

Sepiolita-Palygorskita: un Ejemplo de Cristalización No Clásica

/ EMILIA GARCIA-ROMERO (1, 2*), MERCEDES SUÁREZ-BARRIOS (3)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Geología. Universidad Complutense de Madrid. Avd. José Antonio Novais s/n. E-28040. Madrid. (España).

(2) Instituto de Geociencias (IGEO). (Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas). Avd. José Antonio Novais s/n, E-28040. Madrid. (España).

(3) Área de Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. E-37008. Salamanca. (España).

INTRODUCCIÓN

Sepiolita y palygorskita son filosilicatos fibrosos 2:1, que se caracterizan por tener una capa octaédrica discontinua, como consecuencia de la inversión de los oxígenos apicales de la capa tetraédrica, lo que origina una textura fibrosa. Ambos minerales muestran la misma textura fibrosa, muy característica, cuando son observados con microscopía electrónica tanto de barrido (SEM) como de transmisión (TEM). Cuando se estudian diferentes depósitos, lo primero que llama la atención es que, a pesar de que todos tienen el “mismo” aspecto fibroso, no hay dos depósitos con las mismas características texturales, sino que cada uno tiene su propia “firma”. Es decir, el tamaño de las fibras, (tanto su longitud como anchura) el rizo de las mismas, la compactación y, como consecuencia, la porosidad son diferentes. En la Fig. 1 se muestran ejemplos de texturas de cuatro de los depósitos más importantes del mundo, en los cuales pueden apreciarse las enormes diferencias existentes en el tamaño de las fibras, la compactación o la porosidad.

Estas características texturales, únicas y propias de cada depósito, son consecuencia de las condiciones termodinámicas y cinéticas reinantes en el momento de su génesis. En este trabajo se estudian los mecanismos de crecimiento que las originan.

ACERCA DEL TAMAÑO DE LAS FIBRAS

Cuando se afronta el estudio textural de sepiolita o de palygorskita lo primero que se constata es que, independientemente de la longitud de la fibra, que puede ser desde micrométrica a centimétrica, a medida que aumenta el poder de resolución de la técnica de estudio aparecen fibras de menor

anchura. Así se podría concluir que “las fibras están hechas de otras fibras”. Pero ¿cuál es su anchura mínima?

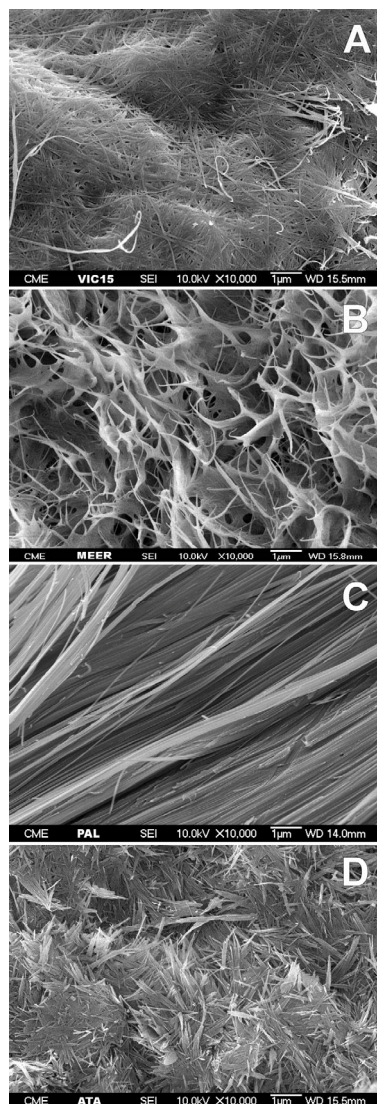


fig. 1. Imágenes SEM. A y B: Sepiolita, A: Vicalvaro. B: Meerschaum. C y D: Palygorskita C: Palygorskaya. D: Attapulgis. Nótese que todas las imágenes están a la misma escala (x 10.000).

Con microscopía electrónica de

transmisión se ha podido observar que las unidades de menor tamaño de palygorskita miden de ancho 20 nm y las de sepiolita 30 nm, lo que corresponde a 11 celdillas unidad en la dirección del eje b, en ambos casos. Por debajo de esos tamaños no hay cristales, lo que indica que este ha de ser el tamaño crítico a partir del cual los cristales pueden crecer, mientras que tamaños inferiores deben ser inestables y disolverse.

Las unidades de menor tamaño se denominan “laths” (Fig. 2b) y son los auténticos cristales. Varios laths en continuidad cristalográfica forman “rods” y varios “rods” agrupados mas o menos paralelamente a su eje c forman “bundles” (Fig. 2c), que son las “fibras” que generalmente se ven con microscopía electrónica de barrido. La forma en que se unen los laths para formar rods o éstos en bundles es la responsable de los rasgos texturales de sepiolita y palygorskita.

MECANISMOS DE FORMACIÓN

Como es bien sabido, según el modelo clásico, el crecimiento de cristales en solución implica una nucleación (homogénea o heterogénea) y el subsecuente crecimiento de las unidades previamente formadas. En el caso de sepiolita y palygorskita las primeras unidades que nuclean y son estables han de ser los laths, que son las unidades mas pequeñas que han podido verse tanto con TEM como con SEM, mientras que tamaños inferiores deben de ser inestables y disolverse. Estas unidades estables posteriormente crecen en la dirección del eje c. La nucleación puede ocurrir en un periodo extremadamente corto de tiempo (Penn, 2004), y está controlada por las condiciones termodinámicas y cinéticas. Esto justifica que las fibras de sepiolita o de palygorskita de cada yacimiento

palabras clave: Sepiolita, Palygorskita, Crecimiento por agregación.

key words: Sepiolite, Palygorskite, aggregation growth.

sean tan semejantes entre si mientras que son tan distintas a las de otros yacimientos, ya que las condiciones termodinámicas y cinéticas cambian de unos yacimientos a otros, mientras que dentro del mismo yacimiento han de mantenerse constantes, al menos durante un periodo de tiempo.

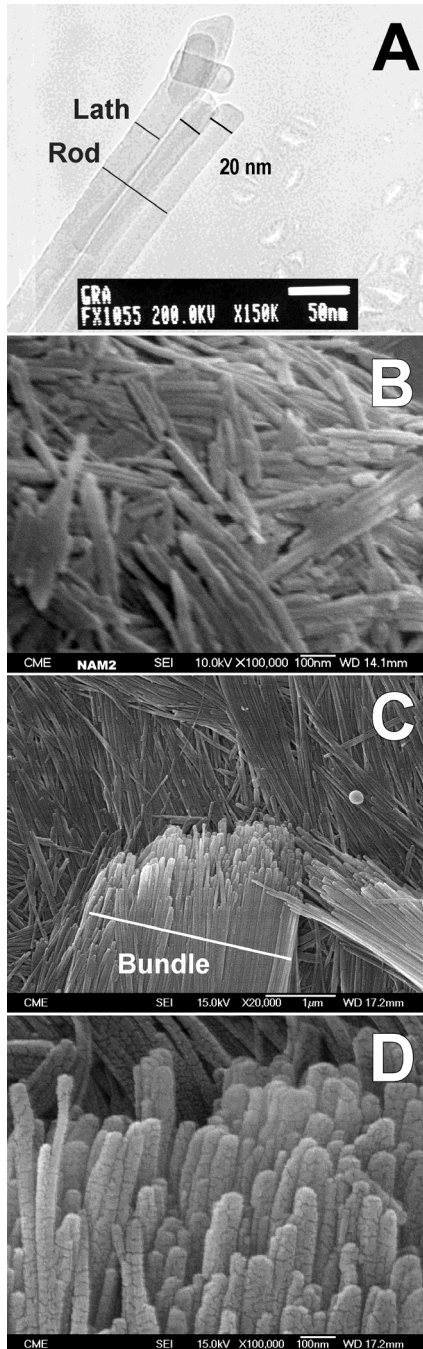


fig. 2. A: TEM. Laths de 20 nm formando un rod. B: SEM. Laths muy cortos, tanto que unicamente forman rods y no bundles. C: Bundles. D: detalle de B donde se aprecian los laths que forman el bundle.

Las partículas de sepiolita y de

palygorskita son mucho mas largas que anchas, lo cual implica que hay un crecimiento mucho más rápido en una dirección que en las otras. Es decir, son el resultado de una velocidad de crecimiento muy asimétrica, mucho mayor en la dirección del eje c.

Clásicamente se ha considerado que el mecanismo fundamental de crecimiento de cristales es mediante la adición de átomos o moléculas sobre las caras energéticamente más favorables. Sin embargo, recientemente ha sido descrito un mecanismo de crecimiento de cristales (Agregación Orientada) que describe la autoorganización espontánea de partículas adyacentes con una orientación cristalográfica común (Pen, 2004; Cölfen & Antotetti, 2008). De acuerdo con este mecanismo las partículas elementales o "Laths" de sepiolita o de palygorskita, una vez formadas, en un medio donde todavía tengan libertad de movimiento, han de acercarse y colisionar agregándose, dando como resultado partículas de mayor tamaño o "Rods", los cuales se organizan en orientación cristalográfica. Posteriormente, el acercamiento de varios rods da lugar a la formación de "Bundles" en los cuales los laths o los rods se ordenan más o menos paralelamente al eje c de la estructura, como se ilustra en el modelo de la Fig. 3.

El proceso de agregación puede ocurrir en una región de reacción en que las partículas se aproximen unas a otras por atracción mutua por fuerzas de Van der Waals (Cölfen & Antotetti, 2008). Esta débil atracción lleva a las partículas a su unión y formación de unidades mayores. Paralelamente ha de tener lugar un crecimiento mucho mas lento mediante la adición de átomos o moléculas sobre las caras energéticamente más favorables, es decir las (001), responsable de que las partículas fibrosas crezcan en la dirección c.

En resumen, los dos mecanismos de crecimiento de cristales han de estar implicados en la formación de las "fibras" de sepiolita y palygorskita. Las velocidades de crecimiento dependerán de la temperatura y sobresaturación del medio, de la estructura del cristal y de la energía de cristalización de las distintas caras. Las desorientaciones entre varios rods (desde simples inclinaciones hasta dislocaciones) pueden producir defectos y pueden ser los responsables de la curvatura de las fibras (Penn & Banfield,

1998). La formación de fibras cortas implicará rápida nucleación, seguramente como consecuencia de altas sobresaturaciones, asociadas a una alta evaporación en el medio, mientras que fibras largas implicarán menores velocidades de crecimiento, en medios donde la sobresaturación será menor. Cuando los cristales alcancen una anchura de ≈ 11 celdillas unidad en la dirección del eje b, el crecimiento continuará por agregación de laths o por adición de átomos en la dirección [001], que es la más favorable energéticamente. Partículas con mayores anchos se formarán mediante agregación de laths.

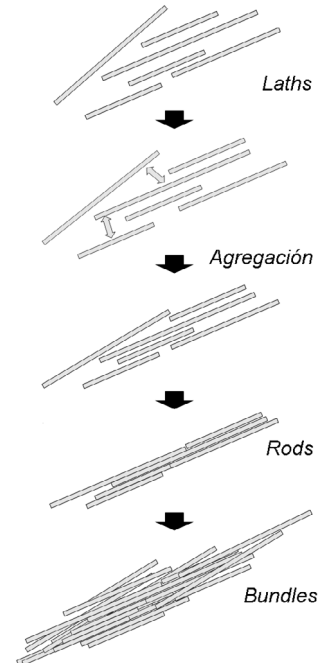


fig. 3. Modelo en el que se esquematiza la formación de bundles a partir de laths.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido financiado por el proyecto de la CICYT (CGL2009-10764).

REFERENCIAS.

Cölfen, H. & Antotetti, M. (2008): *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*. John Wiley & Sons Ltd, 276 p.
 Penn, R. L. (2004): *Kinetics of Oriented Aggregation*. *Journal Physico Chemical Bulletin*, **108**, 12707-12712. DOI: 10.1021/jp036490
 Penn, R.L. & Banfield, J.F. (1998): *Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals*. *Science*, **281**, 5379, 969-971 DOI: 10.1126/science.281.5379.969