

J. A. HORTA DA SILVA, JOSÉ F. LOPES PEREIRA
E A. DOS SANTOS NUNES

ANÁLISE MINERALÓGICA QUANTITATIVA
DE ARGILAS POR MÉTODOS FÍSICOS



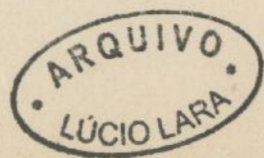
Separata do «Boletim» N.º 25, dos Serviços de Geologia e Minas

J. A. HORTA DA SILVA, JOSÉ F. LOPES PEREIRA
E A. DOS SANTOS NUNES

ANÁLISE MINERALÓGICA QUANTITATIVA
DE ARGILAS POR MÉTODOS FÍSICOS



Separata do «Boletim» N.º 25, dos Serviços de Geologia e Minas



Análise Mineralógica Quantitativa de Argilas por Métodos Físicos

Alguns exemplos estudados no L. E. A.

Por

J. A. HORTA DA SILVA

Geólogo-especialista, Chefe da Divisão de Rochas e Solos

JOSÉ F. LOPES PEREIRA

Físico-Químico

A. DOS SANTOS NUNES

Geólogo

SUMÁRIO

No presente trabalho faz-se uma descrição dos métodos físicos em uso no L. E. A. para a análise mineralógica quantitativa de solos e sedimentos argilosos. Faz-se uma referência acerca da preparação de amostras e de padrões e menciona-se algumas técnicas para a obtenção destes. Apresenta-se a base teórica de cada um dos métodos e descreve-se sumariamente o equipamento de difractometria de raios-X, análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica. Finalmente apresenta-se e aprecia-se alguns resultados obtidos no L. E. A. de análise mineralógica quantitativa de solos lateríticos e expansivos.

SUMMARY

A short description of the physical methods used at the L. E. A. for quantitative mineralogical analysis of clayey soils and sediments is shown in this paper. Reference is made about the preparation of the samples and standards, and some technics for their attainment are mentioned. Theoretical basis of each method, as well as the apparatus in use (related to X-Ray diffractometry, differential thermal and thermogravimetric analysis) are described. Some data obtained at the L. E. A., concerning mineralogical quantitative analysis of lateritic and expansive soils are discussed.

1 INTRODUÇÃO

1.1 As propriedades geotécnicas dos solos e sedimentos dependem de muitos factores tais como distribuição granulométrica e composição mineralógica das partículas que os constituem, fábrica, estado tenso-deformacional da massa do solo, etc.

No caso de argilas* a composição mineralógica assume um papel relevante, pois os diferentes tipos de minerais argilosos tais como, esmectites, caulinites,

*—O termo argila é utilizado neste trabalho para definir solos e sedimentos com percentagem da fracção $\leq 2 \mu$ superior a 30 por cento e engloba na classificação textural LNEC norma 219-68, argilas, argilas arenosas e argilas siltosas.

micas, vermiculites, clorites, hormites, talco-pirofilites, etc., têm comportamento mais ou menos distinto uns dos outros, no que se prende com a plasticidade, permeabilidade, compressibilidade, resistência ao corte, expansibilidade, etc. Evidentemente que nos solos e sedimentos argilosos, os outros factores jogam também a sua quota parte, podendo, em certos casos, os seus efeitos sobrepor-se à composição mineralógica (vidé Horta da Silva, 1971 e Novais Ferreira e Horta da Silva, 1973).

O estudo da influência da composição mineralógica no comportamento mecânico dos solos e sedimentos argilosos tem sido feito, utilizando normalmente, argilas cuja fracção $\leq 2 \mu$ é predominantemente monomineralica. Contudo, na natureza, a maior parte dos solos e sedimentos apresentam dois ou mais tipos diferentes de minerais argilosos. Por outro lado, nem só os minerais argilosos têm influência directa no comportamento geotécnico; os óxidos e hidróxidos de ferro, os hidróxidos de alumínio, certos sulfatos como a anidrite e o gesso, certos carbonatos, especialmente calcite quando finamente dividida, desempenham papel importante.

O emprego de misturas artificiais de diferentes tipos de minerais argilosos constitui um processo de prever o comportamento de argilas com uma composição envolvendo mais do que um mineral activo; no entanto, uma mistura artificial nunca tem as verdadeiras propriedades das misturas naturais.

A análise mineralógica quantitativa surge então como um meio potencialmente eficaz para resolver o assunto.

Infelizmente, a análise mineralógica quantitativa de argilas constitui ainda, no estado actual do conhecimento, um campo de actividade rodeado de imensos obstáculos e, internacionalmente, tema de controvérsia. Segundo MACKENZIE e MITCHELL (1966) podem fazer-se análises quantitativas de uma argila com certa aproximação, se os métodos físicos existentes forem conscientemente utilizados, nomeadamente difracção de raios-X, A. T. D., A. T. G. e espectrografia de absorção de infravermelhos e se estas análises forem apoiadas por análises químicas. Contudo, a gama de trabalho resultante é tão grande que só um número muito limitado de amostras poderá ser tratado por este processo. Deste modo, as análises quantitativas poder-se-ão considerar, na melhor das hipóteses, como semi-quantitativas, considerando a literatura como excelentes resultados as determinações com aproximações de ± 5 por cento.

1.2 Neste trabalho faz-se uma descrição sumária dos métodos analíticos em uso no L. E. A. e apresentam-se, a título de exemplo, alguns dos resultados obtidos.

2 MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS NO L. E. A.

2.1 Preparação das amostras e dos padrões

2.1.1 Inicialmente as amostras são em regra compartimentadas nas suas fracções arenosa, siltosa e argilosa, efectuando-se para tal a sua dispersão em água destilada ou em amónia N/100. Para análises mineralógicas evita-se a utilização de dispersantes químicos fortes tal como hexametáfosfato de sódio, recorrendo-se em sua substituição, quando necessário, a um tratamento po

ultrassons. A lavagem sucessiva na centrífuga é muitas vezes suficiente para se obter uma dispersão satisfatória, excluindo os casos em que existe excesso de matéria orgânica, sais solúveis como gesso, carbonatos e óxidos de ferro.

Nesta situação procede-se à eliminação da matéria orgânica, por meio de peróxido de hidrogénio a 20 volumes, dos carbonatos com ácido acético diluído na proporção de 1/3 e extracção do ferro livre utilizando ditionito de sódio tamponizado com bicarbonato de sódio segundo a técnica de Mehra e Jackson (1960). Os sais solúveis tais como gesso e carbonatos são eliminados com lavagens sucessivas, após tratamento com HCl 1N ou EDTA a 5 por cento.

No caso de existirem materiais amorfos, por exemplo do tipo alofana, recorre-se ainda à sua eliminação com uma solução diluída de hidróxido de sódio de acordo com a técnica de Hashimoto e Jackson (1960).

Preparadas as suspensões, a fracção arenosa é recolhida nos peneiros 200 ($> 74 \mu$) ou 230 ($> 63 \mu$) da série ASTM e as fracções argilosa ($\leq 2 \mu$) e silteosa ($> 2 \mu$ e $< 63 \mu$ ou $< 74 \mu$) são obtidas por sedimentação em colunas cilíndricas de acordo com os tempos previstos pela lei de Stokes.

2.1.2 Em face da composição mineralógica qualitativa do solo procede-se então à escolha dos métodos físicos mais aconselháveis para o doseamento e, no caso de se recorrer ao método de difracção de raios-X e análises térmicas (A. T.), procede-se à escolha dos padrões mais aconselháveis.

O L. E. A. tem para esta finalidade uma série de padrões estudados, no entanto, sempre que seja possível, o padrão ou padrões a utilizar são extraídos da própria amostra a analisar, seguindo-se processos de extracção selectiva e processos físicos baseados nos trabalhos de Jackson (1964) e Gibbs (1967).

De facto, o tamanho e o grau de cristalinidade dos minerais argilosos varia muito e um dos grandes erros cometidos em análises quantitativas de argilas reside precisamente na escolha inadequada dos termos comparativos. Em certas amostras pode mesmo ocorrer a necessidade de utilizar para o mesmo tipo de mineral dois padrões distintos consoante a dosagem se faça em fracções granulométricamente diferentes, por exemplo argila e silte. Este facto tem surgido, frequentemente, com minerais dos grupos das micas e caulinite.

Na fig. 1 apresentam-se algumas fotografias de microscopia electrónica de minerais padrões isolados a partir das amostras a analisar.

Quando estão em jogo minerais com capacidade de troca catiónica elevada e sempre que se recorra a tratamentos químicos, os padrões utilizados e as amostras a dosear são, finalmente, saturados com o mesmo catião, a fim de se obter maior reprodutibilidade de resultados. Os catiões utilizados são normalmente o Ca^{++} , Mg^{++} e Na^+ .

2.2 Métodos analíticos:

2.2.1 Equipamento

Para análises quantitativas utiliza-se no L. E. A. a difracção de raios-X, a análise térmica diferencial e a análise térmica gravimétrica.

O equipamento de difracção de raios-X é da marca Philips, estando em uso uma instalação composta por um gerador PW 1130/00, um painel de registo PW 1370 com registador PM 8000, discriminador incorporado e contador de impulsos PW 4620 e PW 4630, goniómetro de grande campo angular PW 1050/25 equipado com contador proporcional PW 1965/40 e ampola de cobalto de 2 000W PW 21 065/05. Antes da aquisição desta aparelhagem utilizava-se uma instalação mais antiga composta por um gerador PW 1010/77 e um painel de registo PW 1051 com goniómetro de grande campo angular PW 1050/25 equipado com contador Geiger-Müller PW 1963.

A análise térmica diferencial é constituída por uma unidade da marca Deltatherm, modelo 2000-16, equipada com dois fornos e porta-amostras de quatro canais, sendo um forno para 1200°C e outro 1600°C termopares de alumel/cromel e platina/ródio, com sensibilidade máxima de 15 μ V, que pode ser atenuada de 5, 10, 25 e 50 por cento

O equipamento de termogravimetria é formado por uma termobalança Stanton modelo HT-D equipada com um forno para 1400°C e termopar de platina/ródio. Esta balança está já adaptada para a utilização de atmosfera controlada, utilizando-se normalmente O₂ e N₂ e é sensível ao decimilograma.

2.2.2 Métodos utilizados em difracção de raios-X

Numa mistura, a análise quantitativa de um determinado componente «p» baseia-se na proporcionalidade da intensidade de um reflexo característico «I_p» com o volume relativo do mineral «V_p» dada pela equação (1),

$$I = \frac{K_p V_p}{\bar{\mu}} \dots\dots\dots (1)$$

sendo,

\bar{K}_p — uma constante para qualquer reflexão do componente p;
 $\bar{\mu}$ — o coeficiente de absorção linear médio da mistura.

Se em vez do volume V_p for utilizada a proporção de peso do componente W_p a equação (1) virá,

$$I = \frac{K_p W_p}{\bar{\mu}^*} \dots\dots\dots (2)$$

sendo,

$\bar{\mu}^* = \bar{\mu}/\rho$, em que $\bar{\mu}^*$ é o coeficiente de absorção de massa médio da mistura e ρ a densidade média da mistura.

Para minerais bem cristalizados dando reflexos estreitos e simétricos, como por exemplo o quartzo, o valor da intensidade dos reflexos pode ser

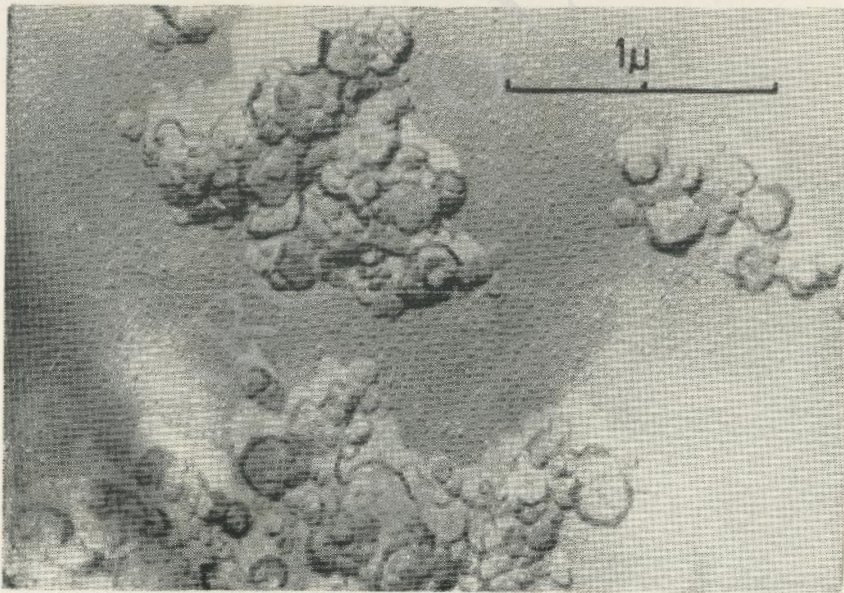
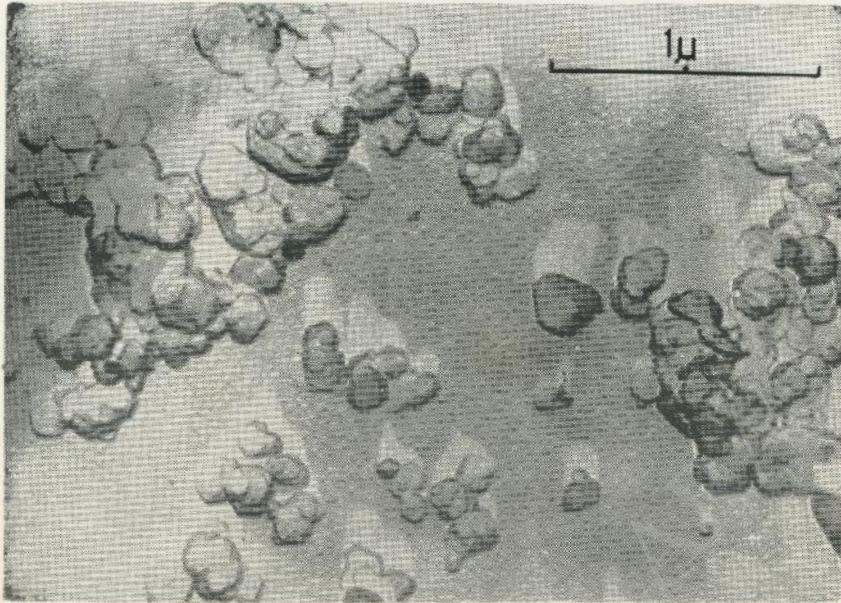


Fig. 1 (a) — Padrões de caulinite extraídos de solos vermelhos ferralíticos e fersialíticos. Em cima — caulinite desordenada do tipo ID.
Em baixo — caulinite desordenada do tipo 2D

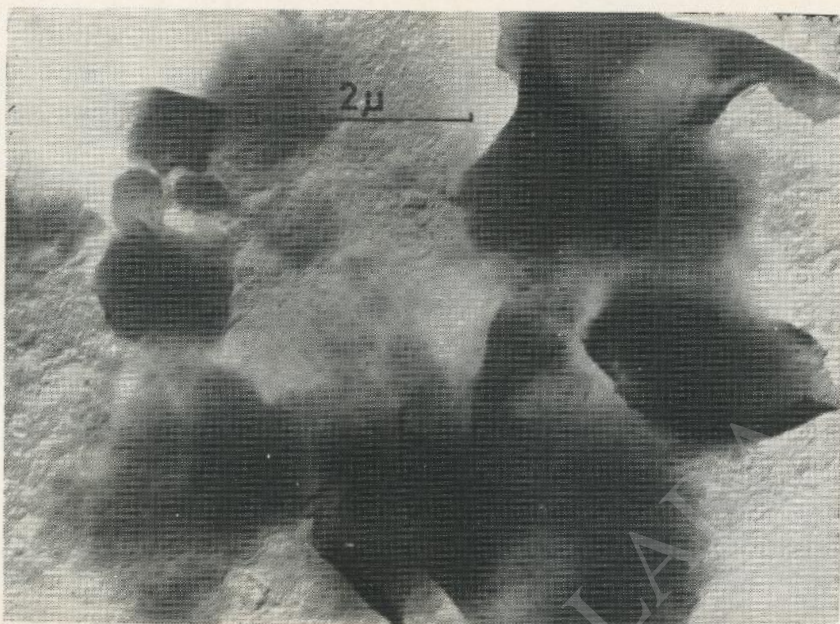


Fig. 1 (b) — *Padrões de montmorilonite extraídos de vertissolos (beidelites)*

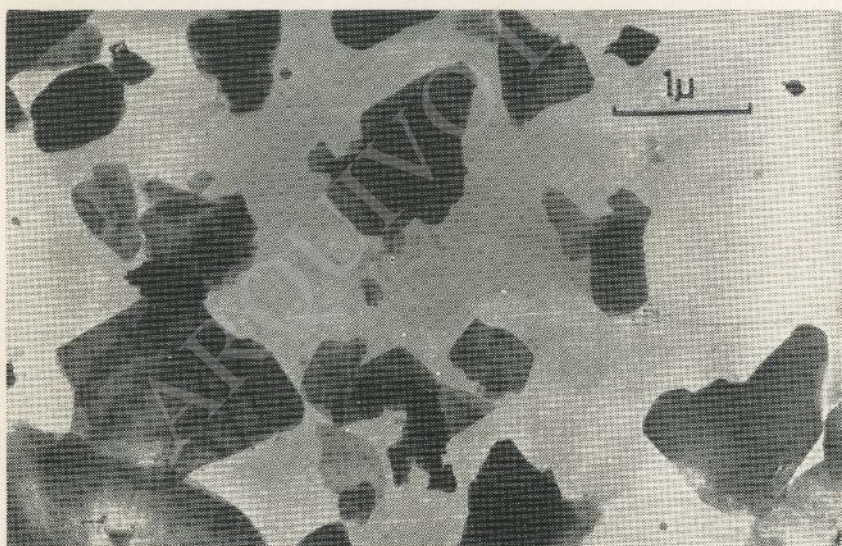
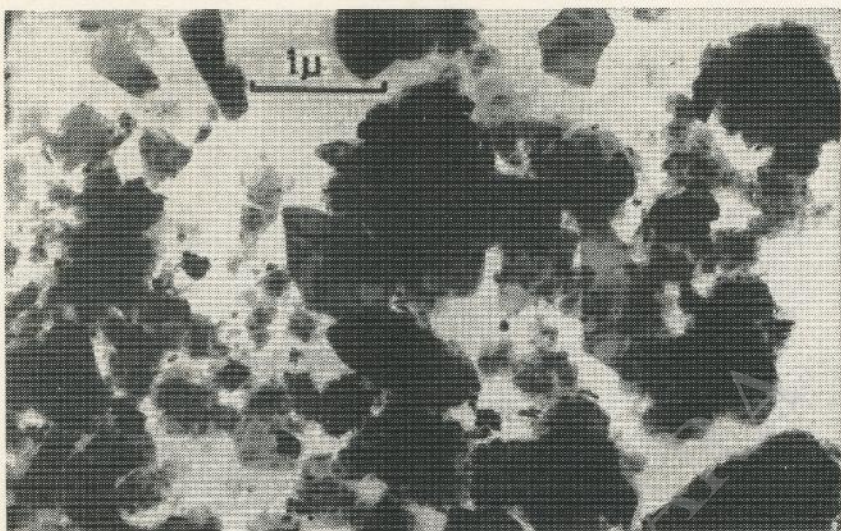


Fig. 1 (c) — Padrões do grupo das micas extraídos de sedimentos marinhos
Em cima — illite à mistura com micas bem cristalizadas
Em baixo — micas bem cristalizadas (moscovite)

substituído, sem grande erro, pela altura dos picos, mas para maior rigor, especialmente com os minerais argilosos, a intensidade dos reflexos deve ser tratada em termos da área dos picos.

Os métodos até agora utilizados no L. E. A. são os descritos por Klug & Alexander (1954) sob o título de método dos acréscimos conhecidos, método do padrão externo e método do padrão interno.

Para minimizar os erros introduzidos pela tendência que os filossilicatos têm para a orientação preferencial segundo os planos estruturais (002), usa-se um amostrador especial de empacotamento lateral (Horta da Silva, 1968), fig. 2. O empacotamento da amostra é feito, pressionando a face a expor à radiação, contra papel de filtro.

Como padrão interno utiliza-se presentemente a bohemite sintética.

Na fig. 3 apresentam-se algumas curvas de standardização obtidas no L. E. A. para a montmorilonite, caulinite e quartzo, com a instalação antiga.

2.2.3 Método utilizado em análise térmica diferencial

Em A. T. D. o método utilizado baseia-se na proporcionalidade ou quase-proporcionalidade existente entre a energia absorvida ou libertada durante as reacções térmicas e as correspondentes áreas dos picos, ou por outras palavras, entre a percentagem de um determinado mineral e a correspondente área de um ou mais picos característicos.

A área de um pico relativo a uma determinada reacção térmica está relacionada com o calor específico da reacção pela expressão:

$$A = \frac{W L \rho a^2}{\lambda} \dots\dots\dots(3)$$

sendo,

- W — uma grandeza que depende da forma do porta-amostras;
- a — Uma dimensão representativa da forma (raio da esfera, metade da aresta do cubo, raio da base do cilindro);
- L — calor de reacção da massa unitária por substância simples caso se trate de um mineral, ou este valor multiplicado pela fracção decimal dessa substância, caso se trate de uma mistura;
- ρ — peso específico aparente da amostra;
- λ — condutividade térmica da amostra.

Deste modo, é absolutamente indispensável que se tomem certas precauções no uso desta técnica, sem as quais não será possível obter resultados reprodutíveis, muito em especial no que se prende com o tipo de porta-amostras a utilizar e modo de preparação, como seja a diluição da amostra activa, grau de compactação, taxa de aquecimento, difusibilidade térmica, etc.

No L. E. A., os porta-amostras são em «inconel» e têm a forma cilíndrica e a amostra activa é diluída em alumina em proporções que podem ir até 50 por cento. O grau de compactação é deficientemente controlado, estando

no entanto em estudo a utilização de um pilão provido com uma mola no sentido de se utilizar sempre a mesma energia de compactação e a taxa de aquecimento é sensivelmente $10^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por minuto. Estas precauções permitem uma difusibilidade térmica na amostra activa e no inerte sensivelmente idênticas. Difusibilidades idênticas devem-se também verificar entre as diversas amostras e padrões utilizados.

Na fig. 4 apresentam-se, a título de exemplo, as curvas padrão de uma montmorilonite e de uma caulinite, obtidas com misturas dos dois minerais.

2.2.4 Método utilizado em análise térmica gravimétrica

Em análise térmica gravimétrica, o método utilizado baseia-se na proporcionalidade que existe entre a variação de peso sofrida por um mineral num determinado intervalo de temperatura e a concentração desse mineral na amostra que se pretende dosear.

Os intervalos de temperatura utilizados correspondem, usualmente, a reacções térmicas características e bem delimitadas do mineral em causa e a proporção é feita em termos das relações estequiométricas em jogo na reacção térmica considerada.

O método dá resultados precisos quando a fórmula da célula unitária do mineral e a equação química representativa da reacção térmica considerada são bem conhecidas e, no intervalo de temperatura escolhido, não haja sobreposição de efeitos termogravimétricos relativos a outras substâncias presentes na amostra. Os inconvenientes deste processo analítico estão em grande parte relacionados com as substituições isomórficas que podem ocorrer nas redes cristalinas dos minerais. Deste modo, as fórmulas teóricas admitidas para cada espécie podem estar longe da realidade. O controlo pela espectrografia de absorção de infravermelhos reveste-se de grande utilidade.

As dificuldades podem em parte, tornear-se, utilizando padrões extraídos das amostras que se pretendem dosear, padrões estes que serão utilizados como termos de comparação, tal qual se procede para os métodos de difracção de raios-X e análise térmica diferencial.

Na fig. 5 apresentam-se, a título de exemplo, curvas padrão de uma caulinite e de uma goethite obtidas com misturas dos dois minerais*.

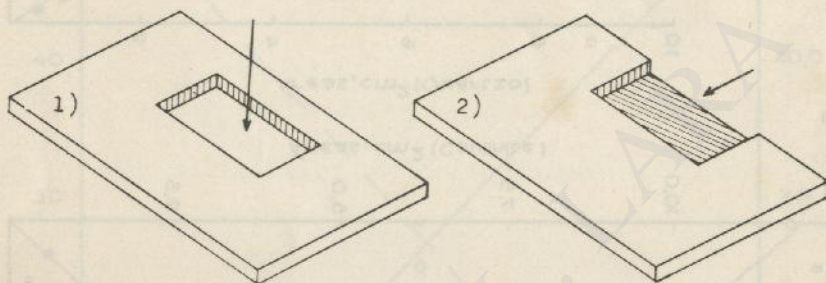
3 EXEMPLOS DE ALGUNS SOLOS ESTUDADOS NO L. E. A.

3.1 Os solos que mais directamente têm interessado ao L. E. A. enquadram-se, num sentido lato, em dois grandes grupos, a saber:

- a) solos lateríticos e afins (ferruginosos e residuais de rochas ácidas);
- b) solos expansivos (vertissolos e sedimentos argilosos).

No primeiro grupo dominam minerais argilosos caulíníticos, acompanhados geralmente de óxidos e hidróxidos de ferro (mormente goethite e hematite) e quartzo. Por vezes aparecem ainda minerais micáceos e feldspatos nos solos

* — Notar a influência da sobreposição de efeitos termogravimétricos.



- 1) — Porta amostras *Philips*
 2) — Porta amostras preparado por Horta da Silva e utilizado no L. E.A.

→ Direcção de empacotamento da amostra.

Fig. 2 — Porta amostras utilizado no L. E. A. para minimizar os efeitos da orientação preferencial dos fílossilicatos



MONTMORILONITE E CAULINITZ

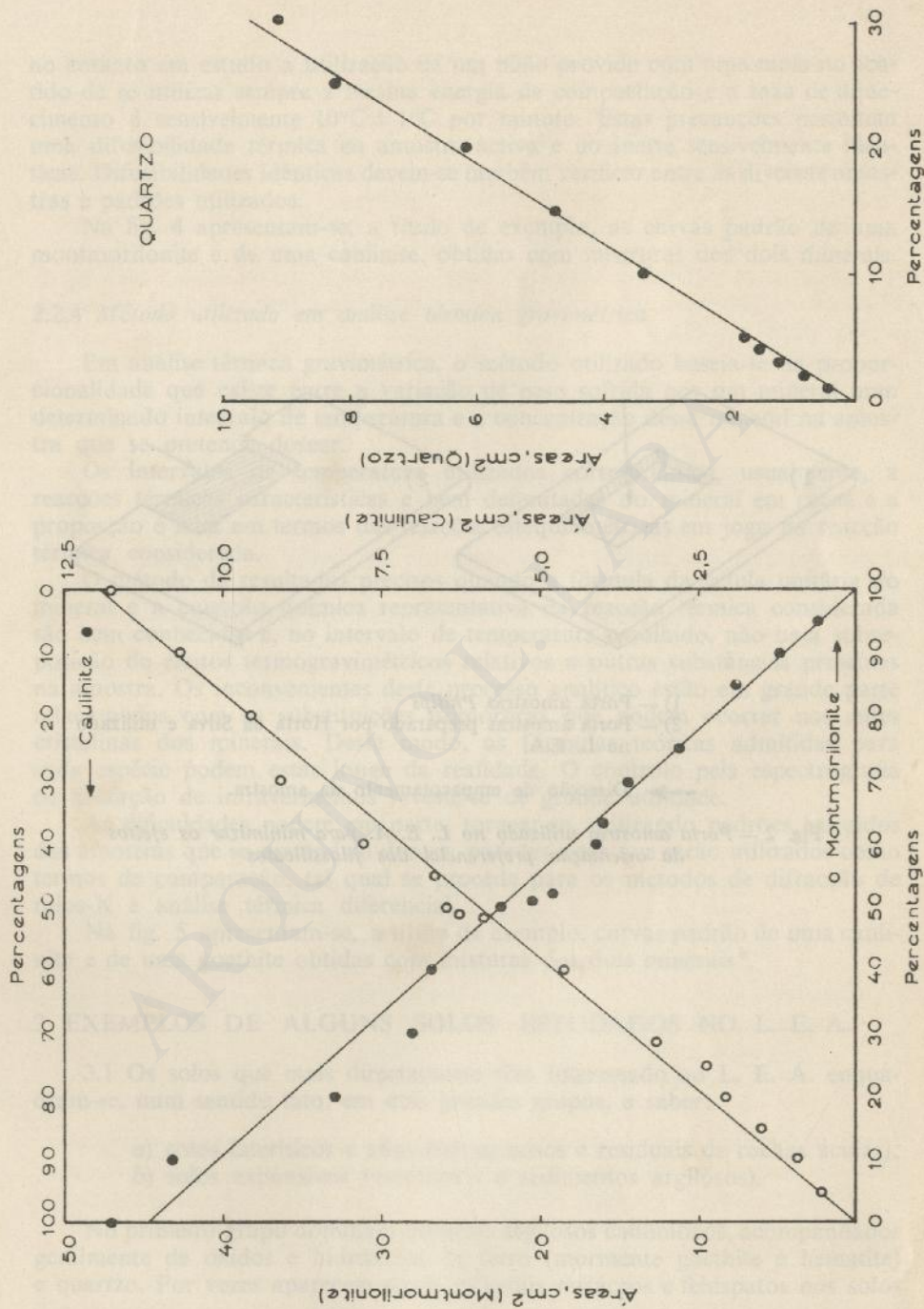


Fig. 3 — Correlação entre as áreas dos picos e as percentagens dos minerais. Curvas de padronização obtidas com o equipamento de difração de raios-X antigo do L. E. A. Caulinitz — pico (001); Montmorillonite — pico (001); Quartz — pico (101)



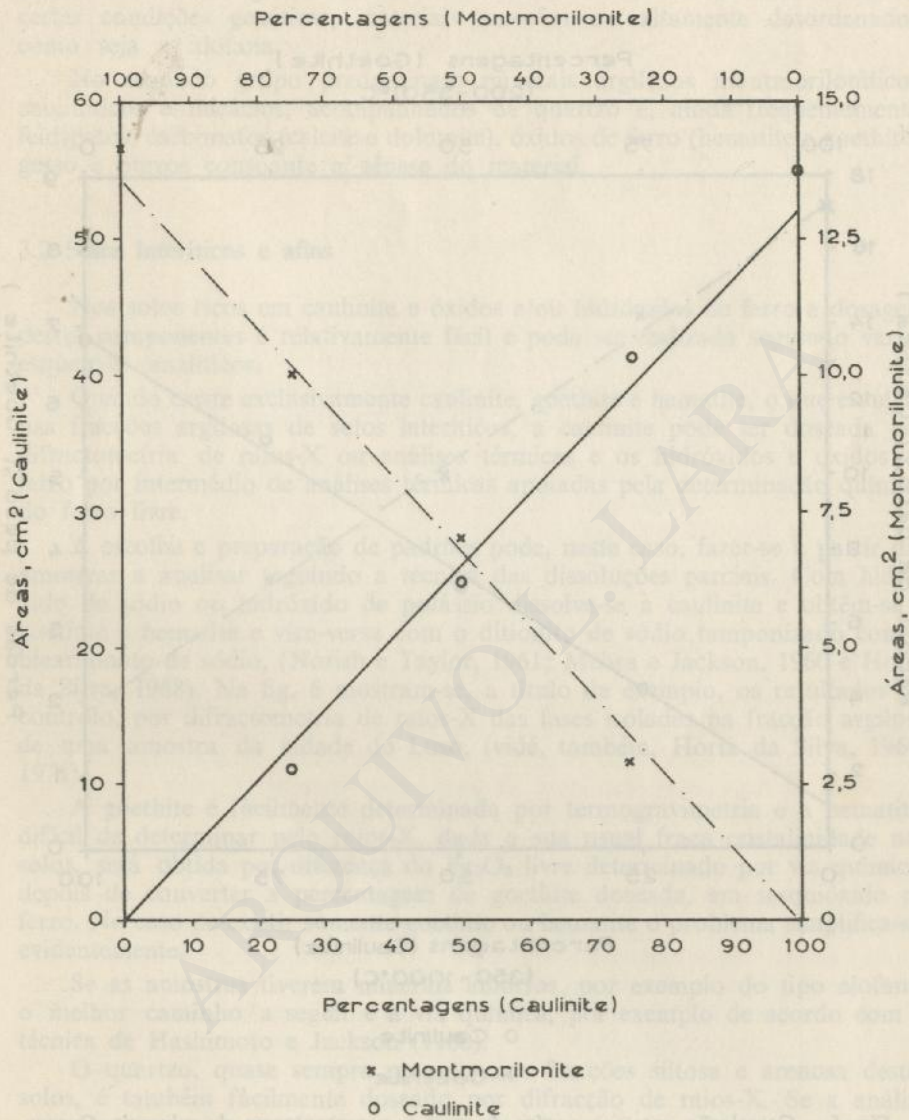


Fig. 4 — Correlação entre as áreas dos picos e as percentagens dos minerais.
 Curvas de A. T. D. de standardização obtidas no L. E. A. Caullinite —
 pico a 600° C; Montmorilonite — Pico a 720° C

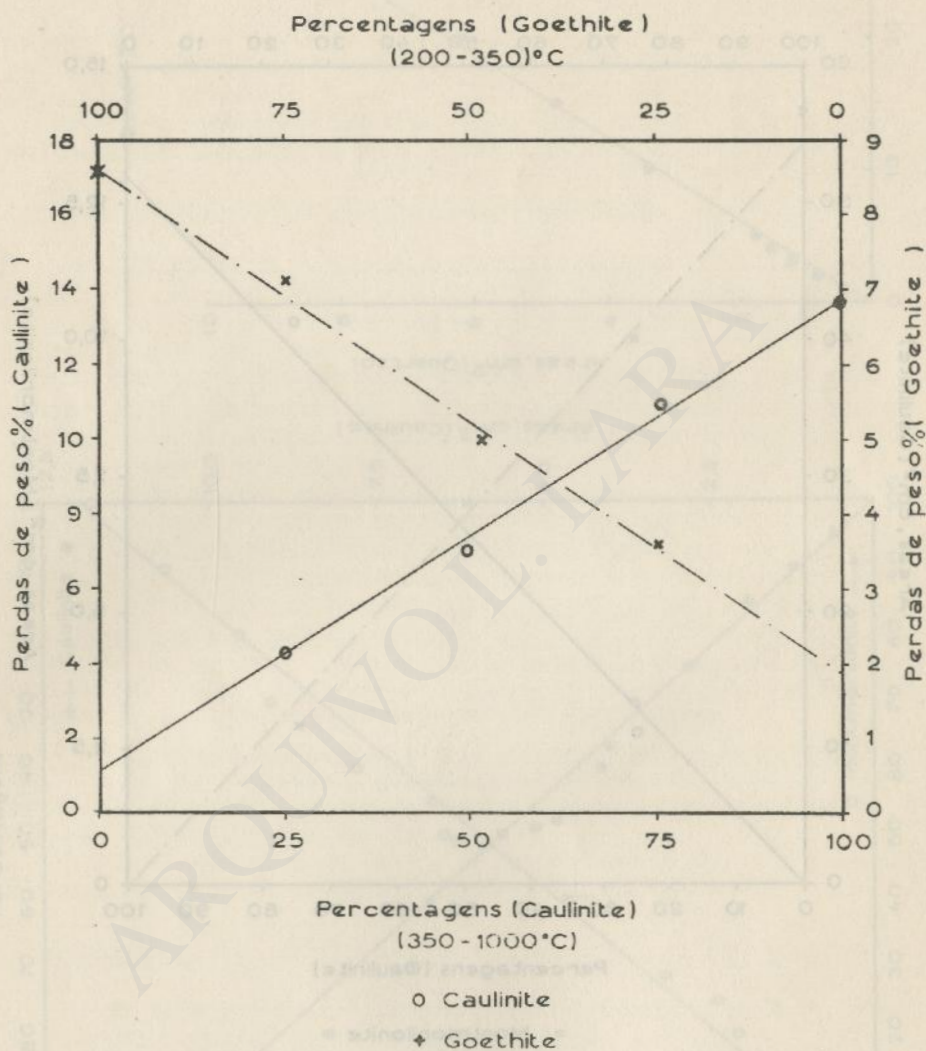


Fig. 5 — Correlação entre as perdas de peso e a percentagem de minerais. Curvas de standardização obtidas no L. E. A. mostrando a influência da sobreposição de efeitos termogravimétricos das amostras ensaiadas

menos evoluídos e gibsite nos solos mais evoluídos, ocorrendo também, em certas condições genéticas, materiais amorfos ou altamente desordenados, como seja a alofana.

No segundo grupo predominam minerais argilosos montmoriloníticos, caulíníticos e micácios, acompanhados de quartzo e, ainda frequentemente, feldspatos, carbonatos (calcite e dolomite), óxidos de ferro (hematite e goethite), gesso e outros consoante a génese do material.

3.2 Solos lateríticos e afins

Nos solos ricos em caulinite e óxidos e/ou hidróxidos de ferro a dosagem destes componentes é relativamente fácil e pode ser realizada seguindo vários esquemas analíticos.

Quando existe exclusivamente caulinite, goethite e hematite, o que é vulgar nas fracções argilosas de solos lateríticos, a caulinite pode ser doseada por difractometria de raios-X ou análises térmicas e os hidróxidos e óxidos de ferro por intermédio de análises térmicas apoiadas pela determinação química do ferro livre.

A escolha e preparação de padrões pode, neste caso, fazer-se a partir das amostras a analisar seguindo a técnica das dissoluções parciais. Com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio dissolve-se a caulinite e obtêm-se a goethite e hematite e vice-versa com o ditionito de sódio tamponizado com o bicarbonato de sódio, (Norish e Taylor, 1961; Mehra e Jackson, 1960 e Horta da Silva, 1968). Na fig. 6 mostram-se, a título de exemplo, os resultados do controlo, por difractometria de raios-X das fases isoladas na fracção argilosa de uma amostra da cidade do Luso, (vidé, também, Horta da Silva, 1969, 1971).

A goethite é facilmente determinada por termogravimetria e a hematite, difícil de determinar pelo raios-X, dada a sua usual fraca cristalinidade nos solos, será obtida por diferença do Fe_2O_3 livre determinado por via química, depois de converter a percentagem de goethite doseada, em sesquióxido de ferro. No caso de existir somente goethite ou hematite o problema simplifica-se, evidentemente.

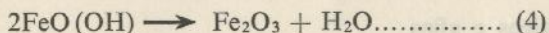
Se as amostras tiverem minerais amorfos, por exemplo do tipo alofana, o melhor caminho a seguir é a via química, por exemplo de acordo com a técnica de Hashimoto e Jackson (1960).

O quartzo, quase sempre presente nas fracções siltosa e arenosa destes solos, é também facilmente doseado por difracção de raios-X. Se a análise quantitativa incide particularmente na fracção argilosa, aí a sua presença é dum modo geral negligível. Para a técnica de difracção de raios-X a preparação do quartzo como padrão deve ter em conta o estado de divisão do mineral na amostra a dosear.

Até à data não foram analisados no L. E. A., sob o ponto de vista quantitativo, solos lateríticos ou afins contendo, na amostra total, percentagens de feldspatos, micas ou gibsite superiores a valores que se enquadram no domínio dos vestígios.

Nos quadros I e II apresentam-se os resultados das análises levadas a efeito em dois solos distintos, o primeiro contendo caulinite, goethite, hematite, quartzo e vestígios de mica e o segundo caulinite, quartzo, amorfos e matéria orgânica.

No primeiro caso a caulinite foi doseada por difracção de raios-X, A. T. D. e A. T. G., utilizando o mineral extraído do solo como termo de comparação (padrão) e a goethite por A. T. G. admitindo a decomposição da goethite em hematite segundo a equação:



A hematite foi doseada por diferença do Fe_2O_3 livre determinado por via química e o quartzo por difracção de raios-X utilizando quartzo moído como termo de comparação. Em difracção de raios-X empregou-se quer para a dosagem da caulinite quer para a dosagem do quartzo a técnica do padrão interno, usando bohemite sintética.

No segundo caso a caulinite foi doseada por difracção de raios-X e A. T. G. sendo o termo de comparação extraído da amostra a analisar, o quartzo por difracção de raios-X empregando quartzo moído como padrão e o material amorfo determinado por dissolução parcial segundo o método de Hashimoto e Jackson (1960). Dado que na data em que estas análises foram feitas (Horta da Silva e Lopes Pereira, 1972) o L. E. A. não possuía bohemite em condições satisfatórias de ser utilizada com padrão interno, as dosagens foram efectuadas, utilizando apenas o método do padrão externo.

Os resultados obtidos mostram que os valores determinados pelo raios-X e pelas análises térmicas são bastante consistentes se atendermos a que a amplitude de erro admissível é da ordem dos ± 5 por cento. As percentagens mais prováveis determinadas totalizam 98 por cento para a amostra referida no quadro I, o que se pode considerar aceitável dado que a mica, sob a forma de vestígios, não deve ultrapassar os 2 por cento. Para a amostra referida no quadro II, as percentagens mais prováveis totalizam 104 por cento, mostrando que existe um erro por excesso, embora dentro dos limites já mencionados, nas análises efectuadas. Este erro poder-se-á encontrar na dosagem do quartzo ou da caulinite, mas mais provavelmente está relacionado com a dosagem dos amorfos. De facto a técnica da dissolução do material amorfo é ainda imprecisa e é natural que uma pequena percentagem de caulinite finamente dividida e de fraca cristalinidade tenha sido digerida pela solução de NaOH utilizada.

3.3 Solos expansivos

Nos casos em que montmorilonite e caulinite são os únicos minerais argilosos presentes nas amostras a sua dosagem não se reveste de grandes dificuldades.

É possível isolar a montmorilonite da caulinite e vice-versa, por centrifugação, depois da argila ser saturada com sódio e dispersa em álcool etílico

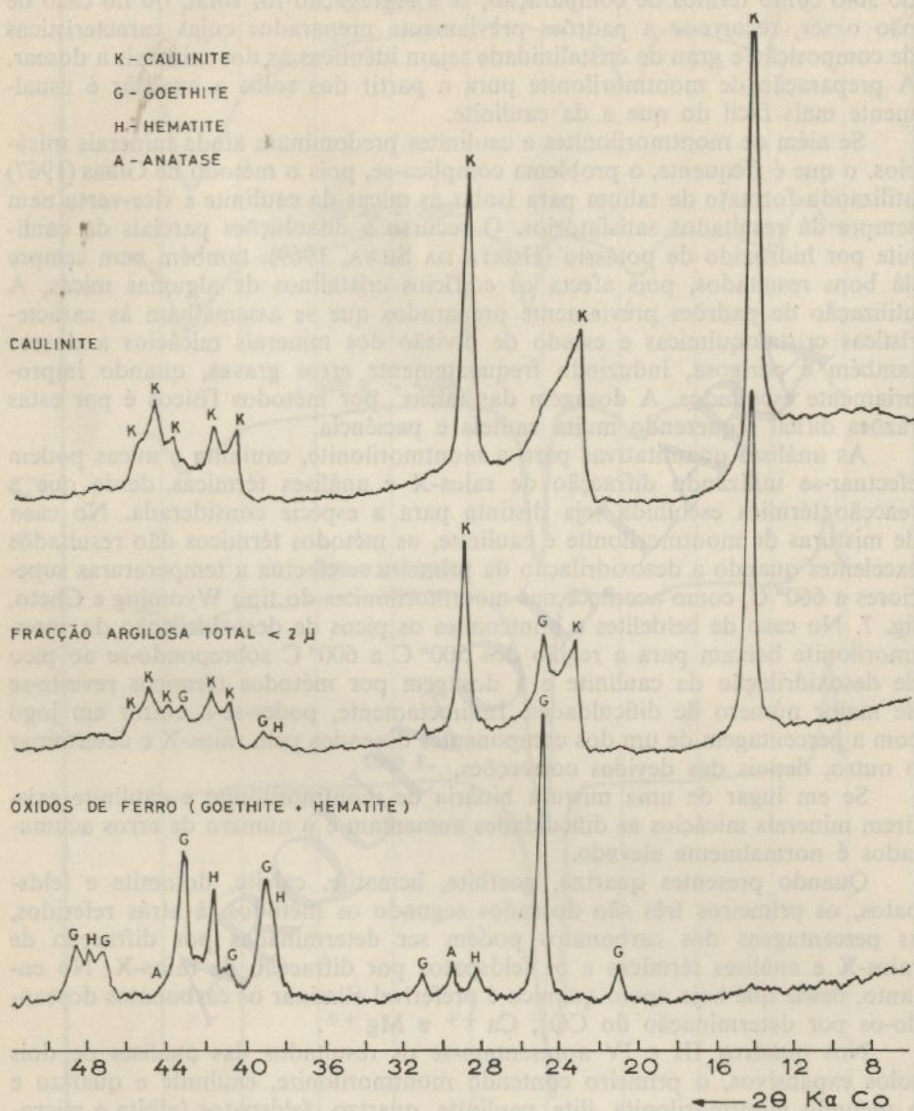


Fig. 6 — Controlo por difracção de raios-X da preparação de caulinite e óxidos e hidróxidos de ferro a partir do solo a analisar, numa amostra do Luso

em concentrações adequadas, GIBBS (1967). Utilizam-se os mesmos minerais do solo como termos de comparação, se a segregação for total, ou no caso de não o ser, recorre-se a padrões previamente preparados cujas características de composição e grau de cristalinidade sejam idênticas às dos minerais a dosear. A preparação de montmorilonite pura a partir dos solos a analisar é usualmente mais fácil do que a da caulinite.

Se além de montmorilonites e caulinites predominam ainda minerais micácios, o que é frequente, o problema complica-se, pois o método de GIBBS (1967) utilizando formato de talium para isolar as micas da caulinite e vice-versa nem sempre dá resultados satisfatórios. O recurso a dissoluções parciais da caulinite por hidróxido de potássio (HORTA DA SILVA, 1969), também nem sempre dá bons resultados, pois afecta os edifícios cristalinos de algumas micas. A utilização de padrões previamente preparados que se assemelham às características cristal químicas e estado de divisão dos minerais micácios a dosear também é perigosa, induzindo frequentemente erros graves, quando imprópriamente escolhidos. A dosagem das micas por métodos físicos é por estas razões difícil requerendo muita cautela e paciência.

As análises quantitativas para a montmorilonite, caulinite e micas podem efectuar-se utilizando difracção de raios-X e análises térmicas, desde que a reacção térmica escolhida seja distinta para a espécie considerada. No caso de misturas de montmorilonite e caulinite, os métodos térmicos dão resultados excelentes quando a desoxidrilação da primeira se efectua a temperaturas superiores a 660° C, como acontece nas montmorilonites do tipo Wyoming e Cheto, fig. 7. No caso de beidelites e nontronites os picos de desoxidrilação da montmorilonite baixam para a região dos 500° C a 600° C sobrepondo-se ao pico de desoxidrilação da caulinite e a dosagem por métodos térmicos reveste-se de maior número de dificuldades. Indirectamente, poder-se-á entrar em jogo com a percentagem de um dos componentes doseados pelo raios-X e determinar o outro, depois das devidas correcções.

Se em lugar de uma mistura binária de montmorilonite e caulinite existirem minerais micácios as dificuldades aumentam e o número de erros acumulados é normalmente elevado.

Quando presentes quartzo, goethite, hematite, calcite, dolomite e feldspatos, os primeiros três são doseados segundo os métodos já atrás referidos, as percentagens dos carbonatos podem ser determinadas por difracção de raios-X e análises térmicas e os feldspatos por difracção de raios-X. No entanto, desde que haja apoio químico é preferível eliminar os carbonatos doseando-os por determinação do $\text{CO}_3^{=}$, Ca^{++} e Mg^{++} .

Nos quadros III e IV apresentam-se os resultados das análises de dois solos expansivos, o primeiro contendo montmorilonite, caulinite e quartzo e o segundo montmorilonite, ilite, caulinite, quartzo, feldspatos (albite e microclina) e carbonatos (calcite e dolomite).

No primeiro caso a montmorilonite do tipo beidelítico foi doseada por difracção de raios-X e A. T. G., utilizando para termo de comparação a montmorilonite extraída do próprio solo a analisar. A caulinite e o quartzo foram determinados exclusivamente por difracção de raios-X utilizando padrões de minerais devidamente seleccionados. O método roentgenográfico empregado foi o do padrão interno, usando bohemite sintética.

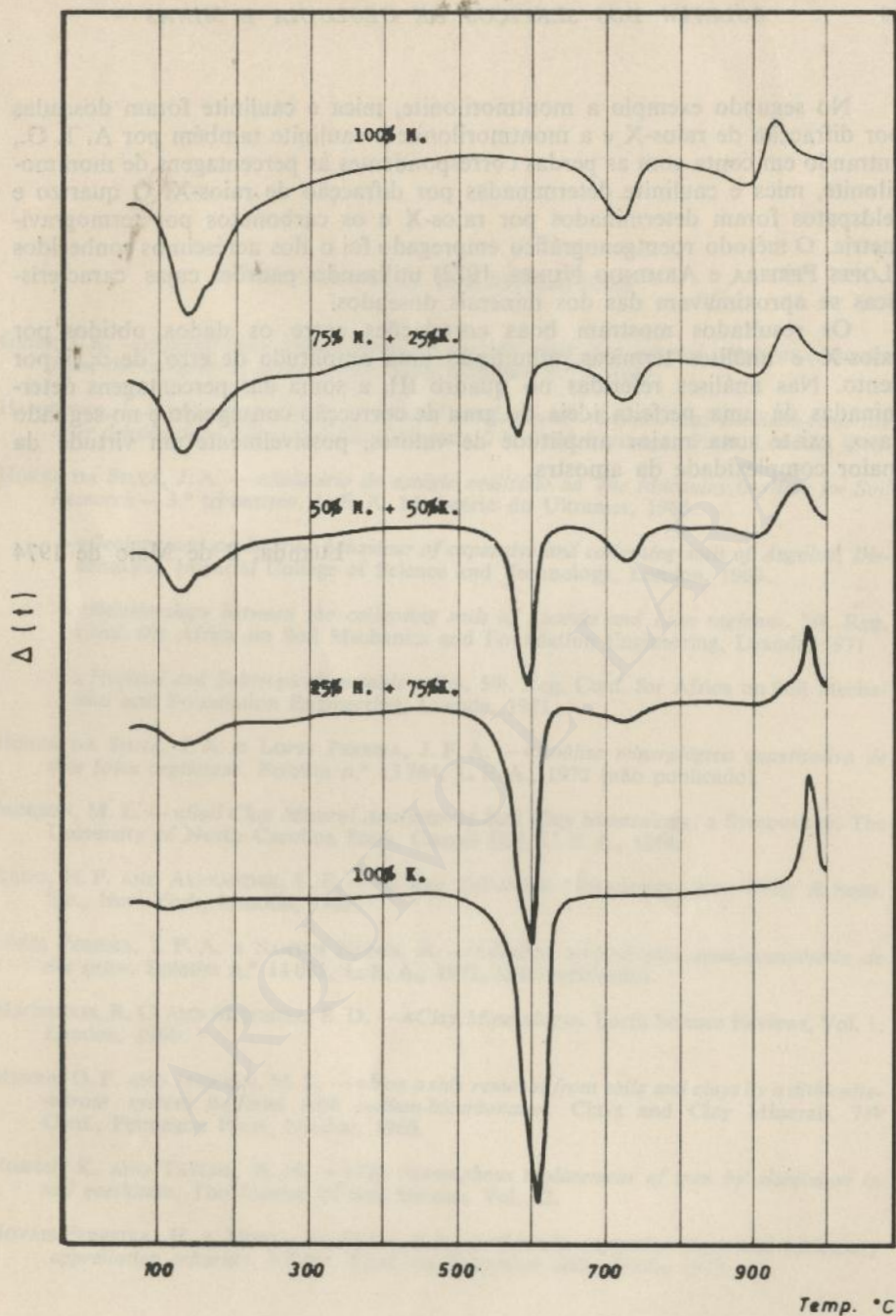


Fig. 7 — Análises térmicas diferenciais de misturas de montmorilonite e caulinite

No segundo exemplo a montmorilonite, mica e caulinite foram doseadas por difracção de raios-X e a montmorilonite e caulinite também por A. T. G., entrando em conta com as perdas correspondentes às percentagens de montmorilonite, mica e caulinite determinadas por difracção de raios-X. O quartzo e feldspatos foram determinados por raios-X e os carbonatos por termogravimetria. O método roentgenográfico empregado foi o dos acréscimos conhecidos (LOPES PEREIRA e ARMINDO NUNES, 1972) utilizando padrões cujas características se aproximavam das dos minerais doseados.

Os resultados mostram boas correlações entre os dados obtidos por raios-X e análises térmicas, admitindo uma amplitude de erro de ± 5 por cento. Nas análises referidas no quadro III, a soma das percentagens determinadas dá uma perfeita ideia do grau de correcção conseguido e no segundo caso, existe uma maior amplitude de valores, possivelmente em virtude da maior complexidade da amostra.

Luanda, 2 de Maio de 1974

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GIBBS, J. E. — «Quantitative X-Ray diffraction analysis using clay mineral standards extracted from the samples to be analysed». *Clay Minerals*, n.º 7, 1967.
- HASHIMOTO, I. AND JACKSON, M. L. — «Rapid dissolution of allophane and Kaolinite-halloysite after dehydration». *Clays and Clay Minerals*, 7th. Conf. Pergamon Press, London, 1960.
- HORTA DA SILVA, J. A. — «Relatório do estágio realizado no The Macaulay Institute for Soil Research — 3.º trimestre». L. E. A. Ministério do Ultramar, 1968.
- «Geology and engineering behaviour of expansive and collapsing soils of Angola». Dissertation, Imperial College of Science and Technology, London, 1969.
- «Relationships between the collapsing soils of Luanda and Luso regions». 5th. Reg. Conf. for Africa on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Luanda, 1971
- «Tropical and Subtropical unstable soils». 5th. Reg. Conf. for Africa on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Luanda, 1971.
- HORTA DA SILVA, J. A. e LOPES PEREIRA, J. F. A. — «Análise mineralógica quantitativa de dois solos argilosos». *Boletim n.º 13 764*, L. E. A., 1972 (não publicado).
- JACKSON, M. L. — «Soil Clay Mineral Analysis» in *Soil Clay Mineralogy; a Symposium*. The University of North Carolina Press, Chapel Hill, U. S. A., 1964.
- KLUG, H. P. AND ALEXANDER, L. E. — «X-Ray Diffraction Procedures». Jhon Wiley & Sons. Inc., New York, London, 1962.
- LOPES PEREIRA, J. F. A. e SANTOS NUNES, A. — «Análise mineralógica semi-quantitativa de um solo». *Boletim n.º 14 081*, L. E. A., 1972, (não publicado).
- MACZENKIE, R. C. AND MITCHELL, B. D. — «Clay Mineralogy». *Earth Science Reviews*, Vol. 1, London, 1966.
- MEHRA, O. P. AND JACKSON, M. L. — «Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium-bicarbonate». *Clays and Clay Minerals*, 7th Conf., Pergamon Press, London, 1960.
- NORISH, K. AND TAYLOR, R. M. — «The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites». *The Journal of Soil Science*. Vol. 12.
- NOVAIS-FERREIRA, H. e HORTA DA SILVA, J. A. — «Luanda expansive clays and laboratory appretiation criteria». 3rd Int. Conf. on Expansive Soils, Haifa, 1973.

QUADRO I

Solo residual vermelho de rochas graníticas.

Estrada Maria Tereza — Golungo Alto. Fracção < 74 μ .

Amostra N.º 38 952

Componentes	PERCENTAGENS		
	Raios-X	A. T.	Mais Provável
caulinite.	80	82*; 80**	81
goethite.	—	7**	7
hematite	—	—	6***
quartzo..	4	—	4
ilite.	vestig.	—	vestig.
<i>Total</i>	—	—	98

* — A. T. D. ** — A. T. G.

*** — Determinada a partir da análise de O_3Fe_2 livre e da percentagem de goethite calculada por A. T. G.

QUADRO II

Solo argiloso acinzentado enviado ao L. E. A. por F. Ramada

Amostra N.º 45 829-A

Componentes	PERCENTAGENS		
	Raios-X	A. T.	Mais Provável
caulinite.	66	69*	67
amorfos.	—	—	6**
quartzo..	25	—	25
matéria orgânica.	—	6	6
<i>Total</i>	—	—	104

* — A. T. G.

** — Determinado por via química.

QUADRO III

Vertissolo da Cazenga (Luanda)

Amostra N.º 22 449

Componentes	PERCENTAGENS		
	Raios-X	A. T.	Mais Provável
montmorilonite... ..	47	47*; 47**	47
caulinite.	2	—	2
quartzo..	50	—	50
<i>Total</i>	—	—	99

* — A. T. D.

** — A. T. G.

QUADRO IV

Argila da Baía Farta enviada ao L. E. A. por J. M. Frois

Amostra N.º 47 137

Componentes	PERCENTAGENS		
	Raios-X	A. T.	Mais Provável
montmorilonite... ..	29	25	27
caulinite.	8	12	10
ilite.	16	—	16
quartzo..	23	—	23
carbonatos (calc. + dolom.)	—	8	8
feldspatos (albite + micro.)	14	—	14
<i>Total</i>	—	—	98

ARQUIVO LUBA

COMPOSIO
E IMPRESSO
NA IMPRENSA
NACIONAL
DE ANGOLA
O. E. 2132/74 — 1974

982
AB-05-Cx12