) no sería muy obvia en algunos de los patrones de polvo presentados.

Desde luego la respuesta más satisfactoria debe ser: determinar los índices de todas las difracciones y refinar los parámetros de la celda unitaria. Desafortunadamente los patrones de mica son casi siempre pobres y raras veces contienen más de 15 a 20 líneas bien definidas. Los intentos por refinar los parámetros de la red de estos patrones puede resultar ser una experiencia frustrante, especialmente cuando la determinación de los índices se hace basado exclusivamente en los valores geométricos de las líneas de difracción, sin hacer la distinción entre los valores d_{hkl} comúnmente intensos y los usualmente ausentes. La determinación exclusivamente geométrica puede causar problemas en cualquier patrón de difracción que contenga unas pocas líneas, pero es más exagerado en patrones de mica debido a la relación poco usual entre las magnitudes de las translaciones unitarias. La magnitud de b es cerca de 3 veces la de a y d_{001} difiere en menos de 10% del valor de b o de sus múltiplos enteros; consecuentemente el número de coincidencias en los espacios interplanares de una red de mica es mayor que en muchas otras redes.

La probabilidad de un mayor éxito en el refinamiento puede aumentarse si únicamente se consideran en el proceso los espaciados interplanares que correspondan a las líneas observadas en los patrones de difracción. La escogencia de tales líneas debe basarse en patrones de polvo calculados, en los cuales las intensidades relativas han sido determinadas.

Un breve estudio de las líneas de difracción de mica que se observan más comúnmente revela que existen varias líneas h00, 0k0 y 00l las cuales están presentes en todos los patrones calculados. La presencia de las difracciones puede utilizarse en la determinación aproximada de los parámetros de la red; esta determinación es un poco más complicada que la identificación de la línea d_{060} pero es significativamente más confiable. De hecho este método puede limitarse a algunas pocas líneas si queremos obtener resultados aproximados, o puede extenderse para obtener resultados de mayor confiabilidad. El límite de extensión es el número de difracciones que se tengan. El método que se describe a continuación es una versión relativamente sencilla de aquella que se encuentra dentro de la capacidad de calculadoras programables y sin embargo todavía da resultados razonablemente buenos. Las difracciones seleccionadas para esto se muestran en la Tabla II, conjuntamente con los valores verdaderos de d e I para los patrones de polvo calculados. Las intensidades que se presentan son intensidades integradas.

- 1) Se determina primero el valor unitario de d_{001} a partir de las difracciones d_{001} que se encuentran siempre presentes. Para fines prácticos la difracción característica 1,0n (10,0 Å) puede asumirse que es la d_{002} y a partir de ésta pueden determinarse los índices del resto de las difracciones (00l). Todas las líneas 00l que corresponden a un valor unitario d_{001} razonablemente consistente pueden aceptarse y refinarse por extrapolación.

2) Debido a que a lo sumo existen tres difracciones 0k0 en los patrones de difracción de mica, el valor unitario de d_{010} no puede obtenerse exclusivamente por las difracciones 0k0. Sin embargo el valor de d_{001} ya se conoce; $\alpha = 90^\circ$ y consecuentemente también pueden usarse las reflexiones 0kl para determinar d_{010} . Si puede identificarse la reflexión 060, a partir de ella puede calcularse con cierta confianza el valor de d_{010} . Si no puede identificarse la difracción 060, pueden tratarse varios valores iniciales para d_{010} entre 0,88 y 0,94n. Después de que se han establecido los índices de varias líneas 0k0 y 0kl, el valor de d_{010} puede determinarse por extrapolación.

3) La determinación del valor unitario de d_{100} se complica por el hecho de que usualmente se encuentran tan solo dos difracciones h00 presentes en el patrón de mica. Afortunadamente el valor de d_{100} es relativamente constante en todas las micas, variando entre 0,515 n y 0,535 n. Usando el valor inicial 0,525 n pueden determinarse los índices de las difracciones h00 y hk0; aquellas que posean valores relativamente consistentes de d_{100} pueden refinarse por extrapolación.

4) El valor unitario de $\cos \beta^*$ ($\beta^* = 180 - \beta$) y por consiguiente, el ángulo β , puede determinarse de dos maneras:

a) Si β es igual a 90° todas las difracciones (h0l) y (\bar{h} 0l) serán iguales. Si β tiene otro valor diferente de 90° las difracciones (h0l) y (\bar{h} 0l) tendrán diferentes valores de d . En términos de la ecuación recíproca cuadrada de los espacios interplanares: $(1/d_{h0l})^2$ y $(1/d_{\bar{h}0l})^2$ estarán a igual distancia del valor hipotético de $(1/d_{h0l})^2$ para $\beta = 90^\circ$. Esto es:

$$(1/d_{h0l})^2 = (1/d_{100})^2 h^2 + (1/d_{001})^2 l^2 + 2hl(1/d_{001})(1/d_{100}) \cos \beta^*$$

$$(1/d_{h0l})^2 = (1/d_{100})^2 h^2 + (1/d_{001})^2 l^2 \quad \text{para } \beta = 90^\circ$$

$$(1/d_{\bar{h}0l})^2 = (1/d_{100})^2 h^2 + (1/d_{001})^2 l^2 - 2hl(1/d_{100})(1/d_{001}) \cos \beta^*$$

Si se identifican varios pares de difracciones (h0l) y (\bar{h} 0l), el valor de $\cos \beta^*$ puede calcularse. Esas difracciones d_{h0l} y $d_{\bar{h}0l}$ pueden refinarse por extrapolación, obteniéndose de ellas un valor refinado de $\cos \beta^*$. Todo esto siempre que d_{100} , d_{010} y d_{001} sean bien conocidos.

b) Los valores de β para los politipos más comunes de mica, son razonablemente constantes. 95° , (98°) ó 100° . Del patrón de mica pueden calcularse varios valores d_{h0l} , $d_{\bar{h}kl}$ y d_{hkl} para distintos valores de $\beta = 90^\circ$, 95° y 100° de los cuales se conoce que tienen alta intensidad. Solo uno de los valores producirá coincidencias consistentes en el patrón observado. Esas difracciones, o el $\cos \beta^*$ pueden ser refinados por extrapolación. El valor de β es:

$$\beta = 180 - \cos^{-1} \left[\frac{(1/d_{hkl} \text{ obs.})^2 - (1/d_{100})^2 h^2 - (1/d_{010})^2 l^2 - (1/d_{001})^2 l^2}{2hkl(1/d_{100})(1/d_{010})(1/d_{001})} \right]$$

Se encontró que el método de extrapolación introducido por TAYLOR y SINCLAIR (1945) y por NELSON y RILEY (1945), dió los mejores resultados:

$$1/2 - \left(\frac{\cos^2 \beta}{\sin \beta} + \frac{\cos^2 \beta}{\beta} \right)$$

En el proceso de extrapolación la desviación típica (σ) de los valores de d , también puede calcularse. El valor de estas desviaciones típicas no será significativo si solo se usan dos o tres valores en la extrapolación. A

partir de estos valores de desviación típica pueden estimarse las desviaciones típicas de los cuatro valores unitarios d_{100} , d_{010} , d_{001} y $\cos \beta^*$ de la siguiente forma:

$$\sigma_{d_{100}} = \sigma'_{d_{100}} + \frac{1}{2} \sigma'_{d_{010}} + \frac{1}{4} \sigma'_{d_{001}}$$

$$\sigma_{d_{010}} = \sigma'_{d_{010}} + \frac{1}{2} \sigma'_{d_{001}}$$

$$\sigma_{d_{001}} = \sigma'_{d_{001}}$$

$$\sigma_{\cos \beta^*} = \left[\frac{\sigma'_{d_{100}}}{d_{100}} + \frac{\sigma'_{d_{010}}}{d_{010}} + \frac{\sigma'_{\cos \beta^*}}{\cos \beta^*} \right] \cos \beta^*$$

Donde σ' se refiere a las desviaciones típicas obtenidas en el proceso de extrapolación. De estas, las desviaciones típicas de los parámetros de la red pueden estimarse así:

$$\sigma_a = \sigma \frac{d_{100}}{d_{100}} + \sigma_{\cos \beta^*} \operatorname{sen} \beta^* a$$

$$\sigma_b = \sigma_{d_{010}}$$

$$\sigma_c = \frac{d_{001}}{d_{001}} + \cos \beta^* \operatorname{sen} \beta^* c$$

$$\sigma_{\beta} = \operatorname{sen}^{-1} \cos \beta^*$$

En la interpretación de estas desviaciones típicas debe tenerse en mente que ellas significan las desviaciones de los parámetros seleccionados fi nales, los cuales en definitiva están basados en poca información. Sin em bargo pueden usarse como indicadores.

En este punto todas las difracciones observadas deben tener índice. Para confirmar la validez de los parámetros de la celda unitaria y para determinar el politipo probable del patrón observado, si los índices de todas las líneas pueden determinarse para los valores de hkl comúnmente observables, la determinación ha concluido y la mica es un politipo común $2M_1$. Si algunas líneas están sin índices hay dos posibilidades: El espécimen es otro politipo o las constantes de la celda unitaria son erróneas.

El problema de la cantidad y calidad de las líneas de difracción en los patrones usuales de difracción de mica puede afectar en forma diversa la confiabilidad de la determinación, ya que la decisión debe basarse en la ausencia o presencia de una o dos difracciones. Es posible que en algunos casos las conclusiones pueden considerarse como altamente confiables.

Aunque se conoce un gran número de politipos de mica los más comunes son aquellos derivados y definidos por SMITH y YODER (1956), que se ilustran en la figura 1. La información cristalográfica de estos politipos (1M, 2M₁, 2M₂, 2O, 3T, y 6H) se dan en la Tabla 3.

La diferencia más notable entre los politipos parece ser el valor β . Sin embargo en el proceso de determinación de los parámetros estructurales se usó la red del politipo 2M₁, por consiguiente β será igual a 90° para todos los politipos excepto para 1M y consecuentemente el politipo 1M puede localizarse fácilmente. Esto puede confirmarse determinando los índices de aquellas líneas que no pudieron determinarse usando la celda unitaria de 2M₁. Esto se hace disminuyendo la translación unitaria c en la mitad de su valor en la celda 2M₁, en otras palabras multiplicar los l de los valores de d previamente calculados y calcular los valores de d_{hkl} para l impar ($l \neq 2n$). Además las extinciones c-"glide" no están presentes en el grupo espacial C2/m de 2M₁, e índices (h0l) con $l=2n$ son permisibles.

Los demás politipos comunes parecen tener $\beta = 90^\circ$ y presentan una celda unitaria ortogonal c-centrada. En el caso de 2M₂ la celda unitaria es en realidad monoclinica con $\beta \approx 98^\circ$. Las translaciones unitarias a y b están intercambiadas, o en términos de la celda unitaria 2M₁: $\beta = 90^\circ$ y $\alpha = 98^\circ$. Consecuentemente aquellas líneas a las que previamente no se les podían determinar los índices ahora sí se les puede determinar con los planos estructurales hkl, $h\bar{k}l$, okl o $0\bar{k}l$. Esto es en caso de que 2M₂ sea el politipo apropiado.

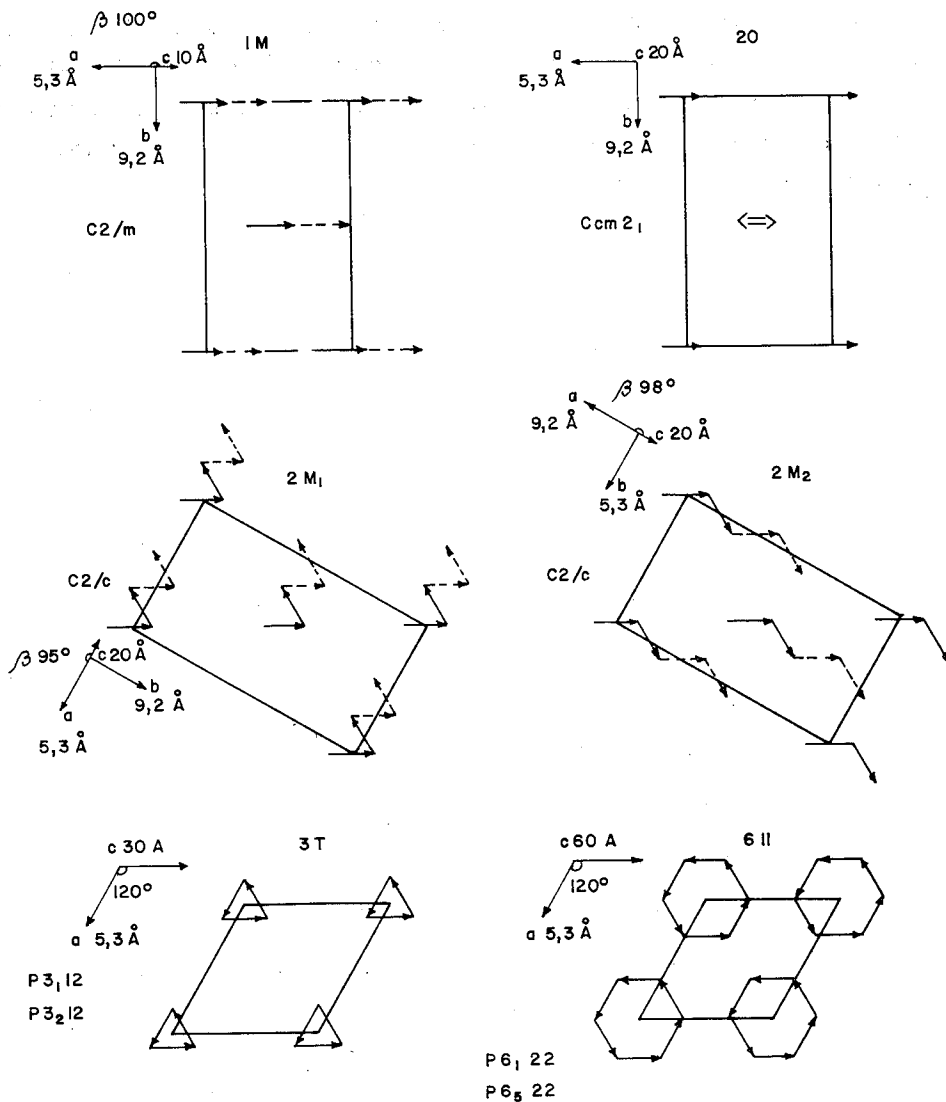


Fig. 1.

En el politipo 20 sólo hay unas pocas difracciones cuyos índices no pueden determinarse con la celda unitaria de 2M₁. Estas son las difracciones h0l con $l \neq 2n$. Lo dicho es debido a que la simetría 20 no tiene los planos c-"glide" del grupo espacial C2/c. Como debe esperarse tiene un plano a-"glide"

En los casos de 3T y GH las condiciones a-"glide" de 20 no están presentes. Un gran número de líneas hkl cuyos índices no podían ser determinados podrán serlo cambiando c a 3 y 6 capas para 3T y GH respectivamente.

Las condiciones que permiten calcular índices no determinables con la celda unitaria 2M₁ se presentan en la Tabla 4. Si ninguna de estas condiciones permite la determinación de los índices todavía es posible que la mica tenga la estructura de algún politipo raro. Desde luego también es posible que las constantes de la celda unitaria no hayan sido bien determinadas o que las líneas extras representen impurezas en la muestra.

La determinación y refinado de los parámetros estructurales y los índices de las líneas de difracción puede facilitarse mediante el uso de calculadores programables. Está a disposición de los interesados un grupo de programas escritos para la calculadora TI 59.

BIBLIOGRAFIA

Borg, I. Y y Smith, D.K. (1969): "Calculated x-ray powder patterns for silicate minerals", G.S.A. Memoir 12.

Deer, W.A. Howie, R.A. y Zussman, Y. (1966): An introduction to the rock forming minerals. Longman, London.

Nelson, J. B. y Rilay, D. P. (1945): "An experimental investigation of extrapolation methods in the determination of accurate unit cell dimensions of crystals", Proc. Phys. Soc. (London) Vol. 57, pp 160-177.

Smith, J. V. y Yoder, Jr. H. S. (1956): "Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs", Mineral. Mag, Vol 13, pp 209-235.

Taylor, A. y Sinclair, H. (1945): "On the determination of lattice parameters by the Debye-Scherrer Method", Proc. Phys. Soc. (London), Vol 57, pp 126-135.

TABLA I

Valores d (en n.) calculados y sus intensidades en el rango de la difracción d_{060} para algunas micas (según Borg y Smith, 1969).

Mineral		d / I	hkl	d / I	hkl	d / I	hkl
Muscovita	2M ₁	0.1522/14	11,12	.1499/16	<u>060</u>	.1498/34	<u>331</u>
Muscovita	2M ₁	0.1512/26	<u>13,11</u>	.1496/27	<u>060</u>	.1494/56	<u>331</u>
Muscovita	3T	0.1519/17	<u>116</u>	.1500/47	<u>300</u>		
Paragonita	2M ₁	0.1485/12	20,10	.1484/25	<u>060</u>	.1483/53	<u>331</u>
Fengita	2M ₁	0.1520/20	<u>13,11</u>	.1506/22	<u>060</u>	.1505/47	<u>331</u>
Celadonita	1M	0.1518/2	312	.1503/4	<u>060</u>	.1444/3	<u>333</u>
Flogopita	1M	0.1562/17	135	.1548/20	<u>060</u>	.1548/40	<u>331</u>
Flour-Flogopita	1M	0.1532/38	<u>331</u>	.1531/19	<u>060</u>	.1529/18	135
Fe-Annita	1M	0.1567/10	<u>331</u>	.1567/5	<u>060</u>	.1560/5	135
Margarita	2M ₁	0.1481/30	<u>060</u>	.1479/64	<u>331</u>	.1472/48	<u>13,11</u>
Xantofilita	1M	0.1501/19	<u>060</u>	.1500/37	<u>331</u>	.1485/28	135

TABLA II
Difracciones seleccionadas a partir de patrones de mica calculados

hkl	Celadonita	Flogopita	Fe-Annita	2M1	Muscovita	Muscovita	Paragonita	Fengita	3T	Muscovita	2M2	20
hkl	d / I	d / I	d / I	hkl	d / I	d / I	d / I	d / I	hkl	d / I	hkl	hkl
001	1.0113/100	1.0252/95	1.0182/100	002	1.0007/58	0.9890/97	0.9657/76	0.923/100	003	0.9990/77	002	002
002	-	.5126/19	.5091/3	004	.5004/16	.4945/27	.4829/23	.4962/15	006	.4995/20	004	004
003	-	.3417/69	.3394/25	006	.3336/46	.3296/83	.3219/89	.3308/64	009	.3330/44	006	006
004	-	.2563/11	.2545/5	008	.2502/5	.2472/3	-	.2481/6	00,12	.2498/6	008	008
005	.2023/12	.2050/20	-	00,10	.2001/27	.1978/38	.1931/28	.1985/30	00,15	.1998/27	00,10	00,10
006	.1686/2	.1709/1	.1697/1	00,12	.1430/1	.1413/3	.1380/3	.1418/2	00,18	.1427/2	00,12	00,12
007	-	.1465/3	.1455/1	00,14	.1251/3	.1236/4	.1207/2	.1240/4	00,21	.1249/3	00,14	00,14
008	-	.1282/3	.1273/1	00,16	.4497/4	-	.4454/4	.2260/1	00,14	.4500/2	00,16	00,16
020	.4510/12	.4645/12	.4702/3	020	.4497/4	-	.4454/4	.2260/1	100	.4500/2	200	020
040	-	.2322/3	.1567/5	040	.1499/16	.1496/27	.1485/25	.1506/22	200	.2250/6	400	040
060	.1503/4	.1548/20	-	060	.4388/5	.4377/14	.4340/21	.4406/9	300	.1500/47	600	060
021	.4118/4	.4331/2	-	021	.4102/13	.4087/24	.4044/25	.4113/21	103	.4103/25	202	022
022	.3365/2	.3442/97	.3450/12	023	.3729/42	.3710/51	.3663/27	.3732/50	106	.3343/84	204	024
023	-	.2753/30	.2748/4	025	.3345/40	.3323/59	.3274/49	.3341/53	109	.2677/16	206	026
200	.2565/10	.2639/49	.2673/13	200	.2584/14	.2575/17	.2559/6	.2592/15	110	-	020	200
400	-	.4589/31	.4684/4	400	.1292/5	.1287/7	.1280/4	.1296/6	220	.1299/2	040	400
110	-	-	.2324/1	110	.2240/4	.2233/5	.2219/4	.2249/4	010	.4500/13	110	110
220	-	-	.1352/4	220	.1696/3	.1692/5	.1680/5	.1703/4	020	.2250/16	220	220
240	-	-	-	240	.2558/36	.2553/55	.2553/55	.2772/51	210	.1299/2	420	240
260	.1297/2	.1336/11	.1352/4	260	.2449/11	.2435/22	.2426/31	.2449/13	220	.1299/2	620	260
201	-	.2670/14	.2480/9	202	.2385/8	.2381/14	.2340/11	.2400/14	113	.2515/1	022	202
201	.2389/4	.2455/21	.2480/9	202	.2216/2	.2198/4	.2184/2	.2208/3	116	-	024	204
202	-	.2532/6	.2213/5	204	.2132/24	.2128/7	.2086/30	.2208/3	119	-	026	206
203	-	.2196/15	.2303/4	206	.1941/2	.1940/12	.1929/10	.2148/22	119	-	028	208
203	.1889/2	.2290/7	.2303/4	206	.1959/9	.1940/12	.1929/10	.1947/12	119	-	028	208
203	.1981/2	.1933/1	.2026/3	208	.1884/1	.1877/3	.1831/4	.1890/3	11,12	-	02,10	20,10
204	.1662/2	.2023/10	.2026/3	208	.1772/5	.1703/7	.1680/5	.17709/5	11,12	-	02,10	20,10
204	.1744/5	.1697/16	.1700/16	208	.1656/13	.1648/19	.1605/15	.1658/18	11,15	-	02,10	20,10
205	-	.1775/4	.1500/1	20,10	.1517/6	.1454/2	.1485/12	.1505/9	11,15	-	02,10	20,10
205	-	.1498/1	.1559/3	20,10	.1463/2	.1347/9	.1315/12	.1462/2	11,18	-	02,10	20,10
206	.1538/2	.1564/9	.1559/3	20,12	.1347/9	.1331/14	.1315/12	.1335/12	11,18	-	02,10	20,10
206	-	-	-	20,12	.1347/9	.1331/14	.1315/12	.1335/12	11,18	-	02,10	20,10

TABLA III

Información cristalográfica de politipos de mica comunes

Politipo	a	b	c	β	Simetría máxima	Condiciones de no extinción en hkl en otros planos	
1M	0.53	0.90	0.98	100°	C2/m	$h + k = 2n$	---
2M ₁	0.52	0.90	1.98	95°	C2/m	$h + k = 2n$	$l = 2n$ en h0l
2M ₂	0.90	0.53	1.96	98°	C2/c	$h + k = 2n$	$l = 2n$ en h0l
20	0.52	0.90	1.94	-	Ccmm	$h + k = 2n$	$l = 2n$ en Okl
3T	0.52	-	2.82	-	P3 ₁ 12	---	$l = 2n$ en 00l
6T	0.52	-	5.64	-	P6 ₁ 22	---	$l = 2n$ en 00l

1. Las magnitudes de traslaciones unitarias se dan en n y se basan en:

$$d_{100} = 0.5205 \quad d_{010} = 0.9015 \quad d_{001} = 0.9693 \quad (\text{una capa})$$

2. En los grupos especiales hexagonales los equivalentes izquierdos son también posibles.

TABLA IV

Simetría aparentes y difracciones adicionales de los politipos más comunes, cuando los índices son determinados usando una celda unitaria $2M_1$.

Politipo	Aparente	Simetría aparente	Difracciones cuyos índices no pueden obtenerse con $2M_1$ Definición de condiciones Razón	
1M	100°	C2/c	hkl con $l = n/2$ h0l con $l=2n$	c es la mitad de C en $2M_1$ no c-glide en 1M
2M ₂	90°	Ccmm	hkl, h \bar{k} l OkL, Okl	$\alpha=98^\circ$ en $2M_1$ se asume con 90°
20	90°	Ccmm	h0l con $l \neq 2n$	el c-glide cambiado a \underline{a}
3T	90°	Ccmm	hkl con $l=n/3$ h0l con $l \neq 2n$	c es 1/3 mayor no c-glide en 3T
6H	90°	Ccmm	hkl con $l=n/6$ h0l con $l \neq 2n$	c es 3 veces mayor no c-glide en 6H

En el caso del politipo $2M_2$, K puede derivarse solo de las difracciones Ok0.

La simetría hexagonal de los politipos 3T y 6H no es aparente.