

Papel de la Microscopía Electrónica de Transmisión en el Pasado y en el Momento Actual en la Investigación sobre Minerales de la Arcilla

/ JESUS M^º. RINCON

Lab/ Grupo de Materiales Vítreos y Cerámicos, Inst^º. E. Torroja CC Construcción, CSIC, C/ Serrano Galvache 4, 28033, Madrid, (España)

Resumen

La Microscopía electrónica de transmisión (TEM) es bien conocido que ha desempeñado un papel fundamental en el estudio de los minerales de la arcilla en el siglo pasado. Las aportaciones de E Galán y cols. sobre este tipo de minerales en la Península Ibérica son dignas de destacar, en unas décadas de los años 6-90 en que este tipo de investigaciones fueron muy intensas. Una vez consolidadas las aportaciones en este campo, podría parecer que la TEM y sus técnicas implícitas: Difracción de electrones, (tanto SA como CBED), la de alta resolución (HREM e incluso las ya imprescindibles para análisis tales como el EDS, no tendrían mucho que aportar a este campo del conocimiento en sus principios más básicos. Pero la realidad es muy distinta, ya que el TEM se ha convertido en las primeras décadas de este siglo XXI en una técnica además espectroscópica debido al incremento del uso de los datos estructurales o de enlace que aporta el método de Pérdida de Energía de los Electrones (EELS) y otras espectroscopias más recientes. Todo ello está siendo posible gracias a la simplificación de uso de estas técnicas con la simplificación de los métodos operacionales en los TEM avanzados de última generación por su computerización e informatización a unos niveles que eran impensables hace décadas. Por tanto, partiendo de los resultados más relevantes del pasado, se revisan en este artículo las ventajas que puede aportar la "nueva TEM" no solo para un aún mejor conocimiento de los minerales de la arcilla sino también de las materias primas minerales que suelen ser más frecuentes en la fabricación de materiales cerámicos y vidrios con los que E. Galán ha estado tan implicado en sus años docentes e investigadores.

INTRODUCCIÓN

Partiendo de los orígenes de la microscopía electrónica y de sus aplicaciones en el siglo pasado se ha seguido muy de cerca la evolución de estas aplicaciones en España y más en concreto en el campo de las arcillas consideradas entonces como las materias primas básicas para la producción de materiales cerámicos e incluso el papel de ciertos minerales como los feldspatos para la producción de vidrios.

Esta evolución se considera que podría dividirse en varias décadas:

- Las décadas de inicio que van desde 1960 hasta 1980
- Desarrollo de las aplicaciones microanalíticas (década desde 1980 hasta 1990)
- La implementación de nuevos tipos de espectroscopías asociadas al TEM como es la de pérdida de energía de electrones (EELS) desde 1990.
- Gran desarrollo de los equipos FIB-SEM- TEM de adelgazamiento por haces de iones focalizados desde el

año 2001 y computarización de los TEM.

En todo este tipo de desarrollo en los últimos años la computarización de la microscopía ha facilitado y ampliado enormemente el trabajo en todos los tipos de microscopía electrónica, así como la interpretación de los datos que pueden obtenerse no sólo de tipo micro y nano- analítico, sino sobre todo en el caso de la interpretación de todos los tipos de difracción de electrones que permiten el análisis cristalográfico de todo tipo de minerales.

DÉCADA DE LOS '60 A LOS '80

Desde que en 1934, Ruska construyó el primer TEM por el que se le concedería el Premio Nobel treinta años después, instrumento que puede verse en el Museo del Imperial College de Londres, el uso de la transmisión para el examen de minerales de la arcilla se generalizó de una manera muy rápida por todos los científicos españoles que investigaban en estos minerales. Para ello, se usa-

ban fundamentalmente las técnicas de dispersión sobre una lámina soporte de carbono evaporado o bien sobre algunos polímeros como el "parlodion". Los microscopistas de minerales de la arcilla, ya fueron "afortunados" pues disponían de unos materiales que por su extremadamente pequeño tamaño del orden de la micra o menores, eran muy apropiados para su observación por el método "directo" de observación en TEM y que respondían muy bien a las técnicas de dispersión especialmente en medios amoniacales y/o de compuestos con radicales amino. Otros métodos alternativos han sido los de "réplica" tanto "directa" como "indirecta" que tuvieron un uso muy intenso en la década que comentamos. Las investigaciones de E. Galán en minerales de la arcilla y especialmente en los del grupo del caolín y más en concreto de caolines españoles, fueron también complementadas en estos años (1974) con numerosas observaciones por microscopía electrónica en las que se visualizaron perfectamente las diversas características microestructurales y la TEM ayudó a

palabras clave: Microscopía Electrónica, Transmisión, Arcilla.

key words: Transmission, Electronic Microscopy, Clay

la clasificación de los caolines españoles (Figura 1).

LA DÉCADA DE LOS '80 Y LOS MÉTODOS MICROANALÍTICOS

Esta década se caracteriza por la implantación y/o generalización del uso de espectrómetros analíticos añadidos en la columna del microscopio, inicialmente (década de los '70) en los microscopios electrónicos de barrido (SEM) convencionales y luego en los TEM (década de los '80), dando lugar a la que entonces se denominó como: Microscopía Electrónica Analítica (ó AEM), término ya en desuso que ha sido sustituido por el acrónimo: TEM/EDS. La incorporación de detectores o espectrómetros EDS (o de dispersión de energías) de semiconductor Si-Li, tanto los que tenían ventana de Be (1973) como los que llevaban ventana ultrafina o incluso sin ventana (introducidos en 1994) permitió el análisis hasta de elementos ligeros, quedando únicamente el Li fuera del ámbito de aplicación de estas técnicas microanalíticas.

El uso generalizado de estos métodos unidos al análisis microcristalográfico facilitado por la difracción de electrones permitió analizar y caracterizar infinidad

de minerales y avanzar aún más en el conocimiento no sólo mineralógico sino estructural de las arcillas. De esta manera el TEM se constituyó en una técnica o "herramienta indispensable" para el estudio y la investigación de todo tipo de minerales.

Las microdifracción de electrones y la transformación de la información cristalográfica abrieron las puertas a la denominada: HREM que solo era posible en TEM y que generalizó la obtención de imágenes de alta resolución de todos los minerales de la arcilla (Wenk, 2001).

LA IMPLEMENTACIÓN DE NUEVOS TIPOS DE ESPECTROSCOPIAS ASOCIADAS AL TEM COMO ES LA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES (EELS) DESDE 1990

La posibilidad iniciada en los años '90 del siglo pasado de analizar la pérdida de energía de los electrones al atravesar la muestra, ha permitido la irrupción en sus aplicaciones desde inicios de este siglo como herramienta no sólo analítica, sino fundamentalmente espectroscópica que permite obtener información de enlaces y por tanto de

estados de oxidación de los elementos analizados y con la nanoresolución que hoy en día es posible en los TEM avanzados. Se muestra en la figura 3 los espectros de EELS obtenidos en fundidos de silicato con diferentes relaciones $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, así como las regiones de transición 1s-3d en una komatita natural (Peral and Ferrer, 2009) (Stöger et al, 2005).

DESARROLLO DE LOS EQUIPOS MEDIOAMBIENTALES Y LO DE HAZ FOCALIZADO DE IONE (FIB-SEM) DESDE LA PRIMERA DÉCADA DEL 2000

Desde inicios del presente siglo, se ha abierto ya la barrera que parecía infranqueable para la preparación de muestras, especialmente las de tipo cerámico o de rocas y minerales cuyo adelgazamiento era necesario a niveles que la transmisión del haz de electrones sea posible y que siempre ha dado lugar a problemas en la preparación de este tipo de muestras. En el caso concreto de materiales cerámicos de amplia comercialización como lo es el gres porcelánico que se obtiene a partir de mezclas de minerales del caolín con feldespatos y cuarzo (porcelanas "triaxiales", Verduch) la posibilidad de adelgazamientos directos ha abierto inmensas posibilidades al TEM.

En el caso del gres porcelánico, producto cerámico de mayor comercialización, se caracteriza por ser un material vitrificado en toda su masa y muy compacto, que presenta como característica esencial una porosidad extremadamente baja que le confiere excelentes propiedades mecánicas y químicas. La porcelana, al igual que el gres porcelánico, está formada por mullita y granos de cuarzo embebidos en una matriz vítrea. Estudios recientes (Martín-Márquez, 2013) han mostrado la formación de dos tipos de micro-regiones, de diferente composición, durante el proceso de cocción de la porcelana. Estas regiones están constituidas por aglomerados puros de arcilla y por zonas enriquecidas en feldespato. Durante el ciclo térmico, estas regiones reaccionan para formar dos tipos de mullita, a saber:

- Tipo I.- Mullita primaria de forma cúbica derivada de aglomerados puros de arcilla.
- Tipo II.- Mullita secundaria de relación de aspecto 3-10:1
- Tipo III.- Mullita secundaria de relación de aspecto alta, 30-40:1.

Resumiendo, la última generación de

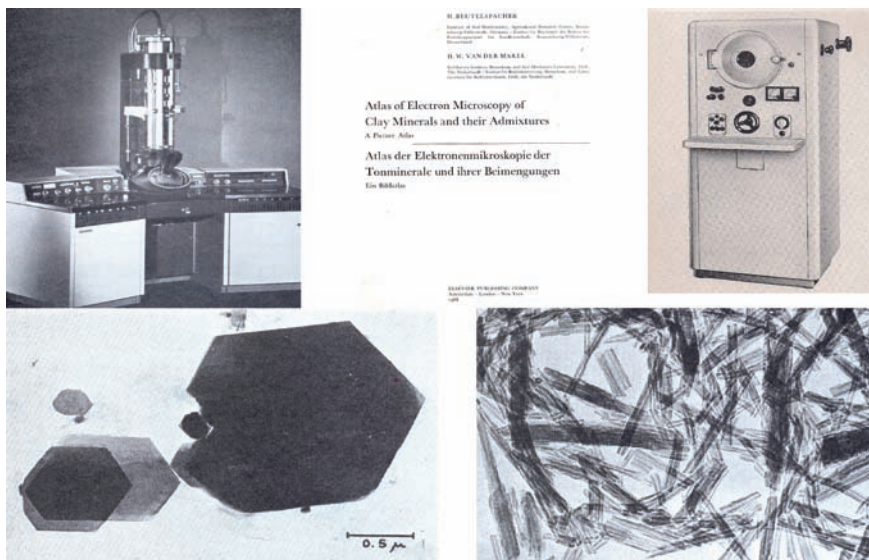


Fig. 1. Varios aspectos de la microscopía TEM y resultados en arcillas caolínicas en los años '70 (Galán y Espinosa, 1974)

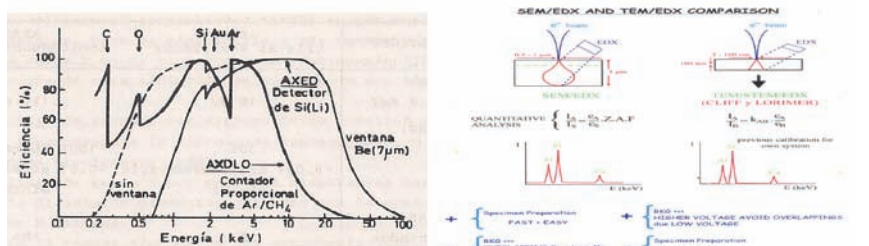


Fig. 2. Eficiencia de los detectores EDS de los años '80 y comparación de prestaciones analíticas entre los sistemas SEM/EDS y TEM/EDS en aquellas décadas (Rincón, 1990 y Rincón et al, 2005)

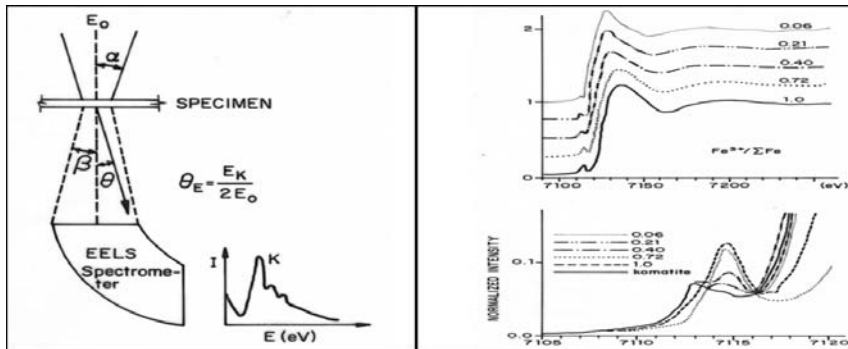


Fig. 3. Disposición de un espectrómetro EELS respecto a la muestra y tipos de espectros obtenidos (Rincón, 2011) (Peral et al, 2009)

“TEMs avanzados” se han convertido ya en microlaboratorios que permiten no sólo la observación de fases minerales y su análisis cristalográfico o químico, sino también en instrumentos que permiten el análisis de los enlaces y de los estados de oxidación de elementos en dichas fases y con nanoresolución espacial, algo que no era posible en los TEM de finales del siglo pasado. Por tanto, dicha técnica se ha convertido ya en un método indispensable para la investigación de minerales, como puede comprobarse en los recientes artículos de revistas tanto de la Mineralogía Básica como de la Mineralogía Aplicada.

REFERENCIAS

Beutelspacher H. and Van der Marel, H. W. (1968): *Atlas of Electron Microscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Elsevier, Amsterdam.

Galan, E. y Espinosa, J. (1974): *El Caolín en España Soc. Esp. Ceram. Vidr., Madrid*.

García Santos, Rincón, J. Ma. et al. (2005): *Characterization of a polypropilene fibered cement composite using ESEM, FESEM*. *Constr. Build. Mater.* 19, 396-403.

Gard, J.A. (1971): *The electron optical investigation of clays*.

Martín-Márquez, J. (2013): *Efecto del crecimiento de cristales de mullita sobre las propiedades físicas y tecnológicas del gres porcelánico*. Thesis. UAM. Madrid.

Peral, I. & Ferrer, S. (2009): *Synchrotron Radiation in Mineralogy. SEM*. Vol 28, p.7.

Rincon, J.M. (1990): *AEM as quality control for tiles*. *Tiles and Bricks*, 4, 24-27

Rincón, J.M. et al. (1999): *Characterization Techniques of Ceramics*. Springer. Berlin

Rincon, J.M. (2011): *TEM/EDS/EELS as electron probe alternative*. XIII ICC. T5, p.292. IETcc-CSIC.Madrid

Stoeger et al. (2003): *10thConf. Eur. Frontiers in EMicrosc. Mats. Sci.* Wiley. London.

Wenk, H.R. (2001): *Electron Microscopy in Mineralogy*. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg.