

12 ABR. 1989

Universidad de la República
FACULTAD DE AGRONOMIA



**ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LOS
PRE - TRATAMIENTOS DE LAS ARCILLAS
PARA SU IDENTIFICACION POR DIFRACCION
DE RAYOS X**

IBRAIM FORD

FACULTAD DE AGRONOMIA
DEPARTAMENTO DE DOCUMENTACION Y BIBLIOTECA

Nt

**NOTAS TECNICAS
Nº 3**

MONTEVIDEO-URUGUAY

Las solicitudes de adquisición y de intercambio con esta publicación deben dirigirse al Departamento de Documentación, Facultad de Agronomía, Garzón 780, Montevideo - URUGUAY'

Comisión de Publicaciones Científicas :

Martín Buxedas, Primavera Izaguirre, Carlos Bentancourt (profesores),
Pablo Fernández (estudiante),
Roberto Malfatti (profesional),
Alicia Torres (comunicadora rural).

Algunas consideraciones sobre los pre-tratamientos de las arcillas para su identificación por difracción de rayos X / Ibraim Ford - Montevideo : Facultad de Agronomía, 1988. - 32 p. - (Nota Técnica : 3)

ARCILLA
IDENTIFICACION
Ford, Ibraim

CDU 549

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LOS PRE-TRATAMIENTOS DE LAS ARCILLAS PARA SU IDENTIFICACION POR DIFRACCION DE RAYOS X.

IBRAIM FORD (*)

RESUMEN

Se discuten en este trabajo, los posibles efectos de los pre-tratamientos químicos de las muestras de suelos o materiales sedimentarios, sobre el comportamiento de los minerales arcillosos en la difracción de rayos X. Se pone especial énfasis en la necesidad de procurar obtener una porción de la arcilla, sin pre-tratamiento químico, cuyos difractogramas deberán servir de referencia en la identificación y caracterización mineralógica. Particularmente los pre-tratamientos químicos para eliminar la materia orgánica, disolver carbonatos y óxidos de hierro, pueden modificar las respuestas de algunas arcillas a los tratamientos de identificación por difracción de rayos X. Las conclusiones que se pretendan formular acerca de las condiciones de génesis y/o de las propiedades físico-químicas de las arcillas, cuando su identificación ha estado precedida por tales pre-tratamientos, podrían resultar erróneas.

I. INTRODUCCION

Para efectuar en el laboratorio los diversos análisis de las fracciones inorgánicas de suelos, sedimentos y materiales de alteración, se hace necesario en la mayoría de los casos, someter a la muestra bruta a una serie de pre-tratamientos, cuyo objeto es la obtención de porciones enriquecidas en unos u otros componentes y/o la eliminación de interferencias.

Recibido 8 de marzo de 1988

Aceptado 8 de marzo de 1988

(*) Cátedra de Geología.

Para el análisis mineralógico de la arcilla por difracción de rayos X se requiere efectuar sobre la muestra bruta, una serie de procedimientos o pre-tratamientos, algunos de los cuales han sido adoptados por muchos investigadores, como prácticas rutinarias. Estos pre-tratamientos incluyen: a) métodos de desagregación, dispersión y/o defloculación de la arcilla y su separación de otras fracciones granulométricas en columnas de sedimentación (incluyendo procedimientos para obtener separaciones dentro de la fracción arcilla); b) métodos para eliminar la materia orgánica ligada a la arcilla; c) métodos para eliminar sales de baja solubilidad; d) eliminación de sales solubles; e) métodos para eliminar los óxidos e hidróxidos de hierro libre.

Existe una profusa bibliografía sobre los diversos métodos que se han propuesto, en relación a unos u otros pre-tratamientos. Llama la atención la falta de estandarización de los métodos de pre-tratamientos de arcillas. Como lo señala Thorez (1976), puede decirse que cada investigador tiene su propia metodología, la que difiere en uno u otro aspecto con la de otros, introduciendo variables que en ocasiones pueden implicar grandes contrastes en los resultados.

La naturaleza de los minerales arcillosos les confiere notables propiedades físico-químicas. Su pequeñísimo tamaño de partícula (lo que les da una enorme superficie activa), y las características de sus redes cristalinas, hacen que estos minerales sean particularmente sensibles y reactivos.

En Ford (1984) ya fue planteado que los pre-tratamientos, particularmente los relacionados a la eliminación de materia orgánica, los óxidos libres de hierro y los carbonatos, podrían provocar modificaciones en las características del comportamiento de la arcilla en la difracción de rayos X. En dicho trabajo se recomienda efectuar . . . “el montaje de la arcilla para correr un primer difractograma sin someterla a ningún tratamiento previo, para suelos normales, evitando incluso el uso de dispersantes en la separación . . .” Thorez (1976) hace consideraciones en el mismo sentido y plantea que la preparación de las muestras deben ser lo más simple posible.

En el presente trabajo se dan recomendaciones y pautas metodológicas con la intención de darle uniformidad a los futuros trabajos de identificación y caracterización de arcillas en el Uruguay.

II. LA SEPARACION DE LA FRACCION ARCILLA

El objetivo de separar la arcilla de las otras fracciones granulométricas, es obtener una muestra suficientemente enriquecida en minerales arcillosos. La

baja cristalinidad general de los minerales arcillosos, expresión de la cual es su pequeño tamaño de partícula, hacen que se deba disponer de montajes para difracción, con el mayor número posible de cristales por unidad de superficie, de modo de obtener intensidades adecuadas en los difractogramas. Por otra parte, la técnica de montaje que se usa con propósitos de identificación de especies, es la llamada de "agregados orientados"; es decir, se procura obtener montajes donde el mayor número posible de partículas (cristales) queden con una misma orientación espacial, para reforzar así, la intensidad de la difracción de los planos basales. La mezcla con partículas de mayor tamaño compite con las de arcilla, por el área expuesta al haz de rayos X, además de dificultar la obtención de buenos montajes en agregados orientados.

II. 1. Desagregación de la muestra

La separación de la fracción arcilla se efectúa por los métodos clásicos, en columnas de decantación. El problema comienza con los procedimientos para separar las partículas individuales de arcilla de su estado de agregación (entre sí y con otras fracciones), en que normalmente se encuentran.

En la agregación de las partículas de arcilla intervienen varios factores, desde la "historia coloidal" de la arcilla en sí misma, hasta las diversas interacciones con otros componentes del suelo o sedimento, tales como óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos, principalmente de hierro y aluminio, sílice, materia orgánica, carbonatos, etc.

Muchas veces se recurre como rutina, previo a llevar la muestra o columnas de decantación, a métodos químicos para romper agregados (disolver óxidos o carbonatos, eliminar materia orgánica, etc.). Aquí es donde comienzan los problemas del pre-tratamiento. El autor aconseja eliminar esta práctica: *no efectuar ningún tratamiento químico a priori*, sin haber aplicado antes métodos mecánicos de desagregación, puesto que cualquiera que sea el método químico, puede introducir alteraciones en la naturaleza de la arcilla, tal como analizaremos con cierto detalle más adelante. Los métodos mecánicos de desagregación son varios: los manuales, previo remojo prolongado en agua destilada, remojo prolongado seguido de tratamiento mecánico de agitación, remojo prolongado seguido de congelamiento-descongelamiento, ultrasonido*, etc.

(*) El autor no ha experimentado aún la desagregación con ultrasonido.

Una vez lograda una desagregación aunque sea parcial, se lleva a la muestra a columnas de decantación con agua destilada, sin usar peptizantes (ver más adelante), procurando obtener una porción de fracción arcilla de esta primera etapa.

Es posible que aún queden agregados sin romper, los que pueden contener arcillas no totalmente coincidentes mineralógicamente, con las que ya se desagregaron. Por otra parte, si se pretenden realizar determinaciones cuantitativas (en realidad semi-cuantitativas) de especies de arcillas presentes, el lograr una completa desagregación es muy importante. Para esto se sugiere reiterar con la parte de muestra libre de la primera porción de arcilla extraída, los procedimientos mecánicos empleados al comienzo u otros alternativos, pero sin recurrir a tratamientos químicos. Las experiencias del autor le han indicado que esta segunda serie de tratamientos mecánicos, con una parte de la arcilla ya extraída de la muestra (lo que disminuye la viscosidad del medio), reduce considerablemente el número y tamaño de los agregados, llevando a suspensión nuevas porciones de arcilla.

Si finalmente quedaran algunos agregados sin destruir, y si se entiende justificada la extracción de la arcilla contenida en los mismos, podrían aplicarse alternativamente algunos de los tratamientos químicos empleados para la destrucción o disolución de las sustancias cementantes. Esta última porción se analizará mineralógicamente, teniendo como referencia los difractogramas de las arcillas extraídas en las etapas anteriores, lo que desde el punto de vista interpretativo resulta esencial.

II.2. Suspensión y separación de la arcilla en la columna de decantación

Se señaló anteriormente la inconveniencia de usar agentes dispersantes y/o peptizantes (desfloculantes) a priori de verificar si la arcilla desagregada se mantiene o no en suspensión en agua destilada, habiendo procedido como se indicó en II. 1. El agregado de cualquier agente dispersante o peptizante introduce electrolitos que modificarán el equilibrio de las dobles capas difusas, afectando sin duda (particularmente en esmectitas y vermiculitas) la población de cationes de la intercapa, con lo cual la respuesta de la arcilla a los primeros difractogramas pre-tratamientos de identificación, serían influenciados por dicho proceso. En opinión del autor es importante obtener un difractograma de

la arcilla con su "población" catiónica poco modificada, que se supone se obtiene cuando sólo se ha usado agua destilada.

Suele ocurrir que la arcilla sedimente más o menos rápidamente por agregación-floculación o que incluso gelifique, manteniéndose aparentemente en suspensión, pero adquiriendo ésta una cierta rigidez (aspecto gelatinoso). Muchas veces, cuando la floculación está determinada por la presencia de sales solubles, es suficiente lavar la arcilla con agua destilada para que se desflocule y/o disperse. El lavado se efectúa de manera distinta, según la arcilla esté gelificada o no. Si la arcilla sedimenta sin haber gelificado, se deposita bastante rápidamente en el fondo de la probeta, dejando un sobrenadante claro, el cual puede cuidadosamente sifonarse y reemplazarse por agua destilada. En muchas ocasiones se logra suspender la arcilla con uno o dos lavados: la agitación vigorosa luego de renovar el agua es muy importante.

Cuando la arcilla ha gelificado, suele ser muy lenta su sedimentación por lo que el lavado conviene hacerlo por centrifugado o por diálisis.

Si luego de efectuados los lavados indicados no se logra la estabilización de la suspensión, para obtener una porción de arcilla no tratada, se recomienda lo siguiente: remover con la barra agitadora cuidadosa y lentamente la parte precipitada o gelificada, de manera que en el primer caso la arcilla quede nuevamente diseminada en todo el líquido, y en el segundo se rompa la estructura del gel. Repitiendo esta operación cuatro o cinco veces a intervalos adecuados, se va mejorando la selección de las partículas más finas. Cumplida esta etapa se extrae cuidadosamente por sifonado, evitando turbulencias, una porción de la arcilla precipitada o gelificada, de la parte superior o zona de contacto entre el sobrenadante y la arcilla. En la mayoría de los casos con estas arcillas se logran obtener buenos difractogramas.

III.3. El uso de agentes químicos para la estabilización de las suspensiones de arcilla

II. 3.1. Algunos conceptos y alternativas al uso de peptizantes

Luego de haber obtenido una porción de arcilla por el procedimiento indicado en II. 2, y siempre que no se haya logrado estabilizar la suspensión, se usará un agente químico para dispersar y/o peptizar la arcilla. Dicha utilización, tal como lo señala Brindley (1972), deberá ser indicada cuando se describen los procedimientos de preparación de la muestra. Lamentablemente en la

bibliografía se encuentran innumerables trabajos en los que se omite señalar los procedimientos seguidos en la separación de la arcilla.

Como advierte el lector, empleamos los términos dispersar y peptizar como no equivalentes, de acuerdo con las ideas expuestas en van Olphen (1977). Según este autor, existirían tres modos fundamentales de asociación de partículas de arcilla, en suspensiones no estabilizadas: 1) asociación cara a cara (CC); 2) asociación borde-cara (BC); y 3) asociación borde-borde (BB). Estos tres modos de asociación de partículas pueden combinarse de varias formas, que van Olphen (ob. cit.) esquematiza como lo muestra la figura 1.

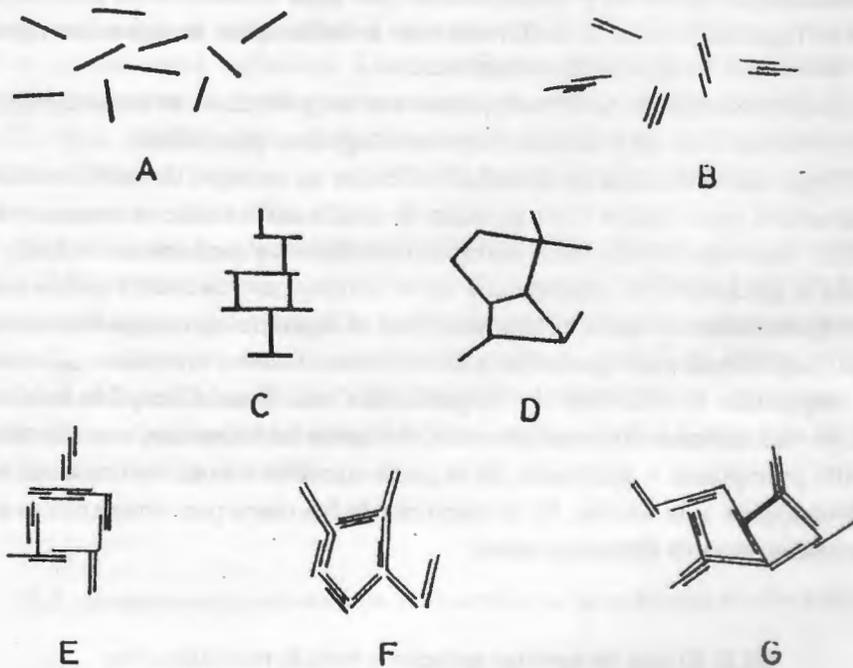


Figura 1. Modos de asociación de partículas de arcilla, según van Olphen (1963). Explicación en el texto.

Estas combinaciones permiten apreciar que los términos “disperso” y “floculado” tienen significados propios. La figura 1 (a) indica un estado de mínima asociación de partículas, la suspensión tiene el máximo grado de estabilidad, estando totalmente dispersa y desfloculada. En 1 (b) la asociación CC ha

progresado considerablemente, incrementando el tamaño de las partículas y disminuyendo la estabilidad de la suspensión, por la mayor tendencia a sedimentar de tales partículas; en esta situación se dice que la suspensión se encuentra "no dispersa-desfloculada". En 1 (c) se ha producido floculación por asociación BC, pero la asociación CC no ha progresado, por lo que el sistema se considera "disperso-floculado". En 1 (d) la floculación ha ocurrido por asociación BB, pero el sistema sigue estando disperso. En 1 (e) la asociación CC y BC determina que el sistema se encuentre "floculado-no disperso" (van Olphen ob. cit. llama al estado no disperso, "agregado", efectuando una discusión sobre la asepección dada a dicho término). Finalmente en 1 (f) la asociación CC y BB y en 1 (g) la asociación CC con BC y BB determinan estados "floculados-no dispersos".

En van Olphen (ob. cit.) se efectúa una minuciosa fundamentación de este esquema interpretativo, en base a las propiedades reológicas de las suspensiones de arcilla, y de las propiedades físico-químicas de las partículas de arcilla en suspensión acuosa. Las teorías de las dobles capas eléctricas y las consideraciones de las fuerzas de atracción y repulsión desarrolladas entre las partículas, constituyen los conceptos claves de dicha interpretación. Escapa al alcance de este trabajo, desarrollar *in extenso* tales argumentos. Para nuestra finalidad, es suficiente señalar que en la asociación CC intervienen fuerzas de atracción de corta distancia o de van der Waals, las que se hacen efectivas cuando las partículas logran acercarse unas a otras lo suficiente, cosa que ocurre cuando la doble capa difusa se contrae y disminuye su carga a consecuencia del aumento de la concentración de electrolitos del medio. Las fuerzas de repulsión entre dobles capas eléctricas de igual signo, es lo que determina la tendencia a la dispersión, pero tal repulsión es contrarrestada y/o superada por la atracción de van der Waals cuando las partículas logran sobrepasar cierto límite de acercamiento.

Las asociaciones de partículas BC y BB, que al extenderse a toda la suspensión conducen a la formación de estructuras de gel (tipo castillo de naipes), están determinadas por la naturaleza y propiedades de las dobles capas difusas, en combinación con las fuerzas de van der Waals. Se supone la existencia en cada partícula de dobles capas difusas de naturaleza diferente, según la región de la partícula considerada: una doble capa negativa sobre las caras o superficies planas de las partículas, originada fundamentalmente por las diadojías reticulares, y una doble capa positiva en los bordes de los cristales, generada por las cargas residuales de cationes y por los iones determinantes de potencial de la solución. Las cargas opuestas de estas dobles capas, conjugadas con la repul-

sión entre las dobles capas negativas de las caras, determina la asociación BC para formar estructuras en doble T o cúbicas.

La asociación BB sería probabilísticamente menos importante en la floculación de caolinitas e illitas; estaría determinada esencialmente por fuerzas de atracción de corta distancia, cuando la alta concentración de electrolitos en la solución, contrae y disminuye la carga de las dobles capas positivas de los bordes. Tessier y Pedro (1976) consideran que en la formación de estructuras de gel en esmectitas, la asociación BB desempeña un papel muy importante.

Las ideas expuestas apenas esbozan las consideraciones hechas por van Olphen (ob. cit.), pero son suficientes para comprender los fenómenos relacionados a la dispersión y desfloculación de las suspensiones de arcillas. El lector interesado en ahondar sobre el particular, puede también remitirse a Gast (1977).

Ahora podemos entender cómo el lavado, al disminuir la concentración de electrolitos del medio, produce expansión de las dobles capas y aumento de carga, por lo que las fuerzas de atracción de corta distancia pueden perder entidad al separarse las partículas, pasando entonces a predominar las fuerzas de repulsión entre dobles capas de igual signo. La agitación vigorosa ayuda a romper las asociaciones CC y particularmente las estructuras BC y BB, que ya no se restablecerían tan fácilmente. Sin embargo, una suspensión tal puede con el correr del tiempo, volver a desarrollar uniones BC en doble T. En suspensiones suficientemente diluidas (relación arcilla/agua baja) esta asociación es muy lenta, como para provocar alguna sedimentación apreciable durante el tiempo de decantación.

Suele ocurrir que luego del lavado la arcilla no se alcance a desflocular completamente, sedimentándose total o parcialmente. Una primera medida a tomar es diluir la suspensión, tal como se indicó. Si aún persistiera la tendencia a sedimentar, el agregado de unas gotas de amoníaco (Brindley, ob. cit.), o unas gotas de solución 1 N de Na (OH) (van Olphen ob. cit.), pueden ser suficientes para lograr la desfloculación de la arcilla, particularmente en suelos ácidos. En esencia, la adicción de pequeñas cantidades de electrolito, provocaría una reducción de las fuerzas de enlace en la doble T, por algunos de los mecanismos siguientes: a) reducción de fuerzas atractivas BC por decrecimiento de las cargas efectivas de las dobles capas (positiva y negativa), por absorción de iones contrarios: b) que la contracción de las dobles capas (al incrementarse la concentración electrolítica), determine que la repulsión CC se incremente por acortamiento de la doble T, pasando a predominar sobre la atracción BC.

No obstante lo anterior, bastan pequeños excesos de electrolitos para pro-

vocar una más o menos rápida floculación de la arcilla, por lo que no debe insistirse en el agregado de nuevas cantidades de las soluciones indicadas, de no lograrse el efecto desfloculante deseado. Es decir, que la tolerancia a la concentración de electrolitos de las suspensiones para su estabilización, es muy baja. La floculación en estos casos, ocurriría tanto por incremento de la agregación CC como por el desarrollo de asociación BC. Las causas de esta floculación serían: a) la contracción de las dobles capas, las reduce considerablemente, de modo que la aproximación de las partículas por sus caras es tal, que las fuerzas de van der Waals pasan a predominar sobre la repulsión (que a su vez es menor por reducción de carga); b) la reducción de la repulsión CC por la disminución de carga de las dobles capas negativas es tal, que vuelven a ser predominantes las atracciones BC, favoreciéndose la formación de las estructuras en doble T.

Las caolinitas tienden a desarrollar la asociación CC sin gelificar, mientras que las esmectitas, particularmente las sódicas, se floculan dando estructuras de gel, aunque con el tiempo también desarrollen la asociación CC.

II.3.2. El empleo de peptizantes

Ciertas sales (orgánicas e inorgánicas) tienen la propiedad de peptizar las suspensiones de arcillas, actuando principalmente por rotura de las uniones BC y BB. La particularidad de las sales peptizantes es que se pueden agregar en proporciones más altas que las de otras sales, sin que se produzca la floculación de la arcilla; aunque son suficientes pequeñas cantidades para desflocularla. La tolerancia a concentraciones elevadas de sales floculantes de las suspensiones de arcillas, es notablemente incrementada por la presencia de una sal peptizante, lo que constituye una valiosa herramienta en la estabilización de suspensiones con sales no fácilmente eliminables por lavado. La figura 2 muestra la tolerancia de suspensiones de montmorillonitas sódicas y cálcicas a concentraciones altas de sales floculantes en presencia de sales peptizantes, tomada de van Olphen (ob. cit.).

La efectividad de los diferentes peptizantes es variable y parece depender en cierta medida del tipo de arcilla. Sin embargo, una de las características destacadas de los que muestran una mayor efectividad, es la presencia de radicales aniónicos complejos y de alta carga. En este sentido, el hexametáfosfato de sodio se ha constituido en uno de los más usados, tanto por su efectiva acción sobre todos los tipos de arcillas, como por su idoneidad para separar otros coloides ligados a la arcilla (ver modo de preparación y dosis a usar en APENDICE 1).

Según van Olphen (ob. cit.), la acción de los peptizantes inorgánicos se debe a la quimio-sorción del radical aniónico sobre los bordes de las partículas, mediante enlaces con los cationes aluminio, hierro y/o silicio con cargas no compensadas. Dada la elevada carga del radical aniónico (el radical hexametáfosfato tiene más de 30) y su geometría, sólo una parte de las cargas del radical son afectadas a la unión con las cargas de borde, quedando un buen número sin neutralizar, tal como se aprecia en el modelo de la figura 3. Por este mecanismo, la doble capa difusa positiva de los bordes de las partículas es neutralizada e incluso revertida en una doble capa negativa, lo que provoca la ruptura particularmente de las uniones BC, desfloculando la arcilla. Es muy probable que la aparición por esta vía de dobles capas negativas en los bordes, incrementa en alguna medida la repulsión CC, superando así la fuerza de atracción de corta distancia de van der Waals, contribuyendo de esta forma a la dispersión de la arcilla, además de desflocularla.

Como se mencionó más arriba, el uso del hexametáfosfato de sodio tiene otra importante aplicación en el pre-tratamiento de arcillas para su estudio mineralógico por difracción de rayos X: la separación de coloides orgánicos e inorgánicos autofloculados con la arcilla. Particularmente importante es la acción sobre los óxidos de hierro, los cuales se comportan como coloides positivos en las condiciones de los suelos neutros y ácidos (Gast, ob. cit.), actuando muchas veces como los agentes floculantes de la arcilla. La acción del peptizante sobre estos coloides sería de similar naturaleza que sobre los bordes de las partículas de arcilla, neutralizando y eventualmente revirtiendo la carga de los mismos. Con esto se logra la ruptura de los enlaces con las superficies negativas de las partículas de arcilla, separándose de estas. Cuando la suspensión peptizada es centrifugada, una parte de la arcilla de color claro se deposita en el fondo del tubo, seguida por "estratos" de arcillas finas mezcladas con óxidos de hierro, las que sedimentan último dado su menor tamaño de partícula. En consecuencia, el uso de hexametáfosfato de sodio constituye un recurso alternativo al empleo de tratamientos químicos de eliminación de los óxidos de hierro libres, obteniéndose por este método una porción de arcilla casi totalmente limpia de tales coloides. Por otra parte, este procedimiento ha sido propuesto como método de extracción de hierro libre para su determinación cuantitativa, por Bascomb (1968).

Los ácidos húmicos suelen estar estrechamente ligados a las arcillas, aunque se comportan como coloides negativos en las condiciones de la mayoría de los suelos. En el enlace de los ácidos húmicos y las partículas de arcilla participan los cationes Fe^{3+} y Al^{3+} y los óxidos e hidróxidos respectivos, aun-

que el hierro parecería ser el principal (Douchaufour, 1975, 1984; Schnitzer y Kodama, 1977). Los mecanismos concretos que conducen a la formación de tales complejos son todavía objeto de investigación. De cualquier modo, el tratamiento con hexametáfosfato de sodio en muchos suelos, produce una notable segregación de los compuestos orgánicos ligados a la arcilla, observándose claramente el fenómeno de estratificación de la suspensión sedimentada en el tubo de centrifuga.

En síntesis, el uso de peptizantes debe estar determinado por las circunstancias y/o propósitos siguientes: a) cuando los anteriores procedimientos no hayan logrado estabilizar la suspensión de arcilla, y cuando ya se hayan cumplido los procedimientos II. 1 y II. 2; b) cuando se requiera separar la arcilla gruesa de la arcilla fina, dado que la paptización se supone que logra la máxima dispersión (desagregación) y desfloculación; c) cuando la arcilla contenga óxidos de hierro y/o materia orgánica ligados, y se justifique su segregación, a efectos de no recurrir a otro tratamiento químico.

III. LA ELIMINACION DE LA MATERIA ORGANICA

El pre-tratamiento de las muestras de suelos para eliminar la materia orgánica, con el propósito de efectuar el análisis mineralógico de las arcillas por difracción de rayos X, es una práctica muy extendida. Los argumentos que se han esgrimido en favor de la eliminación de la materia orgánica son esencialmente los siguientes: a) la materia orgánica es un agente cementante de los agregados del suelo, por lo que su destrucción libera a las partículas de arcilla contenida en los mismos; b) la estrecha ligazón de los compuestos húmicos con las partículas de arcilla directamente y/o a través de los óxidos e hidróxidos de hierro, dificultan la estabilización de las suspensiones al determinar un tamaño de partícula real mayor, o por actuar como agente floculante; c) las macromoléculas orgánicas ligadas a las partículas de arcilla, pueden constituir un impedimento estérico que dificulte la obtención de buenos montajes en agregados orientados; d) la presencia de partículas húmicas ligadas o mezcladas con la arcilla, compite por el área expuesta al haz de rayos X, afectando la intensidad de la difracción.

Sin embargo, nuestra experiencia indica que la materia orgánica puede constituir un problema, sólo en aquellos suelos con un muy alto contenido de la misma (más de un 10o/o). El autor coincide a este respecto con Thorez (1976), quien además aconseja utilizar métodos de dispersión y/o floculación

selectiva (ver II. 3.2), antes de recurrir a la destrucción química de la materia orgánica. Aún cuando el suelo tenga un elevado contenido en materia orgánica, deberá procederse como se indicó en II. 1, II. 2 y/o II. 3, a los efectos de obtener porciones de arcilla sin pre-tratamiento químico.

Entre los muchos métodos propuestos para eliminar la materia orgánica, los más usados para estudios mineralógicos de arcillas, son: a) el tratamiento con H_2O_2 en baño María y b) el uso de hipoclorito de sodio (ver APENDICE 3). Varias son las razones que fundamentan el evitar, hasta donde sea posible, el pre-tratamiento de eliminación de la materia orgánica, a saber: a) el tratamiento oxidativo de la materia orgánica, oxida concomitantemente ciertos elementos químicos, particularmente hierro y manganeso; b) ha sido reconocido que con cualquiera de los métodos mencionados, se produce cierta solubilización de SiO_2 , Al, Fe y Mn; c) algunas arcillas pueden contener ciertas moléculas orgánicas en la intercapa, la cual es eliminada por el tratamiento oxidativo.

III.1. La oxidación concomitante de iones polivalentes, particularmente el caso del hierro

Es evidente que cualquier tratamiento de oxidación de la materia orgánica, puede concomitantemente oxidar iones polivalentes que se encuentran en el medio, tanto en forma libre como ligada. Es de particular importancia el caso del hierro, el cual puede existir como ferroso (Fe^{2+}), ligado a los complejos húmicos en diversas formas. Su oxidación a Fe^{3+} lo convierte en precipitados de oxi-hidróxido o hidróxido, si el pH es superior a 3.5, los que podrían depositarse sobre las partículas de arcilla e incluso en los espacios de intercapa, con lo cual podría llegar a modificar el comportamiento de las mismas en la difracción. Si bien no hemos encontrado referencias concretas de que este fenómeno ocurra, a partir de la oxidación de la M.O., desde el punto de vista teórico resulta perfectamente posible, sobre todo en las condiciones físico-químicas en las que los oxi-hidróxidos de hierro, se comportan como coloides electropositivos.

Por otra parte, el contacto de la arcilla con un oxidante energético, puede oxidar total o parcialmente el Fe^{2+} estructural que pudiera contener, alterando por esta vía las relaciones de carga de la arcilla, lo que sin duda se reflejará en su comportamiento en la difracción. Existe una abundante bibliografía sobre los procesos de transformación de micas y minerales arcillosos con ferroso estructural, cuando éste es oxidado (Gruner, 1934; Walker, 1949; Foster,

1963; Gilkes y col., 1972; Veith y Jackson, 1974; Ross y Rich, 1974; Ross y Kodama, 1974; Sawhney, 1977, entre otros).

Rozenson y Heller-Kallai (1978), con el empleo de espectrometría infrarroja, espectrometría Mössbauer y difracción de rayos X, estudiaron el efecto de varios tratamientos en la oxidación del Fe^{2+} de una montmorillonita de Wyoming, encontrando que todos los tratamientos lo oxidan en alguna medida. Particularmente interesa señalar aquí, que aún el tratamiento suave con H_2O_2 al 30/o durante 40 minutos, redujo la relación del $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ de 0.45 a 0.30. El tratamiento con H_2O_2 al 150/o durante 3 horas, lleva la relación mencionada a cero. Estos autores calculan que la oxidación total del hierro podría disminuir la carga de la montmorillonita de 0.98 a 0.80. Tal disminución podría balancearse por desprotonización de OH octaédrico, o por decrecimiento de los cationes intercambiables. Toda correlación entre los cationes de intercapa con sus envolturas de solvatación y la estructura de filosilicatos laminares, debería tomar estos hechos en consideración, muy particularmente cuando se trata con arcillas de alto contenido en Fe^{2+} .

Cabe indicar finalmente, que si bien el hierro es el elemento más importante de los que pueden ser afectados por el proceso de oxidación, no es el único, por lo que podrían hacerse consideraciones similares para otros elementos, tales como el Mn.

III.2. Extracción de SiO_2 , Al, Fe y Mn en el tratamiento oxidativo de la M.O.

Ha sido demostrado que el tratamiento químico con H_2O_2 o con NaOCl, extrae SiO_2 , Al, Fe y Mn de la fracción mineral. Lavkulich y Wiens (1970) realizaron un estudio estadístico del efecto de los tratamientos con H_2O_2 y con NaOCl, sobre la extracción de SiO_2 , Al, Fe y Mn, concluyendo que el tratamiento con NaOCl, es el menos destructivo de los óxidos minerales. Sin embargo, ambos tratamientos afectan la parte mineral. Douglas y Feissinger (1971) reconocen la existencia de fenómenos de degradación de minerales arcillosos, durante los tratamientos con H_2O_2 para eliminar la materia orgánica.

III. 3. - Posible modificación del comportamiento del espacio de intercapa por el tratamiento oxidativo de la materia orgánica

En la interacción entre los complejos húmicos y las arcillas, es posible que

ciertas moléculas orgánicas puedan alojarse en la intercapa de arcillas expandibles. Schitzer y Kodama (1977) presentan una serie de evidencias, citando varios trabajos, sobre la ocurrencia natural de arcillas con moléculas orgánicas en la intercapa. Moun y col. (1973) reportaron en suelos de la India, una esmectita natural con 17 \AA de espaciado basal, el cual se colapsó a 14 \AA luego de tratar la arcilla con H_2O_2 y NaOH para eliminar la materia orgánica. Tal comportamiento los autores mencionados lo atribuyen a la existencia de moléculas orgánicas en la intercapa. Duchaufour (1984), citando varias referencias, coincide en señalar la posible intercalación de moléculas orgánicas en la intercapa de arcillas expandibles, dentro de las condiciones naturales.

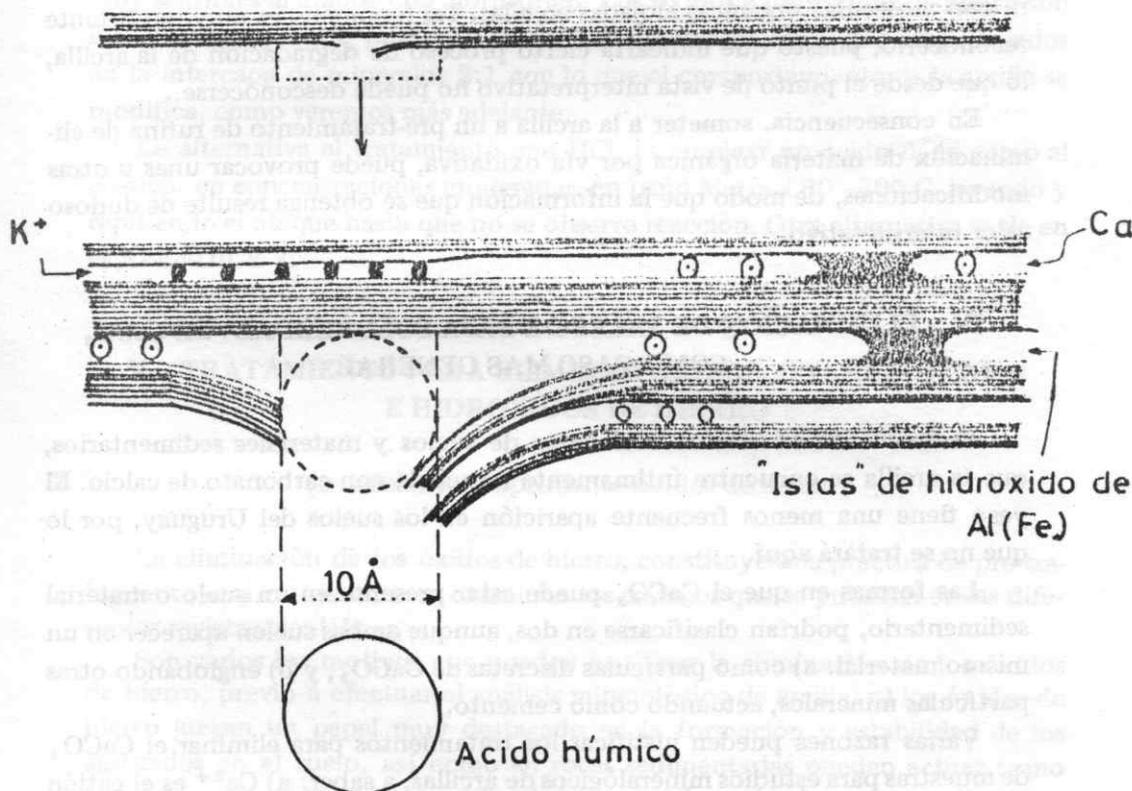


Figura 4. Modelo de adsorción de Ácidos Húmicos en la zona de borde de la arcilla, según Tan y McCreery (1975).

No obstante, algunos trabajos de laboratorio han cuestionado la posibilidad de que complejos húmicos puedan alojarse en la intercapa de arcillas. Tan y M. Creery (1975), en experimentos de incubación de bentonitas con compuestos húmicos extraídos de suelos, no encuentran ninguna evidencia de que moléculas orgánicas penetren y modifiquen el espaciado de intercapa. Estos autores sostienen que el tamaño de las moléculas de los ácidos húmicos, aún de aquellos de más bajo peso molecular (PM alrededor de 1000), resultan demasiado grandes para poder penetrar en la intercapa, salvo en zonas de ruptura por alteración de las láminas de arcilla, tal como se aprecia en la figura 4. Para los autores citados, ciertos ensanchamientos de los picos de difracción, hacia el lado de bajo ángulo, podrían deberse a la existencia de tales zonas de ruptura con moléculas orgánicas alojadas en ellas. Tal fenómeno es muy importante reconocerlo, puesto que indicaría cierto proceso de degradación de la arcilla, lo que desde el punto de vista interpretativo no puede desconocerse.

En consecuencia, someter a la arcilla a un pre-tratamiento de rutina de eliminación de materia orgánica por vía oxidativa, puede provocar unas u otras modificaciones, de modo que la información que se obtenga resulte de dudoso valor interpretativo.

IV. - ELIMINACION DE SALES DE BAJA SOLUBILIDAD: EL CaCO_3 COMO CASO MAS GENERAL

Es frecuente en ciertos horizontes de suelos y materiales sedimentarios, que la arcilla se encuentre íntimamente mezclada con carbonato de calcio. El yeso tiene una menos frecuente aparición en los suelos del Uruguay, por lo que no se tratará aquí.

Las formas en que el CaCO_3 puede estar presente en un suelo o material sedimentario, podrían clasificarse en dos, aunque ambas suelen aparecer en un mismo material: a) como partículas discretas de CaCO_3 , y b) englobando otras partículas minerales, actuando como cemento.

Varias razones pueden justificar los tratamientos para eliminar el CaCO_3 de muestras para estudios mineralógicos de arcillas, a saber: a) Ca^{2+} es el catión dominante en el complejo de cambio de materiales con CaCO_3 activo, determinando una fuerte floculación de la arcilla; b) el CaCO_3 es un cemento de agregados, difícil de destruir por procedimientos mecánicos, particularmente cuando el carbonato está recristalizado; c) la presencia de carbonato mezclado con la arcilla, puede dificultar la obtención de buenos montajes para difracción

de rayos X, de igual manera que los altos contenidos de materia orgánica. Sin embargo, aunque finalmente se tenga que recurrir a un tratamiento químico de eliminación del carbonato, se debe procurar obtener una porción de la arcilla por los procedimientos indicados en II. 1 y II. 2, e incluso II. 3.2, con el que muchas veces se logra estabilizar la suspensión de arcilla, aún en presencia de cantidades importantes de CaCO_3 .

Para efectuar un tratamiento químico de eliminación de CaCO_3 , debe descartarse en absoluto el clásico ataque con HCl, aunque sea en bajas concentraciones, dado que su acción puede tener un alcance mayor que la de descomponer el carbonato. Algunas arcillas, particularmente cloritas y vermiculitas son muy sensibles al ataque con clorhídrico. Los óxidos e hidróxidos de hierro son disueltos por el HCl, pudiendo disolverse algunos de éstos que estén alojados en la intercapa de minerales 2:1 con lo que el comportamiento de la arcilla se modifica, como veremos más adelante.

La alternativa al tratamiento con HCl, es emplear un ácido débil como el acético, en concentraciones moderadas, en baño María a 60 - 70° C, lavando y repitiendo el ataque hasta que no se observe reacción. Otra alternativa se da en el APENDICE 3.

V. - TRATAMIENTO PARA ELIMINAR OXIDOS, OXI-HIDROXIDOS E HIDROXIDOS DE HIERRO

(en adelante simplemente óxidos de hierro)

La eliminación de los óxidos de hierro, constituye una práctica de pre-tratamiento casi rutinaria, si se examinan los trabajos que se publican en las diferentes revistas científicas.

Son varios los motivos que pueden justificar la eliminación de los óxidos de hierro, previo a efectuar el análisis mineralógico de arcilla: a) los óxidos de hierro juegan un papel muy destacado en la formación y estabilidad de los agregados en el suelo, así como en rocas sedimentarias pueden actuar como agentes cementantes; b) los óxidos de hierro suelen estar fuertemente ligados a la arcilla (por floculación mútua), actuando de puente entre esta y los ácidos húmicos, aumentando así el tamaño de las partículas y dificultando la obtención de buenos montajes en agregados orientados; c) cuando se trabaja con tubo de cobre en el equipo de rayos X, la radiación Kalfa de este elemento tiene energía suficiente para excitar al hierro, el que emite su propio espectro ca-

racterístico, dando un alto "ruido de fondo" en los difractogramas, siempre que no se disponga de un cristal monocromatizador entre la muestra y el detector.

Sin embargo, existen fuertes razones para procurar eludir el tratamiento químico de las muestras de arcilla, con el propósito de eliminar los óxidos de hierro. Dichas razones se vinculan con la probable modificación que pueden sufrir los minerales arcillosos presentes en la muestra, con tales tratamientos.

V. 1. - Posible remoción de hidróxidos de la intercapa

El problema mayor lo constituyen las arcillas de transformación que se dan en algunos suelos, mediante el proceso llamado de "cloritización", que consiste en la depositación de hidróxidos de Al y Fe en la intercapa de arcillas 2:1 (particularmente esmectitas, vermiculitas y cloritas secundarias). Desde el punto de vista de las interpretaciones genéticas y de las propiedades físico-químicas de los suelos, es fundamental reconocer la existencia de arcillas cloritizadas, o de interlaminados que contengan intercapas con hidróxidos. Existe una extensa lista de trabajos que reportan arcillas con hidróxidos en la intercapa y de interlaminados que las incluyen, así como de trabajos de síntesis en el laboratorio de tales arcillas (Slaughter y Milne, 1960, Quigley y Martin, 1963; Kidder y Reed, 1963; Bossi, G., 1972; Nagasawa y col., 1974; Tullock y Roth, 1975; Barnhisel, 1977; Brindley y Chin-Chun Cao, 1980; Ross y col. 1982; entre otros). En varios textos de edafología se señala la existencia de las arcillas cloritizadas en diversos suelos, y la importancia que tiene su identificación en las interpretaciones sobre génesis, (Duchaufour 1975, 1984; Buol, Hole y McCracken, 1983; FitzPatrick, 1984).

Varios métodos han sido propuestos para la extracción de los óxidos de hierro libre de suelos y materiales sedimentarios o de alteración, aunque el más usado es el del Ditionito-Citrato-Bicarbonato de sodio (DCB), propuesto por Mehra y Jackson (1960), que se basa en la acción reductora del ditionito que lleva el Fe^{3+} a Fe^{2+} , el cual es complejoado por el radical citrato y mantenido en solución, eliminándose por lavado (ver APENDICE 4). Existen unas u otras variantes de este método, propuesto por diversos investigadores, pero básicamente el principio de acción es el mismo (Kolmer, 1960; Holmgren, 1967, entre otros). También existen otros métodos de extracción de los óxidos de hierro libre, basados en la acción disolvente más o menos selectiva de los mis-

mos, siendo el más difundido el del oxalato de amonio ácido, pero ha sido menos empleado en el pre-tratamiento de arcillas.

Cualquiera de los métodos empleados, en particular el del DCB, no sólo extrae los óxidos de hierro libre, sino que afecta también a los óxidos de aluminio y los de manganeso. Fey y Le Roux (1975) realizan un estudio comparativo del método del DCB con el del oxalato de amonio ácido, en la efectividad para extraer aluminosilicatos amorfos (tipo alofano) y aluminio, partiendo de arcillas con sesquióxidos y arcillas alofánicas, de oxisoles y andosoles respectivamente. Lo que interesa destacar de este estudio, es que el DCB no sólo extrae hierro libre, sino importantes cantidades de aluminio de los suelos indicados. Según dichos autores, una parte importante del aluminio extraído, proviene de la gohetita aluminosa de baja cristalinidad (definida por Norrish y Taylor, 1961). Schwertmann y Taylor (1977) y Taylor y Schwetmann (1978), coinciden en reconocer al Al como integrante abundante y natural de los óxidos de hierro.

Por otra parte, el ditionito ha sido propuesto en métodos para extraer manganeso y aluminio libres de suelos, con propósitos de análisis cuantitativos (Investigación de Suelos, 1973).

La primer interrogante que se nos plantea, es acerca del grado de selectividad del DCB para no afectar a los hidróxidos de hierro y aluminio depositados en las intercapas de arcillas 2:1. Nuestra duda es absolutamente legítima, a la luz de lo que la propia bibliografía indica. Barnhisel (1977) por ejemplo, trae una larga lista de métodos y reactivos que han sido empleados por diferentes investigadores para remover agente cementante en suelos y en la extracción de hidróxidos de la intercapa de arcillas 2:1, reconociendo que todos ellos remueven al menos parcialmente tales hidróxidos. Dentro de tales reactivos figura el DCB, empleado por Tamura (1955) y Arshad, Arnaud, y Huang (1972), citados por Barnhisel (ob. cit.).

Sin embargo, en algunos trabajos no se han encontrado evidencias de que los hidróxidos de intercapa sean removidos por el tratamiento con DCB. Wicklander y Aleksandrovic (1969), citado por Thorez (1976), reconocen la existencia de una montmorillonita con hidróxido en la intercapa, en el horizonte B de un Podzol. Esta misma arcilla fue reexaminada por Thorez (1975), quien verifica que el mineral no expande con glicerol y colapsa de 14.2 \AA a 11.3 \AA su espaciado basal por calentamiento a 450 y 600 °C. El tratamiento previo con HCl 4M, hace que la arcilla expanda con glicerol a 18 \AA . Dicho autor concluye que se trata de una montmorillonita transformada, pues tanto las cloritas como las vermiculitas no persisten al tratamiento con clorhídrico. Wicklander y Aleksandrovic (ob. cit.) encuentran que con otros tratamientos (oxalato de

Tamm y DCB), no se producía la reflexión a 18 \AA por glicerolación, por lo que tales tratamientos no disolverían hidróxido de la intercapa de esta arcilla.

No obstante, creemos que el hecho de considerar como posible la remoción de los hidróxidos de intercapa por cualquiera que sea el pre-tratamiento, constituye razón suficiente para evitar hasta donde sea posible dichos tratamientos y si finalmente fuera necesario realizarlos, apelar a los procedimientos indicados en II. 2 y II. 3, de modo de contar con una porción de la arcilla sin pre-tratamiento como referencia del estudio.

En la bibliografía por nosotros conocida, hemos encontrado trabajos en los que nos permitimos expresar dudas sobre los resultados, y consecuentemente sobre la interpretación de los mismos, en parte debido a que las muestras estudiadas han sido pre-tratadas para eliminar óxidos de hierro libre. A modo de ejemplo (sin ningún menoscabo sobre la estatura científica y técnica del autor comentado), Douglas (1982) efectúa un estudio de las arcillas de suelos y materiales muy ácidos, titulando su trabajo "SMECTITES IN ACIDIC SOILS" (Esmectitas en suelos ácidos). En la introducción, dicho autor abunda en citas bibliográficas que reconocen que las esmectitas ocurren y/o se forman en ambientes alcalinos y que en medios ácidos se destruyen; aunque también presenta algunas referencias de trabajos que han reconocido la existencia de esmectitas en suelos ácidos. Los suelos y materiales estudiados por Douglas (ob. cit.) son: el horizonte $B_2 t$ de un Ultic Hapludalf formado sobre diabasa; el horizonte A_1 de un Spodic Quartzipsamment (podsol), desarrollado sobre la arenisca Cohansey; y una "greda negra" (Black Marl) derivada de sedimentos glauconíticos. La característica de los tres materiales que los unifica en cierto modo, es el pH muy ácido de los mismos.

En la figura 5 se reproducen los difractogramas presentados por Douglas en el trabajo citado, correspondiendo a muestras saturadas con Mg y solvatadas con etilenglicol, muestras saturadas con Mg y solvatadas con glicerol, y muestras tratadas con LiNO_3 fundido y solvatadas con glicerol.

Lo primero sobre lo que queremos llamar la atención, es la persistencia de la reflexión a los 14.1 \AA prácticamente en todos los tratamientos. También aparece persistentemente una reflexión a los 7.2 \AA que el autor mencionado atribuye a caolinita (?), y una reflexión a los 10 \AA atribuida a una mica. En primer lugar nos parece bastante forzado considerar la aparición de reflexiones entre 16.5 y 17.9 \AA luego de solvatar la arcilla con etilenglicol y glicerol, como evidencias de la existencia de esmectitas y menos aún darles a estas el carácter de autógenas.

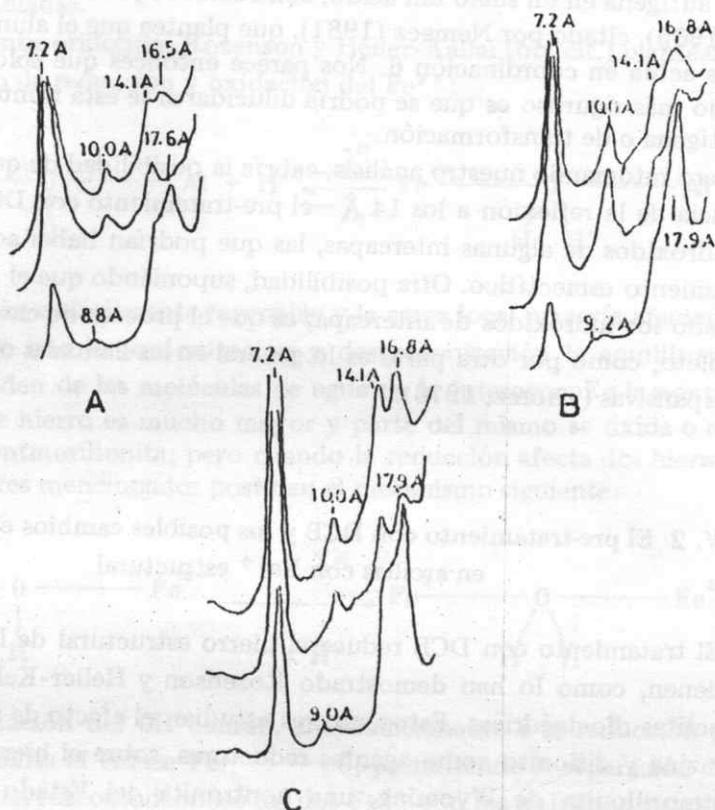


Figura 5. Difractogramas de rayos X de arcillas de Hapludalf (A), black marl (B) y Quartzipsamen (C). Superior : saturada con Mg y solvatada con etilen glicol; medio : saturada con Mg y solvatada con glicerol; inferior : LiNO₃, fundido y solvatada con glicerol. Según Douglas (1982).

El test del LiNO₃ y glicerol, al expandir a 17.6 – 17.9 Å, permite establecer que se trata de una esmectita con sustituciones tetraédricas. Pero una esmectita tal podría derivarse de una mica por transformación. Roberson y Jonas (1965) citados por Thorez (1976), encuentra arcillas que expanden con glicerol a 17 Å y que no deben ser consideradas como esmectitas verdaderas. Thorez (ob. cit.) trae un detallado examen de los diferentes test que se han propuesto en la bibliografía, para la distinción entre esmectitas de alta y baja carga; esmectitas de vermiculitas y sus intermedios; montmorillonita de beidellita; etc. Por otra parte, la existencia de una esmectita tetraédricamente susti-

tuida autógena en un suelo tan ácido, contradice lo planteado por Fripiat y colab. (1965), citado por Nemezc (1981), que plantea que el aluminio en medios ácidos actúa en coordinación 6. Nos parece entonces que sólo apelando a un estudio más riguroso es que se podría dilucidar si se está frente a una esmectita autógena o de transformación.

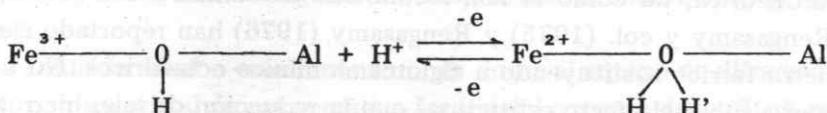
Pero retomando nuestro análisis, cabría la posibilidad de que —dada la persistencia de la reflexión a los 14 \AA — el pre-tratamiento con DCB, haya extraído hidróxidos de algunas intercapas, las que podrían haber adquirido el comportamiento esmectítico. Otra posibilidad, suponiendo que el DCB no hubiera afectado los hidróxidos de intercapa, es que el proceso de cloritización no sea completo, como por otra parte es lo general en las llamadas cloritas podológicas expansivas (Thorez, 1976).

V. 2 El pre-tratamiento con DCB y los posibles cambios estructurales en arcillas con Fe^{3+} estructural

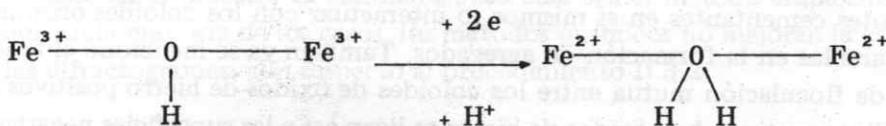
El tratamiento con DCB reduce el hierro estructural de las arcillas que lo contienen, como lo han demostrado Rozenson y Heller-Kallai (1976-1), en esmectitas dioctaédricas. Estos autores estudian el efecto de tratamientos con Hidrazina y ditionito como agentes reductores, sobre el hierro estructural de montmorillonita de Wyoming, una nontronita del Estado de Washington, EE.UU. y una esmectita beidellítica de Suecia, cuyas fórmulas estructurales fueron previamente establecidas en anteriores trabajos. Los métodos de investigación empleados fueron: a) espectrometría Infrarroja, b) Espectrometría Müssbauer, y c) Difracción de rayos X. Estos autores encuentran que tanto la hidrazina como el ditionito reducen el Fe^{3+} de la montmorillonita, pero ambos agentes se diferencian frente a arcillas con carga tetraédrica (nontronita y beidellita). La hidrazina tiene carácter básico, por lo que su acción se ejerce desde las superficies planas negativas de las partículas en donde se absorbe, transfiriendo sus electrones a los Fe^{3+} octaédricos a través de la capa tetraédrica, en dirección perpendicular a ésta. La existencia de carga negativa en la capa tetraédrica hace de pantalla a los electrones de la hidrazina, determinando que esta no sea efectiva en la nontronita y beidellita. El ditionito en cambio, tiene carácter aniónico, ligándose a los bordes positivos de las partículas y transfiriendo sus electrones a los Fe^{3+} , a lo largo de la capa octaédrica, sin ser afectado el proceso por la existencia o no de carga en la capa tetraédrica; de

esta manera el ditionito es efectivo en la reducción del hierro en cualquiera de las arcillas estudiadas.

Para la montmorillonita, Rozenson y Heller-Kallai (ob. cit.) plantean el siguiente modelo de reducción y oxidación del Fe^{3+} :



Esta reacción es fácilmente reversible y la carga local no sería afectada mayormente, dado que la protonización y desprotonización la equilibran. Los protones proceden de las moléculas de agua de la intercapa. En la nontronita el contenido de hierro es mucho mayor y parte del mismo se oxida o reduce como en la montmorillonita; pero cuando la reducción afecta dos hierros adyacentes, los autores mencionados postulan el mecanismo siguiente:



La protonización del OH común, simultáneamente a la reducción de los dos hierros, debilita el enlace $\text{Fe}^{2+} \text{---} \text{O}$, permitiendo la separación de una molécula de agua, reacomodándose los dos Fe^{2+} con los oxígenos restantes de los octaédricos en coordinación 5. La oxidación posterior no revierte el OH perdido, sino que la carga se compensaría por pérdida de hierro octaédrico, el cual, según los autores, es absorbido sobre la superficie de la arcilla. Tales reacciones afectan el balance químico, la carga y en consecuencia las propiedades de la arcilla. Estructuralmente, la reducción del hierro en la nontronita cambia la dimensión b de la celda elemental de 9.084 Å a 9.11 Å y en la montmorillonita pasa de 8.952 Å a 8.974-8.976 Å; la oxidación subsecuente del hierro de la nontronita se traduce en un nuevo incremento del parámetro b, mientras que en la montmorillonita decrece. Esto deja clara evidencia de que la reducción del hierro de la nontronita por el tratamiento con ditionito, provoca cambios irreversibles. El cambio de coordinación del hierro de 6 a 5, como consecuencia de la pérdida de agua, sería lo que determina el cambio en el parámetro b de la celda elemental.

Stucki, Roth y Baitinger (1976) en forma independiente y empleando

otra técnica (Espectrometría Electrónica para Análisis Químico), y Stucki y Roth (1976) empleando Espectrometría Infrarroja, llegan a conclusiones similares a las de Rozenzon y Heller Kallai (1976-1).

Por otra parte, las nontronitas pueden contener algo de hierro férrico en la capa tetraédrica, tal como lo han reconocido Goodman y col. (1976). También Rengasamy y col. (1975) y Rengasamy (1976) han reportado caolinitas con hierro férrico sustituyendo a algunos aluminios octaédricos. No tenemos referencias sobre el efecto estructural que la reducción de tales hierros pueda tener, pero es posible que no sea de despreciar.

V. 3 Los óxidos de hierro como agentes floculantes, en la formación de agregados y como cementantes

Fue señalado en II.1 el papel de los óxidos de hierro en la cementación y agregación de partículas en suelos y sedimentos. Estos pueden actuar como agentes cementantes en sí mismos, o interactuar con los coloides orgánicos y las arcillas en la formación de agregados. También ya se mencionó el fenómeno de floculación mutua entre los coloides de óxidos de hierro positivos y las arcillas negativas. Los óxidos de hierro se ligan así a las superficies negativas de las partículas de arcilla, pudiendo incluso alojarse en la intercapa, tal como se trató anteriormente.

Como se indicó en II.3.2, el tratamiento con hexametáfosfato de sodio constituye una alternativa eficaz para separar los óxidos de hierro, de las partículas de arcilla. En el caso de fuerte agregación y/o cementación por óxidos de hierro, el hexametáfosfato conviene adicionarlo desde las etapas iniciales del tratamiento mecánico de la muestra, sin perjuicio de lo planeado en II.1 y II.2.

V. 4 La fluorescencia del hierro

Una de las razones más fuertes para "limpiar" la arcilla de óxidos de hierro, la constituye la fluorescencia del hierro, excitado por la radiación K alfa del cobre. La radiación K alfa del hierro tiene una longitud de onda mayor (1.937 Å), que la K alfa del cobre (1.542 Å), o sea que la energía de la radiación del cobre es mayor que la del hierro y resulta suficiente para excitarlo, emitiendo así, su propio espectro característico de rayos X. La emisión del espectro característico del hierro presente en la muestra, llega al detector del

equipo junto con la K alfa difractada del cobre, generando una elevación del "fondo" de los difractogramas, y un "ruido", es decir una fuerte oscilación de la señal. Dado que los minerales arcillosos dan en general, muy bajas intensidades de difracción, la presencia de hierro en la muestra puede llegar a ocultar los picos de difracción de algunas arcillas, los que se absorben en el "ruido de fondo".

La solución ideal a este fenómeno, es dotar al equipo de difracción de rayos X, con un cristal monocromatizador (cristal curvado de grafito), colocado entre la muestra y el detector, en una posición angular tal, en la que solo difracta la K alfa del cobre, enviándola al detector libre ya de otras longitudes de onda producidas en la muestra. Otra alternativa es la de usar tubos de rayos X con ánodo de hierro o mejor aún de cobalto, en lugar del cobre.

Los procedimientos de "limpieza" de la arcilla de los óxidos de hierro, dado en la sección II.3.2, resultan en general suficientes para reducir el "ruido de fondo" a niveles aceptables. Hay que tener en cuenta que no todo el hierro que existe en la muestra es eliminable, sea cual sea el método empleado, por lo que en la mayoría de los casos, los métodos químicos no mejoran la calidad de las difractogramas, con respecto al procedimiento II.3.2.

VI. CONCLUSIONES

De las consideraciones hechas en este trabajo, basadas en datos de análisis bibliográfico y en la experiencia del autor, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. En los procedimientos para obtener muestras de arcillas con el objeto de caracterización e identificación por difracción de rayos X, debe procurarse reducir a la mínima expresión posible, los pre-tratamientos químicos.
2. Cualquiera sea el o los tratamientos químicos que se tenga que aplicar, deben decidirse cuando se hayan agotado otras alternativas y siempre que se tenga una porción de arcilla de referencia sin haber sido tratada.
3. Las interpretaciones en términos de condiciones de génesis y/o de propiedades físico-químicas de arcillas, basadas en estudios de caracterización e identificación por difracción de rayos X, cuando la arcilla considerada ha sido sometida a pretratamiento químicos, pueden resultar discutibles.

APENDICES

1. Preparación de la solución de hexametáfosfato de sodio.

35.7 gramos de hexametáfosfato de sodio y 7.5 gramos de carbonato de sodio, se disuelven en un litro de agua destilada.

Dosis. de 5 a 10 ml. por litro de suspensión.

2. Tratamiento para eliminar materia orgánica.

2.1. Eliminación con H_2O_2 .

Reactivo: H_2O_2 al 10%

Procedimiento: Una porción de la muestra se coloca en un vaso de precipitados de 300 ml. con 50 ml. de agua destilada. Agregar 10-15 ml. de H_2O_2 al 10%. Obsérvese la reacción: si se produce espuma, dejar reposar hasta que ya no se produzca, agregando otros 10 ml. de H_2O_2 y si no se produce espuma, llevar a baño María a 90°C. Cuidar que la espuma no rebase el vaso (en caso necesario retirar del baño). Cuando ya no se observe reacción, agregar otros 10 ml. de H_2O_2 . Repetir otros agregados, mientras se observe reacción de la materia orgánica. Finalmente lavar 5 veces con agua destilada.

2.2. Eliminación con NaOCl (hipoclorito de sodio).

Reactivo: Solución de NaOCl con un mínimo de 6% de cloro disponible, ajustado a pH 9.5 inmediatamente previo a su uso.

Procedimiento: Unos 50 gramos de suelo se colocan en un vaso

de precipitados de 300 ml., agregando 10 ml. de NaOC1 ajustado a pH 9.5. Llevar a baño María durante 15 minutos, removiendo intermitentemente. Decantar y eliminar sobrenadante (si es necesario por centrifuga), repitiendo el tratamiento, si es necesario.

3. *Tratamiento para eliminar Carbonato de Calcio.*

3.1. *Eliminación con Acido Acético.*

Reactivo: Acido Acético Glacial.

Procedimiento: En un vaso de precipitados de 300 ml. se coloca 20 - 30 grs. de muestra, 50 ml. de agua destilada, y se comienzan a agregar porciones de 5 ml. de Acido Acético Glacial, a intervalos adecuados, habiendo colocado el vaso de precipitados en baño María a 60 - 70° C. Las adiciones de Acido Acético se suspenden cuando ya no se observe reacción. Lavar 3 - 4 veces con agua destilada.

3.2. *Eliminación con Acetato de Sodio.*

Reactivo: Acetato de Sodio 1 N, a pH 4 - 5.

Procedimiento: En vaso de precipitados de 300 ml. se colocan 20-30 grs. de muestra y se le agregan 150 ml. de NaOAc a pH 4 - 5. Se lleva a 90 - 95° C durante 30 minutos. Déjese decantar, elimínese el sobrenadante. Repetir la operación hasta que se verifique la eliminación de los carbonatos. Lavar posteriormente 3 - 4 veces con agua destilada.

4. *Eliminación de óxidos de hierro libres con Ditionito - Citrato - Bicarbonato.*

Reactivos: — Bicarbonato de Sodio — NaHCO_3 — 1 N.

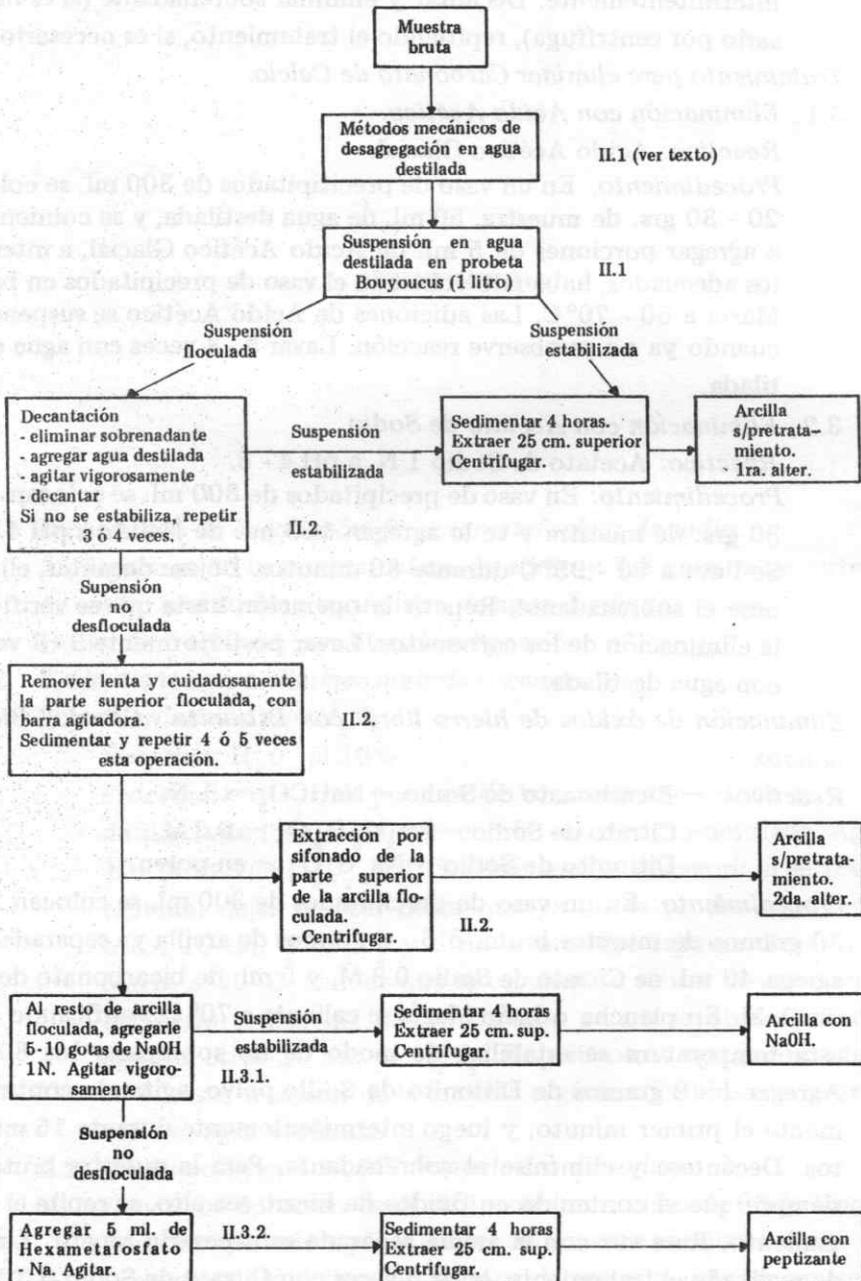
— Citrato de Sodio — $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ — 0.3 M.

— Ditionito de Sodio — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — en polvo.

Procedimiento: En un vaso de precipitados de 300 ml. se colocan 20 - 30 gramos de muestra bruta, ó 5 - 6 gramos de arcilla ya separada. Se agrega 40 ml. de Citrato de Sodio 0.3 M, y 5 ml. de bicarbonato de sodio 1 M. En plancha o baño María se calienta a 70° C, verificando que esta temperatura se estabiliza de modo de no sobrepasar los 80° C. Agregar 1 - 2 gramos de Ditionito de Sodio polvo, agitando continuamente el primer minuto, y luego intermitentemente durante 15 minutos. Decántese y elimínese el sobrenadante. Para la muestra bruta, y siempre que el contenido en óxidos de hierro sea alto, se repite el tratamiento. Rara vez con la arcilla separada es necesario repetir. Luego de realizado el tratamiento, lavar 3 veces con Citrato de Sodio 0.3 M.

5. Diagramas de flujo para la extracción de arcillas.

5.1. Muestras sin CaCO_3



BIBLIOGRAFIA

- ARSHAD, M.A.; ARNAUD, R. J. St.; HUANG, P.M. (1972). Dissolution of trioctahedral layer silicates by ammonium oxalate, sodium dithionite-citrate-bicarbonate and potassium pyrophosphate. *Can. J. Soil Sci.* 52:19.
- BARNHISEL, R.I. (1977). Chlorites and Hydroxy Interlayered Vermiculite and Smectite. En "Minerals in Soil Environments" Cap. 10,331. J.B. Dixon - S. W. Weed Co-edit. Published by Soil Sci. Soc. of America USA.
- BASCOMB, C. L. (1968). Distribution of Pyrophosphate Extractable Iron and Organic Carbon in Soils of Various Groups. *J. Soil Sci.* 19:251.
- BOSSI, G. E. (1972). A Cholitized Montmorillonite from the Rio Chiflon Formation (Tr) of Argentina. *Clays and Clay Minerals*, 20, 251.
- BRINDLEY, G. W. (1972). Experimental Methods. En "The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals". Cap. I, I. G. Brown Edit. Mineralogical Society, London.
- _____, CHIN-CHUN-KAO, (1980). Formation, Compositions, and Properties of Hydroxy-Al and Hydroxy-Mg-Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 28, 6, 435.
- BUOL, S. W., HOLE, F. D., McCracken, R. J. (1983). Génesis y Clasificación de Suelos. Ed. Trillas, México.
- DOUGLAS, L. A. (1982). Smectites in Acidic Soils. En "Inter.Clay Conf. 1981". Developments in Sedimentology 35. H. van Olphen-F. Veniale Editors. Elsevier Scient. Pub. co.
- _____, FIESSINGER, F. (1971). Degradation of Clay Minerals by H₂O₂ Treatments to Oxidize Organic Matter. *Clays and Clay Minerals*, 19:67.
- DUCHAUFOR, Ph. (1975). Manual de Edafología. Editorial Masson - Toray.
- _____, (1984) Edafología, I. Edafogénesis y Clasificación. Editorial Masson S.A.
- FEY, M. V., LE ROUX, J. (1975). Quantitative Determination of Allophane in Soil Clays. *Proc. of the Inter. Clays Conf.* 451.
- FITZPATRICK, E. A. (1984). Suelos: Su Formación, Clasificación y Distribución. C.E.C.S.A., México.
- FORD, I. N. (1984). Dinámica Mineral en el Suelo. Univ. Auton. Chapingo, México.
- FOSTER, M. D. (1963). Interpretación of the Composition of Vermiculites and Hidrobiotites. *Clays and Clay Minerals*, Proc. of the 10 th. Nat. Conf. 61.
- FRIPIAT, J. J., LENARD, A., UYTTERHOEVEN, J. B. (1965). Structure and Properties of Amorphous Silicoaluminas II. *J. Phys. Chem.* Vol. 69, 3274.
- GAST, R.G. (1977). Surface and Colloid Chemistry. En "Minerals in Soil Environments". Cap. 2, 27. J. B. Dixon-S. B. Weed Co-Edit. Published by Soil Sci. Soc. of America USA.
- GILKES, R. J., YOUNG, R. C., QUIRK, J. P. (1972). The oxidation of Octahedral Iron in Biotite. *Clays and Clay Minerals* 20, 303.
- GOODMAN, B. A., RUSSELL, J. D., FRASER, A. R., WOODHAMS, F. W. D. (1976). A Mössbauer and I. R. Spectroscopic Study of the Structure of Nontronite. *Clays and Clay Minerals*. 24, 53.

- GRUNER, J.W. (1934 b). Structure of Vermiculite and Their Collapse by Dehydration. *Am. Min.* 19, 557.
- HOLMGREN, G. G. S. (1967). A Rapid Citrate- Dithionite Extractable Iron Procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31, 210.
- KIDDER, G., REED, L. W. (1972). Swelling Characteristics of Hydroxyl- Aluminium Inter-layered Clays. *Clays and Clay Minerals*, 20, 13.
- KILMER, J. J. (1960). The Estimation of Free Iron Oxides in Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, 420.
- _____, ALEXANDER, L. T. (1949). Methods of Making Mechanical Analysis of Soils. *Soil Sci.* 68, 15.
- LAVKULICH, L. M., WIENS, J. H. (1970). Comparison of Organic Matter Destruction by Hydrogen Peroxide and Sodium Hypochlorite and Its Effects on Selected Mineral Constituents. *Soil Sci. Soc. of Amer. Proc.*, 34-5, 755.
- MEHRA, O. P., JACKSON, M. L. (1960). Iron Oxide Removal by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7, 317.
- MOUM, J., RAO, CH. N., AYYAR, T.S.R. (1973). A Natural 17 Å Montmorillonite - Organic Complex from Alleppey, Kerala State India. *Clays and Clay Minerals*, 21, 89.
- NEGASAWA, K. BROWN, G., NEWMAN, A. C. D. (1974). Artificial Alteration of Biotite into a 14 Å Layer Silicate with Hydroxy-Aluminium Interlayers. *Clays and Clay Minerals*, 22, 241.
- NEMECZ, E. (1981). *Clay Minerals*. Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary.
- NORRISH, K. TAYLOR, R. M. (1961). The Isomorphous Replacement of Iron by Aluminium in Soil Goethites. *J. Soil Sci.* 12, 294.
- OLPHEN, van H. (1977). *Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Interscience Publishers, New York.
- QUIGLEY, R. M., MARTIN, R.T. (1963). Chloritized Weathering Products of a New England Glacial Till. *Clays and Clay Minerals, Proc. of the 10th. Nat. Conf.* 107.
- RENGASAMY, P. (1976). Substitution of Iron and Titanium in Kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, 25, 265.
- _____, MURTI, G.S.R.K., SARMA, V.A.K. (1975). Isomorphous Substitution of Iron for Aluminium in Some Soil Kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, 23, 211.
- ROBERSON, H. E. JONAS, E.C. (1965). Clay Minerals Intermediate between Illite and Montmorillonite. *Am. Min.* 50, 766.
- ROSS, G. J., KODAMA, H. (1974). Experimental Transformation of a Chlorite into a Vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 22, 205.
- _____, RICH, C.I. (1974). Effect of Oxidation and Reduction on Potassium Exchange of Biotite. *Clays and Clay Minerals*, 22, 355.
- _____, WANG, C., OZKAN, A.I., REES, H. W. (1982). Weathering of Chlorite and Mica in a New Brunswick Podsol Developed on Till Derived from Chlorite-Mica. *Schist. Geoderma*, 27, 3, 255.
- ROZENSON, I., HELLER-KALLAI, L. (1976). Reduction and Oxidation of Fe³⁺ in Dioctahedral Smectites -1: Reduction with hydrazine and dithionite. *Clays and Clay Minerals*, 24, 6, 271.

- ROZENSON, I. HELLER-KALLAI, L. (1978). Reduction and Oxidation of Fe^{3+} in Dioctahedral Smectites - III. Oxidation of Octahedral iron in Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 26 - 2, 88.
- SAWHNEY, B.L. (1977). Interstratification in Layer Silicates. En "Minerals in Soil Environments". Cap. 12, 405. J. B. Dixon - S. W. Weed Co-Edit. Published by Soil Sci. Soc. of America, USA.
- SCHNITZER, KODAMA H. (1977). Reactions of Minerals with Soil Humic Substances. En "Mineral in Soil Environments". Cap. 21, 741. J. B. Dixon-S.B. Weed Co-Edit. Published by Soil Sci. Soc. of América, USA.
- SCHERTMANN, U., TAYLOR, R.M. (1977). Iron Oxides. En "Minerals in Soil Environments". Cap. 5, 145. J.B. Dixon-S.B. Weed Co-Edit. Published by Soil Sci. Soc. of America, USA.
- SLAUGHTER, M., MILNE, I.H. (1960). The Formation of Chlorite-like Structures from Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals. Proc., of the 7th. Nat. Conf.*, 114.
- SOIL CONSERVATION SERVICE (1973). Investigación de Suelos: Métodos de laboratorio y procedimientos para recoger muestras. Ed. TRILLAS, México.
- STUCKI, J.W., ROTH, C.B. (1976). Interpretation of Infrared Spectra of Oxidized and Reduced Nontronite. *Clays and Clay Minerals* 24, 6, 293.
- _____. BAITIGNER, W.E. (1976). Analysis of Iron-Bearing Clays Minerals by Electron Spectroscopy for chemical Analysis-(ESCA). *Clays and Clay Minerals*, 24, 6, 289.
- TAN, K.H., McCREERY, R.A. (1975). Humic Acid Complex Formation and Intermicellar Adsorption by Bentonite. *Proc. of the Intern. Clay Conf.*, 629.
- TAMURA, T. (1955). Weathering of Mixed-Layer Clays in Soils. *Clays and Clay Minerals*, 4, 413.
- TAYLOR, R.M., SHERTMANN, U. (1978). The Influence of Aluminum on Iron Oxides. Part I. The influence of Al on Fe oxide formation from the Fe (ii) System. *Clays and Clay Minerals*, 26, 373.
- TESSIER, D., PEDRO, G. (1976). Les modalités de l'organisation des particules dans les matériaux argileux. *Science du Sol* 2, 85.
- THOREZ, J. (1975). Phyllosilicates and Clay Minerals. A Laboratory Handbook for Their X-Ray Diffraction Analysis. S. LELOTTE, Ed. Dison, Belgique, 604p.
- _____. (1976). Practical Identification of Clay Minerals, Ed. G. LELOTTE, BELGICA. 90p.
- TULLOCK, R.J., ROTH, C.B. (1975). Stability of Mixed Iron and Aluminium Hydrous Oxides on Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 23, 27.
- VEITH, J.A., JACKSON, M.L. (1974). Iron Oxidation and Reduction Effects on Structural Hydroxyl and Layer Charge in Aqueous Suspensions of Micaceous Vermiculites. *Clays and Clay Minerals*, 22, 345.
- _____. (1974). Decomposition of Biotite in the soil. *Min. Mag.* Vol. 28, 693.
- _____. (1969). Mineral Analysis of Swedish Soils. I. *Annle* 35, 895.

Biblioteca de la FAGRO

Notas técnicas
1988 nro. 3 c. 1arón 1181 - Dep. Leg. 233,422
349 - COMISION DE PAPEL