

ANALISIS CUANTITATIVO DE CUARZO EN ARCILLAS DE LA PROVINCIA
DE BUENOS AIRES, POR DIFRACCION DE RAYOS X

Dr. Adrián Mario Iñiguez *

Dra. Patricia E. Zalba **

SERIE II, N° 375

- * Investigador del CONICET; Profesor de Cristalografía de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo.
- ** LENIT-CONICET.

INTRODUCCION

Uno de los problemas permanentes que existe dentro del campo de estudio de las arcillas, es el de su cuantificación y muy particularmente el problema de la cuantificación del contenido de cuarzo, ya que ofrece serias dificultades para su realización. Esto nos ha llevado a realizar investigaciones tendientes a desarrollar un método cuantitativo, que en principio se adapte a nuestros materiales naturales, lo cual es sumamente importante para la industria.

Existen varios métodos de análisis cuantitativo, los cuales se han desarrollado en diversas partes del mundo y muchos de ellos llegaron a resultados comparativos satisfactorios, inclusive Hofman, dice que la difracción de Rayos X es quizás el mejor método individual.

El análisis cuantitativo por difracción de Rayos X, se basa en la medida de las intensidades difractadas, asumiendo que las intensidades son una medida directa de la proporción de un componente en una mezcla. Desde este punto de vista, por ejemplo, si en una mezcla las reflexiones del cuarzo son dos veces más intensas que las de otra muestra, se podría decir que el cuarzo se encuentra en una relación 2:1 en las mismas, teniendo en cuenta que esto se cumple sólo en casos especiales.

Nosotros hemos encontrado, que si bien las intensidades de las reflexiones (h, k, l) son proporcionales a la cantidad de mineral presente y la relación que guardan es lineal, la misma puede expresarse así:

$$\frac{I_1 + I_2}{2} = \% \text{ Qz}$$

siendo I_1 intensidad de (100) de cuarzo
 I_2 intensidad de (101) de cuarzo
Qz cuarzo

Todos estos aspectos y las técnicas que se aplican en difracción son tratadas en forma extensa por Klug and Alexander (1967)

Un factor importante a tener en cuenta son los coeficientes de absorción lineal (μ) y másico (μ^*) de los minerales analizados, los cuales expresan la disminución de la intensidad de un haz de Rayos X que pasa a través de la materia. El primero de estos coeficientes (μ), está definido por la relación $-dI/I = \mu dx$, o $I = I_0 e^{-\mu x}$,

donde $-dI$ es la disminución de la intensidad al atravesar un espesor dx , I_0 es la intensidad incidente e I la intensidad después de pasar un espesor total x . En la segunda ecuación el exponente puede ser escrito $-(\mu/\rho)\rho x$, donde ρ es la densidad del material y x es la masa por unidad de área del absorbente. La intensidad es el flujo de energía por unidad de área del haz de Rayos X; la cantidad (μ/ρ) es el coeficiente de absorción de energía por unidad de masa del material y es independiente de la densidad.

El coeficiente de absorción másico μ^* es igual:

$$\mu^* = \mu/\rho$$

ambos μ y μ^* varían con la longitud de onda de la radiación.

Algunos coeficientes de absorción másica μ^* de minerales y óxidos para radiación de $\text{CuK}\alpha$, tomados de Brown (1961), son los siguientes: Calcita, 71; Pirita, 200; illita, 51; Caolinita, 31; Ortoclasa, 49; SiO_2 , 34,9; etc.

METODOS Y PROCEDIMIENTOS UTILIZADOS

El principal problema que se presenta cuando se quiere realizar un análisis cuantitativo, es el de obtener la reproductividad de los resultados al analizar distintas alícuotas de la misma muestra, sobre todo en muestras preparadas con proporciones conocidas de un determinado mineral (artificiales).

Los detalles de las experiencias que hemos realizado son válidos para el análisis porcentual de cuarzo en caolinita, habiéndose logrado una estandarización del método y que puede ser aplicable en cualquier equipo siempre y cuando se obtenga una buena reproductividad de los resultados.

METODO CON ESTANDAR INTERNO

Los pasos que se han seguido son los siguientes:

1. Se obtuvo muestra de caolinita pura procedente de Georgia,

EE.UU., totalmente exenta de cuarzo. El cuarzo se obtuvo como producto de molienda y posterior fraccionamiento granulométrico. Siempre se debe tener en cuenta el tamaño de partícula. Gordon y Harris (1955-1956), estudiaron las intensidades de las reflexiones del cuarzo en fracciones gradadas entre 0,3 a 300 micrones, observando que las máximas intensidades eran obtenidas en el rango entre 5 a 20 micrones pudiendo extenderse éste entre 4 y 35 micrones. Tanto en la fracción más fina como en la más gruesa, se observa una brusca disminución de las intensidades. Las menores intensidades que muestran las partículas mayores, son debidas a fenómenos de extinción y la disminución de la intensidad en partículas menores pueden ser atribuidas a la existencia de una "capa amorfa" que rodea a las mismas, como lo observaron también Gordon y Harris (op. cit.).

Por esta razón, la molienda del cuarzo para mezclas artificiales debe realizarse hasta que el total pase tamiz malla 325, en cuyo caso se obtiene reproductividad en los resultados de las intensidades.

2. Con caolín puro (Georgia) y cuarzo molido de granulometría controlada, se realizaron mezclas artificiales desde 5 % a 90 % con una gradación de 5 %, las cuales fueron mezcladas y homogeneizadas de la siguiente manera: primero se mezclan ambos minerales en mortero de ágata durante 10 minutos y luego se tamiza la mezcla por malla 230, repitiendo 3 veces cada operación para cada muestra.

3. Se coloca la muestra en un portamuestras de aluminio. La muestra debe ser preparada de tal forma de obtener un preparado no orientado y compactado convenientemente de tal manera que la superficie que será expuesta a los Rayos X sea homogénea, con lo cual se consigue que la superficie específica de cada mineral sea la máxima en todo el preparado expuesto a los Rayos X.

4. Toma de intensidades: cada una de las muestras preparadas de la forma señalada precedentemente, es colocada en el goniómetro para ser expuesta a los Rayos X. Los picos cuyas intensidades van a medirse son seleccionados previamente, por lo tanto en el ángulo 2θ correspondiente, se busca en forma manual la máxima intensidad y es allí, con el goniómetro fijo, donde se toman las lecturas a un tiempo constante. En nuestro caso se han tomado 3 lecturas de 10 segundos cada una para cada pico y en tres posiciones distintas de la muestra; es decir se toman 3 lecturas en el centro del preparado, tres corriendo el portamuestras hacia atrás y tres corriendo el portamuestras hacia adelante, de tal forma de lograr la contribución total en las reflexiones de cada uno de los picos leídos. Se debe tener cuidado siempre que la muestra sea bañada en cada posición por la totalidad del haz de Rayos X.

RESULTADOS OBTENIDOS

Tal como se señalara precedentemente, el mayor problema econ-

trado, fue el de la reproductividad de los resultados obtenidos, es así que en un principio los mismos fueron totalmente aberrantes, hasta que se consiguió lograr una buena homogeneización y la compactación adecuada en la preparación de la muestra, con lo cual se obtuvieron resultados más coherentes.

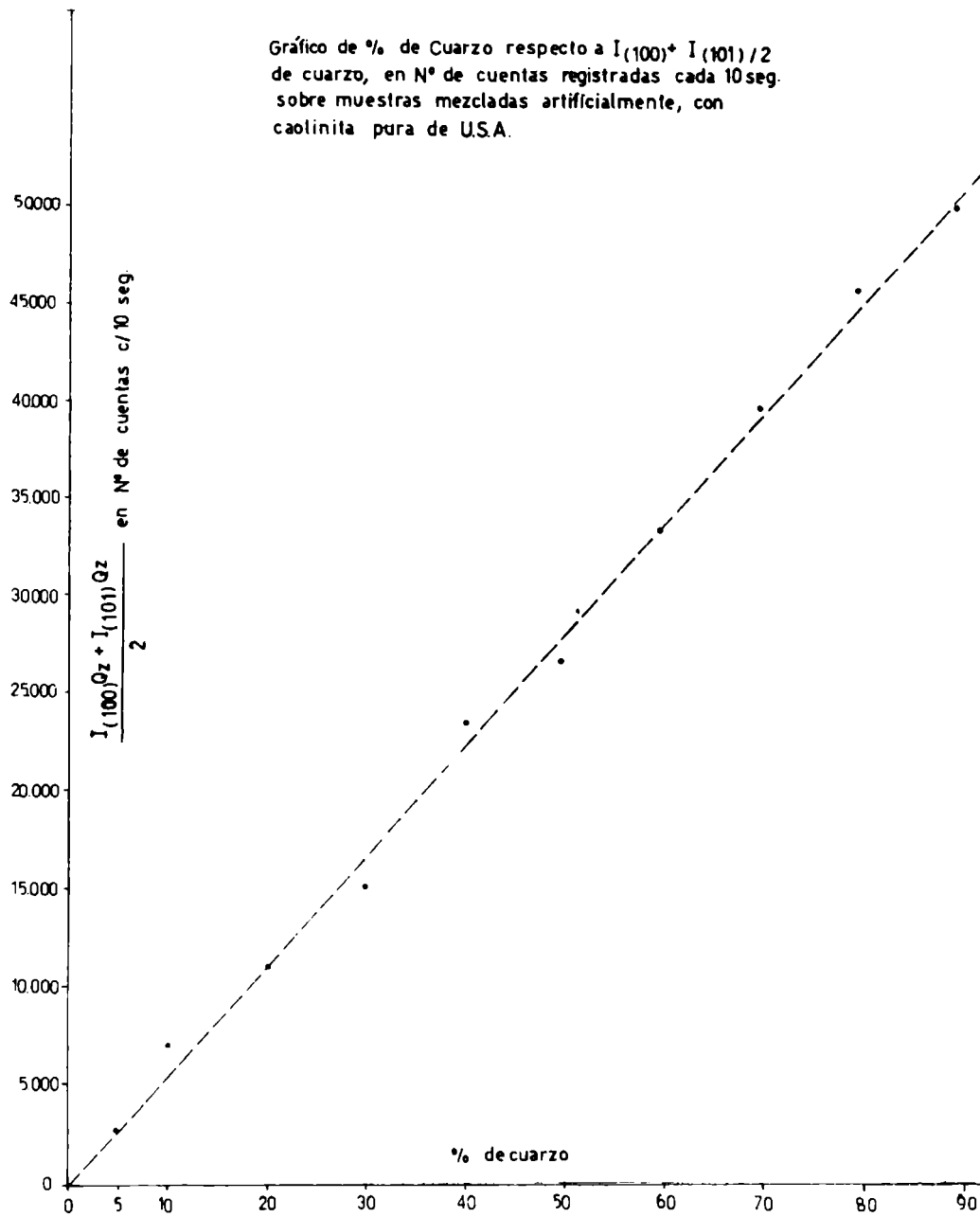
En la tabla I pueden observarse las intensidades de los picos de 4,26 Å (100) y 3,33 Å (101) de cuarzo para mezclas de cuarzo y caolín entre 5 y 90 %. En la figura 1, se muestra un gráfico en el cual se ha representado en las abscisas, el porcentaje de cuarzo y en las ordenadas los valores de $I(100)Qz + I(101)Qz$ de la tabla I. Los mismos corresponden a la máxima intensidad leída, como se explicara anteriormente. Tal como puede verse en el mismo, existe una variación lineal entre los valores obtenidos de $I(100)Qz + I(101)Qz/2$ y el porcentaje de cuarzo. Se ha comprobado que las desviaciones que se observan, se debían a problemas de homogeneización de la muestra. Estas, al ser nuevamente homogeneizadas daban puntos que caían sobre la recta teórica. En las últimas determinaciones, se ha logrado tener una desviación inferior al 1 %, valor que es muy satisfactorio dado los fines que se persiguen. Es obvio recordar que las mezclas fueron de cuarzo y caolinita pura.

Una vez obtenida la recta que relaciona las intensidades con el tanto por ciento de cuarzo, se realizaron lecturas sobre muestras naturales de la Provincia de Buenos Aires, especialmente de las arcillas refractarias que contenían únicamente cuarzo y caolinita. Estas muestras fueron molidas en molinos rotatorios de porcelana hasta que la totalidad pasó malla 120 y después una alícuota fue molida en mortero de ágata hasta que la totalidad pasó malla 325 y se prepararon en idéntica forma a las anteriores. En estas lecturas se pudo apreciar una alta homogeneidad en la muestra, lo cual se debe sin duda a que naturalmente ya está distribuido el cuarzo en toda la muestra y que el proceso de molienda en molino rotatorio por una parte y en mortero de ágata por otra, unido esto a los dos tamizados que implican, hacen que se obtenga una excelente homogeneización, lo cual se revela en la obtención de los resultados. Hecho el cálculo de los mismos y volcados al gráfico 1, se obtuvieron los tanto por ciento de cuarzo en las muestras. Las muestras analizadas contaban con análisis químicos completos realizados en el LEMIT, (tabla II) por lo tanto al tener únicamente cuarzo y caolinita presentes en la muestra, con el cálculo de la fórmula estructural de caolinita, se puede deducir el tanto por ciento de cuarzo en la muestra. Los resultados en ambos casos fueron idénticos con un error de ± 1 %, con lo cual deducimos que el método es perfectamente aplicable a la determinación del porcentaje de cuarzo en las arcillas de la Provincia de Buenos Aires.

METODO CON ESTANDAR EXTERNO

A efectos de independizar variables del equipo de Rayos X, re-

Fig.1



gistrador, etc., como también de disponer de un método cuando hay superposición de picos tales como illita 3,33 Å con 3,34 Å de cuarzo, etc. se puso a prueba el método con estándar externo. Se agregó fluorita pura a las muestras en una proporción conocida; en nuestro caso, hemos dividido el peso total de la muestra por 5 y agregamos de fluorita el valor obtenido de esta operación. Siendo conocida también la proporción de cuarzo, se procedió a la homogeneización de la muestra en forma similar a la señalada precedentemente. Para este caso, se tomaron lecturas de los picos correspondientes a (112) para el cuarzo y a (200) para fluorita. La relación entre

$$\frac{I(112)Qz}{I(200)F}$$

y el porcentaje de cuarzo, es lineal. En la tabla III se ofrecen los datos de intensidades de mezclas artificiales de cuarzo, caolín y fluorita, desde 10 a 90 por ciento de cuarzo. En la figura 2 se muestra un gráfico de intensidades de cuarzo y fluorita en función del porcentaje de cuarzo, construido en base a los datos de la tabla III. La ventaja de este método es la independencia de las condiciones del equipo para la cuantificación, pero sí se debe tener muy en cuenta la homogeneización de la muestra; además tal como dijimos precedentemente se eligen picos de Qz y fluorita que no se superponen con los de arcillas, evitando de esta manera cometer errores. La mayor exactitud se obtiene cuando los resultados de lecturas de intensidades en las diferentes posiciones y de diferentes alícuotas de la muestra son similares o con diferencias poco significativas.

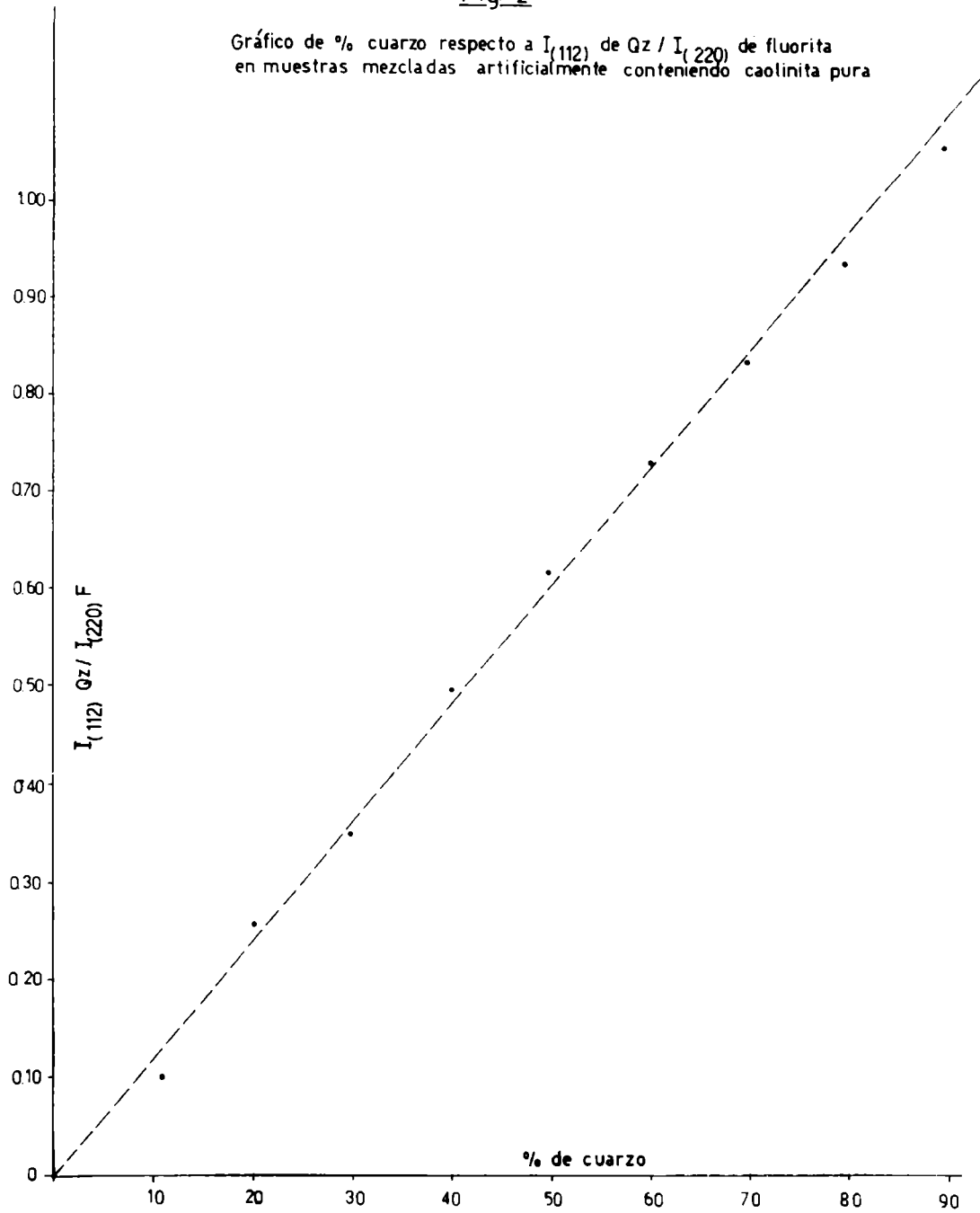
Finalmente se señala que no se pueden tener en cuenta las intensidades del cuarzo 100 por ciento como referencia ya que a través de las experiencias realizadas, se ha observado que al tener cuarzo puro las intensidades son menores que una mezcla de 90 por ciento de cuarzo con 10 por ciento de caolinita por ejemplo. Esto se debe a que la caolinita actúa como aglutinante haciendo que la superficie específica del cuarzo expuesta a los Rayos X sea mayor, ya que al estar presente la caolinita se puede obtener un preparado bien compactado, con una superficie completamente lisa; en cambio al tener cuarzo puro, dadas sus características, no se obtiene la misma superficie en el preparado, por más que se lo compacte, y por lo tanto la superficie específica del cuarzo expuesta a los Rayos X es menor. Se ha verificado esto mismo para ambos casos expuestos.

CONCLUSIONES

1. Se ha demostrado que los métodos expuestos, para mezclas de

Fig. 2

Gráfico de % cuarzo respecto a $I_{(112)}$ de Qz / $I_{(220)}$ de fluorita
en muestras mezcladas artificialmente conteniendo caolinita pura



caolinita y cuarzo son perfectamente aplicables y correctos en muestras de la Provincia de Buenos Aires.

2. Se ha obtenido buena reproductividad de resultados, tanto en las mezclas artificiales como naturales, cuando éstas han sido correctamente homogeneizadas y preparadas con una compactación adecuada, lo cual se revela en la similitud de resultados al realizar las mediciones de intensidad en las distintas posiciones del portamuestras y de diferentes porciones de la misma muestra.

3. El control efectuado, teniendo en cuenta el análisis químico en muestras naturales de la Provincia de Buenos Aires de caolinita y cuarzo puros, con las determinaciones por Rayos X de las mismas muestras, ha proporcionado excelentes resultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Brown G., 1961.- The X-Ray identification and crystal structures of Clay minerals. London.
- Gordon R. L. and G. W. Harris, 1955.- Efecto of particle size on the quantitative determination of quartz by X-Ray diffraction. Nature, 169, 1135.
- Hoffman D., 1947; 1948.- X-Ray Analysis with according X-Ray diffraction spectrometer. Am. Min., 32, 508; 33, 645.
- Iñiguez Rodriguez A. M., P. E. Zalba y O. O. Decastelli, 1974.- La difracción de Rayos X y su aplicación en la determinación porcentual de los componentes mayores del cemento portland. LEMIT-ANALES, 13-19.
- Klug H. P. and L. E. Alexander, 1967.- X-Ray diffraction procedures. 7, 390-439. New York - London.

Agradecimientos.- Los autores agradecen al Sr. Jorge Meda, a la Srta. Patricia Dooley y a la Sra. Marta Ramirez de Orsini, la colaboración prestada en el desarrollo del presente trabajo.

TABLA I. DATOS DE MEDICION DE INTENSIDADES EN MEZCLAS ARTIFICIALES DE CUARZO Y CAOLINITA

Cuarzo %	I(100)QZ	I(101)QZ	$\frac{I(100) + I(101)}{2}$
5	2 100	4 045	3 072
10	3 198	11 438	7 318
20	5 350	16 698	11 024
30	6 630	24 760	15 695
40	8 356	38 400	23 378
50	9 941	43 269	26 605
60	12 598	54 092	33 345
70	14 100	65 032	39 566
80	15 818	76 132	45 975
90	14 137	85 367	49 752

Nota.- Los valores de las intensidades que figuran en la tabla están dados en número de cuentas en 10 segundos y son el promedio de 9 lecturas tomadas en tres posiciones diferentes, tal como se indica en el texto, para cada uno de los planos señalados de cuarzo.

TABLA II. VALORES COMPARATIVOS DE CUARZO POR VIA QUIMICA Y POR RAYOS X EN CUATRO MUESTRAS
DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

<u>Muestra</u>	<u>Vía Química (%)</u>	<u>Rayos X (%)</u>
B2	24	26
B4	2	2,5
B12	2	3
B14	10	11

Nota.- En todos los casos, los análisis por Rayos X arrojan porcentajes mayores que por vía química (aproximadamente + 1 %).

TABLA III. DATOS DE MEDICION DE INTENSIDADES EN MEZCLAS ARTIFICIALES DE CUARZO
Y CAOLINITA Y FLUORITA

Cuarzo (%)	Fluorita (%)	I(112)QZ	I(220)F	$\frac{I(112)QZ}{I(220)F}$
10	16,6	795	6 991	0,11
20	16,6	1 805	6 851	0,26
30	16,6	2 410	6 720	0,35
40	16,6	3 192	6 510	0,49
50	16,6	4 090	6 520	0,62
60	16,6	4 850	6 555	0,73
70	16,6	5 521	6 600	0,83
80	16,6	5 912	6 309	0,93
90	16,6	6 830	6 462	1,05

Nota.- Los valores de las intensidades que figuran en esta tabla, están dados en número de cuantas en 10 segundos y son el promedio de 9 lecturas tomadas en 3 posiciones diferentes, tal como se señala en el texto, para cada uno de los planos (h k l) de cuarzo y fluorita.