TÉCNICAS DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA LA IDENTIFICACIÓN CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DE MINERALES DE LA ARCILLA

Ángel Justo y Esmeralda Morillo* Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC-UNSE. Sevilla. * Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. CSIC. Sevilla.

SEPARACION DE LA FRACCION ARCILLA Y PRETRATAMIENTOS INDISPENSABLES

El método de difracción de rayos X por la técnica de polvo, vía fotográfica (cámara Debye-Scherrer) o difractométrica, puede aplicarse a las diversas fases granulométricas del suelo (arena, limo y arcilla). Aunque todos los componentes minerales pueden ser estudiados por difracción, se tratará especialmente lo concerniente a los minerales de la arcilla.

Debido a la multitud de factores que pueden influir en la identificación de los minerales de la arcilla, los tratamientos previos a que debe someterse una muestra de suelo o de un yacimiento de arcilla, son fundamentales para el éxito de un análisis difractométrico.

La preparación de la muestra para el análisis debe incluir los tratamientos para eliminar agentes cementantes y componentes amorfos. Ello incluye la eliminación de carbonatos, materia orgánica, óxidos de hierro libres, óxidos de manganeso, sílice y alúmina.

La eliminación de los agentes cementantes y amorfos es fundamental, ya que 1) evitan una dispersión adecuada, 2) reducen la intensidad de las líneas de difracción de los minerales, 3) evitan una orientación adecuada de los minerales laminares cuando se preparan agregados orientados, 4) incrementan la difusión de los rayos X en la muestra analizada; y 5) disminuyen la intensidad del haz primario.

Los dos últimos puntos son importantes y con frecuencia esos efectos están provocados por los materiales amorfos. Los rayos X difundidos lo hacen sin dirección definida, por lo que el fondo se intensifica, reduciéndose así la relación máximo de difracción-fondo, disminuyendo por consiguiente la sensibilidad del análisis.

La muestra, una vez libre de agentes cementantes y componentes amorfos, se somete a una separación granulométrica por tamizado y decantación para separar las distintas fracciones: fracción arena $(2000-50\mu)$, fracción limo $(50-2\mu)$ y fracción arcilla $(<2\mu)$.

El análisis por difracción de la arcilla total (fracción $< 2\mu$) no conviene efectuarlo como práctica rutinaria, ya que pueden inducirse serios errores tanto en la identificación como en la evaluación de la proporción relativa de los componentes; además contiene mucho material primario (cuarzo, feldespatos y otros).

La fracción de tamaño de partícula 2μ , se divide a su vez en las siguientes fracciones: gruesa $(2 \text{ y } 0.2\mu)$, media $(0.2\text{-}0.08\mu)$ y fina $(< 0.08\mu)$. A veces se usan fracciones muy finas

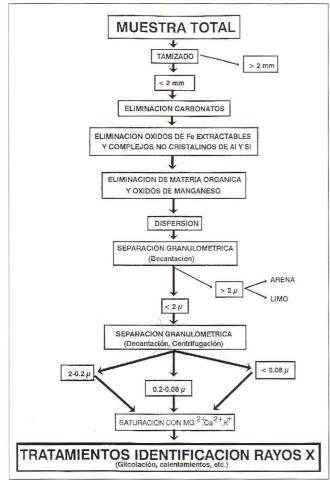


Fig. 1. Esquema de preparación de muestras para la identificación de minerales de la arcilla por difracción de Rayos X.

(0.08-0.04μ) con propósitos especiales. La técnica de separación es por decantación, centrifugación o supercentrifugación.

La separación por tamaños es indispensable, ya que hay tendencia a que ciertas especies se encuentren en determinados tamaños de partícula. A menudo la cristalinidad varia en el tamaño y mientras más finas son las partículas de una especie, mayor imperfección pueden tener los cristales, por lo que las difracciones son mas débiles y anchas, dificultando la determinación de la posición exacta de las mismas.

La presencia de substancias amorfas (materia orgánica, geles de hierro, aluminio, etc.) en las arcillas de suelo no puede ser probada directamente mediante difracción de rayos X. Tales componentes no tienen planos cristalinos capaces de difractar los rayos X dando unos máximos definidos. Una intensificación del fondo del diagrama puede ser indicación de la presencia de componentes amorfos.

En la figura 1, se presenta esquemáticamente el pretrata-

miento que se sigue con una muestra para proceder a su análisis por difracción de rayos X (y en general para cualquier método de análisis mineralógico de arcillas).

MONTAJE DE LAS MUESTRAS

En el análisis por difracción de rayos X de arcillas las muestras se montan con frecuencia como polvo distribuido al azar o como agregados orientados.

Una muestra de polvo al azar tiene sus cristales dispuestos en todas las orientaciones posibles, de modo que siempre habrá un número grande de cristales orientados en forma tal que sean capaces de dar máximos de difracción para un grupo de planos determinados. En una mezcla de cristales cada especie produce sus máximos de difracción correspondientes a las distancias interplanares de cada especie particular.

En los difractómetros, la muestra se dispone en forma de muestra plana. El polvo obtenido, cuyas partículas no deben exceder los 10µ para que el diagrama sea eficaz, se pone sobre una placa de Koch (gota colgante), o sobre un portamuestras de aluminio rectangular, como se ve en la figura 2, de modo que la superficie del polvo quede plana y tangente al plano del portamuestras. Otros sistemas menos usados consisten en espolvorear uniformemente la muestra sobre una placa de vidrio conteniendo un adhesivo (por ejemplo acetato de celulosa, una mezcla de colodión en acetato de amilo, bálsamo de Canadá disuelto en benceno u otros).

Los agragados orientados tienen por objeto intensificar las reflexiones basales de los minerales de arcilla laminanes. La morfología laminar está relacionada directamente con el carácter de las redes de capa constitutivas del mineral y la secuencia atómica normal a la superficie de la lámina es característica de los principales grupos de minerales de arcilla.

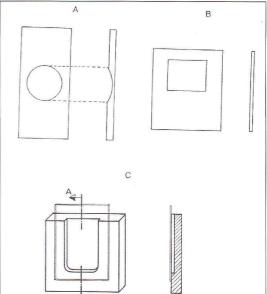


Fig. 2. Portamuestras usados frecuentemente como soportes de polvo orientado al azar en difracción de rayos X; A: placa de Koch, B: portamuestras rectangular, C: portamuestras de carga lateral. En este último portamuestras, una vez realizada la carga, se coloca en posición horizontal y se retira la placa de vidrio.

La forma más común de preparación de estos agregados es simple. Una suspensión de arcilla se deja sedimentar sobre un portamuestras plano (vidrio, metal, porcelana porosa u otro) en el que se evapora el líquido en completo reposo. La deposición paralela de las partículas origina una película delgada de muestra que es la que se analiza en el difractómetro. Existen, también, técnicas de preparación de agregados orientados para ser registrados en cámara cilíndrica mediante técnicas fotográficas.

Otras técnicas para la preparación de agregados orientados, utilizan dispositivos centrífugos, o bien hacen uso de presión o succión. con frecuencia se recurre a la sedimentación de un volumen determinado de suspensión sobre la superficie de un vidrio plano y dejando evaporar lentamente. tal vez la mejor técnica sea la deposición delas partículas sobre un placa cerámica porosa aplicando un sistema de succión forzado. Ello posibilita que la muestra pueda ser solvatada con moléculas orgánicas (glicerol, etilenglicol) o saturada con distintos cationes de cambio en forma sucesiva, usando la misma muestra.

La muestra de arcilla en orientación paralela tiene algunas desventajas derivadas de que el número de planos hkl en posición de difractar los rayos X disminuye y hay una fuerte atenuación o desaparición de ciertas reflexiones.

Si se tiene el propósito de hacer determinaciones cuantitativas se requiere que la muestra de polvo de encuentre libre de efectos de orientación de partículas. El tratamiento cuantitativo es posible sólo si la orientación es estrictamente al azar y los cálculos se hacen complejos e inse-

guros cuando existe cierta orientación de partículas. El tratamiento cuantitativo es posible sólo si la orientación es estrictamente al azar y los cálculos se hacen complejos e inseguros cuando existe cierta orientación parcial. Si hubiese una orientación perfecta la muestra puede tratarse como si fuese un cristal en mosaico, pero tal orientación es poco probable. De ahí que, cuando se requieren las intensidades del diagrama de polvo completo la forma más útil de la muestra es como polvo al azar. En el caso de los minerales de la arcilla, es muy difícil obtener muestras con una orientación al azar estricta.

CARACTERIZACION Y ANALISIS DE ARCILLAS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Como consecuencia de la estructura de los minerales de la arcilla la difracción de rayos X es dependiente de los planos basales (00I), ya que las intensidades de los máximos difractados

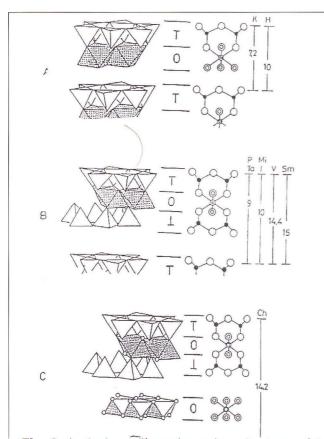


Fig. 3. Analogías y diferencias en las estructuras cristalinas de los minerales de arcilla. Ty indican la capa tetraédrica, con los vértices de los tetraedros apuntando hacia abajo y hacia arriba, respectivamente. O indica la capa octaédrica. K=caolinita; H=haloisita; P=pirofilita; Ta=Talco; Mi=micas; I=ilita; V=vermiculita; Sm=esmectita; ch=clorita. Los números indican el valor en Á del parámetro c₀ de la celda unidad.

por dichos planos son las mas altas. En la figura 3 se muestra esquemáticamente la estructura de los principales grupos de filosilicatos y su espaciado d₀₀₁ correspondiente.

Para un mismo mineral de la arcilla, las distancias entre las capas cristalinas basales (d₀₀₁) y la intensidad de la difracción dependerá además del catión de cambio que las satura y de la naturaleza y cantidad del liquido absorbido entre esas capas, aspecto crítico en el caso de los minerales de capas expansibles.

Dependiendo de la naturaleza de los cationes interlaminares, estos se coordinan con cierto número específico de moléculas de agua, que constituyen el agua de hidratación, y por ello se requiere que la arcilla se encuentre saturada con sólo una especie de cationes (homoiónica). Ello asegura que la expansión, como función del sorbato, sea uniforme para los cristales de una misma especie.

El catión de saturación debe minimizar las fluctuaciones del agua contenida en el espacio interlaminar producidas por variación de la humedad relativa, ya que generalmente se analizan muestras secas al aire. A menudo se utilizan como cationes de saturación los elementos alcalinotérreos Ca²⁺ y Mg²⁺, que posibilitan la adsorción mas o menos uniforne del agua en el espacio interlaminar. Tan importante es el control de la humedad relativa que varios autores recomiendan hacer circular una corriente de aire con contenido de humedad conocida, por el dispositivo portamuestras del difractómetro.

Dentro de los minerales 2:1, los minerales vermiculita y montmorillonita tienen la facultad de formar un complejo relativamente estable con dos capas de agua entre los planos de hidroxilos, cuando están saturados con Mg²+ o Ca²+ y secados al aire. El espacio interplanar entre planos 001 es de 14-14.4Å. Este espaciado, producido por la expansión de las capas, permite la distinción, en primera instancia, de minerales 2:1 expansibles y no expansibles, ya que estos últimos (micas) mantienen su espaciado interplanar 001 de 10Å.

La similitud del espaciado basal de la montmorillonita y la vermiculita saturadas con Ca²⁺ o Mg²⁺ requiere una distinción adicional entre ellas. La montmorillonita y demás minerales de la serie de los montmorillonoides pueden formar complejos con una doble capa de moléculas de glicerol, lo que expande el espaciado basal a aproximadamente 17.7-17.8Å. La vermiculita, en cambio, permanece inalterable. Los complejos glicerol-montmorillonita tienen la ventaja de no requerir precauciones especiales para eliminar el agua existente, ya que el espaciado no se altera aún en presencia de algunas moléculas de agua entre las capas.

La montmorillonita puede formar complejos con gran variedad de otras moléculas orgánicas, incluyendo alcoholes, aminas, éteres y otras. Con etilenglicol produce espaciados basales en el rango de 16.9 a 17.1Å. Sin embargo, el uso diagnóstico del glicerol tiene muchas ventajas sobre otras moléculas orgánicas, especialmente por su baja volatilidad y completa miscibilidad con agua.

La presencia de minerales de 14Å no expansibles (cloritas) requiere de pruebas adicionales de identificación respecto a la vermiculita. Generalmente se usa para ello el comportamiento frente a la deshidratación, el cual es sglectivo para otras especies. Por ejemplo, muestras saturadas con K+ y calentadas a 300° C, 400° C y 500° C tienen, según su composición, comportamiento diferente. La montmorillonita y la vermiculita colapsan alrededor de 300° C, contrayéndose a 10Å el espaciado d_{001} . A 110° C, la haloisita colapsa a 7.2Å y a 500° C la caolinita y la haloisita se destruyen, con desaparición de todas las líneas de difracción; en cambio la clorita permanece estable ($d_{001} = 14.1$ Å). De esta manera, el calentamiento a 500° C permite diferenciar el primer orden de la caolinita ($d_{001} = 7.2$ Å) del segundo orden de reflexión de la clorita ($d_{002} = 7.2$ Å). La destrucción de la red caolinítica elimina la reflexión a 7.2Å, y si hay permanencia de la difracción a 14.1Å existe clorita.

TRATAMIENTOS ESPECIFICOS

La presencia de varias especies de minerales en las arcillas requiere que deban efectuarse una serie de tratamientos específicos para proceder a su determinación cualitativa y cuantitativa. Para la identificación de los filosilicatos se utiliza el siguiente procedimiento:

a. Una parte de la arcilla, sobre la que se practicaron los pretratamientos preliminares, se satura con Mg²⁺ o Ca²⁺ usando una solución del cloruro respectivo en concentración 1 N. Otra parte se satura con K⁺. La saturación se logra lavando la arcilla varias veces con la solución salina, centrifugando y decantando. El exceso de sal se elimina con varios lavados con agua

destilada, seguidos por otros con etanol y acetona. Evaporada la acetona, se coloca la muestra en un desecador con humedad relativa controlada (56% de humedad relativa);

- b. Las muestras saturadas con Mg^{2+} (o Ca^{2+}) o K^+ se preparan como muestras de polvo al azar, en un portamuestras adecuado, o como agregados orientados sobre un portaobjetos de vidrio o una placa de porcelana porosa.
- c. La solvatación con glicerol (u otras moléculas orgánicas), que constituye el diagnóstico para la identificación directa de montmorillonoides, se realiza de dos formas distintas, según que la muestra vaya a ser usada en forma de polvo al azar o como agregado orientado. Al ser usada como polvo al azar, una muestra saturada con magnesio se lava dos veces con una solución de benceno-etanol (1:10 en volumen) y se solvata con glicerol lavándola tres veces con una solución ternaria de benceno, etanol y glicerol, en proporción de 1000:100:4.5 (en volumen). El exceso de glicerol se elimina lavando una vez con 10 ml de benceno-etanol (200:1 en volumen), se resuspende en benceno y se deja evaporar en vidrio de reloj. Seca la muestra y solvatada con glicerol, puede usarse como muestra de polvo al azar.

Al ser usada en forma de agregados orientados, la muestra -Mg (o Ca) se suspende en agua destilada y se agrega un par de gotas de glicerol agitando fuertemente. Con una pipeta se transfiere a una placa de vidrio o porcelana donde se deja evaporar el exceso de glicerol (aspecto semihúmedo) y se irradia con rayos X.

Si el compuesto orgánico tiene una tensión de vapor alta a temperaturas relativamente bajas (etilenglicol, dimetilsulfóxido), la placa de vidrio puede colocarse en un desecador en cuyo interior hay un pequeño recipiente con el compuesto orgánico; se tapa el desecador y se coloca en una estufa a 60°C. Después de 24 horas se saca de la estufa y, una vez frío, se abre el desecador y se realiza el difractograma del agregado orientado.

CRITERIOS DE IDENTIFICACION CUALITATIVA DE LOS MINERALES

Los criterios de identificación convencionales se basan en el análisis de los máximos de difracción de las reflexiones basales (d_{001}) de muestras saturadas con Mg2+ secas al aire, saturadas con Mg²+ y solvatadas con glicerol (o etilenglicol), saturadas con K+ y secas al aire y saturadas con K+ y calentadas a 550°C durante varias horas.

En la tabla que se muestra a continuación (Tabla 1) se presentan los máximos de difracción principales de los minerales más frecuentes en los suelos y en yacimientos de arcilla, en muestras saturadas con Mg²⁺. Los tratamientos siguientes (Mg⁺ glicerol, K⁺ secas al aire y K con calentamiento a 550°C) se refieren só1o a los filosilicatos comunes.

CRITERIOS ADICIONALES DE IDENTIFICACION

La identificación de minerales del grupo de la caolinita presenta algunas dificultades especiales. No siempre es posible distinguir con precisión entre una caolinita mal cristalizada (caolinita Md) y una metahaloisita, así como también existen problemas para identificar caolinita en presencia de clorita. Se conocen algunas técnicas diferenciales de identificación mas o menos eficaces.

Si los minerales caoliníticos se encuentran en fuerte proporción frente a la clorita, coincide

<u>Mineral</u>	Espaciado (Å)	<u>hkl</u>	
a. Muestras saturadas con Mg ²	+		
Clorita	13.6 - 14.7	001	
Vermiculita	14.0 - 15.0	002	
Montmorillonita	14.0 - 15.0	001	
Mica (Ilita)	9.9 - 10.1	001	
Talco	9.2 - 9.4	002	
Haloisita	10.1	001	
Metahaloisita	7.2 - 7.5	001	
Caolinita	7.1 - 7.2	001	
Lepidocrocita	6.27	020	
Boehmita	6.11	020	
Gibbsita	4.85	002	
todos los silicatos laminares	4.4 - 4.6	110	
Yeso	4.27	121	
Goetita	4.18	110	
Cristobalita	4.04	101	
Ilmenita	3.73	102	
Cuarzo	3.34	101	
Feldespatos	3.1 - 3.25		
Calcita	3.03	100	
Hematites	2.69	104	
Magnetita	2.53	311	
Silicatos laminares trioctaédricos	1.54	060	
Silicatos laminares dioctaédricos	1.49	060	
b. Muestras saturadas con Mg ²	2+ y solvatadas con glicerol:		
Montmorillonita	17.7	001	
Vermiculita	14.4	002	
Clorita	13.6 - 14.7	001	
Haloisita	10.1 - 10.7	001	
Montmorillonita (2° orden)	9.5	001	
Clorita, vermiculita (2º orden)	7.15	002	
Los demás minerales dan espa	ciados similares a los que se ol	btienen en (a).	
c. Muestras saturadas con K+,			
Clorita	13.6 - 14.7	001	
Montmorillonita	11.0 - 13.0	001	
Vermiculita	10.0 - 11.0	002	
Metaholisita	7.2 - 7.5	001	
Clorita (2° orden)	7.15	002	
		(a)	
Los demás minerales dan espa			
d. Muestras saturadas con K y			
Clorita	13.6 - 14.7	001	
	9.9 - 10.1	001	
Montmorillonita		1-1-1-1	
	9.9 - 10.1	002	
Montmorillonita		1-1-1-1	

el segundo orden de reflexión de la clorita $(7.1 \pm 0.1 \text{Å})$ con el primer orden (d_{001}) de caolinita. Una linea débil a 14.2 Å seguida por otra fuerte a 7.1 Å no prueba la existencia de clorita y caolinita. La acción del HCI diluido y caliente disuelve la clorita pero permanecen las reflexiones de la caolinita, lo que permite diferenciarlas.

Otra técnica útil para diferenciar caolinita y clorita es la siguiente: La caolinita puede expandirse a 14Å por intercalación de acetato potásico (AcOK). El reemplazamiento del acetato de potasio en el espacio interlaminar por NH₄NO₃, determina un espaciado de 11 .6Å para la caolinita, que no coincide con los de otros minerales de la arcilla.

El dimetilsulfóxido (DMSO) forma complejos que permiten distinguir satisfadoriamente minerales en mezclas de caolinita en presencia de clorita, caolinita en presencia de vermiculita, caolinita en presencia de haloisita, diferenciación entre haloisita e ilita, diferenciación entre montmorillonita, vermiculita y clorita y diferenciación de los componentes en la mezcla clorita, caolinita, montmorillonita e ilita.

La caolinita puede diferenciase en presencia de clorita por el espaciado a 11.18Å que da el complejo con una monocapa de DMSO. Su identificación es posible también en presencia de vermiculita, ya que el complejo vermiculita-DMSO tiene un espaciado (001) de 17.68Å.

La metahaloisita tratada a 300° C no forma complejos con el DMSO, lo cual permite su diferenciación de la caolinita. Esta, en las mismas condiciones, da la reflexión (001) de 11.18Å.

La haloisita también forma con el DMSO un complejo monocapa de 11.1 8Å, el cual permite su reconocimiento en presencia de ilita.

Mezclas de montmorillonita, vermiculita y clorita, saturadas con K+ pueden diferenciarse por tratamiento con DMSO, por sus espaciados respectivos a 18.98Å, 14.0Å y 10.7Å. La clorita y la vermiculita saturadas con K+ no forman estos complejos interlaminares.

El tratamiento con DMS0 permite también la diferenciación de la clorita, caolinita, montmorillonita e ilita en mezclas, por los espaciados a 14,11.18,18.98 y 10Å respectivamente.

La preparación de los complejos se hace tratando 50 mg de muestra con 5 ml de DMS0, calentando en refrigerante a reflujo en baño maría durante 8 horas y filtrando sobre una placa porosa. También puede realizarse la saturación introduciendo el agregado orientado en un desecador que contiene un recipiente con una pequeña cantidad de DMSO y calentando el conjunto en una estufa a 60° C durante 24 horas.

MINERALES INTERESTRATIFICADOS

Estos minerales, llamados también de capas mezcladas, constituyen asociadones muy comunes en las arcillas, sobre todo en las arcillas de suelos, y ofrecen grandes problemas de identificación cualitativa y cuantitativa. Representan una forma especial de intercrecimiento de capas unitarias de dos o mas tipos y pueden desarrollarse como interestratificaciones regulares o irregulares Es probable que una gran parte de los minerales de arcilla este constituida por capas mezcladas de composición diferente, las cuales no son detectadas por métodos de análisis de rutina.

La alternancia regular determina una secuencia integral de las reflexiones 001, que proviene de la periodicidad de la suma de los componentes individuales. Una alternancia regular de montmorillonita-Mg y mica da un espaciado de 24Å (14Å + 10Å). Del mismo modo, espacia-

dos de 24Å se obtienen por la alternancia regular de clorita y mica (14Å + 10Å) o vermiculita y mica (14Å + 10Å). La disposición regular de capas de clorita y vermiculita o montmonrillonita y clorita o vermiculita dan un espaciado aproximado de 28A(14Å + 14Å).

La identificación de los interestratificados regulares se logra siguiendo los procedimientos usuales: saturación con cationes, solvatación con glicerol u otras moléculas orgánicas, calentamiento. Cada especie interestratificada debe dar respuesta individual a cada tratamiento, como puede apreciarse en los valores dados en la tabla 2.

 $\underline{\mathbf{TABLA~2.-}}$ Espaciados obtenidos a partir de los planos 001 en mezclas binarias de interestratificados regulares, frecuentes en las arcillas. Efecto de los tratamientos diferenciales.

<u>Mezcla</u> interestratificada	Saturada-Mg seca aire	<u>Saturada-Mg</u> solvatada glicerol	Saturada-K calentada 500°C	
Espaciado basal d ₀₀₁ (Å)				
Mica-vermiculita	24	24	10	
Mica-clorita	24	24	24	
Mica-montmorillonita	24	28	10	
Vermiculita-clorita	28	28	24	
Vermiculita- montmorillonita	28	32	10	
Montmorillonita-clorita	28	32	24	

La identificación de interestratificados al azar es complicada, en particular su determinación cuantitativa. En una interestratificación binaria al azar, cuyos componentes se encuentran en cantidades importantes, el espaciado basal es intermedio entre los espaciados d₀₀₁ de los componentes individuales. Por ejemplo, un interestratificado al azar de montmorillonita-clorita conduce a un espaciado único de 14Å. Si esta muestra se satura con Potasio y se calienta a 500° C, la fase de montmorillonita se contraerá a 10Å, en tanto que la clorita permanecerá inalterada a 14Å En consecuencia se producirá un espaciado intermedio entre 10 y 14Å.

Por último se presentan en forma gráfica una serie de ejemplos de resolución de mezclas simples de filosilicatos. Hay que tener en cuenta que los valores que se dan para los espaciados basales son aproximados, ya que estos pueden variar ligeramente en función de la saturación, humedad relativa, sustituciones isomórficas, etc. Con éstos ejemplos lo que se pretende es mostrar de forma gráfica el proceso a seguir en algunos casos concretos Cuando se trate de muestras naturales, habrá que recurrir a la bibliografía que se da a continuación, en la que se tienen en cuenta todos y cada uno de los factores que pueden influir en la determinación por difracción de Rayos x de los diferentes filosilicatos.

BIBLIOGRAFIA

En esta pequeña bibliografía se dan solamente unos títulos generales que permiten al lector introducirse en el mundo fascinante de las arcillas, tanto en lo que concierne a su génesis como a su caracterización y propiedades.

Bermudez Polonio, J. 1981. Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y aplicaciones. Ed. Piramide. Madrid.

BESOAIN, E. 1985. *Mineralogía de arcillas de suelos*. IICA. San José, Costa Rica. Bish, D.L y Post, J E. (Eds.) 1989. Modern Powder Diffraction. Mineralogical Society of America. Washington.

Brindley, G.W. y Brown, G. (Eds.) 1980 Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society Londres.

Nemecz, E. 1989. Clay Minerals. Akadémiai Kiaidó. Budapest

RODRIGUEZ GALLEGO, M. 1982. La Difracción de los Rayos X. Ed. Alhambra. Madrid.

THENG, B.K.G. 1974. The chemistry of clay-organic reactions. Adam Hilger. Londres.

THOREZ, J. 1975. *Phyllosilicates and clay minerals. A laboratory handbook for their x-ray diffraction analysis.* Ed. G. Lelotte Bélgica.