



50450 210456 98745

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
INSTITUTO DE GEOLOGIA

BOLETIN NUMERO 92

**SISTEMA CAOLINITA-CAOLINITA
DESORDENADA-METAHALOISITA-ENDELITA
ATAPULGITA-MICROCOSPIA Y
DIFRACCION ELECTRONICA**

POR

LIBERTO DE PABLO



MEXICO, D. F.

1971

CONTENIDO

PARTE I. SISTEMA CAOLINITA-CAOLINITA DESORDENADA-METAHALOISITA-ENDELITA	1
Resumen	1
Introducción	2
Datos experimentales	3
Discusión	26
Bibliografía	39
PARTE II. ATAPULGITA-MICROSCOPIA Y DIFRACCION ELECTRONICA	41
Resumen	41
Introducción	41
Datos experimentales	42
Discusión y conclusiones	53
Bibliografía	53

SISTEMA CAOLINITA-CAOLINITA DESORDENADA-METAHALOISITA-
ENDELITA
RELACIONES MORFOLOGICAS Y ESTRUCTURALES

LIBERTO DE PABLO*

RESUMEN

Las relaciones morfológicas y estructurales entre caolinita, caolinita desordenada, methaloisita y endelita son estudiadas por difracción de rayos X, microscopía, y difracción electrónica. Cristales de caolinita, de una arcilla refractaria del Edo. de México, de morfología hexagonal o irregular, simetría Laue C_6 , estructura libre de defectos visibles por difracción electrónica, se doblan o enrollan, a ángulos variables de sus ejes a y b , a cristales de eje longitudinal curvo, bordes longitudinales rectos u ondulados, bordes transversales curvos elípticos y con zonas transversales de absorción electrónica diferente. En el proceso se mantiene la simetría C_6 , b puede quedar a cualquier ángulo del eje de enrollamiento y la latices es pseudo hexagonal normal sin desplazamientos de las capas tetra y octaédrica ni tensiones visibles.

Tratados con acetato, 001 se mueve de 7.35A a 13.75 que, al secar a 100°, se desplaza a 7.35, estable. Los cristales, originalmente enrollados, se desenrollan a placas irregulares, estables, que ya no vuelven a enrollarse por secado, agua o glicol y cuya difracción es pseudo hexagonal normal C_6 . Ello presume un mecanismo de reacción e implica que el enrollamiento no es permanente ni consecuencia de translaciones de las capas o de tensiones en la estructura sino, posiblemente causando por repulsiones iónicas o por diferencia de dimensiones entre las capas.

* Investigador Titular del Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México.

Metahaloisita, de San Luis Potosí, se presenta como bien formados cristales tubulares concéntricos frecuentemente desplazados a lo largo de un eje longitudinal recto, de cristalización original y no de enrollamiento. Su latice es de simetría Laue monoclinica C_{2v} , reflexiones 060 muy intensas y corrimiento de las reflexiones perpendiculares a b , siguiendo una superlatice o esfuerzos elásticos paralelos a b . Este, se presenta a ángulos variables del eje longitudinal pero predominan valores de $\pm 33^\circ$. Con acetato, la reflexión 001 de la endelita se desplaza de 10A a 13.70, estable al ambiente. Secada a 100° y tratada con glicol, se mantiene en 10A. Los cristales, originalmente tubulares rectos, no varían con el tratamiento, permanecen como tales y cuando más se deforman ligeramente.

Se calculan las intensidades para difracción electrónica de los grupos $C_{2h} - 2/m$ y $C_s - m$, concluyendo que este es el que está más de acuerdo con los datos experimentales.

No hay una transición continua de caolinita a endelita. El sistema caolinita-caolinita desordenada es de pseudosimetría C_6 y morfología que va de placas hexagonales a cristales curvos enrollados, probablemente por repulsión iónica. En el sistema endelita-metahaloisita, esta es monoclinica $C_s - m$, de morfología tubular original.

INTRODUCCION

En el grupo de los minerales caoliníticos, es interesante el análisis de las relaciones estructurales y morfológicas entre caolinita, caolinita desordenada, metahaloisita y haloisita. La literatura es abundante desde que Brindley y Robinson (1945, 1946) determinaron la estructura de la caolinita y, Bates, Hildebrand y Swiniford (1950) reportaron la morfología de la metahaloisita. Varios comentarios han sido hechos (Brindley y Robinson, 1946; Brindley y Robinson, 1947; Brindley y Nakahira, 1958; Bates, 1959; Newnham, 1961) demostrando la irregularidad de los anillos hexagonales o las diferencias entre las capas tetra y octahédrica y, varias teorías se han presentado explicando la morfología de la haloisita (Brindley y MacEwan, 1946; Brindley y Robinson, 1948; Bates y Conner, 1957; Brindley, Santos y Souza, 1963, Radoslovich, 1963). Sin embargo, la realidad es que las relaciones entre caolinita y endelita no han sido todavía satisfactoriamente explicadas.

Se ha dicho que la morfología tubular de metahaloisita se origina por enrollamiento de cristales planos de caolinita, como consecuencia de diversos desordenes en la latice. Rodoslovich (1963) comenta que la curvatura de la

endelita no puede explicarse en función de las capas tetra y octahédrica o de la relación Si/Al y que la cristalización tubular se origina por esfuerzos desiguales no balanceados posiblemente causados por repulsiones $Al^{VI} - Al^{VI}$ y contracciones en la capa oxhídrica. Hope y Dittrick (1964) reportan que cuando las capas caoliniticas de la haloisita se separan por agua, se quitan tensiones y desarrollan tubos y cristales curvos; esto se demuestra al hervir caolinita durante 305 hr. en nitrobenceno (aceptor de protones) y formar un material que se enrolla como haloisita.

Honjo, Kitamura y Mihama (1954), analizando un caolín tubular, concluyeron que el enrollamiento es posible sobre los ejes a , b o (31) . Según Tchoubar (1965), la morfología de la caolinita obtenida por alteración de albita es muy sensible a la composición de las soluciones originales, favoreciendo el exceso de sílice la formación de caolinita desordenada. Oberlin y Mering (1966) notan que los desordenes de la hectorita pueden deberse a rotación del eje perpendicular o a resbalamiento de las capas. Zvyagin (1967), recientemente, por el método de textura en difracción electrónica, concluyo que metahaloisita es monoclinica con repetición de dos capas que, siendo energeticamente equivalentes, forman frecuentemente estructuras imperfectas. Considera que metahaloisita no es una variedad de caolinita sino un material propio.

DATOS EXPERIMENTALES

Técnicas experimentales

Dada la naturaleza de los minerales caolinita, caolinita desordenada, metahaloisita y haloisita, las variaciones en su morfología y el pequeño tamaño de los cristales, se consideró estudiarlos basicamente por microscopía y difracción electrónica. Las altas resoluciones y aumentos posibles con esta técnica permiten analizar la morfología de cristales solos, al mismo tiempo que observar directamente la latice reciproca por difracción electrónica, obteniendo algunas conclusiones respecto a su cristalización y estructura.

En el presente estudio se usaron una arcilla refractaria ("fireclay") sedimentaria del Edo. de México, y una haloisita primaria del Estado de San Luis Potosí. Ambas desde el momento de su muestreo, se mantuvieron en recipientes herméticos, conservando su propia humedad y no recibieron más tratamiento que el de dispersión ultrasónica en agua destilada en tiempos variables de 1 a 30 min. Del decantado, un par de gotas se depositaron sobre rejillas de cobre cubiertas de colodion y se evaporaron muy lentamente al calor de una lámpara. La observación se hizo con un microscopio electrónico Philips EM100, a voltajes

de 60000 y 80000 volts, previamente calibrado para difracción con níquel, aluminio y biotita.

Los registros de difracción electrónica fueron interpretados según las recomendaciones de Vainshtein (1964), de Hirsch, Howie, Nicholson, Pashley y Whelan (1965) y de Zvyagin (1967) y, los índices de Miller, asignados de las ecuaciones (1), (2), (3) y (4). R se midió

$$(1) R = \frac{\lambda L}{d}$$

$$(2) h_1 k_1 l_1 = h_2 k_2 l_2 + h_3 k_3 l_3$$

$$(3) hu + kv + lw = 0$$

$$(4) uvw = \begin{vmatrix} |k_1 l_1| & |h_2 l_2| & |h_1 k_1| \\ |k_2 l_2| & |h_1 l_1| & |h_2 k_2| \end{vmatrix}$$

hkl índices de Miller, para reflexiones $h_1 k_1 l_1$, $h_2 k_2 l_2$, $h_3 k_3 l_3$

uvw índices del plano recíproco

λ longitud de onda de los electrones

L distancia entre el espécimen y la placa fotográfica (punto 000)

l/λ radio de la esfera de reflexión

d distancia interplanar

R distancia entre la reflexión y el haz directo (000)

experimentalmente y, λL , la constante de difracción electrónica se determina de calibraciones previas o, conociendo las distancias interplanares, se calculan para cada reflexión, debiendo ser constante.

En difracción electrónica, las intensidades de las reflexiones son susceptibles de tratamiento matemático, similar al empleado en difracción de rayos X, pero hay que ser mucho más cauto en su interpretación. El problema reside en que puede operarse bajo la teoría cinemática, la onda difractada es de menor amplitud que la incidente, o bajo la dinámica, cuando es mayor. El que se esté en una u otra depende del espesor del cristal, difracción interna, etc., y variaciones pequeñas como orientación y ángulo con respecto al haz afectan sensiblemente la intensidad. En el caso actual, la interpretación fue más cualitativa que cuantitativa y siempre se analizaron suficientes registros como para tener una interpretación estadística. El análisis matemático se hizo con las

ecuaciones (5), (6), (7), (8), (9) y (10), sin considerar las variaciones por vibración térmica.

$$(5) \lambda = \frac{12.26}{E^{1/2} (1 + 0.9788 \times 10^{-6} E)^{1/2}}$$

$$(6) f_0 = 2.38 \times 10^{-10} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_x)$$

$$(7) |F_{hkl}| = \left[(\sum f_0 A)^2 + (\sum f_0 B)^2 \right]^{1/2}$$

$$(8) A = \sum \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

$$(9) B = \sum \sin 2\pi(hx + ky + lz)$$

$$(10) I \propto |F_{hkl}|^2$$

λ longitud de onda de los electrones

E voltaje de operación

f_x factor de difusión atómica para rayos x

f_0 factor de difusión atómica para electrones

Z número atómico

F factor de estructura

I intensidad de la reflexión

Difracción de rayos X

Los registros de difracción de rayos X para la arcilla refractaria del Edo. de México y la endelita de San Luis Potosí, obtenidos con radiación filtrada CoK , se presentan en la Fig. 1. En la primera, se identifican caolinita desordenada, endelita o hidromica (?) y cuarzo y, en la segunda, endelita, metahalosita y escaso cuarzo. Tratadas con acetato de potasio (Wada, 1961; Moller y Keller, 1963), Fig. 2, la reflexión de primer orden de la arcilla refractaria se corre de 7.35A a 13.34 que, al secar a 100° , se desplaza nuevamente a 7.35; esta, con agua, define mejor la reflexión y, vuelta a secar y tratada con etilen glicol, reduce la intensidad de 7.35A y aumenta la de 10A.

La endelita, con el acetato, mueve la reflexión 001 de 10A a 13.75 y, al secar, a 7.30 y a 10. Al agregarle el glicol, la reflexión queda difusa desde 7.10 hasta 7.90A, reduce su intensidad y aumenta la de 10A que también queda difusa.

Con base en lo anterior, la primera se clasificaría como caolinita desordenada y endelita o, inclusive, como endelita y, la segunda, de San Luis Potosí, como endelita con algo de caolinita desordenada o, preferiblemente, como endelita. Las pequeñas diferencias que hay entre los registros de ambas muestras pueden sencillamente atribuirse a deficiente uso de la técnica, a mal secado o absorción del glicol. O, en otras palabras, el tratamiento con acetato potásico y etilen glicol y la difracción de rayos X dan resultados prácticamente iguales para ambas muestras.

Microscopía y difracción electrónica

Es normalmente aceptado que caolinita cristaliza como placas hexagonales más o menos regulares que, como consecuencia de desórdenes diversos, pueden adquirir una cristalización tubular. Sin embargo los datos siguientes sugieren algunas modificaciones a esta teoría.

La microscopía y difracción de la arcilla refractaria muestran que cristales de caolinita no necesariamente son hexagonales sino que pueden adquirir formas que difícilmente recuerdan tal simetría. Así, en la Fig. 3, se indican dos cristales planos, irregulares, de 1 micron aproximadamente, cuya difracción corresponde a una lattice pseudo-hexagonal libre de reflexiones e intensidades anormales. Según se sugiere en la Fig. 3b, no es condición que haya una relación directa entre la morfología y los ejes cristalográficos pues, en este caso, se mide un ángulo de 33° entre b y el eje largo del cristal hexagonal irregular, que indica que la forma no es necesariamente paralela a los ejes cristalográficos y que cualquier posible enrollamiento o doblado del cristal no tienen que seguir a éstos. En la Fig. 4, se tiene un fragmento hexagonal con tendencia a doblarse a lo largo de a mientras que su difracción mantiene la simetría típica (la difusión de las reflexiones es por deficiente enfocado del microscopio).

Otros cristales no son planos sino que se han doblado sobre sus ejes horizontales a , b , o ab intermedios, manteniendo su simetría original. Tal es el caso de la Fig. 5, de cristales doblados paralelamente a a o a 10° de b y, de la Fig. 6, paralelos a b , siendo las difracciones de simetría típica normal.

Basándose en las distancias interplanares publicadas para caolinita (Brind-

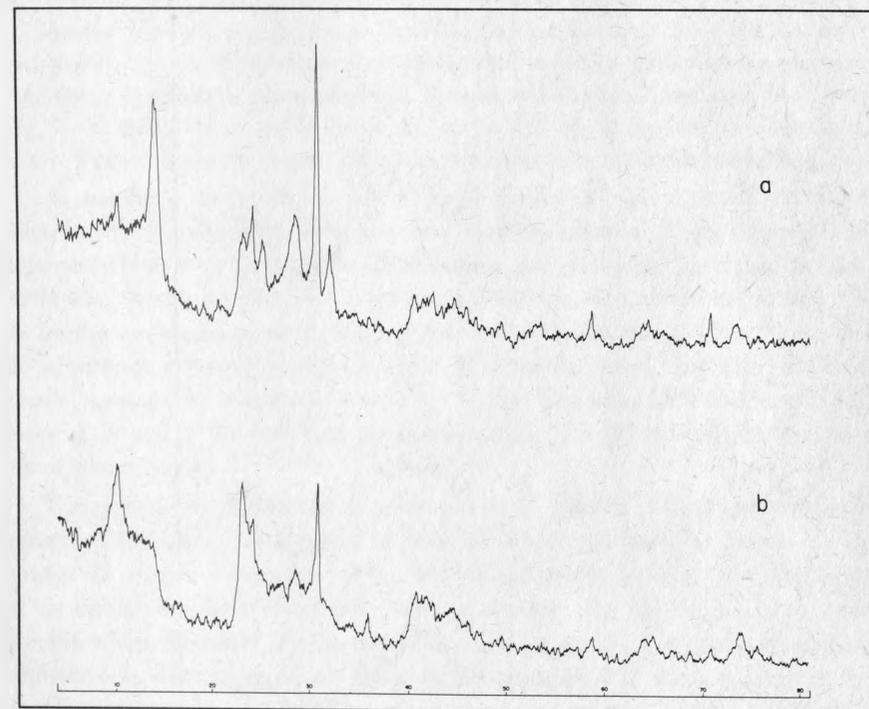


Fig. 1. Registros de difracción de rayos x. Radiación CoK (a) Arcilla refractaria del Edo. de México. (b) Endelita del Edo. de San Luis Potosí.

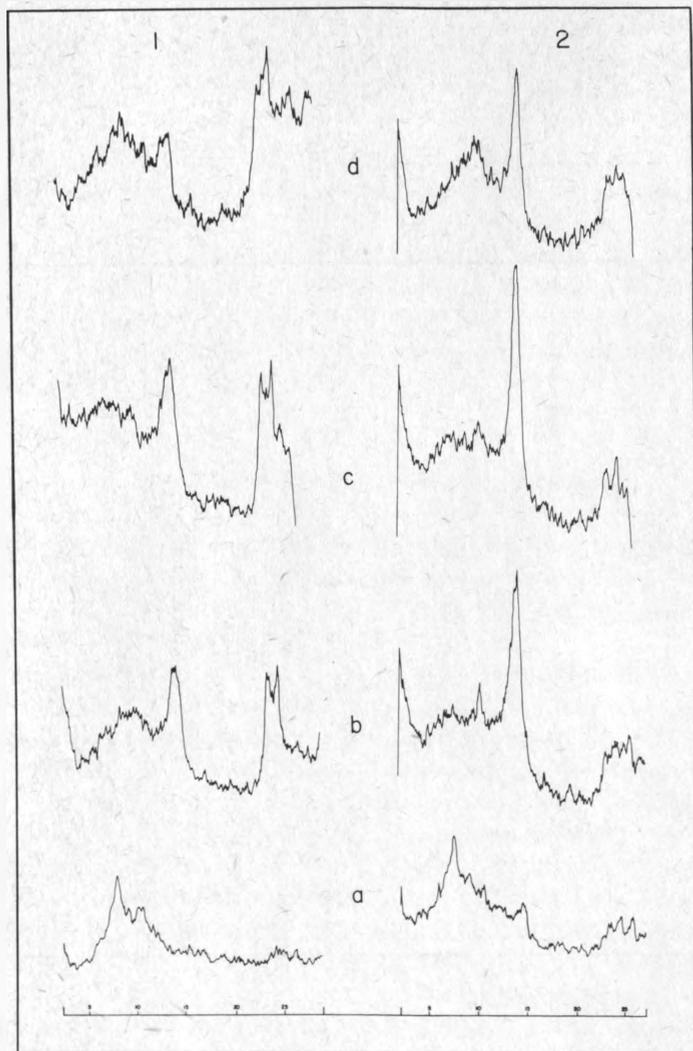


Fig. 2. Registros de difracción de rayos x. Radiación CoK .

- (1) Endelita de San Luis Potosí.
 (2) Arcilla refractaria del Edo. de México.

- (a) Tratadas con acetato potásico
 (b) Secadas a 100°C
 (c) Humedecidas y secadas al ambiente
 (d) Secadas a 60° y tratadas con etilen glicol

ley y Robinson, 1946) y en las distancias R experimentales, entre las reflexiones y el haz directo, se calcularon los índices de Miller de la Fig. 7, y los valores de difracción electrónica de la Tabla I. Siendo 002 el plano de observación y c paralelo al haz electrónico, se miden a^+ , b^+ y distancias correspondientes, comprobándose que cristales caoliniticos son susceptibles de doblarse paralelamente o a ángulos variables de sus ejes horizontales, no dependiendo ello de desplazamiento de las capas o de tensiones internas apreciables, identificables por reflexiones anómalas y ausentes o por sus intensidades.

En las láminas siguientes, la morfología, periferia y ausencia de un eje longitudinal recto demuestran claramente que cristales caoliniticos, además de doblarse, se enrollan para adquirir formas tubulares irregulares. Así, en la Fig. 8, el cristal se envolvió sobre un eje a 7.8° de a , quedando c paralelo al haz y b en el plano de observación, manteniéndose la simetría pseudo-hexagonal.

Al enrollarse el cristal, el eje c puede quedar a cualquier ángulo del haz electrónico, observándose entonces una simetría distorsionada frecuentemente acompañada de efectos de doble difracción y por planos no paralelos. Se ilustra en la Fig. 9, con dos tipos de morfología relativamente abundantes: una (9a), de bordes ondulados y, otra (9b), rectos, ambas orientadas a 1° de b , con zonas de absorción diferente y manteniendo la simetría típica. La Fig. 10, corresponde a un cristal enrollado a 6.8° de b , con ausencia de reflexiones por no estar el cristal a 90° del haz y, posiblemente, por desórdenes de translación en el plano ($hk0$).

Durante el enrollamiento o posterior a él pueden adquirirse torsiones o esfuerzos anómalos, visibles por difracción como una peculiar franja de reflexiones de mayor intensidad (Fig. 11). Finalmente, la Fig. 12a corresponde a un cristal enrollado, bastante plano y notable por las bandas transversales de absorción diferente. En la Fig. 12b el eje c quedó orientado a manera de obtenerse la difracción de un plano de observación 021 cuyo origen por enrollamiento es obvio.

Para los cristales anteriores, orientados sobre 002, los índices de Miller son los mismos de la Fig. 7 y los valores de la constante de difracción se indican en la Tabla II. Para 12b, orientado sobre 021, se tienen índices y valores de la Fig. 13 y la tabla III respectivamente. Se concluye que cristales caoliniticos se enrollan a ángulos variables de sus ejes horizontales, manteniendo la simetría pseudo-hexagonal y no siendo común el desplazamiento de las capas tetra y octahédrica o el desarrollo de tensiones anómalas en la estructura. Por alguna razón no explicada, se muestra variación transversal de la absorción.

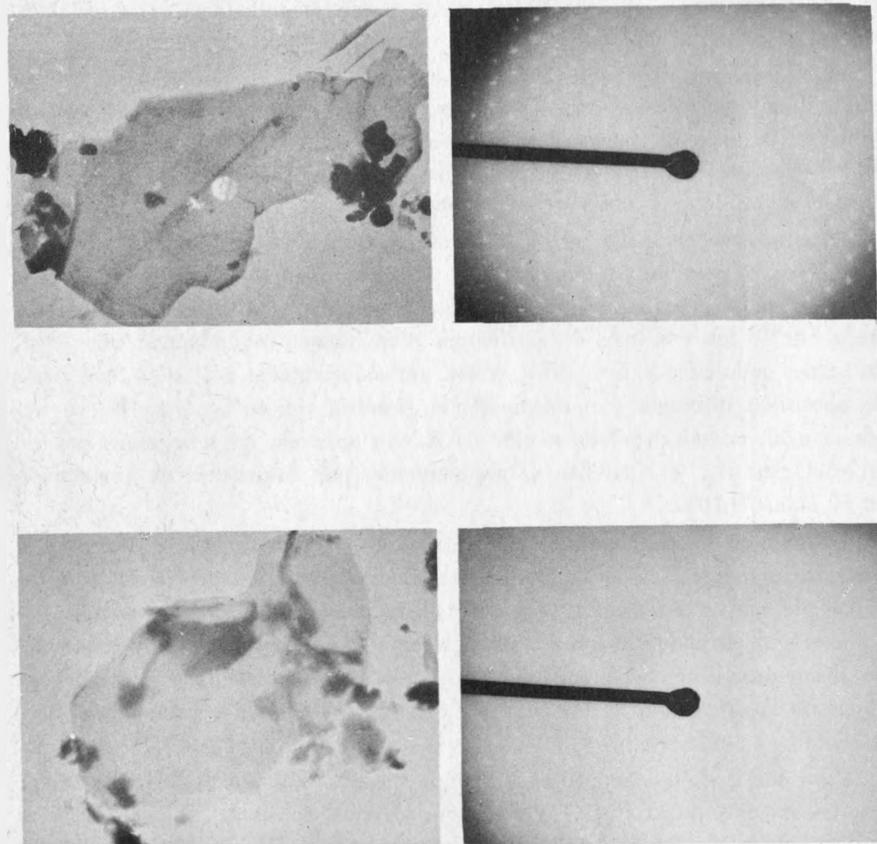


Fig. 3. Microscopía y difracción electrónica de cristales planos de caolinita. (a) 81000X. (b) 101000X. La pequeña marca en el ángulo superior derecho indica 1 micrón.

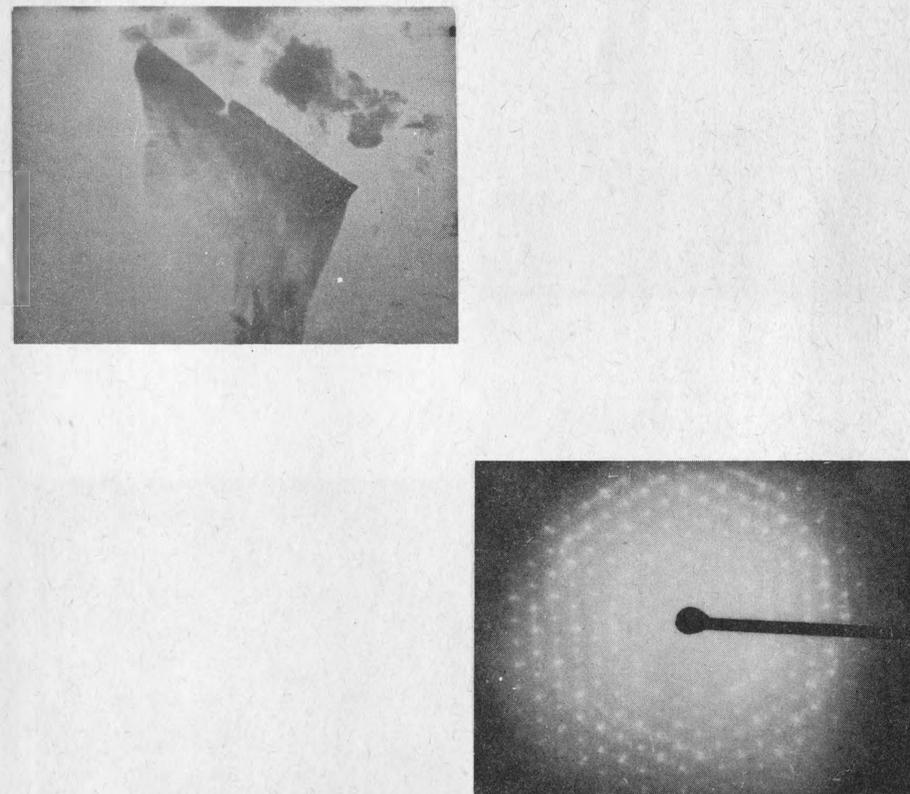


Fig. 4. Microscopía y difracción electrónica de un fragmento de cristal de caolinita, con tendencia a enrollarse sobre su eje a . 128000X.

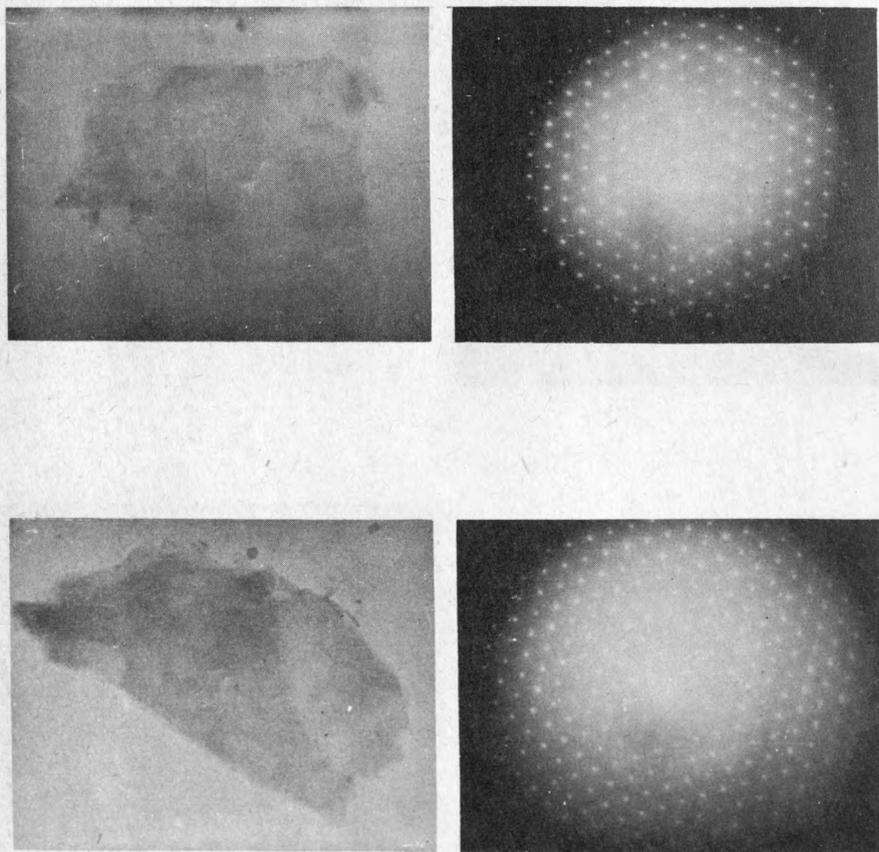


Fig. 5. Microscopía y difracción electrónica de cristales caoliniticos enrollados sobre su eje a. (a) 120000X, (b) 108000X.

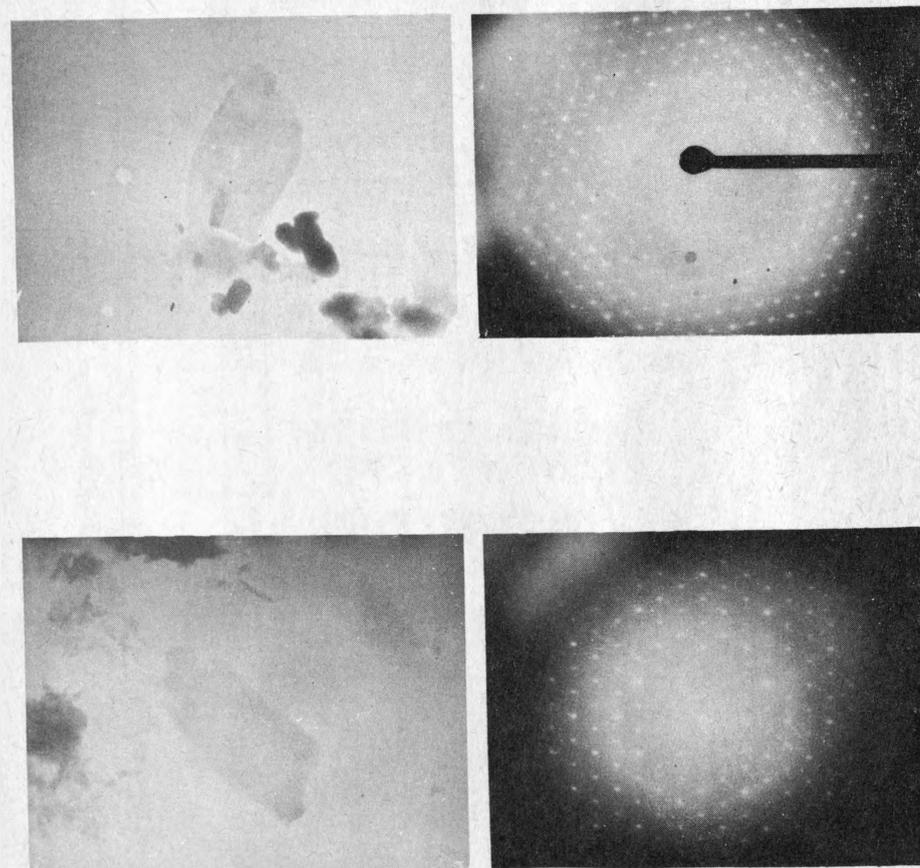


Fig. 6. Microscopía y difracción electrónica de cristales caoliniticos enrollándose sobre su eje b. (a) 128000X, (b) 128000X.

Fig. 7. Índices de Miller para difracción electrónica de cristales caolíníticos orientados sobre 002.

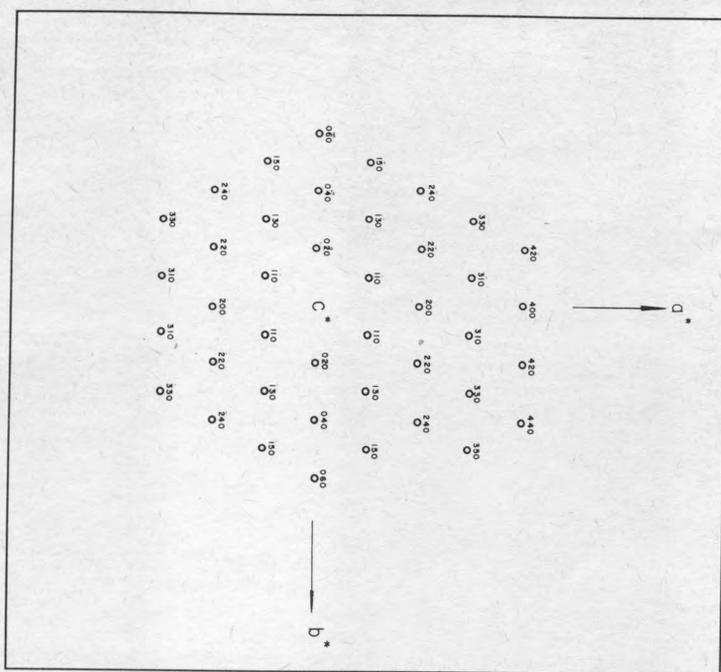


Tabla I. Valores de difracción electrónica de cristales caolíníticos orientados sobre 002

hkl	d(*)	I _{obs.}	Cristal											
			3a		3b		5a		5b		6a		6b	
			R(*)L	λL(**)	R	λL								
200	2.48	MI	1.33	3.30	1.36	3.38	1.25	3.10	1.23	3.05	1.26	3.13	1.30	3.22
400	1.24	MI	2.60	3.22	2.77	3.44	2.49	3.08	2.46	3.05	2.50	3.10	2.59	3.21
020	4.46	M			0.77	3.43	0.70	3.12	0.71	3.16	0.72	3.21	0.76	3.39
040	2.23	M	1.50	3.35	1.55	3.46	1.40	3.12	1.45	3.24	1.45	3.24	1.50	3.35
060	1.48	I	2.22	3.30	2.32	3.43					2.17	3.21	2.27	3.36
110	4.32	M			0.80	3.46	0.75	3.24	0.71	3.07			0.72	3.11
130	2.54	M	1.33	3.38	1.30	3.30	1.25	3.18	1.25	3.18	1.25	3.18	1.30	3.30
150	1.67	M	2.00	3.35	2.00	3.34					1.93	3.22	2.00	3.34
310	1.63	M	1.97	3.20	2.10	3.42	1.90	3.10	1.88	3.07	1.91	3.11	2.00	3.26
330	1.44	I	2.28	3.28	2.35	3.39	2.15	3.09	2.13	3.07	2.16	3.11		
220	2.16	M	1.55	3.35			1.42	3.07	1.41	3.05	1.45	3.13	1.50	3.24
420	1.19	M	2.70	3.22	2.78	3.31	2.59	3.08	2.57	3.06	2.60	3.09		
240	1.65	M	2.00	3.31							1.91	3.15	2.00	3.30
440	1.08	MI	3.00	3.24	3.10	3.35					2.91	3.14		
		uvw	002		002		002		002		002		002	
		eje cristal	⊥ a		⊥ b		⊥ c		⊥ d		⊥ e		⊥ f	

* Brindley y Robinson (1946).
 ** Distancia entre reflexión y haz directo, medida en centímetros.
 *** Corriente aplicada: 80000 volts.

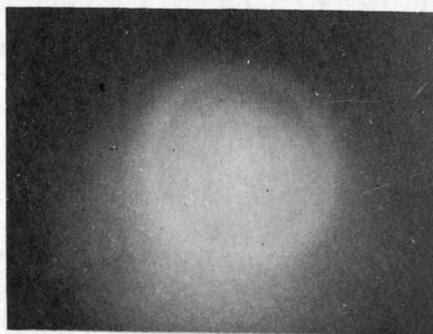
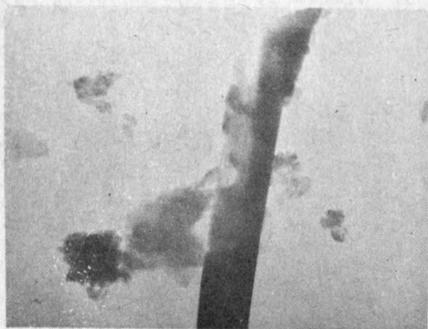


Fig. 8. Microscopía y difracción electrónica de un cristal caolínico enrollado a 7.8° del eje a . 99500X.

Los siguientes estudios se hicieron sobre la endelita de San Luis Potosí. Su morfología es completamente diferente de la arcilla caolínica anterior. La cristalización no es consecuencia de un enrollamiento: son tubos concéntricos, rectos, de eje longitudinal recto, con frecuencia desplazados paralelamente al eje longitudinal pero siempre manteniendo la concentricidad. Los cristales son pequeños, 0.06×0.5 micron, y su difracción se caracteriza por la alta intensidad de la reflexión 060, corrimientos de las reflexiones perpendicularmente al eje b y simetría diferente a la del mineral caolínico anterior.

La Fig. 14 es de metahaloisita formada por tres cristales tubulares concéntricos de diferentes diámetros, desplazados paralelamente al eje longitudinal, siendo b transversal y a a un ángulo de 1° en el eje. La difracción está orientada sobre 002 y mantiene simetría pseudo hexagonal con corrimiento de las reflexiones perpendiculares a b , en el plano ba .

Al igual que en el mineral anterior, el eje del cristal no es necesariamente paralelo a los ejes cristalográficos. Así, en la Fig. 15, cristales concéntricos están a ángulos de 32 y 33.1° respectivamente de b . Su simetría pseudo hexagonal parece perderse al no quedar c paralelo al haz. En este caso, los índices de Miller son también los de la Fig. 7, con los valores de difracción de la Tabla IV.

El eje c puede orientarse a ángulos diversos. En la Fig. 16, los cristales se han orientado sobre 202, con el eje longitudinal a ángulos de 33.8 y 31.5° de b , no mostrando ya la simetría pseudo hexagonal. Igualmente, el cristal de la Fig. 17 da una difracción que definitivamente sugiere un grupo espacial diferente al de los cristales caolínicos anteriores. Para ellos, índices de Miller y valores de difracción se indican respectivamente en la Fig. 18 y en la Tabla V.

Los mismos cristales que se trataron con acetato de potasio y vieron por rayos X, se examinan ahora por microscopía. En la Fig. 19 se presentan dos cristales de arcilla refractaria que, en el tratamiento, se desenrollan a placas irregulares más o menos paralelas a a (Fig. 19a) o a b (19b), manteniendo una distribución de simetría C_6 pseudo hexagonal normal, libre de reflexiones anómalas. Tratamientos posteriores con agua o con glicol no vuelven a enrollar. los cristales, que permanecen como se indica en las figuras. Los valores para la constante de difracción electrónica se indican en la Tabla VI y se nota que son menores que los anteriormente reportados para caolinitas planas y enrolladas. Ello sugiere que las distancias interplanares deberán ser mayores, o lo que es lo mismo, que las dimensiones de la celda aumentan con el tratamiento con acetato potásico.

Para metahaloisita, el tratamiento con acetato no desarrolló los cristales sino que éstos retuvieron su forma original tubular (Fig. 20). No se les logró

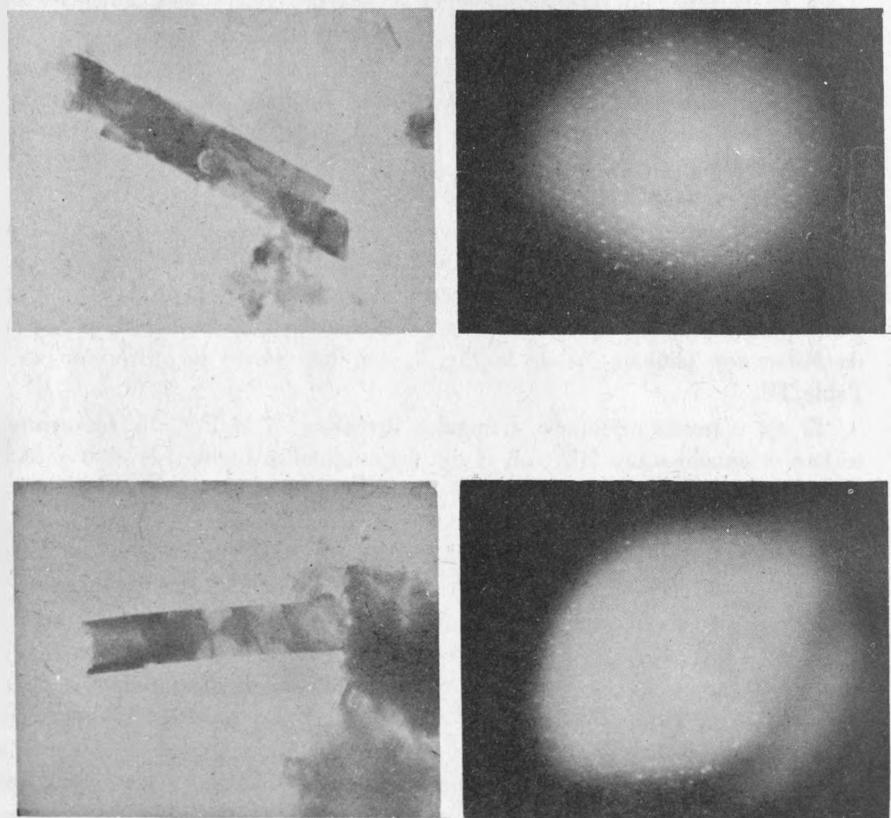


Fig. 9. Microscopía y difracción electrónica de cristales caoliniticos enrollados a 1° de b .
(a) 108000X, (b) 108000X.

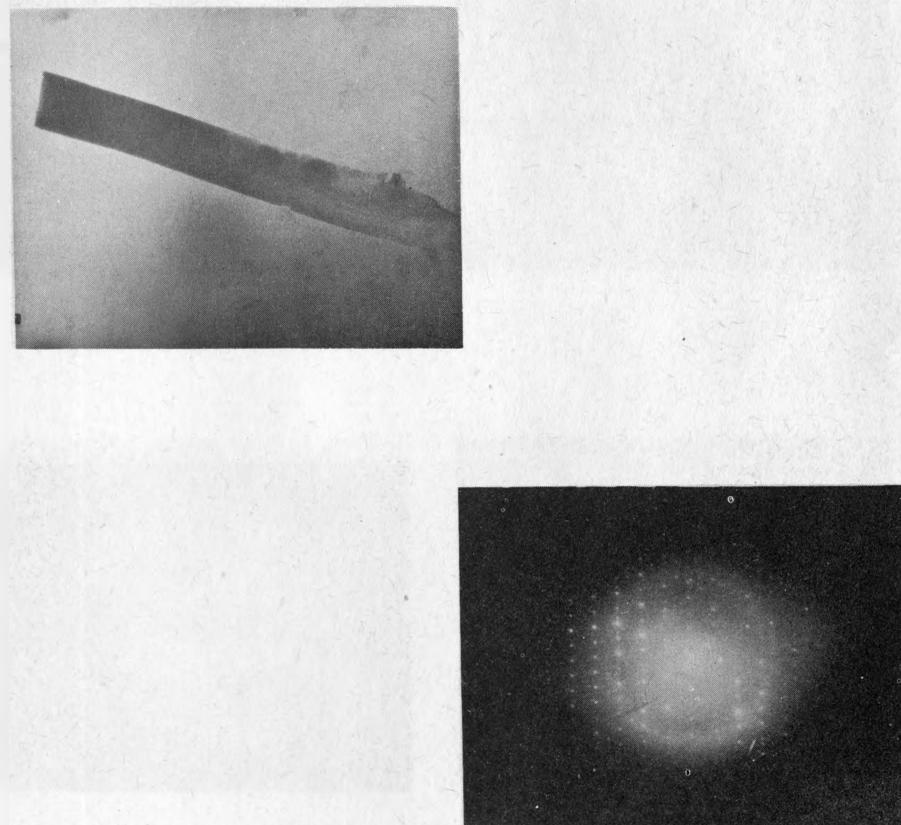


Fig. 10. Microscopía y difracción electrónica de cristal calinitico enrollado a 6.7° de b , con desórdenes por translación en la lattice. 89000X.

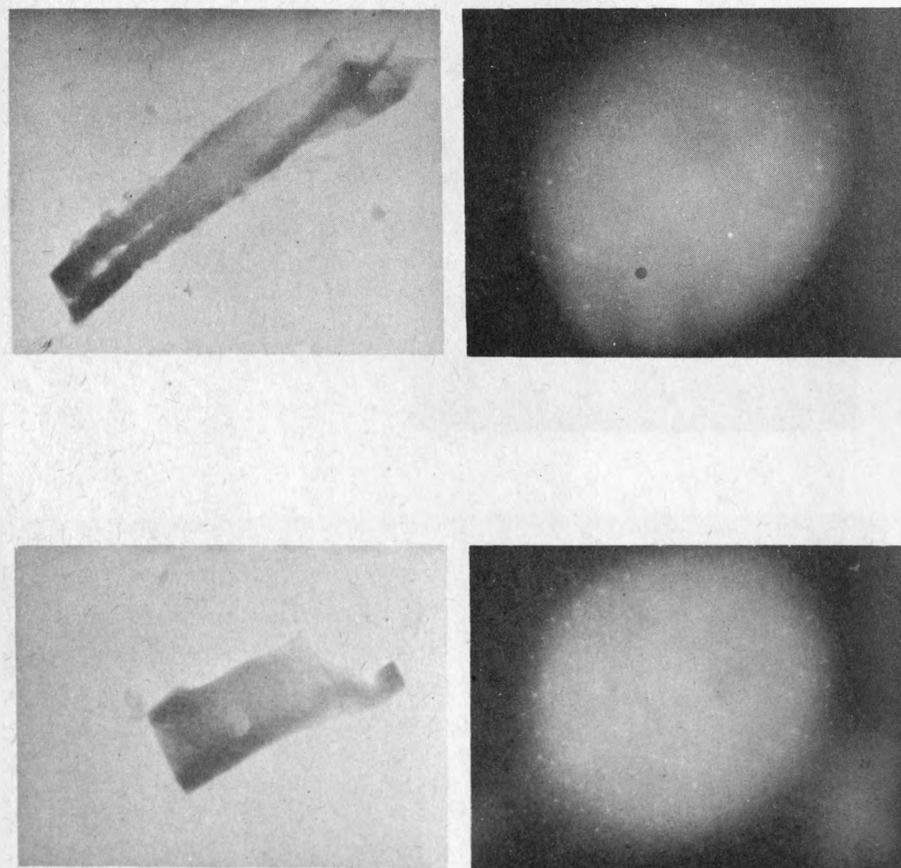


Fig. 11. Microscopía y difracción electrónica de cristales caolíníticos enrollados a 2° de b , mostrando tensiones en la lattice. (a) 109000X, (b) 109000X.

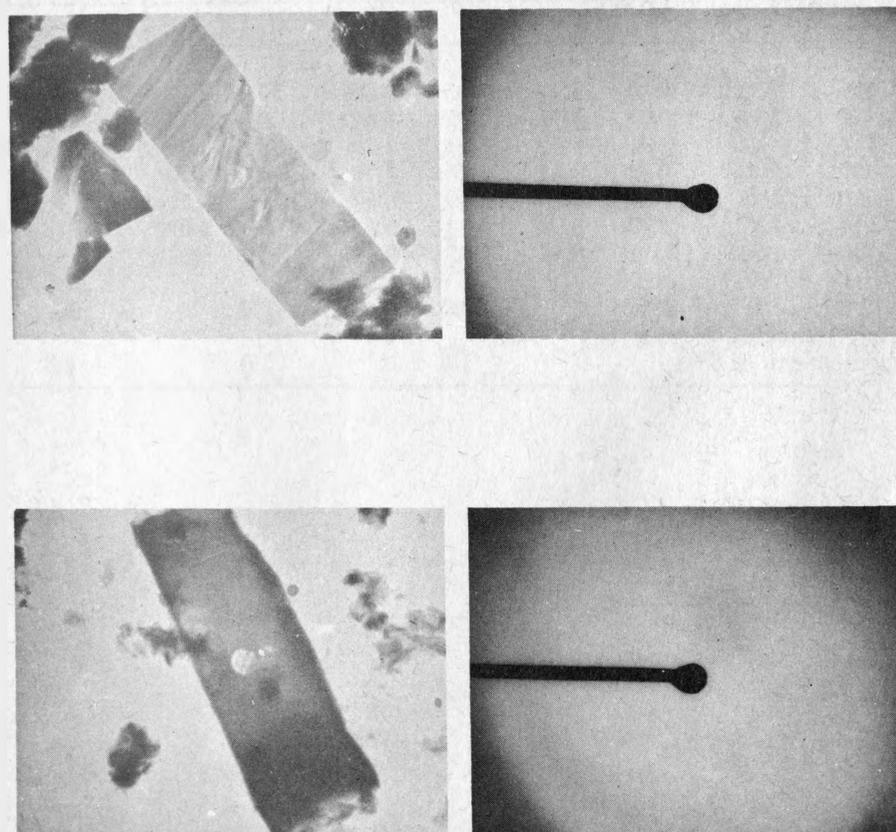


Fig. 12. Microscopía y difracción electrónica de cristales caolíníticos. (a) Enrollados paralelamente a b y mostrando zonas transversales de diferente absorción. 128000X. (b) Enrollado a 23.1° de $(0, k, 21)$. 146000X.

Tabla II. Valores de difracción electrónica de cristales caolíniticos enrollados, orientados sobre 002

hkl	d	Cristal							
		8		9a		9b		10	
		R	λL	R	λL	R	λL	R	λL
200	2.48	1.40	3.47	1.45	3.59	1.50	3.72	1.52	3.76
400	1.24	2.80	3.47	2.92	3.62	3.00	3.72	3.04	3.77
020	4.46	0.81	3.62	0.83	3.70	0.83	3.70	0.86	3.83
040	2.23	1.62	3.62	1.66	3.70	1.66	3.70	1.72	3.84
060	1.48	2.43	3.60	2.49	3.68	2.49	3.68	2.58	3.82
110	4.32	0.82	3.54	0.84	3.63	0.85	3.67	0.88	3.80
130	2.54	1.40	3.56	1.45	3.68	1.45	3.68		
uvw		002		002		002		002	
eje cristal \angle a^*		7.8							
eje cristal \angle b^*			1.0			1.0		6.8	

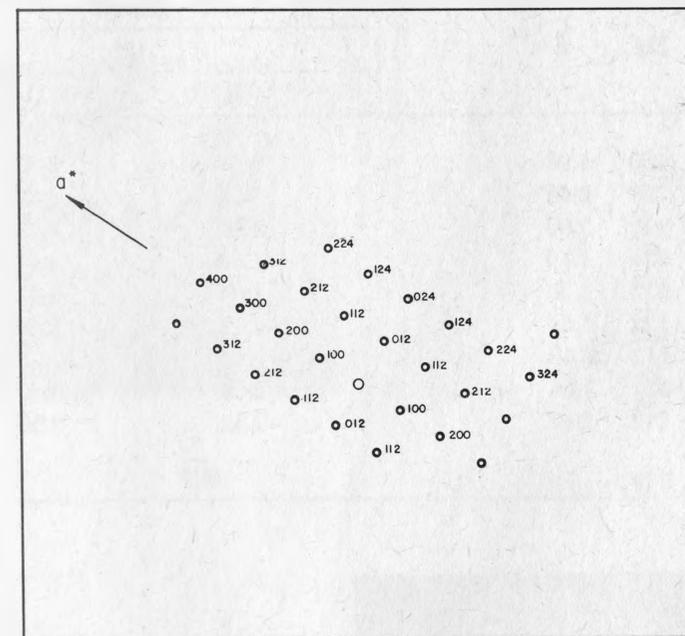
Fig. 13. Índices de Miller para cristales caolíniticos orientados sobre el plano $(0\bar{2}1)$.

Tabla III. Valores de difracción electrónica de cristales caoliniticos enrollados, orientados sobre 021

hkl	d	Cristal	
		12b	
		R	λL
$\bar{1}00$	4.98	0.68	3.38
$\bar{2}00$	2.48	1.36	3.37
$\bar{1}1\bar{2}$	3.00	1.16	3.48
$\bar{2}\bar{2}\bar{4}$	1.49	2.32	3.44
$0\bar{1}\bar{2}$	3.28	1.04	3.42
$\bar{1}\bar{2}\bar{4}$	1.65	2.12	3.49
$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	2.48	1.40	3.46
$0\bar{2}\bar{4}$	1.64	2.08	3.40
$\bar{2}\bar{1}\bar{2}$	2.17	1.52	3.30
uvw		$0\bar{2}\bar{1}$	



Fig. 14. Microscopía y difracción de metahalosita 295000X.

obtener la difracción, pero su morfología definitivamente sugiere un mecanismo de reacción diferente al de la arcilla anterior.

DISCUSION

Se concluye que cristales caoliníticos, más o menos hexagonales o decididamente irregulares, son susceptibles de doblarse o enrollarse a ángulos variables de sus ejes horizontales, siendo su morfología y la ausencia de un eje longitudinal recto indicios claros del proceso de enrollamiento. Este no es causado por deslizamientos de las capas tetra y octahédrica, identificables por la ausencia de reflexiones, la aparición de nuevas anómalas o la distribución de intensidades, ni tampoco por fuertes tensiones internas de la estructura. Más bien puede deberse a sustituciones Si/Al, repulsión o a simple diferencia de tamaño entre las capas tetra y octahédrica. Por desgracia, el método de difracción electrónica no es tan sensible como para permitir una interpretación de las intensidades que indique estas diferencias.

Por difracción electrónica, se concluye que los cristales caoliníticos son de simetría pseudohexagonal C_6 , que incluye a los grupos Laue C_{6h} (hexagonal), C_{3i} (trigonal) y T_h (cúbico). No es posible especificar más las condiciones de simetría porque los registros tenidos fueron en su mayoría perpendiculares a c pero, por difracción de rayos X, está demostrada la naturaleza triclinica y pseudohexagonal de la caolinita.

La metahaloisita es de clara cristalización tubular concéntrica, original y no de enrollamiento, absorción electrónica uniforme y con la reflexión 060 muy intensa y corrimiento de las reflexiones perpendicularmente a b que puede interpretarse como originado por una superlatice o por esfuerzos elásticos paralelos a b y en el plano ba . El hecho de que en ninguno de los cristales analizados b haya sido paralelo al eje del cristal prueba que el corrimiento de las reflexiones es estructural y no debido a la concentricidad de los cristales. Es probable la existencia de una superlatice y, puesto que todas las reflexiones están bien definidas, cabe pensar que los defectos hasta ahora considerados, por difracción de rayos X, como debidos a deficiente cristalinidad de la metahaloisita, sean en realidad causados por una superlatice en su estructura. En cualquier caso, son evidentes las diferencias entre las estructuras de caolinita y metahaloisita, ocurriendo en ésta fenómenos comparables a los reportados para antigorita (Zvyagin, 1967) y crisotilo (Bragg y Claringbull, 1965).

La latice recíproca de metahaloisita mantiene una distribución pseudohe-
xagonal, cuando la orientación es 002, que se pierde al examinar otras caras.

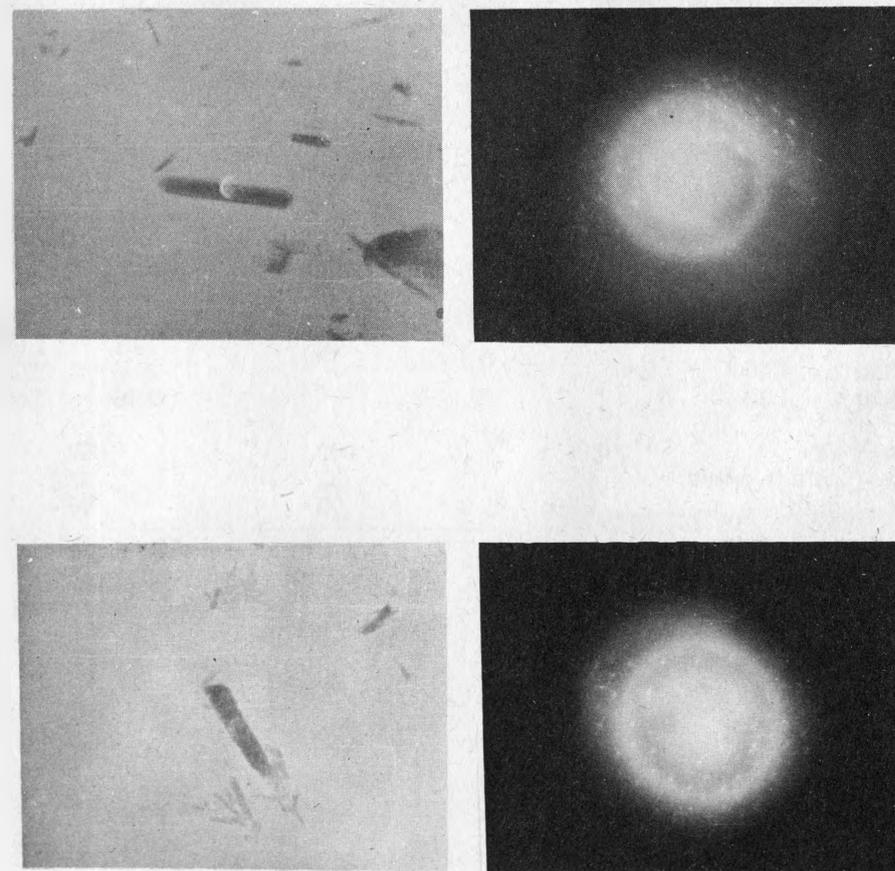


Fig. 15. Microscopía y difracción electrónica de metahaloisita (a) 234000X, (b) 234000X.

Tabla IV. Valores de difracción electrónica de metahaloisita

hkl	d	Cristal					
		14		15a		15b	
		R	λL	R	λL	R	λL
020	4.50					0.64	2.96
040	2.29			1.26	2.88	1.30	2.98
060	1.53	1.80	2.68	1.96	2.99	1.98	3.02
200	2.48			1.15	2.85	1.21	3.00
400	1.24	2.04	2.52	2.26	2.80		
110	4.35					0.74	3.21
130	2.60			1.13	2.94	1.19	3.09
150	1.72					1.73	2.98
240	1.68					1.82	3.05
260	1.29					2.32	2.99
310	1.63					1.81	2.95
330	1.45	1.80	2.47			2.06	2.98
350	1.22					2.46	3.00
uvw \angle		002		002		002	
b+ \angle eje cristal		91		32		33.1	
b+ \angle a+		91.8		90		90	

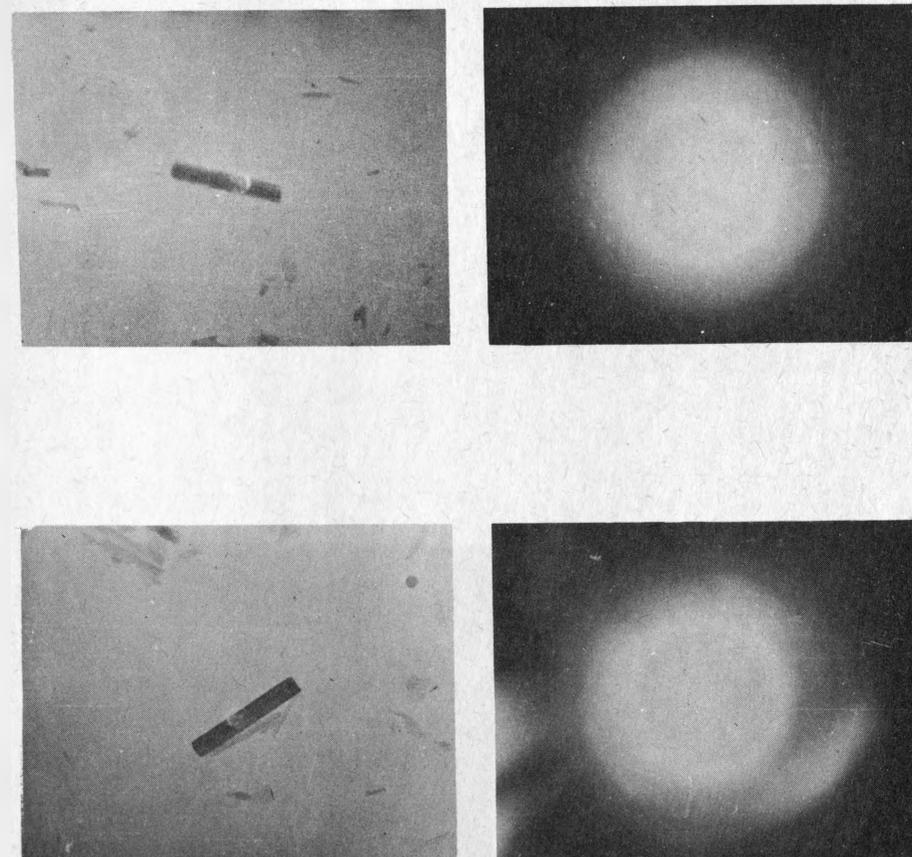


Fig. 16. Microscopía y difracción electrónica de metahaloisita (a) 295000X, (b) 234000X.

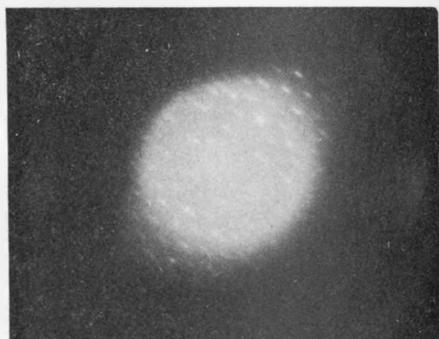


Fig. 17. Microscopía y difracción electrónica de metahalosita. 234000X.

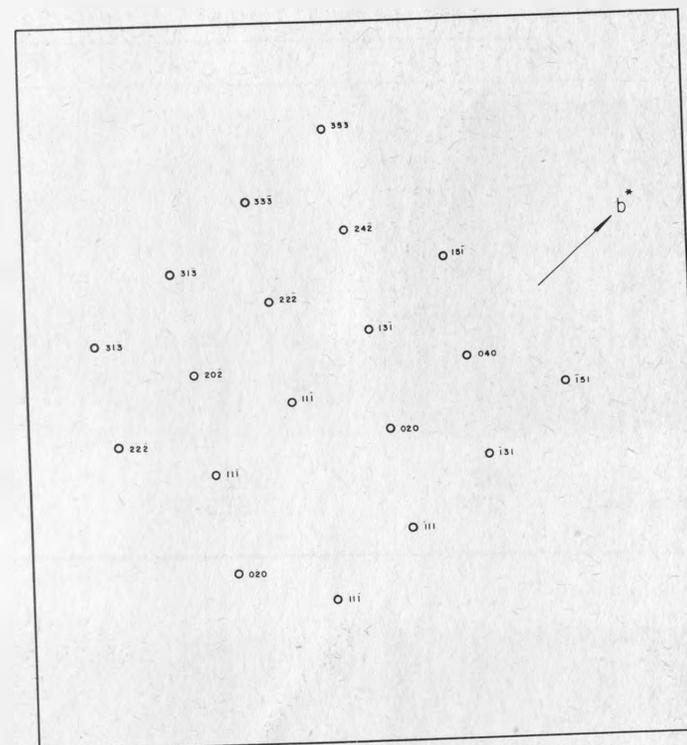


Fig. 18. Indices de Miller para difracción electrónica de metahalosita uvw-202.

Tabla V. Valores de difracción electrónica de cristales de metahaloisita

hkl	d	Cristal					
		16a		16b		17	
		R	λL	R	λL	R	λL
020	4.59					0.64	2.94
040	2.29	1.29	2.95	1.93	2.95	1.33	3.04
060	1.53	1.94	2.97	1.20	3.00	1.99	3.04
202						1.26	3.15
111						0.79	3.47
131				1.16	3.15	1.20	3.26
151		1.71	2.96			1.76	3.04
222						1.42	3.12
242						1.84	3.12
333		1.96	2.86				
uvw		202		202		202	
b+ ∇ eje cristal		33.8		31.5		33.8	
b+ ∇ a+							

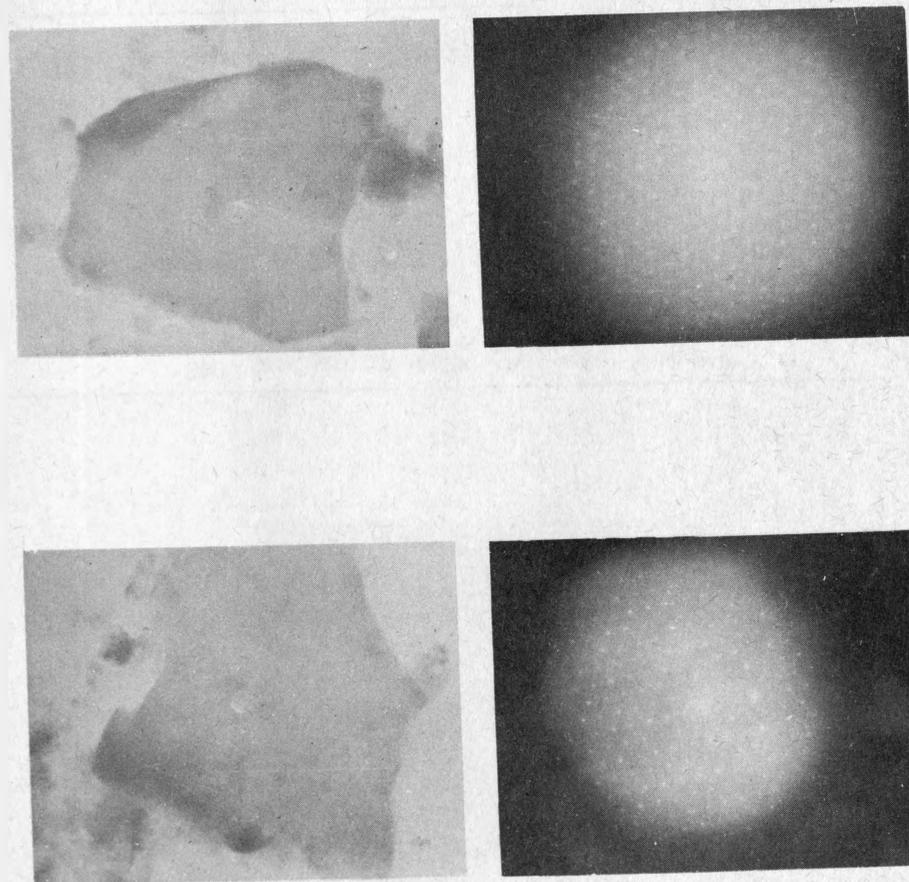


Fig. 19. Microscopía y difracción electrónica de cristales caoliniticos tratados con acetato potásico, 117600X.

Tabla VI. Valores de difracción electrónica para cristales caoliniticos tratados con acetato potásico

hkl	d	Cristal			
		19a		19b	
		R	λL	R	λL
200	2.48	1.12	2.78	1.08	2.68
400	1.24	2.24	2.78	2.17	2.69
600		3.35		3.26	
020	4.46	0.66	2.94	0.61	2.72
040	2.23	1.33	2.97	1.22	2.72
060	1.48	1.98	2.93	1.84	2.72
110	4.32	0.66	2.85	0.61	2.63
220	2.16	1.33	2.87	1.22	2.64
130	2.54	1.12	2.85	1.08	2.74
uvw		002		002	

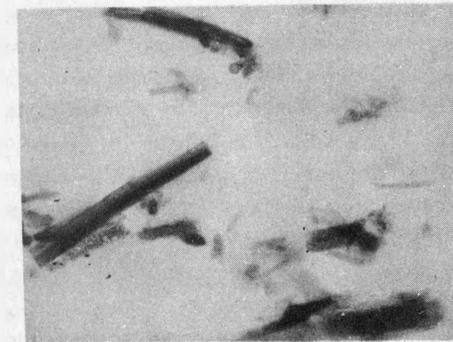
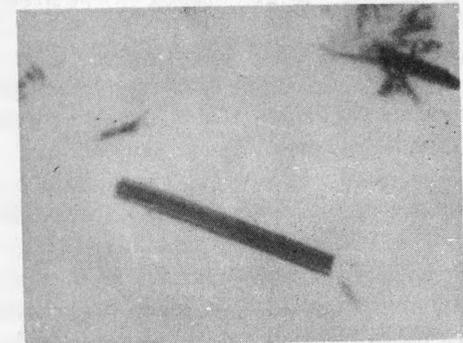


Fig. 20. Microscopía de cristales de metahalloysita tratados con acetato potásico.

Se clasifica como el grupo C_{2v} , que incluye a los grupos Laue D_{2h} y C_{2h} . El primero es ortorrómbico y sus condiciones de simetría difícilmente se cumplirán en metahaloisita mientras que, el segundo, es monoclinico e incluye a los grupos C_2-Z , $C_{2h}-2/m$ y C_s-m , que es el más comparable a los datos experimentales.

La translación de la reflexión básica de primer orden cuando arcillas caolínicas son tratadas con acetato potásico (Wada, 1961; Miller y Keller, 1963) es una de sus características. Para los cristales caolínicos del Edo. de México, hubo corrimiento de 7.35 y 9.80Å a 13.34, estable al secado ambiente, y de nuevo a 7.35 cuando secada a 100° y tratada con etilen glicol. Al microscopio, los cristales originalmente enrollados, con el acetato se desarrollaron a placas irregulares de difracción pseudo-hexagonal normal, que ya no volvieron a enrollarse cuando el material secado a 100° se hidrató o trató con glicol. En cambio, en la metahaloisita, el desplazamiento fue de 10 a 13.70Å, estable al ambiente, y a 10 y 7.35Å cuando secada a 100° y tratada con etilen glicol, sugiriendo endelita y metahaloisita. En el microscopio, se observó la misma morfología tubular original no habiendo desenvolvimientos de ninguna especie sino cuando más, ligera distorsión de los cristales. Es evidente que ambos minerales reaccionaron en diferente forma, con mecanismos diferentes. La difracción de los cristales caolínicos sugiere distensión de la estructura en sus ejes a y b , con el tratamiento de acetato. Ello supone que éste se absorbió sobre los cristales enrollados desenvolviéndolos y aumentando sus dimensiones axiales al grado de que ya no volvieron a su forma original. En cambio, en la metahaloisita, las moléculas o iones acetato debieron entrar dentro de los tubos, expandiéndolos y deformándolos pero sin destruirlos, al grado de que por lixiviación fácilmente se regresa a la condición original.

El comportamiento con acetato sugiere que las causas por las que cristales caolínicos se enrollan no son permanentes. Ello comprueba la suposición anterior de que tensiones internas, translaciones de las capas tetra y octaédrica e inclusive simple diferencia de dimensiones de las capas no son responsables por el enrollamiento sino más bien lo es repulsión iónica entre cationes.

Por difracción de rayos X se intentó medir la dilatación ab de los cristales caolínicos como consecuencia de la reacción con acetato. Ello es objeto de otra publicación en que se demuestra la dilatación de la estructura en sus ejes a y b .

Con las posiciones atómicas publicadas para caolinita (Brindley y Robinson, 1946) y dickita (Newnham, 1961), los factores de difusión atómica para difracción electrónica y sin considerar efectos térmicos se calcularon los factores de estructura para los grupos C_m y $C_{2h}-2/m$ (Tabla VII) concluyendo que el

grupo Laue C —m presenta una distribución de intensidades más en común con los datos experimentales.

Tabla VII. Factores de estructura, por difracción electrónica, para los grupos $C_{2h}-2/m$ y C_s-m

hkl	$F^2 \times 10^{-2}$	
	$C_{2h}-2/m$	C_s-m
200	57.2	1.3
400	43.6	14.6
110	66.8	4.2
310	0.0	4.2
020	12.0	3.0
040	18.2	2.0
060	20.0	50.0
130	3.3	1.2
150	0.0	0.3
330	0.9	0.2
240	15.5	8.1
260	41.8	3.7
202	9.4	26.3
242	52.8	18.1
333	0.0	0.2
222	7.2	3.2
131	1.7	1.8
111	48.5	9.9

AGRADECIMIENTOS

El presente estudio se desarrolló en los laboratorios de microscopía electrónica del Instituto de Geología de la UNAM. El autor desea expresar su agradecimiento a la Srta. Quím. Alicia Cabrera por su excelente colaboración en el empleo del microscopio, y al CRNNR por permitirle el uso de sus equipos y facilidades.

BIBLIOGRAFIA

- Bates, T.F. (1959). Morphology and crystal chemistry of 1:1 layer lattice silicates. *Amer. Miner.* 44, 78-114.
- Bates, T.F. and Conner, J.J. (1957). Further observations on the morphology of chysolite and halloysite, *Proc. 6th. Nat. Clay Conf.* 237-248.
- Pates, T.T., Hildebrand, F.A. and Swineford (1950). Morphology and structure of endellite and halloysite. *Amer. Miner.* 35, 463.
- Brindley, G.W. and Robinson, K. (1946). The structure of kaolinite. *Mineral Mag.* 27, 242-253.
- Brindley, G.W. and Robinson, K. (1945). The structure of koalinite. *Nature* 156, 661.
- Brindley, G.W. Robinson, K. and McEwan, D.M. (1946). The clay minerals halloysite and metahalloysite. *Nature* 157-225.
- Brindley, G.W. and Robinson, K. (1948). The structure of metahalloysite. *Mineral. Mag.* 28, 393-406.
- Brindley, G.W. and Nakahira, M. (1958). Further considerations on the structure of kaolinite. *Mineral. Mag.* 31, 781-786.
- Brindley, G.W. and Robinson, K. (1946). Ramdonnes in the structure of kaolinite clay minerals. *Mineral. Mag.* 198-205.
- Brindley, G.W. and Robinson, K. (1947). The x-ray study of some kaolinitic fireclay. *Trans. Bnt. Cer. Soc.* 46, 49-62.
- Brindley, G.W., Santos, P., Souza, H. (1963). Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part. I. Identification problems. *Amer. Miner.* 48, 897-910.
- Newnham, R.E. (1961). A refinement of the dickite structure and some remarks in polymorphism in kaolin minerals. *Mineral. Mag.* 683-703.
- Radoslovich, E.W. (1963). The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates. VI. Serpentine and kaolin morphology. *Amer. Miner.* 48, 368.
- Zvyagin, Boris, B. (1967). Electron diffraction analysis of clay mineral structures. Plenum Press, New York. Pag. 1-356.

- Tchowbar, C. y Oberlin, A. (1963). Alteration de l'albite par action de l'eau. Etude en microscopie et microdiffraction electroniques de la precipitation et de l'evolution des fibres de boehmite formee. Jour de Microscopie 2(5), 415-32.
- Tchowbar, C. (1965). Formation de la kaolinite a partir de albite alteree par l'eau a 200°C. Etude en microscopie et diffraction electroniques Bull. Soc. Franc. Mineral, Crist. 88, 483-518.
- Oberlin, A. y Mering, J. (1966). Observations sur l'hectorite. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 89, 29-40.
- Hope, E.W. y Kittrick, J.A. (1964). Surface tension and the morphology of halloysite. Amer. Mineral. 49, 859-66.
- Honjo, G., Kitamura, N. y Mihama, K. (1954). A study of clay minerals by means of single crystal electron diffraction diagrams. The structure of tubular kaolin.
- Vainshtein, B.K. (1964). Structure Analysis by Electron Diffraction. Pergamon Press. New York. Pag. 1-420.
- Wada, K. (1961). Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate, Amer. Mineral. 46, 78.
- Hirsch, P.B., Howie, A., Nicholson, R.B., Pashley, D.W. y Whelan, M.J. (1965). Electron microscopy of thin crystals. Betterworths, London. Pag. 1-538.
- Moller, y Keller, W.D. (1963).

ATAPULGITA, MICROSCOPIA Y DIFRACCION ELECTRONICA

LIBERTO DE PABLO GALÁN

RESUMEN

Atapulgita o paligorsquita está descrita en la literatura con los valores de su celda $b = 18.0\text{Å}$ y 18.06 , $c = 5.3, 5.22$ y 13.4 , $a = 12.75$ y 5.2 $\beta = 95^{\circ}30'$ y 90° , grupo espacial $C2/m$ y $C'_{2h}-P 2/a$. Especímenes de Atapulgita, Georgia, se estudian por difracción de rayos X, microscopía y difracción electrónica, concluyendo que sus características son $b = 18.00\text{Å}$, $a \sin\beta = 13.11$, $c \sin\beta = 5.11$, grupo $C_{2h}-2/m$, sin mantenerse la relación $b = a\sqrt{3}$.

INTRODUCCION

Atapulgita o paligorsquita está reportada en la literatura como un mineral fibroso (Caillere y Henin, 1961), de fórmula $\text{Si}_8 \text{Mg}_5 \text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{OH}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y celda $a \sin\beta = 12.9\text{Å}$, $b = 18$, $c = 5.3$, $C-2/m$, siendo c paralelo al eje largo de la fibra. Bradley (1940), la considera formada por planos de oxígeno paralelos a bc , unidos a tetrahedros Si-O en cadenas tipo anfibola, con oxhidrilos complementando tetrahedros que se coordinan a Al, Mg o Fe^{3+} octahédricos; neutralización protónica en los bordes de estas cadenas forma moléculas de agua estructural, diferentes de aquellas retenidas en las cavidades de la estructura.

Svyagin (1967) reporta attapugita como cintas delgadas, preferentemente

a fibras de sección isométrica, con $c=5.22\text{A}$ longitudinal, $b=18.06$, $a=12.75$, $\beta=95^\circ30'$, grupo $C'_{2h}=P2/a$, a diferencia de Ramdohr (1967) que la considera monoclinica, con $a=5.2\text{A}$, $b=18$, $c=13.4$, $\beta=90^\circ$, $Z=2$ y fórmula $(\text{MgAl})_2 [\text{OHSi}_4\text{O}_{10}]-2\text{H}_2\text{O}+2\text{H}_2\text{O}$.

Existiendo estas discrepancias en cuanto a morfología, orientación de los cristales, dimensiones de la celda, ángulo y grupo espacial, se decidió estudiar el mineral por difracción de rayos X, microscopía y difracción electrónica. De éstas, la primera, con sus bien establecidas ventajas, tiene el inconveniente de que por la naturaleza turbostrática del mineral, su fino tamaño y su orientación preferente, se obtienen solamente reflexiones tipo $hk0$ que no permiten una identificación completa. En cambio, la difracción electrónica de cristales de morfología previamente establecida por microscopía, da reflexiones tipo $h0l$ o $0kl$ que, junto con las anteriores, forman un concepto más claro de la estructura y naturaleza del mineral.

DATOS EXPERIMENTALES

La attapulgita estudiada procede de Attapulgis, Georgia, EUA y, por su buena pureza, no fue necesario tratarla o concentrarla en forma alguna. Para los estudios de rayos X, se usó una unidad Philips con registro continuo, radiación filtrada de cobalto, ángulo de Bragg de 3 a 80° , velocidad de 1° y, para la medición de algunas reflexiones, de 0.50° por minuto. Para microscopía y difracción electrónica, se empleó un microscopio Philips EM100, operado a voltajes de 60 a 80KV , con registro fotográfico de 35 mm. Las muestras se prepararon suspendiéndolas por agitación ultrasónica en agua destilada y depositando la suspensión en colodión sobre rejillas de cobre de 200 mallas; por el fino tamaño de los cristales, que frecuentemente no permitió obtener difracciones satisfactorias, el tiempo de agitación se varió a manera de tener cristalitos solos y pequeños conglomerados.

La difracción electrónica requirió la calibración previa del equipo. Ello se hizo con biotita de características anteriormente establecidas, según la técnica descrita en otra publicación (De Pablo, 1968). Pequeños cristales, igualmente dispersados en agua, sirvieron para obtener registros de difracción en las mismas condiciones que posteriormente se usaron para la attapulgita. Durante el examen de ésta, fueron frecuentes las calibraciones en el estándar de biotita.

El difractograma obtenido para attapulgita se presenta en la Fig. 1 y los valores medidos para las distancias interplanares, en la Tabla I. Se comparan

satisfactoriamente con los reportados por de Lapparent (1938) y Bradley (1940).

Cristales de attapulgita, observados por microscopía electrónica, se muestran en la Fig. 2. Por su reducido tamaño es difícil la observación detallada pero puede distinguirse una morfología de cintas rígidas, de absorción uniforme, con bordes rectos, canal interior longitudinal y, también, una segunda forma como cristales curvos, más o menos cilíndricos, de sección transversal posiblemente ovalada. Los conglomerados, difíciles de separar por agitación ultrasónica, son abundantes.

Microscopía y difracción se presenta conjuntamente en las Figs. 3 a 6. Los cristales solos son tan pequeños que no fue posible lograr difracciones adecuadas y hubo que recurrir a obtenerlas sobre los bordes de aquellos conglomerados que mostraban paralelismo en los cristales. En algunos casos, se observó el mineral con algunas impurezas no identificadas (Figs. 3, 4) y, en otros, los cristales parecían englobados por una fase amorfa o gelatinosa o, al menos, de difracción comparable a la propia de attapulgita (Figs. 5, 6).

Los registros de difracción se interpretaron en la forma acostumbrada, asignando índices de Miller y midiendo con escala milimétrica la distancia entre reflexiones correspondientes, para calcular los valores interplanares según la ecuación (1). Estos se indican en la Tabla II, como promedio de mediciones en 60 registros

$$(1) \quad d = \frac{\lambda L}{R}$$

R distancia entre reflexiones correspondientes

λL constante de difracción electrónica

d distancia interplanar

de 15 preparaciones diferentes.

Las dimensiones de la celda de attapulgita se computan de la ecuación (2), propia del sistema monoclinico, aplicando los índices de Miller y las distancias interplanares anteriores, para obtener los valores reportados en la Tabla III. Los valores absolutos de

$$(2) \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

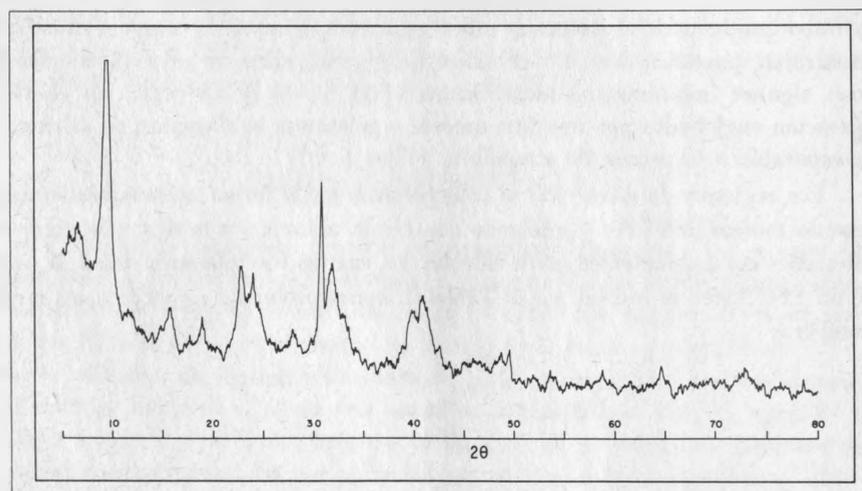


Fig. 1. Registro de difracción de rayos x de attapulgita, Radiación $\text{CoK}\alpha$.

Tabla I. Distancias interplanares de attapulgita.

hkl	Bradley (1940)				Lapparent (1938)			
	d(A) obs.	I obs.	d(A) cálc.	I cálc.	d(A) obs.	I obs.	d(A) obs.	I obs.
110	10.60	10	10.48	330	10.50	10	10.2	12
200	6.55	2	6.45	17	6.44	6	6.44	2
130	5.45	2	5.44	12	5.42	5	5.3	2
220			5.24	1				
040	4.50	4	4.50	66	4.49	8		
310	4.20	3	4.18	13	4.18	3	4.3	10
240	3.70	1	3.69	18	3.69	5		
330	3.48	1	3.49	12	3.50	3		
150			3.47	2				
400	3.25	4	3.23	120	3.23	10	3.25	10
420	3.04	1	3.04	3	3.03	1		
350	2.80	1	2.76	2				
440	2.62	3	2.62	43	2.61	8		
510	2.55	4	2.56	8	2.55	3	2.55	10
530			2.38	5	2.38	3		
080	2.29	1	2.25	1				
600	2.13	2	2.15	15	2.15	5	2.25	4
550			2.10	1				
480			1.84	1				
390	1.81	2	1.81	3	1.82	1	1.80	2
660	1.75	1	1.75	1				
800	1.75	1	1.61	3	1.62	1	1.67	2
680			1.55	17	1.56	3		
0.12.0	1.49	2	1.50	40	1.50	5	1.49	4

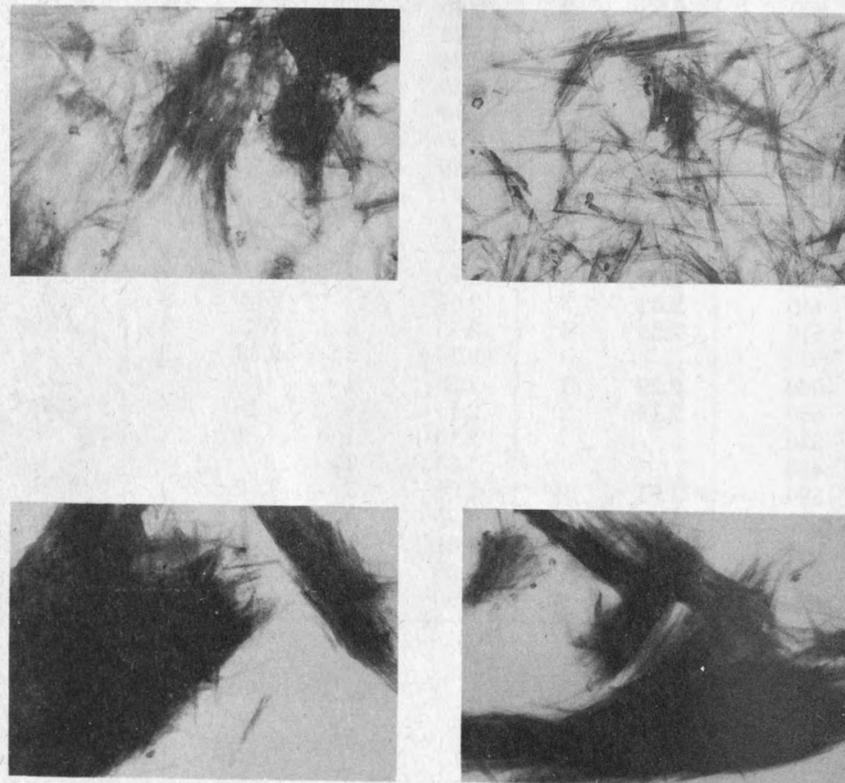


Fig. 2. Microscopía electrónica de attapulgita.
(a) 47000X, (b) 47000X, (c) 33000X, (d) 33000X.

- a, b, c , dimensiones de la celda unitaria
 ángulo entre ejes c y a
 h, k, l , índices de Miller
 d_{hkl} distancia interplanar

a y c no es posible calcularlos, pues en todos los registros de difracción electrónica a fue paralelo al haz dando reflexiones tipo Ok_l mientras que, difracción de rayos X, por la orientación preferente, proporcionó reflexiones bidimensionales hk_0 . Sin embargo, por la simetría de los primeros, puede pensarse que el ángulo β es cercano a los 90° .

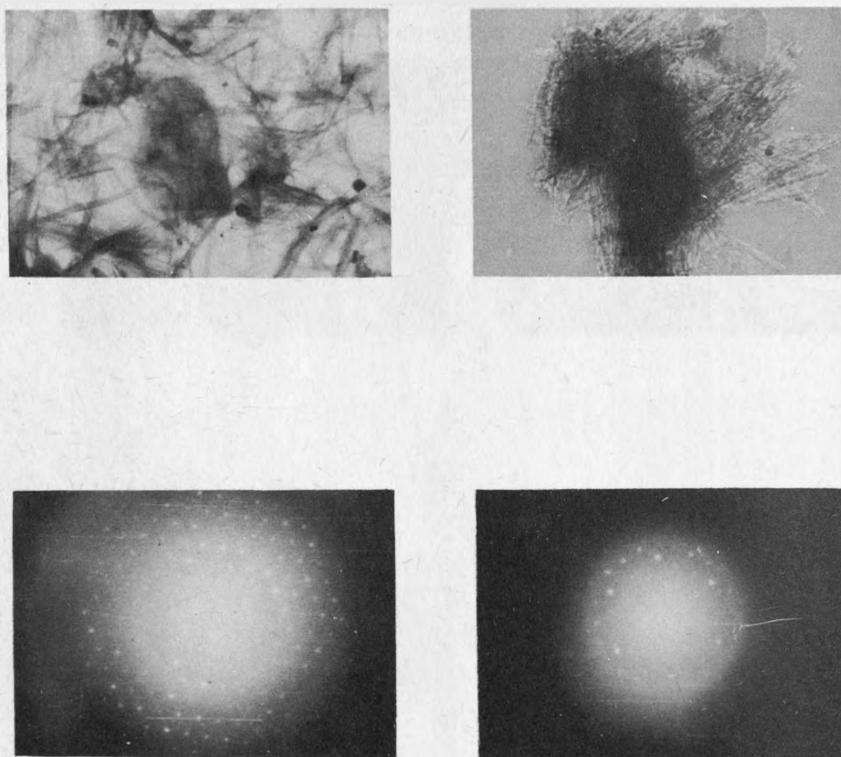


Fig. 3. Microscopía y difracción electrónica de attapulgita, (a) 47000X, (b) 47000X.

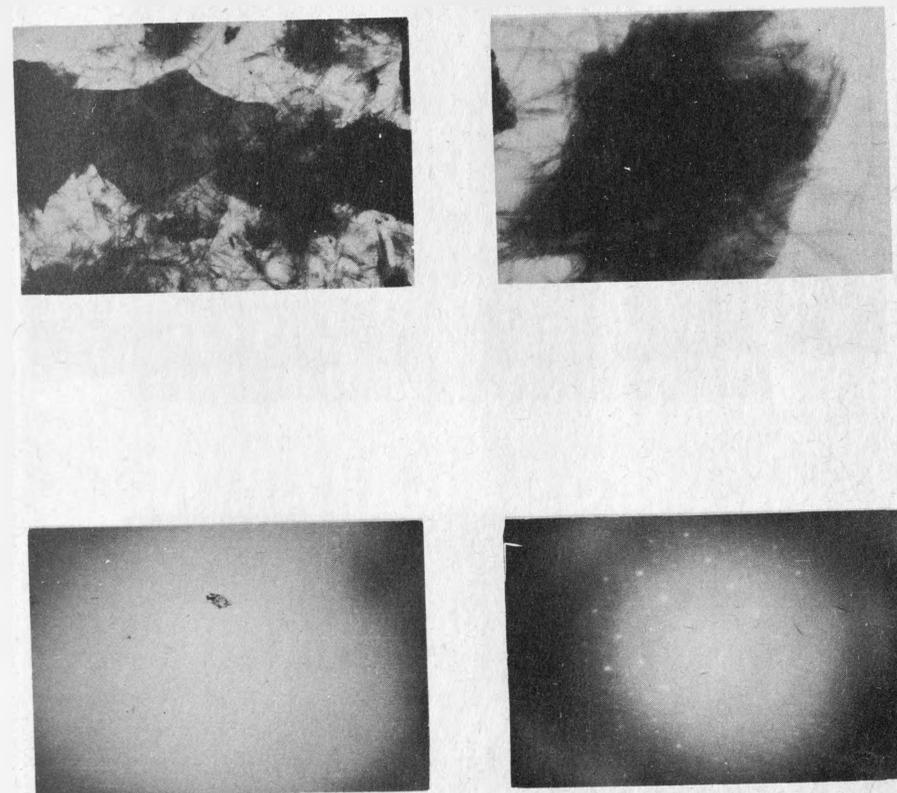


Fig. 4. Microscopía y difracción electrónica de attapulgita, (a) 47000X, (b) 47000X.

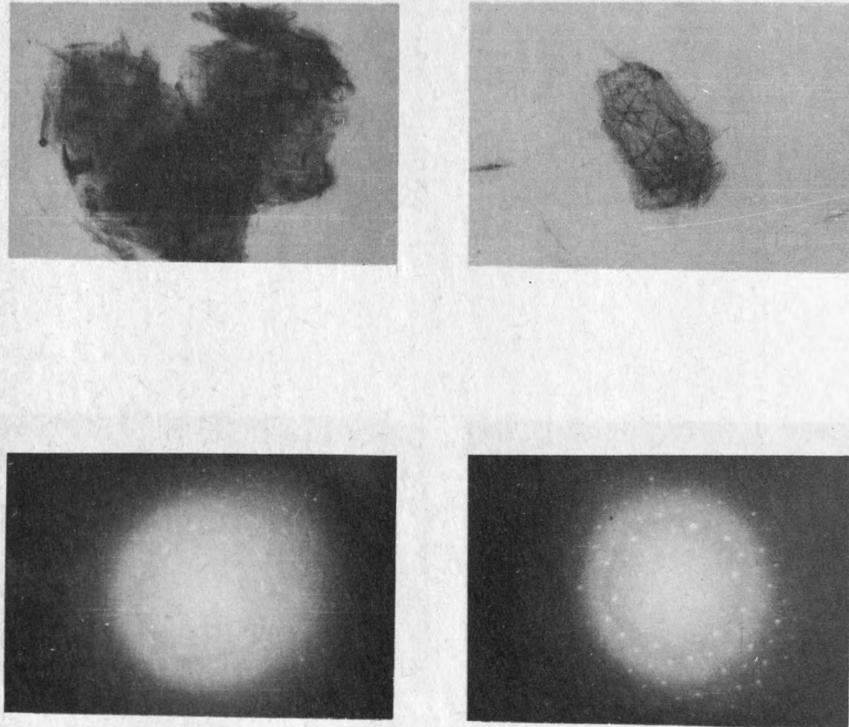


Fig. 5. Microscopía y difracción electrónica de attapulgita. (a) 33000X, (b) 47000X.

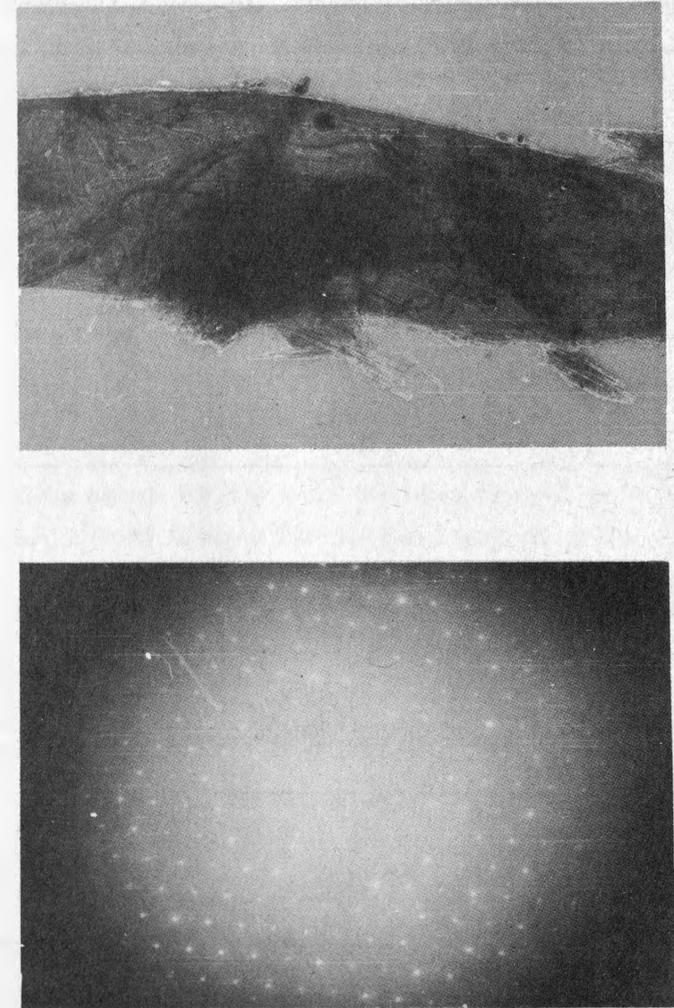


Fig. 6. Microscopía y difracción electrónica de attapulgita. 25000X.

Tabla II. Distancias interplanares de attapulgita, obtenidas por difracción electrónica.

hkl	d(A)	Intensidad
002	2.55	I
004	1.28	I
040	4.50	M
080	2.25	M
0.12.0	1.51	I
0.16.0	1.12	M
021	4.65	M
061	2.59	I
0.10.1	1.70	MD
042	2.25	MD
082	1.69	MD
0.12.2	1.30	M
063	1.51	I
0.10.3	1.26	D

Tabla III. Características de la celda de attapulgita.

a sen β	13.11 A
b	18.00
c sen β	5.11
c/a	0.39
Grupo	C _{2h} -2/m

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los valores obtenidos para la celda de attapulgita corresponden a los reportados por Bradley (1940), Caillere y Henin (1961) y, parcialmente, a los de Zvyagin (1967). Difieren de este, sin embargo, en el ángulo β , que seguramente es inferior a los $95^{\circ}30'$, y en el grupo espacial y, también de los resultados de Ramdohr y Strunz (1967), que probablemente confundió la orientación del cristal. El eje c coincide con el eje largo de los cristales, que son prismáticos o de sección transversal ovalada y, en la computación de difracción electrónica, es necesario doblar el valor de b para igualar los valores de difracción de rayos X. Los cristales de attapulgita se observan solos, en colglomerados, y en conglomerados al parecer englobados por un material amorfo no identificado.

BIBLIOGRAFIA

- Bradley, W.F. (1940). Structure of attapulgite. Amer. Miner. 25, 405-410.
- Caillere, S. y Henin, S. (1961). Palygorsquite. The x-ray identification and crystal structures of clay minerals. Editor G. Brown. Mineralogical Society, London. Pag. 343-353.
- de Lapparent, J. (1938). Structure. Bull. Soc. Franc. Miner. 61, 253-283.
- Ramdohr, R. y Strunz, H. (1967). Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. F. Verlag, Stugart. Pag. 726.
- Zvyagin, B.B. (1967). Electron diffraction analysis of clay mineral structures. Plenum Press, New York. Pag. 286.
- de Pablo Galan, L. (1968). Calibración del microscopio electrónico para difracción electrónica. En imprenta.

BOLETINES DEL INSTITUTO DE GEOLOGIA

50.— <i>Las Meteoritas Mexicanas</i> , por JOSÉ C. HARO, 1931.	\$ 50.00 M.N.	\$ 5.00 Dlls.
51.— <i>Zonas Mineras de los Estados de Jalisco y Nayarit</i> , por TOMÁS BARRERA, 1931.	Agotado (out of print)	
53.— <i>Topografía Sepultada en la Región de Santa Rosalía, B. C.</i> , por IVAN F. WILSON, 1948.	\$ 25.00 M.N.	\$ 2.50 Dlls.
54.— <i>Paleontología y Estratigrafía del Plioceno de Yepómera</i> , Edo. de Chihuahua (Primera Parte), por JOHN F. LANCE, 1950.	\$ 25.00 M.N.	\$ 2.50 Dlls.
55.— <i>Los Estudios Paleobotánicos de México</i> , por MANUEL MALDONADO KOERDELL, 1950.	\$ 25.00 M.N.	\$ 2.50 Dlls.
56.— <i>Las Provincias Geohidrológicas de México</i> , (Segunda Parte), por ALFONSO DE LA O. CARREÑO, 1954.	\$ 30.00 M.N.	\$ 3.00 Dlls.
57.— <i>Espeleología Mexicana, Cuevas de la Sierra Madre Oriental de la Región de Xilitla</i> , por FEDERICO BONET, 1953.	Agotado (out of print)	
58.— <i>Geología y Paleontología de la Región de Caborca</i> , por G. ARTHUR COOPER y otros, 1954.	Agotado (out of print)	
Pt. III.— <i>Fauna Pérmica de El Antimonio, Oeste de Sonora, México</i> , por G. ARTHUR COOPER y otros, 1965.	\$ 30.00 M.N.	\$ 3.00 Dlls.
59.— <i>Los Depósitos de Bauxita en Haití y Jamaica y posibilidades de que Exista Bauxita en México</i> , por GUILLERMO P. SALAS, 1959.	\$ 30.00 M.N.	\$ 3.00 Dlls.
60.— <i>Geología del Estado de Morelos y de Partes Adyacentes de México y Guerrero</i> , Región Central Meridional de México, por CARL. FRIES, JR., 1960.	\$ 50.00 M.N.	\$ 5.00 Dlls.
61.— <i>Fenómenos Geológicos de Algunos Volcanes Mexicanos</i> , por LUIS BLÁSQUEZ L., ARMANDO REYES LAGOS, FEDERICO MOOSER y JOSÉ L. LORENZO, 1961.	\$ 20.00 M.N.	\$ 2.00 Dlls.
62.— <i>Reconocimiento Geológico en la Sierra Madre del Sur</i> , entre Chilpacingo y Acapulco, Edo. de Guerrero, por ZOLTAN DE CSERNA, 1965.	\$ 30.00 M.N.	\$ 3.00 Dlls.
63.— <i>Contribución al Estudio de Minerales y Rocas</i> , por EDUARDO SCHMITTER y RUTH ROJAS DE GÓMEZ, 1962.	\$ 30.00 M.N.	\$ 3.00 Dlls.
64.— <i>Estudios Geocronológicos de Rocas Mexicanas</i> , por CARL FRIES JR. 1962.	Agotado (out of print)	
65.— <i>Estudios Mineralógicos y Petrográficos del Casquete y la Sal de Algunos Damos Salinos del Istmo de Tehuantepec, México</i> , por SALVADOR ENCISO DE LA VEGA, 1963.	\$ 30.00 M.N.	\$ 3.00 Dlls.
66.— <i>Revisión Crítica de los Minerales Mexicanos</i> BÓLEITA, por FRANCISCO J. FABREGAT, 1963.	\$ 40.00 M.N.	\$ 4.00 Dlls.
67.—Pt. I.— <i>Salinidad, Baímetría, Temperatura y Distribución de los Sedimentos Recientes de la Laguna de Términos Campeche, México</i> , por AMADO YÁÑEZ CORREA, 1963.	\$ 25.00 M.N.	\$ 2.50 Dlls.
Pt. II.— <i>Sistemática y Distribución de los Géneros de Diatomeas de la Laguna de Términos Campeche, México</i> , por ANTEL SILVA B., 1963.	\$ 25.00 M.N.	\$ 2.50 Dlls.

- Pt. III.—*Sistemática y Distribución de los Foraminíferos Recientes de la Laguna de Términos Campeche, México*, por AGUSTÍN AYALA, 1963. \$ 75.00 M.N. \$ 7.50 Dlls.
- Pt. IV.—*Sistemática y Distribución de los Micromoluscos Recientes de la Laguna de Términos, Campeche, México*, por ANTONIO GARCÍA CUBAS, 1963. \$ 30.00 M.N. \$ 3.00 Dlls.
- 68.—*Sistemática y Distribución de los Foraminíferos Recientes de la "Playa Washington" al S.E. de Matamoros, Tamps.*, por LUIS RAFAEL SEGURA V., 1963. \$ 30.00 M.N. \$ 3.00 Dlls.
- 69.—*Geología del Area delimitada por el Tomatal, Huitzoco y Mayanacán, Estado de Guerrero* por José MA. BOLÍVAR, 1963. \$ 30.00 M.N. \$ 3.00 Dlls.
- 70.—*Derrames Cineríticos de El Oro, Tlalpujahua*, por CARL FRIES, JR., ROSS Y OBREKÓN. En preparación (Bring prepared)
- 71.—*Estudios Geológicos en los Estados de Durango y San Luis Potosí*, por DIEGO A. CÓRDOVA, EUGENIO CSERNA Y ALEJANDRO BELLO BARRADAS, 1963. \$ 40.00 M.N. \$ 4.00 Dlls.
- 72.—*Revisión Crítica de los Minerales Mexicanos, la PLUMOSITA*, por FRANCISCO J. FABREGAT G., 1964. \$ 40.00 M.N. \$ 4.00 Dlls.
- 73.—*Contribuciones del Laboratorio de Geocronometría.*
- Pt. I.—*Discusión de Principios y Descripción de la Determinación Geoquímica por el Método Plomo Alfa o Larsen*, por CÉSAR RINCÓN ORTA, 1965.
- Pt. II.—*Nuevas aportaciones Geocronológicas y Técnicas empleadas en el Laboratorio de Geocronometría*, por CARL FRIES, JR., y CÉSAR RINCÓN ORTA. 1965
- Pt. III.—*Compendio de Edades de Radiocarbono de Muestras Mexicanas de 1962 a 1964*, por JOSEFINA VALENCIA Y CARL FRIES, JR., 1965. \$ 45.00 M.N. \$ 4.50 Dlls.
- 74.—*Estudios Geológicos en el Estado de Chihuahua:*
- Pt. I.—*Geología del Area de Plomosas, Chih.*, por LUTHER W. BRIDGES.
- Pt. II.—*(Notas sobre la Geología de la Región de Placer de Guadalupe y Plomosa, Chih.)*, por ZOLTAN DE CSERNA, 1966. \$ 45.00 M.N. \$ 4.50 Dlls.
- 75.—*Estudios Mineralógicos*, por RICHARD V. GAINES:
- 1.—*Mineralización de Telurio en la Mina de la Moctezuma, cerca de Moctezuma, Sonora.*
- 2.—*Métodos de Laboratorio para la Separación y Purificación de Muestras Minerales, 1965.* \$ 30.00 M.N. \$ 3.00 Dlls.
- 76.—*Estudios de Mineralogía.*
- Pt. I.—*Los Minerales de Manganeso de Molango, Hgo.*, por LIBERTO DE PABLO GALÁN.
- Pt. II.—*Caolinita de Estructura Desordenada de Concepción de Buenos Aires, Edo. de Jalisco, México*, por LIBERTO DE PABLO GALÁN.
- Pt. III.—*Nota Preliminar sobre la Identificación por Rayos X, de Oxido Tálico TL₂O₃*, por JESÚS

- RUIZ ELIZONDO, GLORIA AVILA I., OCTAVIO CANO CORONA y GLORIA AYALA ROJAS, 1965. \$ 35.00 M.N. \$ 3.50 Dlls.
- 77.—*Los Minerales Mexicanos 3. DURANGITA*, por FRANCISCO J. FABREGAT G., 1966. \$ 45.00 M.N. \$ 4.50 Dlls.
- 78.—*Los Minerales Mexicanos 4. CUMENGEITA*, por FRANCISCO J. FABREGAT G., 1966. \$ 30.00 M.N. \$ 3.00 Dlls.
- 79.—*Los Minerales Mexicanos 5. LIVINGSTONITA*, por FRANCISCO J. FABREGAT G., 1966. \$ 30.00 M.N. \$ 3.00 Dlls.
- 80.—*"Biogeología Subsuperficial del Arrecife Alacranes, Yucatán"*, por FEDERICO BONET. \$ 60.00 M.N. \$ 6.00 Dlls.
- 81.—*Ecology Distribution and Taxonomy of Recent Ostracoda of Laguna de Términos Campeche, México*, por GUSTAVO A. MORALES. \$ 50.00 M.N. \$ 5.00 Dlls.
- 82.—*Estudios de Geocronometría y Mineralogía.*
- Pt. I.—*Edad de Tres Rocas Intrusivas en la Parte Centro-Septentrional de México*, por JERJES PANTOJA ALOR y CÉSAR RINCÓN ORTA.
- Pt. II.—*Nuevos datos sobre Mackayita*, por RICHARD V. GAINES.
- Pt. III.—*Ilvaíta de el Guaricho, Mich.*, por LIBERTO DE PABLO.
- Pt. IV.—*Cálculo Cristalográfico*, por FRANCISCO J. FABREGAT G. y RICARDO ESQUIVEL ESPARZA. 1967. \$ 30.00 M.N. \$ 3.00 Dlls.
- 83.—*Minerales Mexicanos 6 JALPAITA* por FRANCISCO J. FABREGAT G., 1967 \$ 40.00 M.N. \$ 4.00 Dlls.
- 84.—*Sedimentología de la Laguna Madre, Tamaulipas.*
- Pt. I.—*Comisión y distribución de los sedimentos recientes de la Laguna Madre, Tamaulipas*, por AMADO YAÑES y CARMEN SCHLAEPFER. 1968.
- Pt. II.—*Minerales pesados de los sedimentos de la Laguna Madre, Tamaulipas*, por CARMEN SCHLAEPFER. 1968. \$ 40.00 M.N. \$ 4.00 Dlls.
- 85.—*Los Minerales Mexicanos 7. Vanadinita y Endlichita*, por FRANCISCO J. FABREGAT G. 1970. \$ 50.00 M.N. \$ 5.00 Dlls.
- 86.—*Ecología y Distribución de los Micromoluscos recientes de la Laguna Madre, Tamps., México*, por ANTONIO GARCÍA-CUBAS JR. 1968. \$ 50.00 M.N. \$ 5.00 Dlls.
- 87.—*Ecología y Distribución de los Foraminíferos Recientes de la Laguna Madre, Tamaulipas, México*, por AGUSTÍN AYALA-CASTAÑARES Y LUIS R. SEGURA. \$ 50.00 M.N. \$ 5.00 Dlls.
- 88.—*Geología Marina de la Laguna de Tamiahua, Ver., México*, por RODOLFO CRUZ O. 1968. \$ 40.00 M.N. \$ 4.00 Dlls.
- 89.—*Algunos Programas de Cálculo Cristalográfico.* En prensa
- 90.—*Espeleología de la Región de Cacahuamilpa*, por F. BONET. En prensa
- 91.—*Ecología y Distribución de Micromoluscos de la Laguna de Tamiahua.* En prensa
- 92.—*Sistema Caolinita-Caolinita-desordenada-metahalosita-endelita. Atapulgita. Microscopía y difracción electrónica.*—53 p. y 26 figs. (1971). \$ 40.00 M.N. \$ 4.00 Dlls.

Para su adquisición dirijase al:
 Instituto de Geología, Oficina de Publicaciones — Ciudad Universitaria,
 México 20, D. F.

Se terminó de imprimir este libro
el día 7 de enero de 1971 en los
talleres de la Editorial Libros de
México, S. A. Av. Coyoacán 1035,
México 12, D. F. Se imprimieron
1 200 ejemplares.