

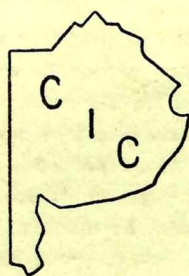
061.6
CI-Ca
10.223(29)

20
FICHADO



PROVINCIA DE BUENOS AIRES
GOBERNACION

ANALES
DE LA
COMISION DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS



EJEMPLO DE ESTIMACION CUANTITATIVA DEL CONTENIDO RELATIVO
DE MINERALES DEL GRUPO DE LAS ARCILLAS

L. F. ARISTARAIN

Separata de ANALES DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA
Tomo CXCII, Entrega I-II, Julio-Agosto, 1971



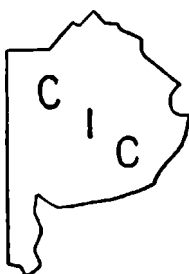
NORMAS PARA LOS AUTORES

1. ANALES publica unicamente trabajos originales e inéditos ; solamente por excepción podrá incluir trabajos cuya noticia se haya dado por otra publicación.
2. Los ANALES se distribuyen directamente por canje y venta. Los autores tendrán derecho a recibir 100 separatas de sus trabajos.
3. Los autores son personalmente responsables de la tesis y del contenido de sus trabajos y deberán realizar las correcciones de las pruebas de imprenta de los mismos.
4. La Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires se reserva el derecho de rechazar cualquier trabajo que sea sometido para publicación en ANALES si así lo considerara conveniente.
5. Los trabajos deberán ser presentados escritos a máquina, a doble espacio, en papel tamaño oficio o carta, utilizando una sola de las caras del papel y redactados en castellano. Las fórmulas podrán ir manuscritas y deberán ser suficientemente claras para la labor de la imprenta. Los gráficos se dibujarán en tinta china, o por otro medio, de manera tal de permitir la fácil y buena preparación de los elisés ; esto último es aplicable a todo tipo de ilustración. La cantidad será la mínima compatible con las necesidades de la buena comprensión del trabajo.
6. Los trabajos, luego de su título, llevarán un resumen en castellano y otro en idioma extranjero, este último de no más de 150 palabras. Dichos resúmenes deberán señalar el problema planteado, la indicación de los procedimientos y procesos y las conclusiones a que se arribe y hacer referencia sobre la precisión de los resultados, todo ello de manera sintética.
7. Los escritos originales destinados a ANALES, serán remitidos a la Comisión de Investigaciones Científicas, calle 526 entre 10 y 11, La Plata, a efectos de registrar fecha de entrega y posterior trámite.
8. La publicación de los trabajos, una vez aceptados, estará sujeta a las posibilidades de la Comisión y a las exigencias de la diagramación de ANALES.



PROVINCIA DE BUENOS AIRES
GOBERNACION

ANALES
DE LA
COMISION DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS



EJEMPLO DE ESTIMACION CUANTITATIVA DEL CONTENIDO RELATIVO
DE MINERALES DEL GRUPO DE LAS ARCILLAS

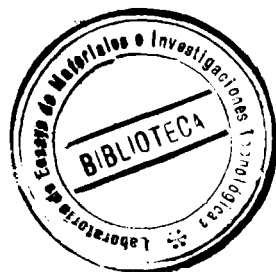
L. F. ARISTARAIN

Separata de ANALES DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA
Tomo CXCII, Entrega I-II, Julio-Agosto, 1971

LA PLATA

1 9 7 1

061.6
CI-Ca
10.223(29



EJEMPLO DE ESTIMACION CUANTITATIVA DEL CONTENIDO RELATIVO DE MINERALES DEL GRUPO DE LAS ARCILLAS

Por L. F. ARISTARAIN ¹

RESUMEN

Se presentan los métodos de preparación de las muestras, los criterios de identificación de los diferentes minerales y la discusión del método utilizado para efectuar la estimación cuantitativa del contenido relativo de minerales del grupo de las arcillas en perfiles de depósitos de caliche (\cong tosca).

ABSTRACT

Preparation of the samples, criteria of identification for the different minerals and discussion of the methods used for relative quantitative estimations of the clay minerals content in profiles of caliche (= tosca) deposits are presented.

INTRODUCCION

Durante un estudio de la variación de los minerales del grupo de las arcillas en perfiles de depósitos de caliche de Nueva México, U.S.A., (Aristarain, 1962, 1970, 1971), se procedió a la estimación cuantitativa del contenido relativo de esos minerales.

Dado el gran interés que tal tipo de estudios ha originado en los últimos años debido al gran número de aplicaciones que tiene en el campo de la mineralogía, de la petrología, de la sedimentología, del hidrotermalismo, etc., se presenta la metodología aplicada a un caso concreto así como la literatura respectiva con el objeto de estimular tales estudios en nuestro medio.

¹ Profesor Titular de Geología Económica de la Fac. de Ciencias Naturales y Museo de La Plata.

Nótese que la denominación caliche y depósitos de caliche se usa en la forma definida por el autor (Aristarain, 1962, 1970); caliche es equivalente a la roca calcárea denominada tosca en nuestro país.

PERFIL I- HIGH PLAINS, CHAVES COUNTY

NUEVA MEXICO U.S.A.

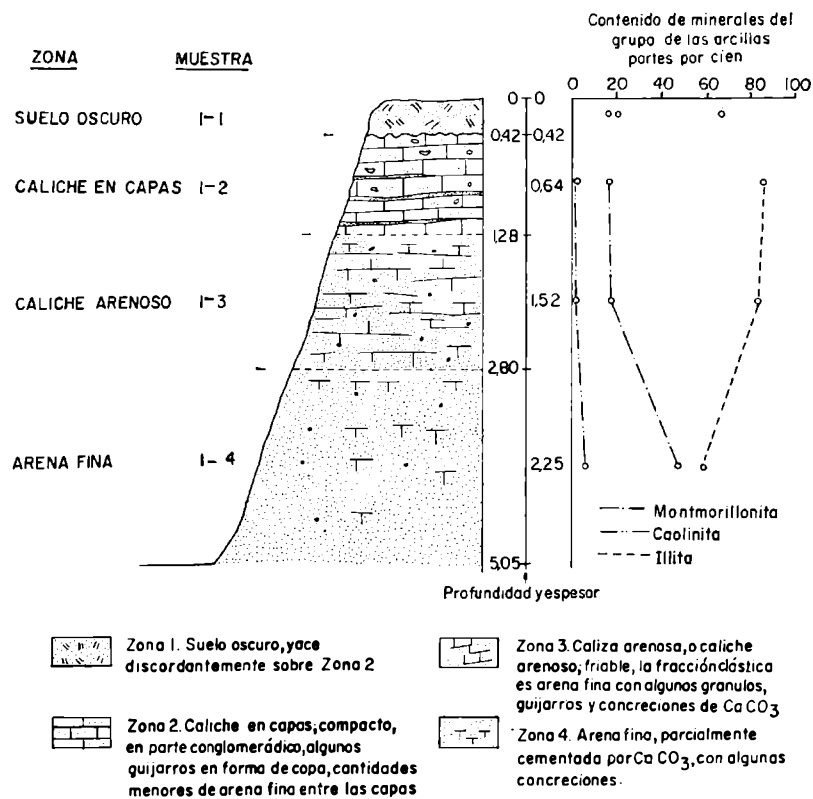


Fig. 1. — Contenido relativo de minerales del grupo de las arcillas en el Perfil I, de un depósito de caliche ubicado en Chaves County, Nueva México, en el lado sur de la Ruta Nacional de EE.UU. de Norteamérica 380, a 90 m al este de la Ruta Estatal 172.

Consecuentemente, el tratamiento previo de separación de las arcillas está orientado teniendo en cuenta el gran contenido de CaCO₃ de las muestras estudiadas.

La figura 1 representa uno de los perfiles estudiados.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras estudiadas contienen un alto porcentaje de carbonato de calcio, ocasionalmente yeso, y moderado a bajo contenido de óxidos de hierro libres. En algunos de ellos también hay pequeñas cantidades de óxidos de manganeso y materia orgánica.

El carbonato de calcio es calcita, que es tanto detrítico como autigénico, el último es de grano muy fino (menos de dos micrones) y la dispersión de materiales finamente molidos por medio de agua no dio resultados. Por esta razón la desagregación química fue elegida como método de dispersión.

Dos a cuatro gramos de muestra fueron usados, según el tamaño de partículas predominante en cada muestra. Dos gramos de limo o cuatro gramos de arena gruesa proveyeron suficiente material para los estudios por rayos X y microscopía.

Las muestras fueron molidas a menos de 0,147 milímetros (malla 100) y carbonatos y yeso se disolvieron con una solución buffer de ácido acético con acetato de sodio para pH5. El ión sodio fue usado debido a su relativamente bajo poder de reemplazo (Grim, 1953). La disolución de carbonatos fue usualmente llevada a cabo a temperatura ambiente, durante 24 horas; en varios casos fue necesario calentar la muestra por 30 minutos en un baño de agua a 50° C para completar la reacción. Centrifugación en solución de acetato de sodio completó el procedimiento.

También fueron aplicados tratamientos químicos para eliminar los óxidos de hierro libres y la materia orgánica debido a que la remoción de ambos componentes aumenta considerablemente la orientación paralela de las partículas arcillosas, cuando son sedimentadas en superficies planas, y consecuentemente incrementa la intensidad de los rayos X difractados por los planos (00 *l*).

La descomposición de la materia orgánica fue realizada, después que los carbonatos fueron removidos, por tratamiento con H₂O₂ (30 %) más una solución buffer de ácido acético con acetato de sodio para pH5 (Jackson, 1956; Brindley, 1961).

Los óxidos de hierro libres, excepto Fe₂O₄, fueron removidos con el método de ditionato-citrato-bicarbonato, propuesto por Jackson (1956), que consiste en un tratamiento con ditionato de sodio (Na₂S₂O₄) como agente de reducción, citrato tribásico de sodio (Na₃C₆H₅O₇) 0,3 M como agente quelador para el hierro y bicar-

bonato de sodio (NaHCO_3) 1 M como separador; el pH del sistema fue 7,3.

La fracción granulométrica considerada en este estudio fue menor que dos micrones; en la cual están prácticamente contenidos todos los minerales del grupo de las arcillas.

Estos minerales fueron separados por medio de suspensiones en columnas de agua y la concentración se llevó a cabo mediante sedimentación, decantación y centrifugación (Krumbein and Pettijohn, 1938).

Los minerales arcillosos fueron montados sobre portaobjetos de vidrio, tipo para microscopía, siguiendo la técnica descrita por Grim (1934); se obtuvieron seis preparados idénticos de cada muestra.

IDENTIFICACION DE MINERALES DEL GRUPO DE LAS ARCILLAS

Los minerales de que se trata fueron identificados principalmente con un difractómetro de rayos-X (Cu/Ni), usando los agregados orientados, complementado con cámaras de polvo y microscopía óptica.

Se obtuvieron diagramas para todas las muestras en el difractómetro, en su estado natural y después de calentarlas a 300° C, 400° C, 450° C y 500° C (Richardson, 1961; MacEwan, 1951; Warshaw, Rosenberg y Roy, 1960; Brown, 1961). El calentamiento a las temperaturas indicadas fue realizado en muestras montadas en los portaobjetos usando un horno con regulador de temperatura, la velocidad de calentamiento fue de 17° C por minuto, el tiempo de calentamiento fue de cuatro horas para cada temperatura y las muestras fueron enfriadas directamente en aire a temperatura ambiente.

Cada muestra fue también analizada con los rayos-X después de ser tratada con glicerol usando las técnicas descritas por MacEwan (1944 y 1946) según modificación de Kaufman (Jackson, 1956).

Finalmente, todas las muestras fueron tratadas con HCl (50 %) y estudiadas mediante el difractómetro de rayos-X, para evaluar el contenido de caolinita *versus* clorita.

Otros métodos complementarios fueron aplicados también a varias muestras, tal como tratamiento con sales de amonio (MacEwan.

1946), con sales de potasio (Barshad, 1950), con aminoácidos (Giesecking, 1939) y con agua (Mering, 1946; Norrish, 1954).

Los minerales del grupo de las arcillas presentes en las muestras fueron: illita, montmorillonita, caolinita, clorita y minerales de capas mezcladas al azar (randomly mixed layers) de illita y montmorillonita, de illita y clorita, de illita montmorillonita y clorita.

Los criterios de identificación de estos minerales son los indicados a continuación:

Illita: El término illita (Grim, Bray y Bradley, 1937; Molloy y Kerr, 1961) es usado para definir el mineral del tipo mica que tiene un espacio basal d igual a 10 Å y reflexiones del orden superior (00 l), que no se expanden con el tratamiento de glicerol o glicol, ni se contraen cuando se las somete al calor. Después del calentamiento hasta 500° C no son observables cambios, excepto algún adelgazamiento de los picos debido a la contracción de pequeñas cantidades de capas mezcladas de montmorillonita.

Illita pura es un mineral raro en estas muestras; prácticamente siempre tiene pequeñas cantidades de montmorillonita intercaladas al azar (ver figuras 2 a 4).

Montmorillonita: El mineral que se define como montmorillonita en este estudio está caracterizado por una amplia reflexión (001) que se presenta en la región comprendida entre 6,15 y 6,70 grados 2θ (Cu/Ni) que corresponden a 14,36 Å y 13,19 Å respectivamente en muestras no sometidas a tratamientos especiales y secas al aire. Esta variación depende del tipo y del porcentaje de cationes y/o cantidad de agua intercalada entre las capas, también depende del porcentaje de capas intercaladas de otros minerales arcillosos (illita o illita más clorita). El espaciado más frecuentemente observado es el de 14,25 Å.

El tratamiento con glicerol expande el espaciado basal (001) a un valor de aproximadamente 18 Å, comprendido entre 17,32 Å y 18,02 Å (MacEwan, 1946).

Calentando las muestras a 300° C, 400° C, 450° C y 500° C se produce el colapso irreversible de la montmorillonita con un espaciado basal similar al de la mica y aparece una reflexión pronunciada cerca de los 28° 2θ (McEwan, 1961; Molloy y Kerr, 1961).

El tratamiento del mineral considerado con soluciones acuosas de hidroclouros de aminoácidos (gelatina), expande los espaciados basales a 26,7 Å. Varias muestras fueron también tratadas con sales

de potasio y amonio y el d (001) se redujo a 12,10 Å y 12,27 Å respectivamente, valores que están de acuerdo con los obtenidos por Barshad (1950).

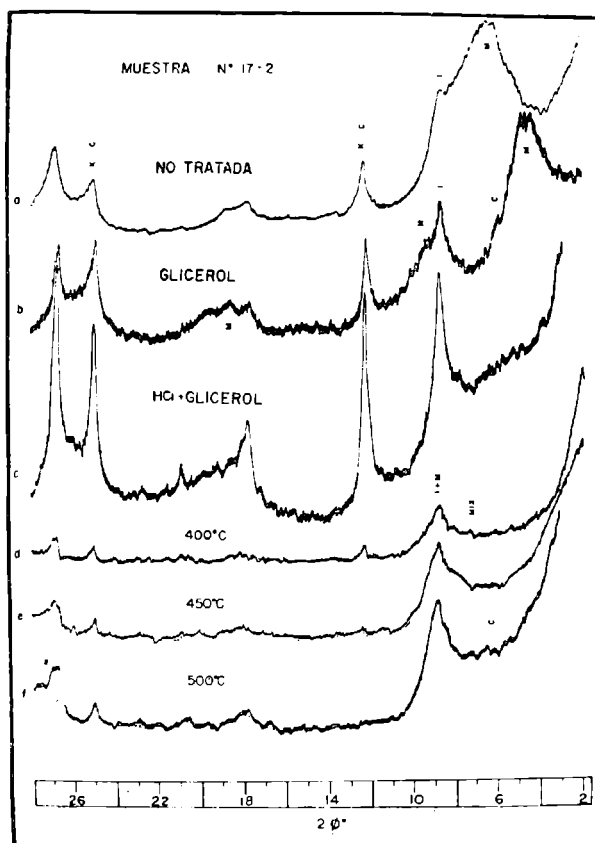


Fig. 2. — Diagramas de difracción de rayos-X (Cu/Ni) obtenidos con agregados orientados paralelamente que muestran : illita prácticamente pura (10 Å, ver curvas *b* y *c*) caolinita (ver curva *c* especialmente, tomada después de tratamiento con HCl) y capas mezcladas de illita-montmorillonita-clorita (ver rama de ángulos menores de 2θ del pico 10 Å en curvas *d*, *e* y *f*) Montmorillonita y clorita están presentes. Referencias : K = caolinita, I = illita, C = clorita, M = montmorillonita y Mix = capas mezcladas.

Las muestras tratadas con sales de amonio fueron radiadas después de ser saturadas con agua y glicerol; la saturación con agua produce una ligera expansión del d basal de 12,27 Å a 12,40 Å y el tratamiento con glicerol lo aumenta a 17 Å.

Todas las características antes mencionadas indican que la montmorillonita de los depósitos de caliche es montmorillonita cálcica (ver figuras 2 a 4).

Caolinita y clorita: Los estudios microscópicos evidenciaron la presencia de caolinita y clorita en las muestras estudiadas, pero la existencia de abundante montmorillonita y de varios tipos de minerales de capas mezcladas dificultó el análisis por medio de los rayos-X.

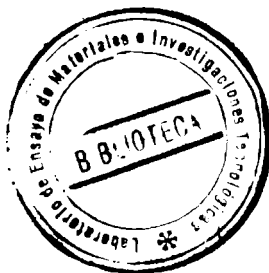
La presencia de clorita es rápidamente demostrada por rayos X cuando se observan reflexiones no expandibles (001) y (003); sin embargo, las reflexiones basales de orden impar de algunas cloritas son de muy baja intensidad, lo que parece ser una característica común de las cloritas sedimentarias y atribuible a un menor desarrollo de la capa de brucita y algunos iones con coordinación tetraedral ubicados entre las capas de mica y brucita (Johns, Grim y Bradley, 1954). En las muestras descritas en este trabajo, la intensidad de (003) es tan débil que su detección cierta es prácticamente imposible; (001) puede ser observado pero sólo con dificultad.

Para eliminar la reflexión (001) de montmorillonita de la región de 14 Å las muestras fueron tratadas con glicerol, o glicol o calentadas. La resolución de los picos (001) de ambos clorita y montmorillonita no fue completa, pero (001) de clorita fue revelado como un hombro sobre la rama de los valores 2θ altos o bajos, respectivamente, del pico de montmorillonita.

Las muestras de color blanco-amarillento o blanco-grisáceo se tornaron color castaño intenso cuando se calentaron a 400° C, volviendo a castaño claro cuando se recalentaron a 450° C ó 500° C; el color permaneció después del enfriamiento de las muestras. Efectos similares, atribuidos a clorita, fueron descritos por Warshaw, Rosenberg y Roy (1960).

La caolinita es fácilmente identificada con rayos X cuando está sola o asociada con otros minerales que no sean clorita o aquellos del subgrupo caolín.

La caolinita se caracteriza por intensas reflexiones (001) y (002) y una serie de reflexiones más débiles (Brindley y Robinson, 1946; Brindley, 1951; Murray y Lyons, 1956). A causa de la coincidencia de las reflexiones (001) y (003) de caolinita con (002) y (004) de clorita, fue considerado necesario obtener nueva información para



demostrar la presencia de caolinita, a pesar de las muy bajas cantidades de clorita presente en las muestras estudiadas.

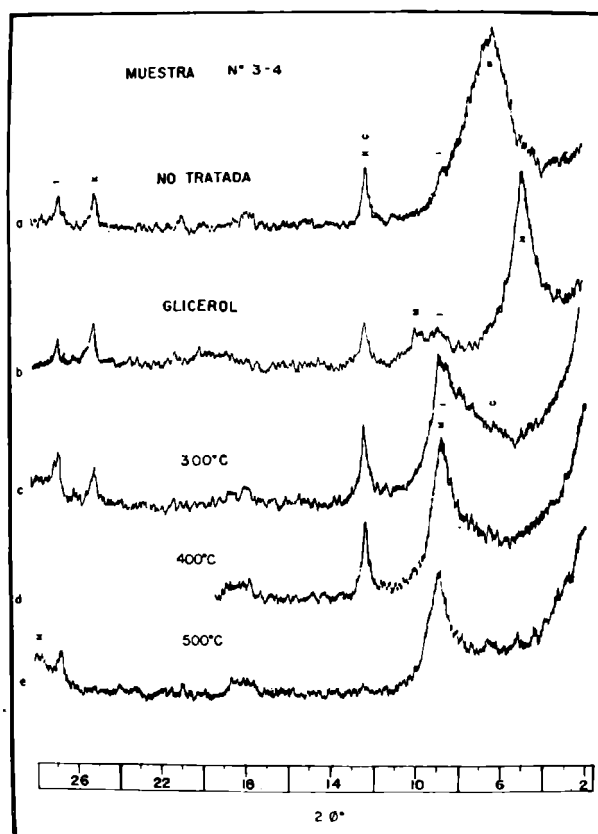


Fig. 3. — Diagramas de difracción de rayos-X (Cu/Ni) obtenidos con agregados orientados paralelamente que muestran montmorillonita prácticamente pura; curva *a* muestra secada a temperatura ambiente, curva *b* muestra tratada con glicerol y curvas *c*, *d* y *e* muestras calentadas a 300° C, 400° C y 500° C respectivamente. Nótese el desplazamiento de las reflexiones (001). Caolinita, illita y clorita están presentes. Referencias: K = caolinita, I = illita, C = clorita y M = montmorillonita.

En estas circunstancias, fue usada una combinación de tres métodos adicionales para probar la presencia de caolinita y clorita. El primer método considera que el $d(002)$ de caolinita es 3,57 Å y el $d(004)$ de clorita rica en sílice y hierro (como las cloritas sedimentarias) varía de 3,50 Å a 3,56 Å (Brindley, 1961). Sin embargo, el pico (004) de montmorillonita está en la misma región del espectro, la posición exacta depende principalmente de la

cantidad y tipo de capas mezcladas (mixed layer) presente, enmascarando el pico de caolinita y/o clorita. En muestras tratadas con glicerol, la montmorillonita tiene la reflexión (005) en la misma zona interfiriendo con las determinaciones. El tratamiento con calor (400° C) eliminará estas interferencias a causa del colapso de la montmorillonita y el pico de caolinita se desplazará levemente hacia los ángulos menores de 2θ y el de clorita hacia los ángulos mayores 2θ (Warshaw, Rosenberg y Roy, 1960; Pinsak y Murray, 1960) lo cual permite la identificación de ambos minerales. Sin embargo, las intensidades de los picos de algunas muestras de clorita disminuyen marcadamente cuando calentadas, haciendo difícil su determinación.

El segundo método usa la diferente estabilidad térmica de ambos minerales (Brindley y Robinson, 1951; Grim, 1953).

La estructura de la caolinita es destruida calentando la muestra a 550° C, aun cuando podría ser a temperatura bastante más baja dependiendo de la velocidad y duración del calentamiento, la cristalinidad del mineral y otros factores. (Warshaw, Rosenberg y Roy, 1960).

La clorita puede o no ser afectada por tal calentamiento; en cloritas sedimentarias la pérdida de propiedades de difracción depende también de estos factores, pero el límite de estabilidad térmica es menor que el de la caolinita (Johns, Grim y Bradley, 1954).

En estas muestras la clorita, por regla general, parece ser afectada después del calentamiento a 400° C, mientras que la caolinita permanece inalterada. Pero en otros casos ambos minerales pierden sus propiedades de difracción cuando calentados a 450° C - 500° C bajo las condiciones especificadas.

El tercer método usado consiste en la eliminación de la clorita por tratamiento ácido (Brindley, 1961; Grim, 1953). Usando HCl en cantidades crecientes y bajo diferentes condiciones se encontró que la caolinita permanece insoluble cuando es tratada con una solución uno a uno durante 12 horas y a 80° C, mientras la clorita es completamente destruida (ver figuras 2 a 4).

Minerales de capas mezcladas (= mixed layer mineral = heteropolytypes = interstratificates) : La presencia de minerales de capas mezcladas al azar es un hecho común en las muestras estudiadas; éstos se caracterizan por dar una serie no integral de reflexiones basales (MacEwan, Ruiz Amil y Brown, 1961).

Las combinaciones de minerales arcillosos formando interestratificaciones al azar en estas muestras son: illita y montmorillonita, illita y clorita e illita, clorita y montmorillonita.

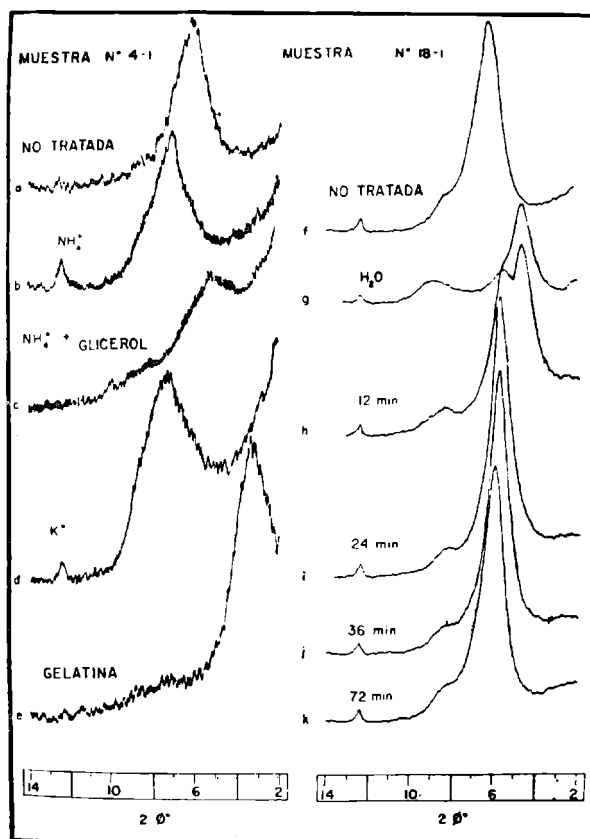


Fig. 4. — Diagramas de difracción de rayos-X (Cu/Ni) obtenidos con agregados orientales paralelamente de montmorillonita. Curva *a* muestra montmorillonita no tratada, curvas *b* a *e* muestra desplazamiento del pico (001) que resultan de tratamientos con citrato de amonio, doble tratamiento con citrato de amonio y glicerol, con cloruro de potasio, y con gelatina, respectivamente. Curva *f* muestra montmorillonita no tratada secada en aire a temperatura ambiente, curva *g* saturada con agua, y curvas *h* a *k* después de 12, 24, 36 y 72 minutos de secado al aire a temperatura ambiente. Nótese el doble pico en curva *g* debido a diferencias en deshidratación.

Las bases para la identificación de estas mezclas han sido desarrolladas por Hendricks y Teller (1942), MacEwan (1949, 1958); Bradley (1953), Weaver (1956, 1958) y otros.

Las propiedades de los minerales de capas mezcladas indican las fases minerales que las forman y el porcentaje relativo de cada una de ellas. Los tratamientos con glicerol y calor fueron usados en las identificaciones; el espaciado basal d de estas interestratificaciones depende de las cantidades relativas de cada fase que la compone y el desplazamiento de los picos, debido a esos tratamientos, permite la estimación del porcentaje de cada mineral. Estos porcentajes fueron determinados con curvas que relacionan la migración de los picos de combinación 001/001 y 001/002 al porcentaje de cada mineral, calculados por Brown y MacEwan (1951) y MacEwan (1958) para muestras no tratadas y para muestras expandidas con glicerol.

Illita-montmorillonita es la asociación más común de minerales arcillosos interestratificadas al azar en las muestras estudiadas; prácticamente todas las illitas y montmorillonitas contienen capas mezcladas del otro mineral. Estos heteropolitipos presentan picos de combinación 001/001 entre los valores de 10 Å y 14,39 Å que se contraen irreversiblemente a 10 Å cuando son calentados a 300° C y que se expanden con saturación de glicerol a valores que dependen de la cantidad de montmorillonita interestratificada.

Generalmente están presentes dos tipos de combinaciones de illita-montmorillonita y predominan en todas las muestras, una con illita como el mineral principal y montmorillonita en cantidades menores, la cual es descripta ordinariamente como illita, la otra con proporciones inversas es llamada montmorillonita.

También se encuentran minerales de capas mezcladas al azar formados por illita-montmorillonita-clorita, pero con mucha menor frecuencia que la combinación illita-montmorillonita.

El pico de combinación de las tres reflexiones (001) se ubica en cualquier parte entre 10 Å y 14,36 Å, la característica distintiva es que solamente montmorillonita se contrae cuando se calienta dando un valor basal d mayor que 10 Å para la estratificación mineral de 3 fases (Weaver, 1958). El porcentaje de clorita en relación a illita y montmorillonita es siempre pequeño y en la misma muestra varios picos de pequeña intensidad indican varias combinaciones de estos tres minerales.

En las muestras estudiadas la interestratificación al azar de illita-clorita es rara. Esta asociación es fácilmente identificable porque ni se expande ni se contrae cuando es tratada con calor, glicerol o sales de diferentes cationes.

ESTIMACIONES CUANTITATIVAS RELATIVAS DE MINERALES
DEL GRUPO DE LAS ARCILLAS*Discusión del método usado*

Varios autores han desarrollado métodos para medir la relación cuantitativa entre la intensidad de una reflexión particular de un mineral, medida con el difractómetro de rayos X, y el peso porcentual del mismo (Klug y Alexander, 1954).

Los minerales arcillosos han sido medidos cuantitativamente y semicuantitativamente con los mismos métodos (Talvenhiemi y White, 1952; Yoshikawa y Sudo, 1961; Brindley, 1961), usando agregados orientados paralelamente y reflexiones (00 *l*).

La posibilidad de hacer determinaciones cuantitativas de los minerales contenidos en todas las muestras estudiadas de los múltiples perfiles fue descartada debido a: 1) bajo orden de cristalinidad, 2) diferencias de cristalinidad de una muestra a otra, 3) diferencias en el diámetro de grano de un mismo mineral de una muestra a otra, 4) cambios de grado de orientación de muestra a muestra, 5) falta de análisis químicos de cada mineral y 6) existencia común de fases interstratificadas.

Sin embargo, se consideró posible estimar las proporciones relativa de cada mineral arcilloso dentro de cada muestra, considerando la cantidad de uno de ellos como unidad. La aplicabilidad del método del control de las variables que afectan la intensidad de las reflexiones.

El procedimiento seguido consistió, primero, en anular la influencia de algunos de las variables que afectan la intensidad de las reflexiones y minimizar la importancia de otras, segundo, en medir experimentalmente el resto de las variables y tercero, en establecer una unidad o norma de comparación de la cantidad relativa de los minerales considerados.

Illita fue el mineral elegido como norma; su valor dentro de cada muestra fue considerado igual a uno, sin considerar su cantidad absoluta, los otros minerales presentes en la muestra fueron expresados en forma relativa a la illita. Como la absorción dentro de la misma muestra es igual para todos los minerales, la illita actúa como una norma interna (internal standard).

Todos los agregados orientados fueron preparados siguiendo exac-

tamente el mismo procedimiento y por el mismo operador para minimizar y normalizar las variables de tipo personal.

Debido a que las intensidades integradas de las reflexiones basales de todos los minerales arcillosos de cada muestra son registradas casi "simultáneamente", se considera que las variables instrumentales las afectan uniformemente.

La influencia de polarización y los factores Lorentz y temperatura, que dependen del ángulo 2θ , pueden ser calculadas experimentalmente y aplicadas las correcciones pertinentes.

Esto significa que además de las diferencias en abundancia relativa, las diferencias en diámetro de grano, el grado de orientación, el grado de cristalinidad y los cambios en la composición química de cada fase serán las principales variables desconocidas que controlan las variaciones de las intensidades integradas, reflejadas por un mismo mineral, cuando se comparan muestral de un mismo perfil.

En la literatura se citan varios ejemplos en los cuales el grado de cristalinidad (Schultz, 1960) y/o el origen (Oinuma y Kobayashi, 1961), el grado de orientación paralela (Brindley y Kurtossy, 1961) y la composición (Schultz, 1960; Bradley y Grim, 1961) influyen en la intensidad de las reflexiones.

La posibilidad de variaciones en la composición química de cada mineral parecería ser un problema crítico, prima facie, porque la extensión de composición de las illitas, cloritas y montmorillonitas es muy amplio.

La intensiva investigación realizada sobre montmorillonita indica que este mineral tiene la misma composición en todas las muestras de caliche estudiadas, y las cantidades relativas de clorita no fueron estimadas en ese trabajo, como se mencionará luego.

Entonces, el único mineral que ofrece dudas sobre la constancia de su composición es illita. Pero, si se considera que el espesor de los perfiles muestreados es de un par de metros aproximadamente, que los sedimentos que forman cada perfil fueron depositados bajo condiciones similares y que todos fueron sometidos a los mismos procesos diagenéticos, puede esperarse que todas las illitas del mismo perfil tengan aproximadamente la misma composición química, siempre y cuando los sedimentos de cada perfil hayan tenido la misma fuente de roca. No se intentó establecer el último punto, sin embargo, a causa del pequeño espesor de los sedimentos muestreados, y porque no son observados grandes hiatus sedimen-

tarios en el perfil, se asumió que la fuente de roca para cada perfil fue la misma. Bajo estas circunstancias es razonable, aunque arbitrario, suponer similar composición de illita *en cada perfil*

Iguals argumentos podrían ser utilizados para suponer que el diámetro de grano y el grado de cristalinidad de cada mineral arcilloso son similares cuando se comparan *muestras del mismo perfil*; esta suposición es también arbitraria.

El grado de orientación paralela de los minerales arcillosos sedimentados sobre portaobjetos depende principalmente del método de preparación de las muestras y de la cantidad y forma de las partículas de las fases cristalinas y amorfas. La sedimentación sobre las superficies planas se realizó a partir de suspensiones en agua y durante los procesos de dispersión todas las sustancias que cementaban los clastos fueron prácticamente disueltos; además cuarzo y otros minerales están casi ausentes en los agregados orientados estudiados y todas las especies arcillosas que se encontraron tienen hábito tabular, de manera tal que es lógico suponer que el grado de orientación fue similar para las muestras del mismo perfil.

Bajo todas estas circunstancias la intensidad reflejada de un determinado plano ($00l$) de cada mineral sería proporcional al peso de la fase respectiva en cada muestra *del mismo perfil*.

Entonces, es necesario establecer la relación entre una parte en peso de illita, o la intensidad integrada representativa de una de sus reflexiones de rayos X medida en las cartas tomadas con el difractómetro, con una parte en peso de los otros minerales o sus áreas representativas en las cartas, lo cual se trata a continuación. Debido a que las reflexiones ($00l$) elegidas para cada mineral con el propósito de comparación se presentan a ángulos diferentes, las correcciones debidas a las variables angulares serán también introducidas aquí.

Originalmente Talvenhiemo y White (1952) estudiaron experimentalmente las relaciones entre peso porcentual y áreas integradas de reflexiones basales de montmorillonita, illita y caolinita considerando diferentes cationes interestratificados, diferentes compuestos orgánicos interestratificados y varios diámetros de grano. Ellos demostraron que el área de intensidad integrada es una función lineal del peso porcentual de cada mineral y que la relación de áreas integradas de las reflexiones ($00l$) de una mezcla compuesta por partes iguales de montmorillonita, caolinita e illita es aproximadamente igual a 5:1:1, medidas con un planímetro en las cartas de difrac-

ción obtenidas a partir de un agregado orientado paralelamente y tratado con glicerol.

Johns, Grim y Bradley (1954) hicieron estimaciones cuantitativas relativas de minerales arcillosos contenidos en sedimentos Recientes del Golfo de México, cerca de la costa de Texas, utilizando la forma experimental del factor de funciones determinado por Bradley (1953) y corregido por Bradley, Burst y Graf (1953) para condiciones de enfoque. Ellos establecieron que la relación de áreas integradas de picos (001) de cantidades iguales de illita y montmorillonita medidas en diagramas de difracción de rayos-X obtenidos con agregados orientados paralelamente y tratados con glicol es 1:4.

Estos autores también establecieron que las áreas que los picos (002) de caolinita y (004) de clorita sedimentaria puede ser comparada directamente con la reflexión (003) de illita para estimar cantidades relativas de estos minerales sobre la base de que cantidades iguales de cada una de ellas produce intensidades integradas iguales.

Weaver (1958) estableció que sólo una estimación aproximada puede ser obtenida con este método y que en una muestra con igual cantidad de illita y montmorillonita no tratada, la intensidad integrada del pico 14 Å es aproximadamente tres veces la del pico 10 Å de illita. El también expresó otras relaciones pero no explicó el procedimiento seguido para obtenerlas.

Todos estos resultados citados, relacionando illita y montmorillonita muestran buena correspondencia porque los valores 5 (muestras tratadas con glicerol), 4 (tratadas con glicol) y 3 (no tratadas) resultan de las mediciones hechas de 18, 17 y 14 Å aproximadamente y porque la polarización, y los factores de Lorenz y de temperatura decrecen las intensidades, en la dirección de los valores crecientes del ángulo 2θ . Varios autores han aceptado y generalizado el uso de este método. Hathaway y Carrol (1954) lo aplicaron a esquistos, suelos y tilitas; Pinsak y Murray (1960) a sedimentos del Reciente, y Hensel y White (1960) a suelos desarrollados sobre till.

El método que usa las reflexiones (001) y (003) de illita como norma interna es considerado satisfactorio para estas muestras, especialmente porque los resultados de Johns, Grim y Bradley (1954) fueron obtenidos con sedimentos del Reciente y por la similitud que existe entre los minerales arcillosos estudiados por ellos y los descritos aquí.

Las intensidades integradas fueron medidas con un planímetro. Las cartas de difracción de rayos X obtenidas con muestras saturadas con glicerol fueron usadas para estimar el contenido relativo de montmorillonita. El área del pico de la reflexión (001), que corresponde a 18 Å aproximadamente, fue comparada con la intensidad integrada del pico (001) de illita de acuerdo con el método del Talvenhiemo y White. Los resultados fueron comparados con aquellos obtenidos de las intensidades integradas de montmorillonita no tratada (14 Å) y la correspondencia es satisfactoria. Correcciones debido a la presencia de montmorillonita intercalada con illita, y vice versa, fueron aplicadas cuando el contenido de la fase menor era mayor que el 10 %.

La cantidad relativa de caolinita fue estimada comparando la intensidad integrada de su pico (002) con el (003) de illita siguiendo el método de Johns, Grim y Bradley. Para realizar esta estimación se combinó la información proporcionada por los diagramas de difracción de rayos X de muestras no tratadas y tratadas con glicerol, con ácido o calentadas, porque las muestras no tratadas y aquellas tratadas con glicerol que contienen montmorillonita tienen las reflexiones (004) y (005) respectivamente cerca de la posición del pico (002) de caolinita.

La clorita está presente en muy pequeñas cantidades en prácticamente todas las muestras pero las estimaciones cuantitativas de este mineral fueron dejadas de lado porque en muchas de las muestras estudiadas la baja cristalinidad de este mineral, y su relativamente bajo porcentaje, producen picos pequeños y anchos que hacen la comparación muy dificultosa.

Los valores que representan las intensidades de las reflexiones (00 *l*) seleccionadas, permiten el cálculo de las proporciones relativas en partes porcentuales.

RESULTADOS

Los resultados de las estimaciones cuantitativas de las cantidades relativas de los minerales arcillosos fueron graficados en la forma indicada en la figura 1 a los efectos de su posterior análisis e interpretación.

REFERENCIAS

- Aristarain, L. F. (1962). *Caliche deposits of New Mexico*. Ph. D. Thesis, Harvard University, pp. 292.
- (1970). *Chemical analyses of caliche profiles from New Mexico*. Jour. Geol., v. LXXVIII, 201-212.
- (1971). *Clay minerals in caliche deposits of eastern New México*. Jour. Geol., v. LXXIX, 75-90.
- (1971). *On the definition of caliche deposits*. Zeitschrift für Geomorphologie, v. XV, 274-289.
- Barshad, I. (1950). *The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice*. Am. Min., v. XXXV, 225-238.
- Bradley, W. F. (1953). *Analysis of mixed-layer clay mineral structures*. Anal. Chem., v. XXV, 727-730.
- Bradley, W. F., Burst, J. F. and Graf, D. L. (1953). *Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite*. Am. Min., v. XXXVIII, 207-217.
- Bradley, W. F. and Grim, R. E. (1961). *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Ch. V., pp. 208-241. (G. Brown, Editor), Mineralogical Society, London.
- Brindley, G. W. and Robinson, K. (1946). *The structure of kaolinite*. Min. Mag., v. XXVII, 242-253.
- (1951). *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Ch. VI, pp. 173-198 (G. W. Brindley, Editor), Mineralogical Society, London.
- Brindley, G. W. (Editor) (1951). *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Mineralogical Society, London, 345 pp.
- Brindley, G. W. (1961). *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Ch. I, pp. 1-50 & Ch. VI, pp. 242-296 (G. Brown, Editor), Mineralogical Society, London.
- Brindley, G. W. and Kurtossy, S. S. (1961). *Quantitative determination of kaolinite by X-ray diffraction*. Am. Min., v. XLVI, 1205-1215.
- Brown, G. and Mac Ewan, D. M. C. (1951). *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Ch. XI, 266-284 (G. W. Brindley, Editor), Mineralogical Society, London.
- Brown, G. (Editor) (1961). *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Mineralogical Society, London, 544 pp.
- Gieseking, J. E. (1939). *The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals*. Soil Science, v. XLVII, 1-13.
- Grim, R. E. (1934). *The petrographic study of clay minerals. A laboratory note*. Jour. Sed. Petrol. V. IV, 45-46.
- (1953). *Clay mineralogy*. McGraw Hill Book Co., New York, Toronto, London, 384 pp.
- Grimm, R. E., Bray, R. H. and Bradley, W. F. (1937). *The mica in argillaceous sediments*. Am. Min., v. XXII, 813-829.
- Hathaway, J. C. and Carroll, D. (1954). *Distribution of clay minerals and ion-exchange capacity in some sedimentary materials*. Clays and clay minerals, pp. 264-276 (A. Swineford and N. Plummer Editors). Publication 327, Nt. Acad. Sci., Nat. Res. Coun., Washington.

- Heudricks, S. B. and Teller, E. (1942). *X-ray interference in partially ordered layer lattices*. Jour. Chem. Phys., v. X, 147-167.
- Hensel, D. R. and White, J. L. (1960). *Time factor and the genesis of soils on early Wisconsin Till*. Clays and clay minerals, pp. 200-215 (A. Swineford, et al. Editors), Monograph 5, Pergamon Press, New York, Oxford, London, Paris.
- Jackson, M. L. (1956). *Soil chemical analysis-advanced course*. Pub. by the author, Dept. of Soils, Univ. of Wisconsin, 997 pp.
- Johns, W. D., Grim, R. E. and Bradley, W. F. (1954). *Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods*. Jour. Sed. Petrol., v. XXIV, 242-251.
- Klug, H. P., and Alexander, L. E. (1954). *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. John Wiley and Sons, New York, 716 pp.
- Krumbein, W. C., and Pettijohn, F. J. (1938). *Manual of sedimentary petrography*. Appleton-Century-Crofts Inc., New York, 549 pp.
- MacEwan, D. M. C. (1944). *Identification of the montmorillonite group of minerals by X-rays*. Nature, London, v. CLIV, 577-578.
- (1946). *The identification and estimation of the montmorillonite group of minerals, with special reference to soil clays*. Jour. Soc. Chem. Ind., v. LXV, 298-305.
- (1949). *Interpretation of X-ray diagrams of soil clays*. Jour. Soil Science, v. I, p. 90-103.
- (1951). *X-ray identification and crystal structure of clay minerals*. Ch. IV, pp. 86-137 (G. W. Brindley, Editor), Mineralogical Society, London.
- (1958). *Fourier transform methods. Calculation of diffraction effects for different types of interstratification*. Kolloidzshr., v. CLVI, 61-67.
- (1961). *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Ch. IV, pp. 143-207 (G. Brown, Editor), Mineralogical Society, London.
- MacEwan, D. M. C., and Ruiz Amil, A., and Brown, G. (1961). *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Ch. XI, pp. 393-445, (G. Brown, Editor), Mineralogical Society, London.
- Mering, J. (1946). *On the hydration of montmorillonite*. Trans. Faraday Soc., 42 B, pp. 205-219.
- Molloy, M. W., and Kerr, P. F. (1961). *Diffractometer patterns of A. P. I. reference clay minerals*. Am. Min., v. XLVI, 583-605.
- Murray, H. H., and Lyons, S. C. (1956). *Correlation of papercoating quality with degree of crystal perfection of kaolinite*, Clays and minerals. pp. 31-40 (A. Swineford, Editor). Publication 456, Nt. Acad. Sci., Res. Coun., Washington.
- Norrish, K. (1954). *Swelling of montmorillonite*. Disc. Faraday Soc., T. XVIII, 120-134.
- Oinuma, K., and Kobayashi, K. (1961). *Problems of rapid clay mineralogical analysis of sedimentary rocks*. Clays Science (Japan), v. I, 8-15.
- Pinsak, A. P., and Murray, H. H. (1960). *Regional clay minerals patterns in the Gulf of Mexico*, Clays and clay minerals. pp. 162-177 (A. Swineford et al. Editors), Monograph 5, Pergamon Press, New York, London, Oxford, Paris.
- Richardson, H. M. (1961). *X-ray identification and crystal structures of clay mine*

- rals.* Ch. III, pp. 132-142 (G. Brown, Editor), Mineralogical Society, London.
- Schultz, L. G. (1960). *Quantitative X-ray determinations of some aluminous clay minerals in rocks, Clays and clay minerals.* pp. 216-224 (A. Swineford et al. Editors), Monograph 5, Pergamon Press, New York, London, Oxford, Paris.
- Talvenhiemo, G., and White, J. L. (1952). *Quantitative analysis of clay minerals with the X-ray spectrometer.* *Analyt. Chem.*, v. XXIV, 1784-1789.
- Warshaw, C. M., Rosenberg, P. E., and Roy, R. (1960). *Changes effected in layer silicates by heating below 550°C.* *Clay Minerals Bull.*, v. IV, 113-126.
- Weaver, C. E. (1956). *The distribution and identification of mixedlayer clays in sedimentary rocks.* *Am. Min.*, v. XLI, 202-221.
- (1958). *Geologic interpretation of argillaceous sediments, Part I, Origin and significance of clay minerals in sedimentary rocks.* *Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geol.*, v. XLII, 254-271.
- Yoshikawa, K., and Sudo, T. (1961). *Quantitative estimation of montmorillonite in uranium deposits, Tottori Prefecture.* *Clay Science*, v. I, 1-8.

