

Sobre la Composición Química de Sepiolita y Palygorskita

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

(1) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de C. C. Geológicas. Universidad Complutense. Madrid (España).

(2) Dpto. de Geología. Área de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n 37008. Salamanca, (España).

INTRODUCCIÓN.

Sepiolita y palygorskita son un grupo de minerales que han sido ampliamente estudiados debido al gran número de aplicaciones industriales que ambos minerales presentan, las cuales son consecuencia, fundamentalmente, de sus características estructurales.

Estructuralmente ambos minerales son filosilicatos fibrosos de tipo 2:1 en los que se produce la interrupción de la capa octaédrica debida a la inversión periódica de los oxígenos apicales de los tetraedros (cada 6 átomos de Si en la sepiolita y cada 4 en la palygorskita). Como consecuencia ambos minerales están constituidos por la alternancia de "listones" y canales (denominados zeolíticos), que son los responsables de su hábito fibroso y de gran parte de sus propiedades.

Existen abundantes datos sobre la composición química de sepiolita y palygorskita, sin embargo, muchos de ellos, proceden de análisis químicos de roca total, que pueden tener, aunque sea en pequeñas proporciones, impurezas de otros minerales lo que dificulta notablemente la obtención de datos que permitan ajustar formulas estructurales fiables. Según Brauner & Preisinger (1956), la formula estructural de la sepiolita es $\text{Si}_{12} \text{O}_{30} \text{Mg}_8 (\text{OH})_2 (\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y la de la palygorskita según Bradley (1940) $\text{Si}_8 \text{O}_{20} \text{Al}_2 \text{Mg}_2 (\text{OH})_2 (\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En este trabajo hacemos un estudio de la composición química de un gran número de sepiolitas y palygorskitas naturales, lo que nos permite fijar sus límites composicionales.

MATERIALES Y TÉCNICAS DE ESTUDIO.

Hemos estudiado 21 sepiolitas y 22 palygorskitas puras formadas en ambientes geológicos distintos.

Los análisis químicos puntuales (AEM) se han obtenido mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de muestras en suspensión sobre rejilla. Para mayor fiabilidad de los datos, los análisis se han realizados en dos laboratorios distintos: en el C.A.I. de Microscopía Electrónica "Luis Bru", de la Universidad Complutense de Madrid y en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Los equipos utilizados han sido un JEOL OXFORD ISIS, con espectrómetro de energías dispersivas (136 eV de resolución 5.39 KeV) y un Philips CM-20 con detector de energías dispersivas de Rayos-X (EDAX) con ventana ultra fina de Si(Li). En ambos casos de 200 KV. Los % atómicos han sido calculados según el test de Cliff-Lorimer.

Se han calculado fórmulas estructurales en base a 32 oxígenos por media celdilla (p.m.c.u.) para sepiolita y 21 para la palygorskita. El Fe, ha sido considerado Fe^{3+} en todos los casos.

La mineralogía ha sido controlada, en todos los casos, mediante difracción de rayos X, poniendo especial atención a la pureza del mineral y a la inexistencia de mezclas de sepiolita y palygorskita en la misma muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Son numerosos los trabajos sobre los límites composicionales de sepiolita y palygorskita publicados. Desde los más antiguos, de Brauner & Preisinger (1956) sobre la sepiolita, o los de Bradley (1940) sobre la palygorskita, ha habido otros muchos autores que han aportado datos al respecto. Entre ellos se pueden destacar los trabajos de Drits & Sokolova (1971), Martín-Vivaldi & Robertson (1971), Paquet et al. (1987), Newman & Brown (1987), o Galán & Carretero (1999), entre otros. En general, todos coinciden en que la sepiolita es el término trioctaédrico con

ocho posiciones octaédricas p.m.c.u. ocupadas, fundamentalmente, por Mg, con escasas sustituciones octaédricas, mientras que la palygorskita es el término intermedio entre di y trioctaédrico (80% de ocupación octaédrica), cuya capa octaédrica contiene principalmente Mg, Al y Fe, con una relación R²/R³ próxima a 1, y sólo 4 de sus 5 posibles posiciones octaédricas ocupadas. Recientemente, García-Romero et al. (2004) citaron una palygorskita muy rica en Mg, con 4.36 cationes octaédricos p.m.c.u. y Gionis et al. (2006), una palygorskita muy rica en Fe, mientras que García-Romero et al. (2007) sugieren la existencia de sepiolitas ricas en aluminio. Esto parece indicar la existencia de términos que quedan fueran de los límites composicionales admitidos hasta el momento.

En este trabajo hemos obtenido más de mil fórmulas estructurales. Como consecuencia del elevado número de datos con el que hemos contado hemos encontrado variaciones composicionales algo mayores que las indicadas por los autores citados anteriormente. En la tabla 1 se muestran los límites composicionales entre los que se distribuyen las muestras de sepiolita y palygorskita analizadas.

	Sepiolita	Palygorskita
Si	11.57 - 12.11	7.80 - 8.06
Al ^{VI}	0.01 - 1.30	0.92 - 1.99
Mg	4.88 - 7.97	1.79 - 3.34
Fe ³⁺	0.01 - 0.58	0.02 - 0.47
Σ CO	6.76 - 8.00	3.82 - 4.40
% ST	0.00 - 3.58	0.00 - 2.63
R ² /R ³	2.60 - 265	0.88 - 3.15

Tabla 1. Resumen de cationes y parámetros estructurales. Σ CO= Suma de cationes octaédrico. % ST= Porcentaje de sustitución tetraédrica. R²= Cationes divalentes. R³= Cationes trivalentes

palabras clave: Sepiolita, Palygorskita, Composición Química.

key words: Sepiolite, palygorskite, Chemical composition

Recientemente, Suárez et al. (2007) han propuesto una clasificación para palygorskitas en tres tipos: i) Tipo I, correspondiente a la palygorskita más aluminica. Se trata del término más dioctaédrico, con similar contenido en Mg y Al, y una composición muy próxima a la teórica. A este grupo pertenecen únicamente el 20 % de las muestras de palygorskita estudiadas. ii) Tipo II, con menor proporción de Al^{VI} y mayor de Mg que el teórico, un número de cationes octaédricos próximo a 4 y, por lo tanto, 1 posición octaédrica vacante p.m.c.u.. A este grupo pertenecen la mayor parte de las palygorskitas encontradas en este trabajo, el 60 %. iii) Tipo III: son el tipo más magnésico y más trioctaédrico de todas. En este caso el número de cationes octaédricos es mayor de 4, por lo tanto tiene menos de 1 posición octaédrica vacante. A este grupo pertenecen, aproximadamente, el 20% de las muestras estudiadas.

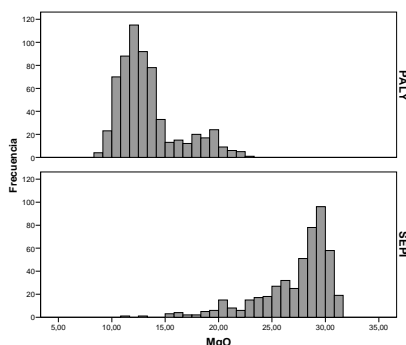


fig. 1. Distribución de MgO en sepiolita y palygorskita.

Con todos los datos químicos, se han realizado diferentes representaciones gráficas, tanto a partir de los porcentajes en óxidos como de las fórmulas estructurales calculadas y, en todos los casos, se observan las mismas tendencias: Sepiolita y palygorskita se proyectan en campos diferentes, pero hay una variación continua entre extremos aluminicos y magnésicos. Como ejemplo de esto pueden verse las figuras 1 y 2 en que se han representado la variación del contenido en MgO (figura 1) o la relación entre el MgO y SiO₂ (figura 2). La mayor parte de los datos químicos de las muestras de sepiolita y palygorskita se proyectan en dominios diferentes pero hay un número de muestras, tanto de sepiolita como de palygorskita que coinciden en los mismos campos composicionales. A estas muestras las hemos llamado "intermedias" (sepiolitas y palygorskitas de composición intermedia), pudiendo afirmarse que no hay diferencia en la

composición química entre las muestras que hemos llamado intermedias, ya sean sepiolitas o palygorskitas.

Diferentes autores (Paquet et al., 1987, Galán y Carretero (1999), entre otros) apuntaban que existía laguna composicional entre sepiolita y palygorskita. Sin embargo, de acuerdo con los datos obtenidos en este trabajo, se puede afirmar que no hay laguna composicional entre ambos minerales. Al contrario, ambos grupos muestran una variación continua entre los términos magnésicos correspondientes a la sepiolita y los más aluminicos de la palygorskita.

Cuando se ajustan las fórmulas estructurales de todos los minerales estudiados, hemos encontrado que los análisis de las muestras "intermedias" ajustan bien indistintamente como sepiolita o como palygorskita, si bien cuando las sepiolitas se ajustan como palygorskitas tienen un número de cationes octaédricos bajo (en torno a 7) y si, por el contrario, las palygorskitas se ajustan como sepiolitas el número de cationes octaédricos es elevado (en torno a 4.5). Evidentemente, es la estructura y no la composición química la que determina la especie mineral, pero estos minerales intermedios que tienen la misma composición química y distinta estructura podrían ser considerados como un tipo de polimorfos.

REFERENCIAS.

- Brauner, K. & Presinger (1956): *Struktur und entstehung des sepioliths*. *Tschermaks Minealogische und Petrographische Mitteilungen*, **6**, 120-140.
- Bradley W. F. (1940): *The structural scheme of attapulgite*. *American Mineralogist*, **25**, 405-410.
- Drit, V. A. & Solokova, G. V. (1971): *Structure of palygorskite*. *Soviet Physics Crystallography*, **16**, 183-185.
- Galán, E. & Carretero, I. (1999): *A new approach to compositional limits for*

sepiolite & palygorskite. *Clays & Clay Minerals*, **47**, 4, 399-409.

García-Romero, E. Suárez, M. Santarén, J. & Álvarez, A. (2007): *Crystallochemical characterization of the palygorskite and sepiolite from the Allou Kangne deposit, Senegal*. *Clays & Clay Minerals*, **55**, 6, 606-617.

García-Romero, E. Suárez, M. & Bustillo, A. (2004): *Characteristics of a Mg-palygorskite in Miocene rocks, Madrid Basin (Spain)*. *Clays & Clay Minerals*, **4**, 484-494.

Gionis, V.; Kac&es, G.H. Kastritis, I.D & Chryssikos, G. D. (2006): *On the structure of palygorskite by mi- & near-infrared spectroscopy*. *American Mineralogist*, **91**, 1125-1133

Ivaldi, J.L. & Robertson, R.H.S. (1971): *Palygorskite and Sepiolite (the Hormites)*. Gard, J.A. Edit. *The Mineralogical Society, London*.

Newman, A.C.D. & Brown, G. (1987): *The Chemical Constitution of Clays. In: Chemistry of Clays & Clay Minerals*. Edit: A.C.D. Newman. Longman Scientific & Technical. Mineralogical Society. Pp. 1-129.

Paquet, H.; Duplay, J.; Valleron-Blanc, M.M. and Millo, Ge. (1987): *Octahedral composition of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages*. In: *Proceedings of the International Clay Conference, Denver, 1985*, L.G. Schultz, H. Van Olphen and F. A. Mumton. Eds. *The Clay Minerals Society, Bollomington. Indiana*, 73-77.

Suárez, M.; García-Romero, E.; Sánchez del Río, M.; Martinetto, P. & Dooryhée, E. (2007): *The effect of the octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell*. *Clay Minerals*, **42**, 287-297

AGRADECIMIENTOS.

El presente trabajo ha sido financiado por la CICYT (proyecto CGL2006-09483).

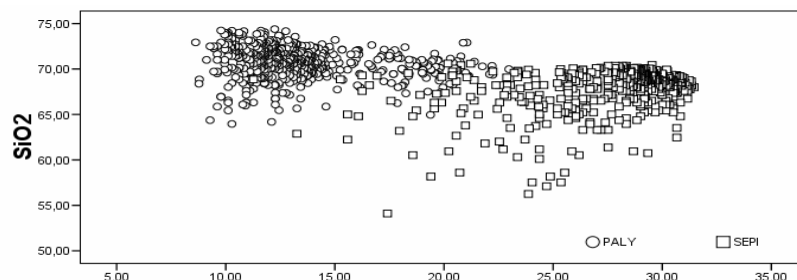


fig.2. Representación de los contenidos de MgO y SiO₂ (en %) de las partículas analizadas.