

# APROXIMACIÓN A LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PLYGORSKITA A PARTIR DE LOS DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

M. SUÁREZ <sup>(1)</sup>, E. GARCÍA-ROMERO <sup>(2)</sup> Y M. SÁNCHEZ DEL RÍO <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Geología Universidad de Salamanca, E-37008 Salamanca. España.

<sup>(2)</sup> Dpto. Cristalografía y Mineralogía, U. Complutense de Madrid, E-28040 Madrid. España.

<sup>(3)</sup> European Synchrotron Radiation Facility, BP 220 F-38043 Grenoble Cedex. Francia.

## INTRODUCCIÓN

La palygorskita es uno de los filosilicatos con más variadas aplicaciones en la industria, basadas en sus particulares propiedades físico-químicas, que están a su vez relacionadas con su composición y su estructura fibrosa. A pesar de ello, los estudios cristalo-químicos realizados sobre este mineral son escasos.

Bradley (1940) describió la estructura de la palygorskita proponiendo el grupo espacial C2/m y la fórmula estructural:  $Mg_5 O_{20} (OH)_2 (OH)_4 \cdot 4H_2O$ . Con posterioridad se confirmó el modelo dioctaédrico en el que sólo cuatro de las cinco posiciones octaédricas posibles están ocupadas (Drits and Sokolova, 1971).

En un estudio realizado sobre muestras procedentes de distintas localidades Christ et al. (1969) encontraron importantes diferencias en los resultados de difracción de Rayos-X; para estos autores la palygorskita aparece, en la mayor parte de los casos como una mezcla de dos fases, una monoclinica y una rómbica. Chisholm (1990), comparando los resultados experimentales con diagramas de difracción calculados, también plantea la mezcla de distintas proporciones de ambas fases para explicar las diferencias encontradas en las distintas palygorskitas estudiadas pero apunta que, aunque los difractogramas de palygorskita son «inconfundiblemente similares», nunca coinciden ni las intensidades relativas ni la totalidad de los picos. En un trabajo posterior

Chisholm (1992) concluye que la diferencia entre los difractogramas no puede ser debida sólo a la existencia de dos posibles variedades, el efecto del tamaño de partícula, la morfología o el desorden estructural y podrían influir otros factores como la composición química.

En este trabajo se estudian una serie de palygorskitas procedentes de distintas localidades, cuya composición química se conoce con precisión, relacionándose esta composición con las diferencias encontradas en los parámetros cristalinos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las palygorskitas estudiadas se encuentran relacionadas en la tabla I en la que también se recoge su procedencia, y el número de cationes tetraédricos y octaédricos por media celdilla (fórmula estructural calculada a partir de análisis puntuales mediante AEM).

Las muestras se estudiaron mediante difracción de Rayos-X de polvo utilizando un difractómetro (Siemens D-500 con anticátodo de Cu y monocromador de grafito, obteniendo los registros con intervalos de medida de  $0.02^\circ 2\theta$  y 3 s. Todas ellas son muestras de gran pureza, solo se identifican pequeñas impurezas de cuarzo en las muestras ATT, BER, TOR y ESQ1 así como esmectitas en la muestra ATT y calcita en TOR.

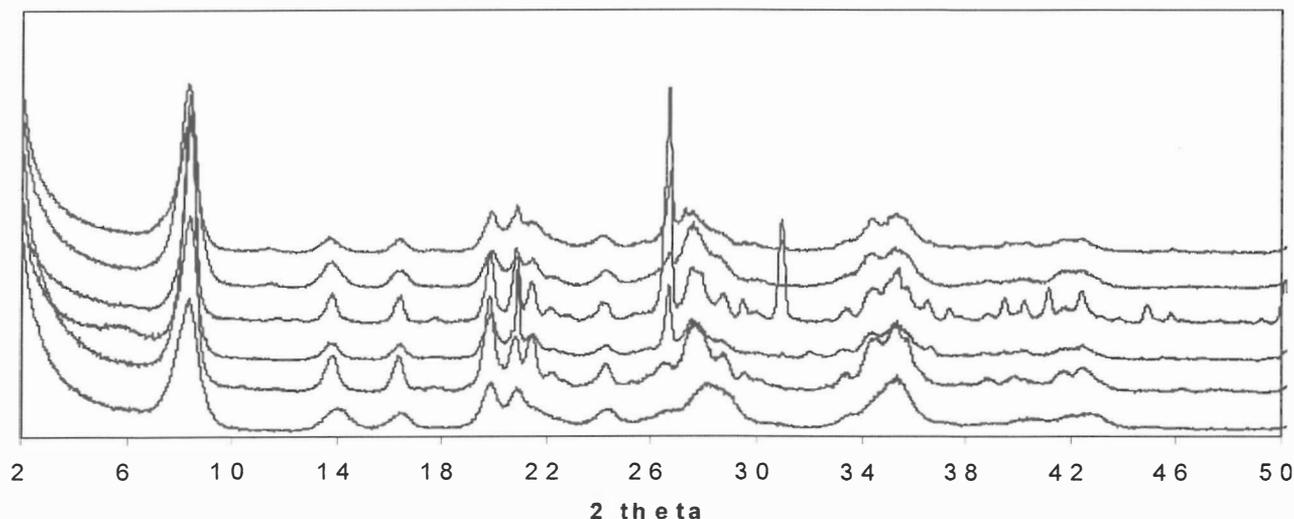


Figura 1: Difractogramas de Rayos-X, muestras ESQ1, TRA, ATT, TOR, YUC y LIS (de abajo a arriba).

MUESTRA	PROCEDENCIA	Si	<sup>iv</sup> Al	<sup>vi</sup> Al	Mg	Fe <sup>3+</sup>	Al/(Mg+Fe)	GRUPO
LIL	Lisboa (Portugal)	8.02	0.00	1.91	2.01	0.04	0,96	I
SER	Serrata de Níjar (Almería)	7.95	0.05	1.93	1.92	0.08	0,97	I
BER	Bercimuel (Segovia)	7.90	0.10	1.60	1.98	0.39	0,68	II
YUC	Yucatán (México)	7.85	0.15	1.57	2.21	0.24	0,64	II
BOT	Lisboa (Portugal)	7.98	0.02	1.61	2.27	0.16	0,68	II
TOR	Torrejón el Rubio (Cáceres)	7.91	0.09	1.48	2.25	0.37	0,56	II
ATT	Attapulcus (E.E.U.U.)	7.85	0.15	1.47	2.30	0.25	0,58	II
TRA	Los Trancos (Almería)	8.02	0.00	1.20	2.89	0.16	0,39	III
ESQ1	Esquivias (Madrid)	7.87	0.13	1.04	3.11	0.20	0,25	III
ESQ2	Esquivias (Madrid)	7.93	0.07	0.89	3.45	0.14	0,31	III

Tabla I: Muestras estudiadas, denominación y procedencia, principales cationes (por media celda unidad) y referencias bibliográficas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparando los difractogramas de las distintas muestras se observan diferencias tanto de intensidad y anchura de los picos de difracción como de la posición de los mismos. Las variaciones de la anchura de los picos estarán relacionadas con la cristalinidad y el tamaño de partícula; en general se trata de picos anchos ya que la palygorskita, como el resto de los minerales arcillosos, presenta tamaños de partícula muy fino (frecuentemente < 1  $\mu\text{m}$ ) si bien los dominios de difracción son mucho menores. La variación de las intensidades relativas de algunos picos puede estar relacionada con la diferente proporción de la fase monoclinica y rómbica en cada muestra (Chisholm 1990). Sin embargo no hay referencias con respecto a la variación en la posición de los picos, si bien en diferentes trabajos se citan valores distintos de los espaciados de las principales reflexiones.

La figura 1 contiene difractogramas correspondientes a algunas de las muestras estudiadas, se pueden observar diferencias relacionadas con la baja cristalinidad de algunas de las muestras, así como la posición de las que se encuentran a diferentes valores de  $2\theta$ , especialmente las reflexiones 110, 200 y 040 cuyos espaciados oscilan entre 10.4 - 10.6 Å, 6.34 - 6.46 Å y 4.46 - 4.47 Å, respectivamente (Tabla II).

Como puede observarse en la Tabla I las muestras estudiadas tienen una composición química bastante diferente; el grado de sustitución tetraédrica varía ligeramente (0.00-0.15), pero las mayores diferencias radican en la composición de la capa octaédrica (García-Romero et al. 2004), de manera que se han clasificado las muestras en tres grupos (ver tabla I). El grupo I incluye muestras de composición similar a la de la fórmula teórica, así la relación  $R2+/R3+$  es próxima a 1, y presentan un contenido bajo de  $\text{Fe}^{3+}$  (el Fe está ausente en el fórmula ideal), la relación  $\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Mg}) \sim 1$ . Las muestras LIL y SER pertenecen a este grupo. El grupo II (BER, YUC, BOT, TOR y ATT) presenta una relación de  $R2+/R3+$  entre 1 y 1.34 y la relación  $\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  está entre 0.5 y 1. El número de cationes

octaédricos es próximo a 4, siendo el magnesio el más abundante. El grupo III, al que pertenecen las muestras TRA, ESQ1 y ESQ2 corresponde a las muestras con una composición octaédrica anómala. Estas muestras son muy ricas en magnesio, el cociente de  $R2+/R3+$  oscila entre 2.13 (TRA) a 3.35 (ESQ2), y el número de posiciones octaédricas ocupadas es muy elevado, de 4.25 a 4.48 mientras que la relación  $\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Mg}) < 0.5$ .

Teniendo en cuenta la baja simetría de la palygorskita, la mayor parte de los picos corresponden a reflexiones superpuestas y sólo algunos casos pueden ser asignados a reflexiones individuales como los correspondientes a las anteriormente citadas. Las reflexiones 200 y 040 son especialmente interesantes puesto que nos permiten conocer los parámetros cristalinos  $a$  (o  $a \sin \beta$ ) y  $b$ , respectivamente. Como puede verse en la Tabla II hay un incremento progresivo de  $a$ , paralelo a la variación de la composición química; a medida que la cantidad de Al (o la relación  $\text{Al}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ ) es mayor  $a$  decrece.

El valor de  $d_{200}$  aumenta a medida que el contenido en Al decrece no sólo porque el Al es un catión de menor tamaño (radio iónico 0.54Å) ocupando posiciones octaédricas con respecto a Mg y Fe (radio iónico 0.72 y 0.64Å, respectivamente), sino porque una mayor presencia de Al implica un mayor carácter dioctaédrico.

En la figura 3 se proyectan los valores de los espaciados de las tres reflexiones principales de la palygorskita frente al contenido en Al, Mg y el número de posiciones octaédricas ocupadas. Como puede observarse las diferencias encontradas en  $d_{040}$  no presentan ninguna relación con la composición de la capa octaédrica, ni siquiera con el grado de ocupación octaédrica. Por similitud con el resto de los filosilicatos podría esperarse que a mayor carácter trioctaédrico el parámetro  $b$ , y consecuentemente el  $d_{040}$ , aumentara. Los resultados obtenidos no permiten relacionar directamente ambos parámetros,  $b$  y ocupación octaédrica, probablemente debido a que en la palygorskita, al estar la capa octaédrica interrumpida en la dirección de  $b$  las diferencias son menos apreciables que para el resto de los filosilicatos, y la pequeña variación

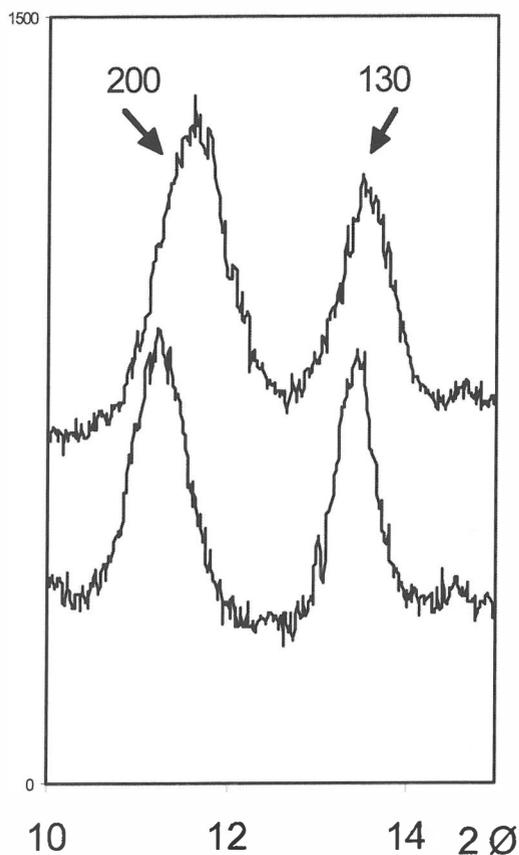


Figura 2: Reflexiones 200 y 130. Muestras LIL (superior) y ESQ2 (inferior).

que pueda existir no se puede detectar con el método empleado. El valor de d110, como se observa en la figura 3, permite discriminar entre muestras con alto contenido en Mg y mayor carácter trioctaédrico (grupo III) y el resto, pero no permite diferenciar con respecto al contenido en Al (grupo I y II). Sin embargo, el valor de la reflexión 200

	d 110	d 200	d 040
LIL	10,59	6,309	4,467
SER	10,47	6,326	4,470
BER	10,58	6,427	4,473
YUC	10,52	6,392	4,478
BOT	10,45	6,386	4,466
TOR	10,49	6,420	4,473
ATT	10,58	6,446	4,479
TRA	10,63	6,466	4,462
ESQ1	10,70	6,542	4,469
ESQ2	10,65	6,473	4,475

Tabla II: Espaciados (en Å) de las reflexiones 110 200 y 040 de las muestras estudiadas.

está directamente relacionado con la composición química, de manera que los tres grupos de muestras descritos con respecto a la composición de la capa octaédrica se separan perfectamente. Tanto el número de cationes octaédricos como el contenido en Mg tienen una correlación muy elevada con d200, pero es especialmente significativa con respecto al contenido en Al de manera que el coeficiente de correlación lineal entre ambos parámetros es igual a -0.984.

Se puede decir entonces que las muestras ricas más ricas en Al, con fórmula estructural próxima a la teórica (grupo I) tienen valores de d200 < 6.4 Å, las muestras del

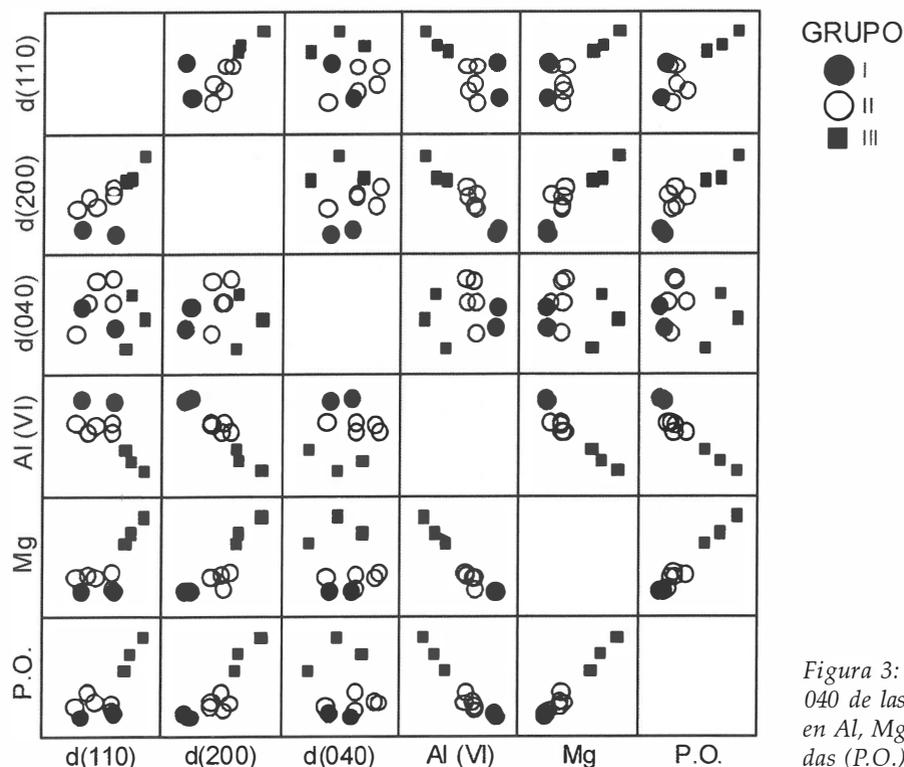


Figura 3: Representación de los espaciados 110, 200 y 040 de las palygorskitas estudiadas frente al contenido en Al, Mg y el número de posiciones octaédricas ocupadas (P.O.).

grupo III (paligorskitas magnéticas) presentan valores de  $d_{200} > 6.46 \text{ \AA}$  mientras que las del grupo II están comprendidas entre estos límites (aproximados).

## CONCLUSIONES

Se ha encontrado una relación directa entre la dimensión del parámetro cristalino  $a$  de la paligorskita y la composición de la capa octaédrica de este mineral a partir de los datos de difracción de Rayos-X, de manera que, de una forma sencilla, se puede tener una buena aproximación a la fórmula estructural de este mineral utilizando la reflexión 200. Esta reflexión tiene la ventaja de que no se solapa con ninguna de las correspondientes a la mayoría de los minerales que normalmente acompañan a la palygorskita (exceptuando a la sepiolita) y permite entonces obtener una buena aproximación la composición del mineral, mucho mejor que la que se podría obtener a partir de un análisis químico de una muestra con pequeñas proporciones de impurezas.

## AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido financiado por el proyecto SA-017A5 concedido por la Junta de Castilla y León y con la ayuda concedida por la UCM y la CAM, al Grupo de Investigación, nº 910386.

## REFERENCIAS

- Bradley, W.F. (1940). *American Mineralogist*, 25, 405-411.
- Chirst, C.L., Hathaway, J.C., Hostler, P.B. and Shepard, A.O. (1969). *American Mineralogist*, 54, 198-205.
- Chisholm, J.E. (1990.) *Canadian Mineralogist*, 28, 329-339.
- Chisholm, J.E. (1992). *Canadian Mineralogist*, 30, 61-73.
- Dritz, V.A. and Sokolova, G.V. (1971). *Crystallography*, 16, 288-231.
- Garacía-Romero, E.; Suárez, M.; and Bustillo, A. (2004). *Clays and Clay Minerals*, 52, 4. 484-494.