

LURGAQ

ISSN 0372-462X

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO
REVISTA DEL MUSEO DE LA PLATA
(NUEVA SERIE)

TOMO X

Geología, N° 86

ARGILOMINERALES DE ROCAS PELITICAS
DEVONICAS DEL DEPARTAMENTO DURAZNO,
REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY

PATRICIA E. ZALBA, MIRIAM RODRIGUEZ Y ADRIAN M. INIGUEZ

Extracto de la REVISTA DEL MUSEO DE LA PLATA (NUEVA SERIE)
Sección Geología, Tomo X, páginas 127-147

LA PLATA
REPUBLICA ARGENTINA

1988.

REVISTA DEL MUSEO DE LA PLATA
(NUEVA SERIE)

*Publicación aperiódica de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo,
Universidad Nacional de La Plata, Argentina.*

Consultas editoriales:
Junta Editora

Ventas:
Publicaciones

Dirección: Facultad de Ciencias Naturales y Museo,
Paseo del Bosque s/n.,
1900 La Plata, Buenos Aires.
Argentina.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO
REVISTA DEL MUSEO DE LA PLATA
(NUEVA SERIE)

TOMO X

1988

Geología, N° 86

ARGILOMINERALES DE ROCAS PELITICAS
DEVONICAS DEL DEPARTAMENTO DURAZNO,
REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY ¹

PATRICIA E. ZALBA ², MIRIAM RODRIGUEZ ²
Y ADRIAN M. IÑIGUEZ ³

RESUMEN

La fracción arcilla ($< 4 \mu\text{m}$) de un conjunto de muestras provenientes de la Formación Cerrezuelo y de la Formación Cordobés, asignadas al Devónico, ha sido estudiada con la finalidad de caracterizar sus argilominerales, desde los puntos de vista mineralógico, fisicoquímico y tecnológico. A efectos de conocer la composición y probables relaciones con las sedimentitas estudiadas se incluyó también material de un nivel saprolitizado del Basamento Cristalino, inmediatamente subyacente a la Formación Cerrezuelo.

El muestreo se realizó en las sucesiones pelíticas aflorantes en Paso Tejera y Cerrezuelo, Departamento Durazno, Uruguay, correspondientes a las Hojas Geológicas Yi, Cerro Chato y Arroyo Cordobés. Las mismas se ubican en el borde austral de la Cuenca del Paraná.

Todas las arcillas son fundamentalmente caoliníticas, asociadas, en algunos casos, a esmectitas e illita y con escasas impurezas de cuarzo y feldespatos. En las muestras con mayores proporciones de caolinita se determinó el grado de orden estructural de este argilomineral, correspondiendo la mayoría al Tipo I

¹ Presentado a la IV Reunión Internacional del Silúrico-Devónico de América Latina, Tacuarembó, República Oriental del Uruguay.

² Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, Cno. Parque Centenario y 506 - Gonnet, Buenos Aires, Argentina, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

³ Centro de Investigaciones Geológicas, Calle 1 N° 644, La Plata, Buenos Aires, Argentina, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

y solamente una muestra al Tipo IV. El Índice de Cristalinidad varía entre 0,90 y 1,20, concordante con los resultados del ensayo con hidrato de hidracina. Los ensayos de intercambio catiónico descartan la presencia de clorita. Los tipos de esmectita presente se identificaron como montmorillonita y beidellita. Los ensayos con Li indicarían montmorillonita de alta carga y beidellita de baja carga.

La caolinita es considerada de origen detrítico, procedente de un Basamento Cristalino migmatítico profundamente meteorizado, indicando depositación en margen pasiva. La presencia de esmectitas podría deberse a la argilización de cuerpos básicos existentes en el Basamento y a un posible aporte piroclástico.

Los ensayos fisicoquímicos y tecnológicos demuestran la excelente calidad de los materiales y su aptitud para ser utilizados en productos de alta refractariedad.

Argilominerales, Rocas pelíticas, Devónico, Uruguay.

ABSTRACT

CLAY MINERALS OF DEVONIAN CLAYSTONES FROM DURAZNO DEPARTMENT, URUGUAY. — The clay mineral fraction ($< 4 \mu\text{m}$) of selected claystones belonging to the Cerrezuelo and the Cordobes Formation, devonian in age, has been studied systematically in order to determine the clay mineralogy and its physicochemical and technological properties. A saprolitized material overlain by the Cerrezuelo Formation was also analyzed with the purpose of determining the composition and possible relations to the studied sediments.

Sampling was carried out on the pelitic sequences outcropping in Cerrezuelo and Paso Tejera localities, Departamento Durazno, Uruguay, corresponding to the Geological Sheets Yi, Cerro Chato and Arroyo Cordobés, located in the southern border of the Cuenca de Paraná.

All the samples are basically kaolinitic associated, in some cases, with minor amounts of smectites and illite and very small quantities of quartz and feldspars. On rich kaolinite clays the structural ordering was determined founding that they belong to the First Type except one which belongs to the Fourth type. The Crystallinity Index varies from 0.90 to 1.20 which is consistent with the structural disorder found through hidrazine hydrate intercalation reactions. Homoionization tests carried out lay aside the presence of chlorite. Smectites present have been identified as montmorillonite and beidellite and Li tests would point out to high charge montmorillonite and low charge beidellite.

Kaolinite is considered of detrital origin, derived from deeply weathered migmatitic basement rocks, pointing out to deposition on passive margin coasts. The presence of smectites may be due to the argillogenesis of basic bodies in the basement rocks (saprolite and Cerrezuelo Formation) and possibly to volcanic provenance.

Physicochemical and technological studies carried out show that these materials are excellent for first quality refractories.

Clay minerals, Claystones, Devonian, Uruguay.

INTRODUCCION

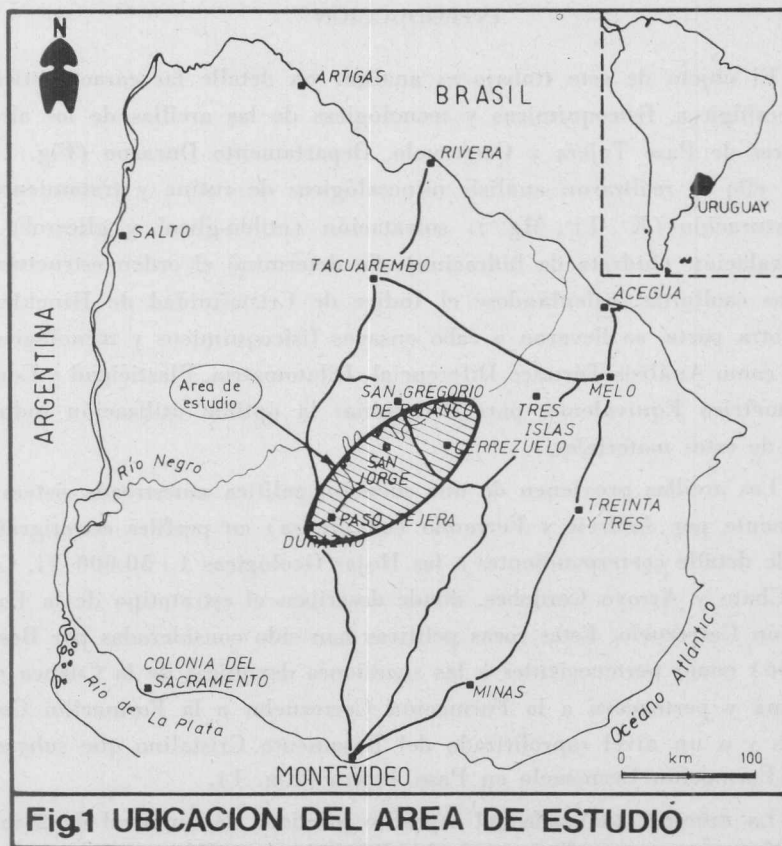
El objeto de este trabajo es analizar en detalle las características mineralógicas, fisicoquímicas y tecnológicas de las arcillas de los alrededores de Paso Tejera y Cerrezuelo, Departamento Durazno (Fig. 1). Para ello se realizaron análisis mineralógicos de rutina y tratamientos de saturación (K^+ , Li^+ , Mg^{++}); solvatación (etilen-glicol y glicerol) e intercalación (hidrato de hidracina). Se determinó el orden estructural de las caolinitas, calculándose el Índice de Cristalinidad de Hinckley. Por otra parte, se llevaron a cabo ensayos fisicoquímicos y tecnológicos tales como Análisis Térmico Diferencial, Dilatometría, Plasticidad y Cono Pirométrico Equivalente, para determinar la óptima utilización industrial de estos materiales.

Las arcillas provienen de una sucesión pelítica muestreada sistemáticamente por Andreis y Ferrando (en prensa) en perfiles estratigráficos de detalle correspondientes a las Hojas Geológicas 1 : 50.000 Yi, Cerro Chato y Arroyo Cordobés, donde describen el estratotipo de la Formación Cerrezuelo. Estas rocas pelíticas han sido consideradas por Bossi (1966) como pertenecientes a las sucesiones devónicas de la Cuenca de Paraná y pertenecen a la Formación Cerrezuelo; a la Formación Cordobés y a un nivel saprolitizado del Basamento Cristalino que subyace a la Formación Cerrezuelo en Paso Tejera (Fig. 1).

La muestra analizada del saprolito proviene de un nivel de 2 metros de espesor que aflora en la localidad de Paso Tejera y se incluyó a fin de comparar su composición y relación con las sedimentitas de la Formación Cerrezuelo, suprayacente.

La Formación Cerrezuelo comienza con un ortoconglomerado oligomítico, lenticular, de 1 metro de espesor máximo, continúa con ortocuarzitas de grano fino a medio, con estructuras entrecruzadas de tipo artesa y posee lentes de pelitas blanquecinas, amarillentas, rosadas hasta rojizas, laminadas o macizas, de hasta 1 metro de potencia. Esta asociación representaría, según Andreis y Ferrando (com. verbal, 1986) un ambiente de plataformas abiertas someras cuya parte proximal fue afectada por corrientes de marea.

En cuanto a la Formación Cordobés, suprayacente, es poco lo que se sabe de ella ya que recién está siendo estudiada, señalándose un contenido fosilífero de edad devónica y un acuñaamiento hacia el oeste, al igual que la Formación Cerrezuelo (Andreis y Ferrando, en prensa).



MINERALOGIA, METODOS Y RESULTADOS

Las 19 muestras analizadas por difracción de rayos X (1 del saprolito, 17 de la Formación Cerrezuelo y 1 de la Formación Cordobés) (Tabla I), corresponden a cuatro perfiles estratigráficos: uno en Paso Tejera, tres en la Hoja Cerro Chato y cinco muestras aisladas pertenecientes a la Hoja Arroyo Cordobés. En esta última zona se ubica el área tipo de la Formación Cerrezuelo descrita por Bossi (1966).

En general las muestras son eminentemente caolínicas (Tabla I, Fig. 2). Las dos muestras del área tipo (Hoja Arroyo Cordobés, 48-28 y 48-30) contienen caolinita como único argilomineral presente; las otras tres muestras de esta zona (48-21, 48-22 y 48-34) poseen además, esmectitas. La arcilla del saprolito (65-1) en las proximidades de Paso Tejera (Hoja Yi) y la que se superpone (65-2, Formación Cerrezuelo), contienen caolinita como mineral predominante, menor proporción de

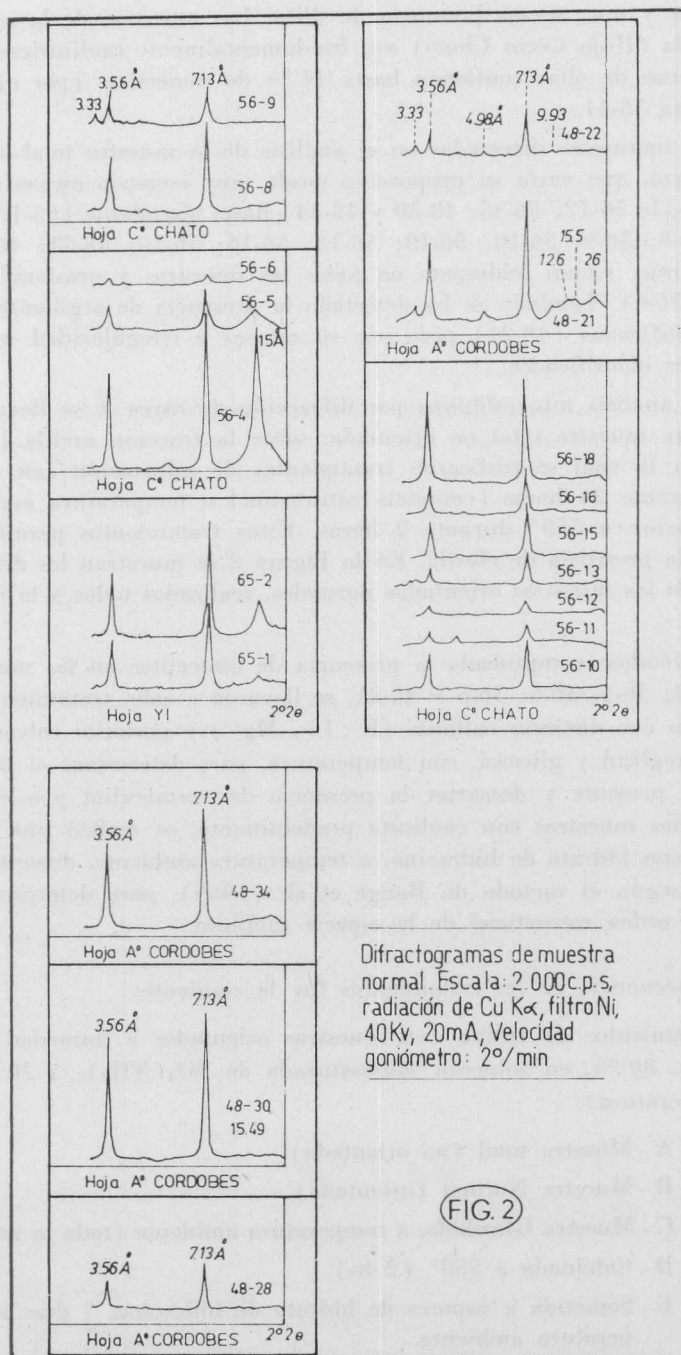


FIG. 2

esmeclitas y muy escasa presencia de illita. Las muestras de la zona de Cerrezuelo (Hoja Cerro Chato) son fundamentalmente caoliníticas, aunque algunas de ellas contienen hasta 44 % de esmeclitas (por ejemplo la muestra 56-4).

Las impurezas detectadas en el análisis de la muestra total evidencian cuarzo, que varía su proporción desde muy escaso o escaso (56-4; 56-6; 56-11; 56-12; 56-15; 48-30 y 48-34) hasta abundante (65-1; 65-2; 56-5; 56-8; 56-9; 56-10; 56-13; 56-13; 56-16; 56-18; 48-21; 48-22 y 48-28); muy escaso feldespato en todas las muestras y ocasionalmente calcita (56-6). También se ha detectado la presencia de argilominerales interestratificados (48-21) pero por su escasez e irregularidad no han podido ser identificados.

Los análisis mineralógicos por difracción de rayos X se llevaron a cabo sobre muestra total no orientada, sobre la fracción arcilla (orientada), en la cual se realizaron tratamientos de solvatación con etilenglicol durante 24 horas (completa saturación) a temperatura ambiente y calcinación a 550° durante 2 horas. Estos tratamientos permitieron suponer la presencia de clorita. En la Figura 2 se muestran los difractogramas de las muestras orientadas normales, realizados todos a la misma escala.

Habiéndose comprobado la presencia de esmeclitas en las muestras 65-1 65-2; 56-4; 56-5; 56-6 y 48-21, se llevaron a cabo tratamientos de saturación con distintos cationes (K^+ , Li^+ , Mg^{++}) y posterior solvatación con etilen-glicol y glicerol, con temperatura, para determinar el tipo de esmeclita presente y descartar la presencia de vermiculita y/o clorita.

En las muestras con caolinita predominante, se realizó una intercalación con hidrato de hidracina, a temperatura ambiente, durante una semana, según el método de Range et al. (1969), para determinar el grado de orden estructural de la especie caolinita.

La secuencia de los tratamientos fue la siguiente:

- I. Tratamientos de rutina (en muestras orientadas a humedad constante, 80 %, en solución sobresaturada de $SO_4(NH_4)_2$ a 20°C de temperatura).
 - A - Muestra total (no orientada).
 - B - Muestra Normal (orientada).
 - C - Muestra Glicolada, a temperatura ambiente (toda la noche).
 - D - Calcinada a 550° (2 hs).
 - E - Sometida a vapores de hidrato de hidracina, 7 días a temperatura ambiente.

II. Saturación con cationes (80 % humedad, 20° de temperatura)

IIa Saturada con Cl_2Mg 2N

A - Muestra normal

B - Muestra normal + Etilen-glicol/Glicerol.

C - Calcinada a 550° (4 hs).

IIb Saturada con Cl Li (2N)

A - Muestra normal

B - Calentada a 300° (toda la noche).

C - Calentada a 300° + Etilen-glicol (toda la noche).

Calentada a 300° + Glicerol

D - Calcinada a 500° (4 hs).

IIc Saturada con ClK (2N)

A - Muestra normal

B - Calentada a 105° (toda la noche).

C - Calentada a 105° + Etilen-glicol (toda la noche)/Glicerol.

D - Calentada a 325° (toda la noche).

E - Calcinada a 550° (4 hs).

ENSAYO CON HIDRATO DE HIDRACINA

El tratamiento con hidrato de hidracina (altamente tóxica) permite hacer una clasificación química de caolinitas, desde moderadamente ordenadas hasta halloysita, considerando a esta última como el extremo de máximo desorden estructural (Range et al., 1969, Cuadro I), debido a la formación de complejos de intercalación entre estos argilominerales y moléculas polares, como en este caso hidrato de hidracina, que pueden ser detectados por rayos X. La intercalación con hidrato de hidracina provoca un desdoblamiento de la reflexión (001) de la caolinita, por introducción del complejo polar entre las capas del mineral, produciendo un hinchamiento y por consiguiente el cambio en la distancia entre capas desde 7,15 Å aproximadamente hasta 10,04 Å. Esta modificación no se produce en todos los espacios interfoliare, sólo lo hace en ausencia de defectos cristalinos, por ello, en las caolinitas desordenadas subsiste una reflexión en 7,15 Å. Según Lietard (1977), es posible suponer que aquellos planos reticulares convenientemente superpuestos (sin defectos de apilamiento, de rotación o de traslación entre sí) presentan una estructura tal que la molécula de hidracina puede

disponerse en su estructura. Por ello, por medio de la difracción de rayos X, puede diferenciarse con facilidad una caolinita con un determinado orden estructural, de una desordenada en el plano (a, b) , $\rightarrow \rightarrow$ conteniendo fracciones que no reaccionan. De aquí se deduce que la presencia de clorita no puede ser definida con hidracina (Range et al., op. cit.) como fuera propuesto por Wada y Yamada en 1968, ya que en ambos casos permanecerá una reflexión en 7 Å.

Mediante la relación de las intensidades de las reflexiones desdobladas, puede determinarse, según Lietard, la proporción de defectos cristalinos:

$$H \text{ y } D = \frac{IK}{IK + (IK + H)} \times 100$$

Otros autores como Tchoubar et al. (1982) sugieren que la intercalación con hidracina produce una reflexión (001) de caolinita ocho veces superior a la reflexión (001) de la caolinita no expandida y proponen dividir por ese valor la relación $IK + H$. En este trabajo se usa la fórmula de Lietard.

Resultados del ensayo con hidrato de hidracina

La reacción con hidrato de hidracina ha sido completa en la casi totalidad de las muestras analizadas (Tabla II), ello y la posterior solubilidad en agua de dicho compuesto, haciendo retornar el espaciado a 7,15 Å, clasifican a estas caolinitas como de Tipo I (moderadamente ordenadas), ver Cuadro I.

En las muestras 56-4; 56-8 y 48-21, en muestra orientada, permanece una reflexión alrededor de los 7 Å. Este comportamiento, más la calcinación a 550° permite decir que en los tres casos se descarta la presencia de clorita, ya que al calcinar la muestra no queda ninguna reflexión alrededor de los 14 Å y que la pequeña fracción que queda en los 7 Å en la muestra 56-8, con la intercalación de hidracina obedece a la presencia en pequeña proporción, de un tipo de caolinita más desordenado, que se identifica como Tipo IV.

Con respecto al ensayo de la hidracina, Cases et al. (1982) opinan que el mismo indicaría únicamente el número de defectos cristalinos en el plano (a, b) , $\rightarrow \rightarrow$. Este autor realiza una clasificación de dichos defectos de acuerdo a la fórmula de Lietard, según los siguientes rangos de valores:

$$H y D = \frac{IK}{IK + (IK + H)} \times 100$$

$H y D < 5$ sin defectos según $\begin{smallmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ (a, b) \end{smallmatrix}$
 $5 < H y D < 11$ presencia de defectos según $\begin{smallmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ (a, b) \end{smallmatrix}$
 $11 < H y D < 30$ abundancia de defectos según $\begin{smallmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ (a, b) \end{smallmatrix}$
 $H y D > 30$ gran cantidad de defectos según $\begin{smallmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ (a, b) \end{smallmatrix}$.

En la Tabla III se presentan los valores obtenidos para diez muestras de las distintas zonas estudiadas, pudiendo observarse que la mayoría presenta "abundancia de defectos cristalinos" y dos de ellas "gran cantidad de defectos cristalinos".

INDICE DE CRISTALINIDAD

Se determinó la cristalinidad de la caolinita en diez muestras (Tabla IV) según el método de Hinckley (1963). Las experiencias realizadas por Hinckley y posteriormente por Lietard (1977), establecieron un rango de valores, indicativo del grado de cristalinidad, que va desde 2 a 0,3, correspondiendo el primero a caolinitas de alta cristalinidad y el segundo a caolinitas de tipo "ball clay", para muestras naturales. De acuerdo a los datos obtenidos (Tabla IV) y coincidiendo con los resultados del ensayo de hidrato de hidracina, las caolinitas resultan de moderado orden estructural, con valores frecuentes entre 0,90 y 1,20. La muestra 56-8 es la que más bajo valor de Índice de Hinckley presenta (0,73), coincidente con el valor más elevado en el ensayo de hidrato de hidracina (53) el cual indica "gran cantidad de defectos cristalinos".

TRATAMIENTOS DE SATURACIÓN CON K, Li, Mg y SOLVATACIÓN CON ETILEN-GLICOL Y GLICEROL

K: Las esmectitas de alta carga que hayan sido saturadas con K, no expandirán cuando se solvatan con etilen-glicol, como tampoco lo harán las vermiculitas en general (Walker, 1961). De acuerdo al comportamiento de las muestras (Tabla V) frente a la saturación con K, se ha identificado la presencia de beidellita de baja carga (muestras 65-1; 65-2; 56-4; 56-5 y 56-6) con espaciados ($K 105^\circ + EG$) en 17 Å; 16,66 Å; 16,05 Å; 17,31 Å y 18,01 Å respectivamente y una esmectita de alta carga (48-21) ya que en este último caso no expande cuando se la somete a vapores de etilen-glicol ($K 105^\circ + EG = 10,27$ Å). Por otra parte, según Lee y Chaudhuri (1976) las montmorillonitas de baja carga se contraen a 12 Å con la saturación con K y se expanden con

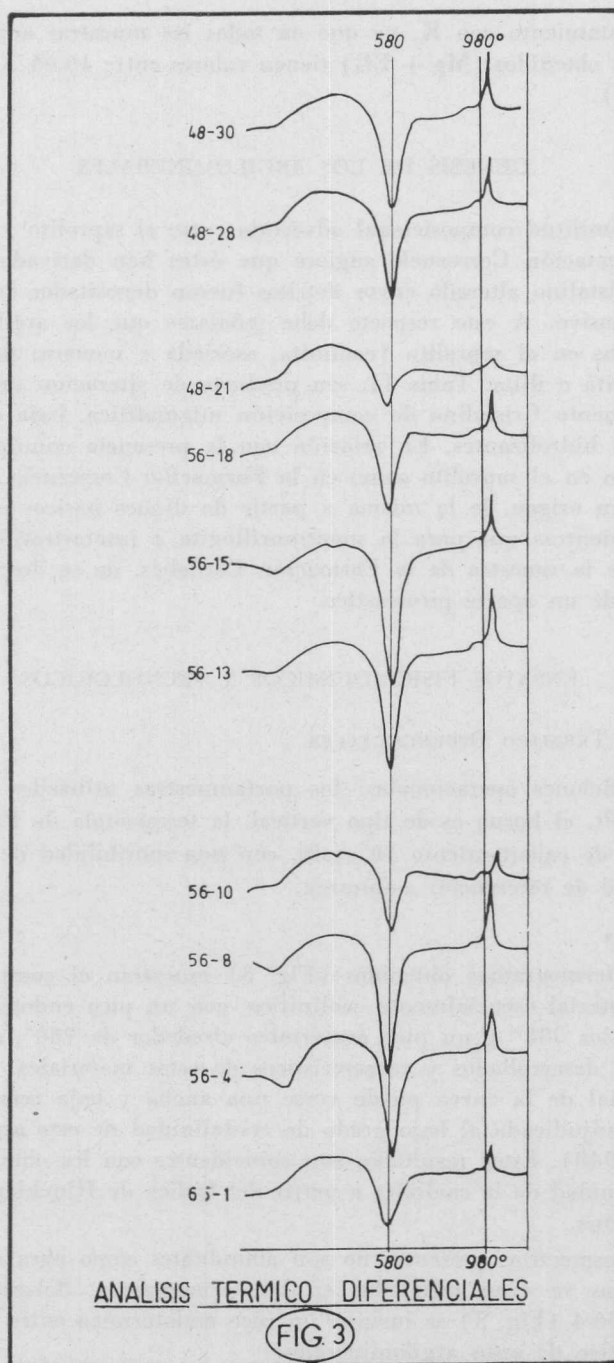
K + EG, con lo cual el ensayo con K y K + EG apuntaría a la presencia de montmorillonita de alta carga en la muestra 48-21 (Tabla V).

Li: Hofmann y Klemen (1950) y Greene-Kelly (1953) propusieron un ensayo para localizar la deficiencia de carga en esmectitas. El mismo consiste en saturar la muestra con Li y luego calentarla a 300° toda la noche; se satura entonces la muestra con glicerol y se hace un diagrama de rayos X. Un espaciado (001) alrededor de los 9,5 Å, indica montmorillonita; en cambio un espaciado alrededor de los 17 Å, beidellita u otras esmectitas trioctaédricas. Dependiendo de dónde se ubique la reflexión (060) se puede decir si la esmectita es di o trioctaédrica en un difractograma de muestra total, sin ningún tratamiento. En las muestras analizadas (65-1; 65-2; 56-4; 56-5; 56-6 y 48-21) todas las reflexiones (060) se ubican entre valores de $d = 1,4847\text{-}1,4977$ Å, correspondiendo todos a esmectitas dioctaédricas. Por lo tanto, podemos decir que estamos en presencia de la serie montmorillonita-beidellita; ricas en Al y en Al-Mg, respectivamente.

El colapso irreversible que ocurre al calentar la muestra toda la noche a 300° , es considerado por Greene-Kelly como una indicación de que el sitio de la carga negativa está en la capa octaédrica y de que hay sitios vacantes allí, permitiendo así al Li migrar de posiciones interlaminares a posiciones octaédricas. Solamente la montmorillonita llena esta condición (Brindley y Brown, 1980). Según el comportamiento de las muestras ante el ensayo con Li: 65-1; 65-2; 56-4; 56-5 y 56-6 contienen beidellita (Li $300^{\circ} + \text{G1} = 16,35$ Å; 18,01 Å; 16,05 Å; 18,01 Å y 18,39 Å respectivamente), mientras que la muestra 48-21 contiene montmorillonita (Li $300^{\circ} + \text{G1} = 10,27$ Å). También se repitió el tratamiento con Li, solvatando con etilen-glicol ya que Lim y Jackson (1986) notaron que distintas esmectitas por ellos estudiadas expandieron algo ante el tratamiento con etilen-glicol, inclusive una montmorillonita. En nuestro caso obtuvimos resultados muy similares con ambos líquidos orgánicos (ver Tabla V Li $300^{\circ} + \text{EG}$ y Li $300^{\circ} + \text{G1}$) salvó la persistencia de una débil reflexión en 10,04 Å en las muestras 56-4 y 65-2, que podría deberse a proporciones menores de montmorillonita.

El ensayo de Li $300^{\circ} + \text{G1}$ indicaría beidellita de baja carga (65-1; 65-2; 56-4; 56-5 y 56-6) ya que el espaciado expande normalmente, como así también montmorillonita de baja carga (48-21) pues aquí contrae su espaciado a 10,04 Å. Las capacidades de intercambio catiónico no aportarían datos útiles, ya que se trata de materiales caolínítico-esmec-títicos.

Mg: La saturación con Mg y solvatación con etilen-glicol, da un espaciado alrededor de los 18 Å si hay esmectitas, pero no lo hace si hay vermiculitas (Brindley y Brown, 1980). Por lo tanto, este tratamiento confirma que no hay vermiculitas en las muestras, concordando



con el tratamiento con K, ya que en todas las muestras analizadas los espaciados obtenidos ($Mg + EG$) tienen valores entre 16,66 Å y 18,02 Å (Tabla V).

GENESIS DE LOS ARGILOMINERALES

La similitud composicional advertida entre el saprolito y las pelitas de la Formación Cerrezuelo sugiere que éstas han derivado del Basamento Cristalino alterado cuyos detritos fueron depositados en costas de margen pasivo. A este respecto debe señalarse que los argilominerales encontrados en el saprolito (caolinita, asociada a menores proporciones de beidellita e illita, Tabla I), son producto de alteración meteórica de ese Basamento Cristalino de composición migmatítica, bajo condiciones climáticas hidrolizantes. En relación con la presencia común de beidellita, tanto en el saprolito como en la Formación Cerrezuelo, podría suponerse un origen de la misma a partir de diques básicos en el Basamento; mientras que para la montmorillonita e interestratificados irregulares de la muestra de la Formación Cordobés, no se descarta la posibilidad de un aporte piroclástico.

ENSAYOS FISICO-QUIMICOS Y TECNOLOGICOS

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIALES

Condiciones operacionales: los portamuestras utilizados fueron copitas de Pt, el horno es de tipo vertical, la termocupla de Pt-Pt Rh, la velocidad de calentamiento $10^{\circ}/\text{min}$, con una sensibilidad de 0,2 mV y el material de referencia: α -alúmina.

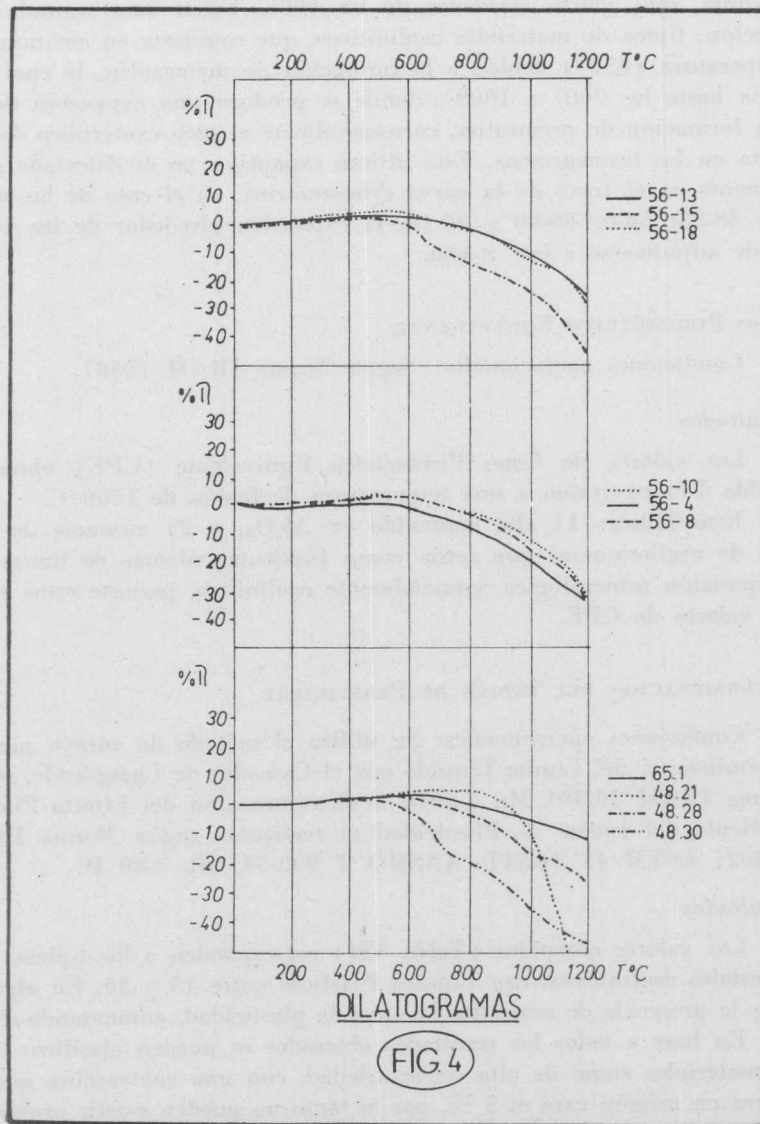
Resultados

Los termogramas obtenidos (Fig. 3) muestran el comportamiento de un material esencialmente caolinitico, con un pico endotérmico alrededor de los 580° y un pico exotérmico alrededor de 960° , ambos bien definidos, desarrollados y característicos de estos materiales. En la porción inicial de la curva puede verse una ancha y baja reacción endotérmica, adjudicada al bajo grado de cristalinidad de este argilomineral (Grim, 1948). Estos resultados son coincidentes con los obtenidos sobre la cristalinidad de la caolinita a partir del Índice de Hinckley y del test de hidracina.

Las esmectitas presentes no son abundantes como para que sus características se vean reflejadas en los termogramas. Solamente en la muestra 56-4 (Fig. 3) se insinúa un pico endotérmico entre 200° - 300° , característico de estos argilominerales.

ANÁLISIS DILATOMÉTRICOS

Condiciones operacionales: El material pasa tamiz 70. Se moldearon probetas de 50 mm de largo y 8 x 8 mm de espesor. La velocidad de calentamiento fue de 5°/min, desde 20° a 1200°C.



Resultados

Las muestras estudiadas (Fig. 4) presentan dilatogramas típicos de caolinita de alta pureza. Desde temperatura ambiente hasta 500° , el material expande suavemente, con una dilatación térmica propia del sólido. Allí se produce la primera contracción, pequeña, que continúa hasta 850° y que se relaciona con el pico endotérmico característico de caolinita, que ocurre alrededor de los 600° . Existe una segunda contracción, típica de materiales caoliníticos, que comienza en ese rango de temperatura (850°) debido a la formación de metacaolín, la cual continúa hasta los 900° a 1000° , donde se produce una expansión debida a la formación de premullita, correspondiente al pico exotérmico de caolinita en los termogramas. Esta última expansión no es detectada generalmente en el trazo de la curva dilatométrica, en el caso de las muestras 48-28; 56-8; 56-10 y 56-18, la expansión alrededor de los 1000° puede adjudicarse a este hecho.

CONO PIROMÉTRICO EQUIVALENTE

Condiciones operacionales: Según Norma IRAM 12507.

Resultados

Los valores de Cono Pirométrico Equivalente (CPE) obtenidos (Tabla VI) equivalen a una temperatura de fusión de 1700°C .

Esto indica: 1) alto contenido en Al_2O_3 , y 2) ausencia de todo tipo de argilomineral que actúa como fundente, además de hierro. La composición mineralógica, esencialmente caolinítica, permite estos elevados valores de CPE.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE PLASTICIDAD

Condiciones operacionales: Se utiliza el método de ensayo para la determinación del Límite Líquido con el Cascador de Casagrande, según Norma IRAM 10.501 Mn 2-60D; la determinación del Límite Plástico y cálculo del Índice de Plasticidad se realizaron según Norma IRAM 10.502; ASTM 45 24-54T, AASHO T 990-54, Mn 3-60 D.

Resultados

Los valores obtenidos (Tabla VII) corresponden a los típicos para materiales caoliníticos, con Límites Plásticos entre 15 y 20. En algunos casos la presencia de esmectita favorece la plasticidad, aumentando el IP.

En base a todos los resultados obtenidos se pueden clasificar a estos materiales como de alta refractariedad, con una contracción que no supera en ningún caso el 5 %, por lo tanto no pueden existir problemas de rajaduras en el secado de la pieza. Poseen alta temperatura de fusión

($1700^{\circ} \pm$) y una plasticidad que se ve favorecida por el moderado desarrollo cristalino de la caolinita, siendo por esto el valor obtenido de IP en algunas muestras, por ej. 56-8, un tanto superior a lo esperado para materiales esencialmente caoliníticos. El alto valor de IP en la muestra 48-21, en cambio, podría atribuirse a la presencia de esmectitas.

CONCLUSIONES

1. La fracción pelítica ($< 4 \mu\text{m}$) del saprolito de la zona de Paso Tejera es caolinítico-esmectítica, habiéndose determinado que la esmectita es una beidellita.
2. La fracción pelítica ($< 4 \mu\text{m}$) de la Formación Cerrezuelo es esencialmente caolinítica, con moderado orden estructural y con caolinita de Tipo I, aunque presenta proporciones variables de esmectitas, identificadas como beidellita, y escasa proporción de caolinita desordenada de Tipo IV.
3. La fracción pelítica ($< 4 \mu\text{m}$) de la muestra analizada de la Formación Cordobés es caolinítica, con moderado orden estructural y esmectitas caracterizadas como montmorillonita y menores proporciones de illita e interestratificados irregulares.
4. La similitud de la composición de las pelitas de la Formación Cerrezuelo y del saprolito subyacente, con abundancia de caolinita, señalan la procedencia de un Basamento Cristalino migmático profundamente meteorizado y una depositación en margen pasivo.
5. La presencia de beidellita en el saprolito se interpreta como una argilización "in situ" de diques básicos existentes en el Basamento Cristalino.
6. La beidellita de la Formación Cerrezuelo es heredada y proviene del saprolito.
7. La presencia de montmorillonita en la Formación Cordobés podría deberse a aportes pirolásticos.
8. Los ensayos fisicoquímicos y tecnológicos realizados demuestran la excelente calidad de los materiales y su aptitud para ser utilizados en productos de alta refractariedad.

BIBLIOGRAFIA

- ANDREIS, R. y FERRANDO, L. En prensa. Facies y paleocorrientes de la Formación Cerrezuelo en su estratotipo: nuevos datos para la evolución de la cuenca devónica del Uruguay. *Boletín YPFB*. Bolivia.

- BRINDLEY, G. W. y BROWN, G., 1980. *Crystal Structures and their X-ray identification*. Min. Soc. London, 495 pp.
- BOSSI, J., 1966. *Geología del Uruguay*. Dep. Publicac., Univ. Montevideo, Uruguay.
- CASES, H.; LIETARD, O.; IVON, J. y DELON, J. F., 1982. Etude des Propriétés cristalochimiques, morphologiques, superficielles des kaolinites Désordonnées. *Bull. Mineral.*, 105: 439-455. France.
- GREENE KELLY, R., 1953. The identification of montmorillonites in clays: *J. Soil. Sci.*, 4: 233-237.
- GRIM, R., 1948. Differential thermal curves of prepared mixtures of clay minerals: *Ill. Geol. Surv.*, 134: 5-11.
- HINCKLEY, D. M., 1963. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the costal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.*, 11: 273-287.
- HOFMANN, V. y KLEMEN, E., 1950. Loss of Exchangeability of lithium ions in bentonite on heating: *Z. anorg. allg. Chem.*, 262: 95-99.
- LEE, M. y CHAUDHURI, S., 1976. Clay Mineral studies of the lower permian Havensville shale in Kansas and Oklahoma. *Clays Clay Miner.*, 24 (5): 239-245.
- LIETARD, O., 1977. Contribution a l'étude des propriétés cristallographiques et morphologiques des kaolins. Tesis doctoral. *Institut National Polytechnique de Lorraine, France*, 331 pp.
- LIM, C. H. y JACKSON, M. L., 1986. Expandable Phyllosilicate Reactions with lithium on heating. *Clays Clay Miner.*, 34: 346-352.
- RANGE, K. J., RANTE, A. y WEISS, A., 1969. Fire Clay Type Kaolinite or Fire Clay Mineral? Experimental classification of kaolinite-hallosyte minerals. *Proc. Int. Clay Conf.*, 1969. Tokyo, 1: 3-13. Israel University Press. Jerusalem.
- TSCHOUBAR, C., PLANCON, A., BEN BRAHIM, J., CLINARD, CH. y SOW, C., 1982. Caracteristiques structurales des kaolinites désordonnées. *Bull. Minéral.*, 105: 477-491.
- WADA, K. y YAMADA, H., 1968. Hydrazine intercalation-intersalation for differentiation of kaolin minerals from chlorites. *Am. Mineral.*, 53: 334-339.
- WALKER, G. G., 1961. Vermiculite minerals. Cap. 7 en *The X-ray identification and crystal structures of Clay Minerals* (G. Brown ed.). Min. Soc. London.

Manuscrito recibido el 29 de julio de 1987.

Manuscrito revisado recibido el 15 de diciembre de 1987.

Contribución al I.G.C.P. 193
Silúrico-Devónico de América Latina

CUADRO I. — Tomado de Range et al., 1969.

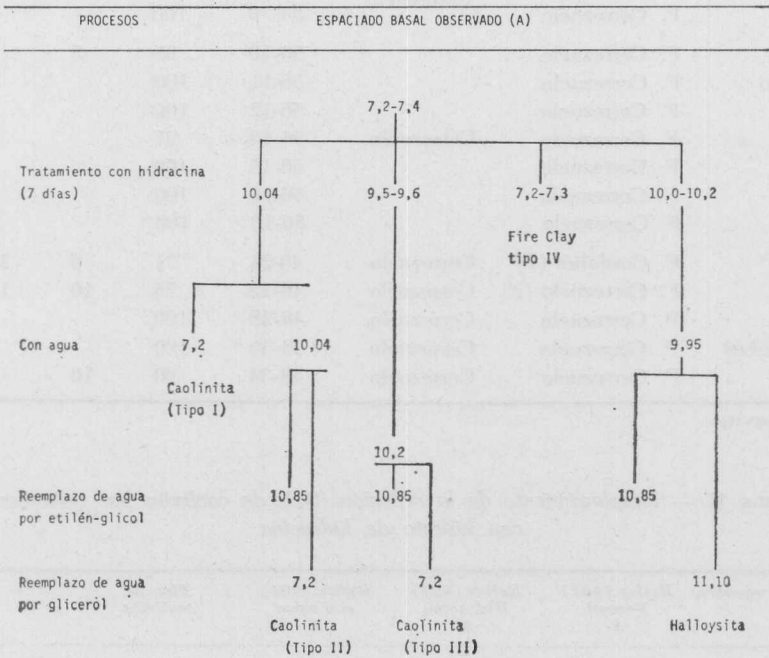


TABLA I. — *Análisis mineralógicos de la fracción arcilla sobre muestra orientada por difracción de Rayos X*

		Loca- lidad	No Muestra	Caoli- nita %	Esmec- titas %	Illita %
Hoja Yi	Basamento	Paso Tejera	65- 1	72	21	7
	F. Cerrezuelo	Paso Tejera	65- 2	67	30	3
	F. Cerrezuelo		56- 4	53	44	3
	F. Cerrezuelo	Cerrezuelo	56- 5	68	25	7
	F. Cerrezuelo		56- 6	56	44	—
Hoja	F. Cerrezuelo	Cerrezuelo	56- 8	95	5	
	F. Cerrezuelo		56- 9	100	—	—
C°	F. Cerrezuelo		56-10	95	5	
Chato	F. Cerrezuelo		56-11	100		
	F. Cerrezuelo		56-12	100		
	F. Cerrezuelo	Cerrezuelo	56-13	97		3
	F. Cerrezuelo		56-15	100		
	F. Cerrezuelo		56-16	100		
	F. Cerrezuelo		56-18	100		
	F. Cordobés (?)	Cerrezuelo	48-21	71	6	24
Hoja	F. Cerrezuelo (?)	Cerrezuelo	48-22	75	10	15
A°	F. Cerrezuelo	Cerrezuelo	48-28 *	100		
Cordobés	F. Cerrezuelo	Cerrezuelo	48-30 *	100		
	F. Cerrezuelo	Cerrezuelo	48-34	90	10	

* Area tipo.

TABLA II. — *Desplazamiento de la reflexión (001) de caolinita por tratamiento con hidrato de hidracina*

Nº muestra	Reflex.(001) Normal A	Reflex.(001) Hidracina A	Reflex.(001) con agua A	Tipo de caolinita
65- 1	7.13	10.39	7.13	Tipo I
65- 2	7.13	10.39	7.13	Tipo I
56- 4	7.18	10.39	7.13	Tipo I
56- 5	7.50	10.51	7.13	Tipo I
56- 8	7.13	10.04 * 7.2	7.13	Tipo I y Tipo IV
56-10	7.13	10.27	7.13	Tipo I
48-21	7.13	10.27	7.13	Tipo I
48-22	7.18	10.64	7.13	Tipo I
48-28	7.13	10.27	7.13	Tipo I
48-30	7.13	10.39	7.13	Tipo I

* También permanece una reflexión en 7.2, correspondiendo al tipo IV.

TABLA III. — *Test del hidrato de hidracina*

Nº Muestra	<i>H y D</i>
	<i>Test hidrato de hidracina</i>
	* $\frac{IK}{IK+IK+H} \times 100$
65- 1	14
65- 2	12
56- 4	12
56- 5	26
56- 8	53
56-10	35
48-21	17
48-22	16
48-28	23
48-30	26

* IK = intensidad de la reflexión (001) no expandida. IK+H = intensidad de la reflexión (001) expandida.

TABLA IV

Nº de muestra	$h_1 + h_2$
	$h(110)$ Hincley
56/ 4	0,86
56/ 5	0,94
56/ 8	0,73
56/ 9	1,24
56/10	1,23
56/13	0,91
56/16	0,90
56/18	0,98
48/21	1,08
48/28	1,04
48/30	1,11
48/34	1,08
48/22	1,58

TABLA V. — Comportamiento de los argilominerales ante saturación con distintos cationes y solvatación con etilenglicol y glicerol

Nº muestra	Carga	Mineral	Cation de inter-cambio	Normal 80% H.	E G	105°	105° + EG	300°	300° + EG	300° + GL	325°	550°	100° + GL
65- 1	baja	beidellita	K	9.93	16.05	9.93	17	9.93	17.66	16.35	9.93 banda difusa	10.04	
			Li	15.77							banda difusa		
			Mg	17.31	16.99								
65- 2	baja	beidellita	K	9.93		10.04	16.66	9.93	16.66	10.04-18.01	10.51	9.82	10.04
			Li	16.1								9.82	
			Mg	14.97	17.31								
56- 4	baja	beidellita	K	9.93		9.93	16.05	9.93	16.35	10.04-16.05	9.93	9.82	10.27-14.01
			Li	19.6								9.82	17.66
			Mg	13.59	18.02								
56- 5	baja	beidellita	K	15.77		13.18-12.44	17.31	10.15	17.65	18.01	9.93	9.82	18.01
			Li	15.77								9.82	17.66
			Mg	15.77									
56- 6	baja	beidellita	K	15.77	17.66	14.72-13.59	18.01	10.15	17.65	18.39	9.93	9.82	18.01
			Li	—								18.01	
			Mg	—									
48-21	alta	Montmor.	K	9.93	9.93	9.93	10.27	9.93	10.04	10.04	9.82	9.71	10.27
			Li	9.93								9.82	
			Mg	9.93	16.66								

TABLA VI

<i>Nº de muestra</i>	<i>CPE</i>	<i>T °C</i>
65/ 1	31	1680
56/ 4	32-32 1/2	1720
56/ 8	33	1745
56/10	29	1660
56/13	30-31	1673
56/15	33	1745
56/18	33	1745
48/21	29	1659
48/28	30-31	1643
48/30	33	1743

CPE = Cono Pirométrico Equivalente.

TABLA VII. — *Determinación de Plasticidad*

<i>Nº de muestra</i>	<i>L P</i>	<i>L L</i>	<i>IP</i>
56/ 8	16,5	27,3	11
56/10	18,7	23,2	5
56/13	14,3	21,0	7
48/21	20	36,0	16
48/28	16,0	20,4	4
48/30	16,7	22,3	6
65/ 1	19,7	27,1	7

L P = Límite Plástico. L L = Límite Líquido. IP = Índice de Plasticidad.

