

## Determinación del contenido de los minerales cuarzo y caolinita en sedimentos mediante espectroscopia infrarroja

J. R. FAGUNDO, J. J. VALDÉS Y J. M. PAJÓN

*Dpto. de Química Orgánica,  
Centro Nacional de Investigaciones Científicas,  
e Instituto de Geofísica y Astronomía de la A. C. C.*

*Recibido: 31 de octubre de 1981*

**ABSTRACT.** A method for determination of mineral contents in a binary mixture is developed, based on the use of single-multiple linear regression equations which relates the % of kaolinite respect to the quartz, with absorbance ratios.

**RESUMEN.** Se desarrolla un método de determinación del contenido mineral de una mezcla binaria de cuarzo y caolinita, basada en el empleo de ecuaciones de regresión lineal simples y múltiples, que relacionan el % de caolinita respecto al cuarzo con relación de absorbancias.

### INTRODUCCION

La espectroscopia IR ha sido empleada junto a otros métodos analíticos, con el objetivo de caracterizar minerales<sup>1,2</sup>. Cuantitativamente esta técnica resulta útil cuando se trata de una mezcla de minerales que presentan marcadas diferencias espectrales, como por ejemplo: plagioclasa y olivino<sup>2</sup>, donde se pueden asignar bandas no solapadas a cada componente.

Debido al interés de analizar sedimentos depositados durante el período Cuaternario en la cuenca del río Cuyaguaje, donde se presenta fundamentalmente una mezcla de minerales cuarzo y caolinita<sup>3</sup>, se realizó un estudio previo por espectroscopia IR, a base de mezclas de patrones puros de dichos minerales.

Desafortunadamente, los espectros IR del cuarzo y la caolinita presentan bandas en posiciones muy cercanas, por lo cual no es conveniente utilizar los métodos convencionales de análisis cuantitativo infrarrojo. Por esta razón se estudió el uso de modelos de regresión lineal simple, donde se correlaciona el contenido mineral con valores de absorbancias y relaciones de las mismas. Los resultados de este estudio se exponen en el presente trabajo.

### PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros IR fueron registrados en un espectrómetro modelo UR-20 de la Carl-Zeiss, usándose pastillas de KBr con igual concentración de muestra (2 mg de muestra y 300 de KBr). Las mezclas binarias se prepararon a partir de patrones puros, en concentraciones de 0, 5, 15, 25, 50, 75, y 100% de caolinita respecto al cuarzo.

En la Fig. 1 se ilustra la forma en que fueron calculadas las absorbancias. En este trabajo se tomaron las siguientes relaciones de absorbancias:  $A_1/A_2$ ,  $A_3/A_4$  y  $A_5/A_6$ , donde  $A_1 = A(535 \pm 10)$ ;  $A_2 = A(475)$ ;  $A_3 = A(925)$ ,  $A_4 = A(808 \pm 3)$ ;  $A_5 = A(1040)$  y  $A_6 = A(1117 \pm 3)$ .

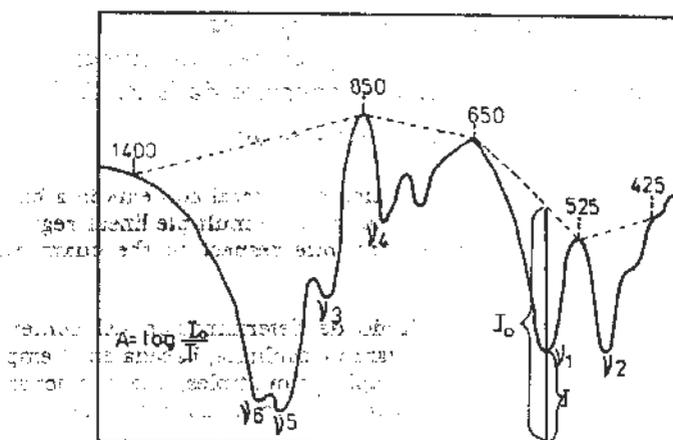


Fig. 1. Forma en que fueron medidas las absorbancias:  $A_1 = A(535 \pm 10)$ ;  $A_2 = A(475)$ ;  $A_3 = A(925)$ ;  $A_4 = A(808 \pm 3)$ ;  $A_5 = A(1040)$  y  $A_6 = A(1117 \pm 3)$ . El espectro corresponde a una mezcla de cuarzo y caolinita puros al 50%

En  $A_1$ ,  $A_4$  y  $A_6$  el intervalo de absorbancias encerrado en el paréntesis, indica los valores extremos que debe tomar esta magnitud en una mezcla constituida por los minerales, los cuales corresponden a frecuencias características del cuarzo y la caolinita (Tabla I). En el caso de  $A_2$  ambos minerales poseen las bandas correspondientes en la misma región espectral y en  $A_3$  y  $A_5$  se han tomado bandas que sólo son características de la caolinita.

TABLA I

*Bandas características del cuarzo y la caolinita*

Cuarzo	Frecuencias en $\text{cm}^{-1}$	Caolinita
	440	925
475	475	1040
525	545	1120
	710	3630
785	765	3710
810	805	3750
1115		
1180		

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se presentan las bandas características de los minerales cuarzo y caolinita. En el cuarzo se ha asignado<sup>4</sup> las frecuencias que aparecen en la región comprendida entre 1110 y 800  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración de valencia Si-O; las bandas comprendidas entre 800 y 600  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración de valencia Si-Si; y a las que se encuentran entre 460 y 430  $\text{cm}^{-1}$  a las vibraciones de doblaje y distorsión del grupo Si-O-Si. En los minerales del grupo de la caolinita se ha asignado<sup>6</sup> las bandas comprendidas entre 1120 y 1003  $\text{cm}^{-1}$ , a la vibración de valencia Si-O; las que aparecen entre 936 y 818  $\text{cm}^{-1}$ , al doblaje M-O-H y las comprendidas entre 587 y 430  $\text{cm}^{-1}$ , a vibraciones Si-O-M y M-O-H, donde M representa el catión.

En la figura 2 aparecen los espectros correspondientes a las distintas mezclas de los mencionados minerales, donde los extremos son el cuarzo y la caolinita puros. Como puede apreciarse, en el intervalo comprendido entre 2000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , se destacan como bandas intensas e inconfundibles las 475, 810 y 1115  $\text{cm}^{-1}$  en la caolinita. Fuera de esta región, la caolinita presenta además bandas características del estrechamiento O-H<sup>6</sup> en 3630, 3710 y 3750  $\text{cm}^{-1}$ .

También se observa en la figura 2, que a medida que la muestra se enriquece en caolinita respecto al cuarzo, se experimenta un incremento en la magnitud de las relaciones de absorbancias  $A_1/A_2$ ,  $A_3/A_4$  y  $A_5/A_6$ . Este hecho sugirió la posibilidad de desarrollar un método de determinación del contenido de minerales presentes en una mezcla binaria, sobre la base de correlacionar las relaciones de absorbancia con la concentración.

Para el análisis cuantitativo de una mezcla de dos componentes por métodos espectroscópicos<sup>7</sup>, deben seleccionarse bandas intensas para cada componente, de manera que las mismas estén situadas en una región espectral donde la absorción del otro componente sea despreciable. De ese modo, debe esperarse que en aquellos casos donde exista solapamiento de bandas, la precisión del método analítico sea más baja<sup>8</sup>.

Los resultados de las correlaciones simples entre el contenido relativo de cuarzo respecto a la caolinita, con las absorbancias y relaciones de absorbancias se exponen en la Tabla II.

Como puede apreciarse, la correlación entre el % de caolinita y  $A_1$  es muy buena a pesar de que la banda correspondiente al cuarzo es un hombro de relativa intensidad, que afecta por la contribución de la banda principal. La correlación con  $A_2$  es más mala, lo cual es de esperar por tratarse de una banda intensa que ocurre en la misma región espectral en ambos minerales. La correlación con  $A_3$  posee un coeficiente de valor superior al correspondiente al de  $A_2$  e inferior al de  $A_1$ , lo cual puede deberse al hecho de que en la región correspondiente, sólo uno de los componentes (la caolinita), presenta una banda intensa. En  $A_4$  la correlación es mala. En este caso, las bandas características de los dos

minerales son de una intensidad muy parecida y ocupan prácticamente la misma posición. Con  $A_3$  por el contrario la correlación es buena, pese a que en este caso, en el espectro del cuarzo existe solapadamente de otras bandas. Con  $A_8$  donde ambos minerales absorben intensamente en la misma región, la correlación no es significativa.

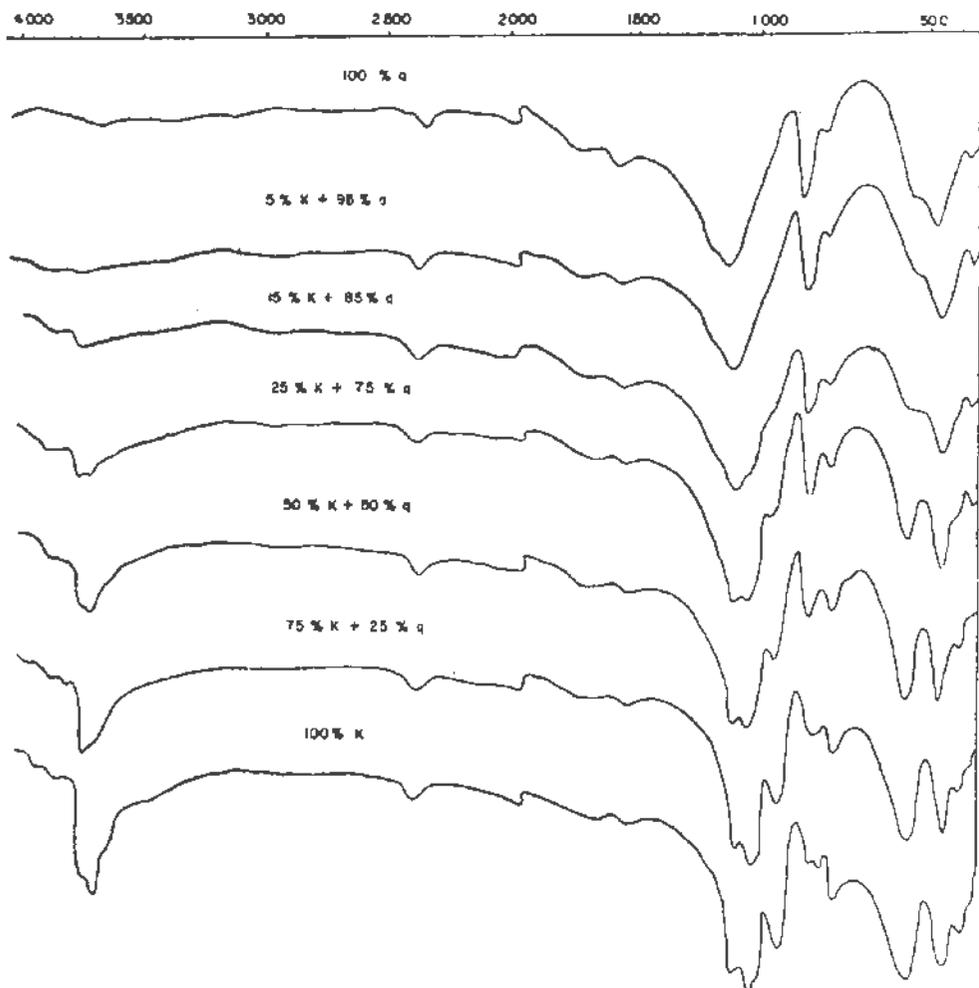


Fig. 2. Comportamiento de los espectros IR correspondientes a una mezcla binaria de caolinita (k) y cuarzo (q) a distintas concentraciones relativas: 100% q; 5% k + 95% q; 15% k + 85% q; 25% k + 75% q; 50% k + 50% q; 75% k + 25% q; 100% k

Con respecto a las correlaciones entre el % de caolinita y las relaciones de absorbancias, en todos los casos se obtienen coeficientes de correlación altamente significativos y los valores del error marginal son menores que los correspondientes a las correlaciones con las absorbancias.

TABLA II

*Resultados de las correlaciones simples entre la concentración de caolinita (Respecto al cuarzo) y las absorbancias  $A_1 = A(535 \pm 10)$ ,  $A_2 = A(475)$ ,  $A_3 = A(925)$ ;  $A_4 = A(808 \pm 3)$ ,  $A_5 = A(1040)$  y  $A_6 = A(1117 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ , y las relaciones de absorbancia:  $A_1/A_2$ ;  $A_3/A_4$  y  $A_5/A_6$*

No. Ecuación de regresión	r	$\epsilon$ (% k)
1 % k = 228.35A <sub>1</sub> — 0.539	0.992**	6.9
2 % k = 288.12A <sub>2</sub> — 52.68	0.963**	33.6
3 % k = 211.43A <sub>3</sub> — 19.99	0.988**	13.6
4 % k = 451.95A <sub>4</sub> — 125.28	-0.894**	93.7
5 % k = 83.75A <sub>5</sub> — 25.17	0.980**	6.9
6 % k = 136.11A <sub>6</sub> — 58.15	0.460 N/S	108.8
7 % k = 67.54 (A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub> ) — 14.91	0.962**	7.9
8 % k = 18.84 (A <sub>3</sub> /A <sub>4</sub> ) + 0.908	0.890**	1.6
9 % k = 76.79 (A <sub>5</sub> /A <sub>6</sub> ) — 41.44	0.989**	4.7

\*\* — Altamente significativa. N/S — no significativa.

Debido al hecho de que las relaciones de bandas estudiadas caracterizan mejor la composición cuantitativa de la mezcla, se debe esperar correlaciones aún más altas utilizando un modelo de regresión lineal múltiple. Como puede observarse en la Tabla III, en todos los casos el coeficiente de correlación múltiple es superior a los coeficientes de correlación simple correspondientes.

En la Tabla III se presenta además, el resultado comparativo entre los valores reales del % de caolinita respecto al cuarzo y los valores ajustados mediante las ecuaciones 7-12. En general los mejores resultados se obtienen con la ecuación 12, la cual presenta menos desviaciones tanto en la zona de bajas, como de altas concentraciones de caolinita.

Las ecuaciones de los planos de regresión múltiples 10-12, quedan expresadas por:

$$\% k = 29.3835 A_1/A_2 + 11.5775 A_3/A_4 - 7.8484 \quad (10)$$

$$\% k = 11.0102 A_1/A_2 + 88.7546 A_5/A_6 - 45.1908 \quad (11)$$

$$\% k = 7.7882 A_3/A_4 + 46.7491 A_5/A_6 - 25.7192 \quad (12)$$

Para el objetivo que fue diseñado este método, esto es, el estudio de los sedimentos arcillo-arenosos de la cuenca del río Cuyaguaje, donde predominan los bajos contenidos de caolinita a lo largo de los cursos fluviales y los depósitos próximos a la desembocadura, y donde son mayoritarias las caolinitas hacia la zona de los mogotes y poljes kársticos, es recomendable el uso de la ecuación 12.

TABLA III

*Comparación entre los valores reales y estimados según las ecuaciones de regresión 7-12, del % de caolinita respecto al cuarzo en un sistema formado por mezclas de estos minerales en distintas proporciones.*

*El error  $\epsilon$  se expresa en % de caolinita*

% k real	% k (7)	estimado según las ecuaciones de regresión:				
		(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
0	1.0	7.7	-5.2	3.2	5.9	-0.9
5	-0.1	10.3	2.6	4.4	3.3	5.0
15	7.6	15.3	15.6	10.8	17.1	15.0
25	39.4	22.7	36.6	29.2	36.1	30.8
50	63.4	36.4	51.2	48.0	49.1	45.3
75	71.1	70.9	73.1	72.6	73.2	73.0
100	87.6	106.8	96.1	101.9	97.1	101.8
$\epsilon$ (% k)	7.9	1.6	4.7	2.9	5.1	3.0
r	0.962	0.980	0.989	0.996	0.990	0.996

Esta expresión da resultados satisfactorios si se aplica a sedimentos que además de los referidos minerales presentan hematita como impureza, por cuanto este último mineral absorbe en la región en que se miden las absorbancias  $A_1$  y  $A_2$ , las cuales no se usan en dicha ecuación.

En el caso de sedimentos con impurezas de calcita, el uso de la ecuación 12 introduce errores adicionales, debido a que se afectan las bandas correspondientes a  $A_5$ ,  $A_6$  y en menor medida  $A_3$  y  $A_4$ . Por lo tanto, para evaluar el contenido relativo de cuarzo y caolinita en sedimento que contiene calcita, es preferible usar la ecuación 7.

Por último, si ambas impurezas concurren en la misma muestra, entonces no es posible estimar el contenido cuantitativo de los compuestos mayoritarios.

### CONCLUSIONES

A medida que se incrementa el % de caolinita respecto al cuarzo en una mezcla binaria de minerales puros, se produce un incremento de la magnitud de las relaciones de absorbancias  $A_1/A_2$ ,  $A_3/A_4$  y  $A_5/A_6$ , donde  $A_1 = A(535 \pm 10)$ ,  $A_2 = A(475)$ ,  $A_3 = A(925)$ ,  $A_4 = A(808 \pm 3)$ ,  $A_5 = A(1040)$  y  $A_6 = A(1117 \pm 3)$ . Esto permitió diseñar un método para la determinación del contenido de estos minerales en sedimentos arcillo-arenosos, basado en ecuaciones de regresión simples y múltiples que relacionan el % de caolinita con las relaciones de absorbancias.

Este método da un error pequeño y puede ser empleado en el estudio de procesos de sedimentación, donde estén presentes en forma mayoritaria dichos minerales, como sucede en la cuenca del río Cuyaguaje. Además, los principios del método pueden ser extendidos al estudio cuantitativo de una muestra cualquiera constituida por una mezcla binaria.

## REFERENCIAS

1. KATHERYN E. LAWSEN. Infrared Absortion of Inorganic Substances. Reinhol Pub. Corp., 200, New York, 1961.
2. MILLER F.A. AND WILKINS C.H. *Anal. Chem.* 24, 1253, 1952
3. FAGUNDO J.R., VALDÉS J.J. Y PAJÓN J.M. Trabajo en preparación.
4. LIJÓN R.J.P. Infrared Analysis. En R.W. Fairbrige (editor), *Encyclopedia of Geochemistry and Enviromental Sciences*. Van Nostrand Einhold Comp. New York, Toronto, 579-73, 1964.
5. FARMER V.C. AND RUSSELL J.D. *Spectrochim. Acta* 20, 1149, 1964.
6. LIJÓN R.J.P. Infrared absorption spectroscopy. *Cao.* 8 En Zursman J. (editor). *Physical Methods in Determinative Mineralogy*. London, Academic Press. 371-403 1963.
7. HAFÉ H.H. AND ORCHIN M. *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. Edición R., 624, 1966.
8. RAO C.N.R. *Chemical Applications or Infrared Spectroscopy*. Academic Press. New. York. 683, 1963.