

ESTUDIO COMPARATIVO MEDIANTE XRD-HRTEM-AEM DEL COMPONENTE EXPANSIBLE DE INTERESTRATIFICADOS I/S TRATADOS CON IONES N-ALQUILAMONIO

X. ARROYO ⁽¹⁾, J. ARÓSTEGUI ⁽¹⁾ Y F. NIETO ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco/E.H.U., Apartado 644, 48080 Bilbao, España. npbarrex@lg.ehu.es, javier.arostegi@ehu.es.

⁽²⁾ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra y Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada-CSIC 18002, Granada, España. nieto@ugr.es.

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio comparativo entre los resultados de XRD, HRTEM y AEM de la fracción arcillosa tratada con derivados de n-alquilamonio de 4 muestras margosas correspondientes a los estadios diagenéticos R0 y R1. Pertenecen a una serie carbonatada muy homogénea, de edad Cretácico Superior, situada en la zona central del Surco Alavés, dentro de la Cuenca Vasco-Cantábrica. Inicialmente se ha realizado un estudio detallado, mediante XRD, de la carga de lámina (magnitud, homogeneidad y localización) del componente expansible de los interestratificados I/S (Arroyo y Aróstegui, 2006) a partir del método de los iones n-alquilamonio (Lagaly, 1994). Los resultados obtenidos se han cotejado con los datos resultantes del análisis de las muestras mediante HRTEM y AEM.

METODOLOGÍA

La mineralogía de arcillas de las muestras se estudió previamente mediante las técnicas habituales de difracción (etilenglicol, saturación con cationes, glicerina, test de Greene-Kelly, dÅ (060), etc). Posteriormente la fracción <2µm fue tratada con la serie de derivados de n-alquilamonio (Nc: 6-18) antes y después de su saturación con Li⁺ (Rühlicke y Kohler, 1981) y de nuevo analizadas mediante XRD.

Asimismo, las 4 muestras han sido estudiadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Antes de su observación se han intercalado en la interlámina, iones n-alquilamonio de cadena corta (Nc: 8) y de cadena larga (Nc: 14) según el procedimiento descrito en Vali y Hesse (1990). Este procedimiento consiste en embeber la fracción arcillosa con una resina Epoxy obteniendo un embutido que se cortará en secciones ultrafinas perpendiculares a los planos (001) de las arcillas. Las rodajas obtenidas son entonces sumergidas en la disolución de los iones n-alquilamonio, tomando a continuación imágenes de franjas reticulares mediante HRTEM. De este modo se evita la entrada de resina en la interlámina con el consiguiente aumento del espaciado debido a la expansión previa generada por la entrada de los iones n-alquilamonio (Sears et al., 1998). Por último se han efectuado análisis AEM de cada muestra a partir de partículas dispersas finamente molidas, depositadas sobre la superficie de rejillas de Au recubiertas de una película de *formvar* perforada. El carácter monomineralico de

cada grano ha sido previamente comprobado mediante la observación de una única red en difracción electrónica. Tanto las imágenes reticulares como los análisis se han obtenido con el microscopio Philips CM-20 (STEM), equipado con un sistema de microanálisis EDAX, apto para un voltaje de 200 kV y dotado de un filamento de hexaboruro de lantano (B₆La) (C.I.C. Universidad de Granada).

RESULTADOS

Los métodos de difracción convencionales muestran una mineralogía de arcillas heterogénea con esmectita (interestratificado illita/esmectita de orden R0), I/S tipo R1, illita, caolinita, clorita y corrensitita. Mediante la medida del espaciado (060) se ha podido determinar el carácter beidellítico de la esmectita. La aplicación del método de los iones n-alquilamonio sobre las muestras correspondientes al estadio R0 de illitización de la esmectita (1CS6 y 2KG6), señala la presencia de dos tipos de esmectita en ambas, definidos por una diferente transición MTB. Es decir que la disposición de los iones alquilamonio en la interlámina, como monocapas o bicapas, ocurre para cadenas de carbono de diferente longitud en cada tipo de esmectita. Las cargas calculadas para cada esmectita, a partir de las transiciones observadas, son de 0.33 y 0.37 eq/O₁₀(OH)₂ en la muestra 1CS6 (90% de Sm en I/S). Este valor se incrementa ligeramente hasta 0.39 y 0.41 eq/O₁₀(OH)₂ en la muestra 2KG6 (75% de Sm en I/S) situada a mayor profundidad de enterramiento. Ambas muestras poseen interestratificados I/S de tipo R1 coexistiendo con R0, aunque en mucha menor proporción, lo cual ha impedido calcular su carga de lámina, dada la baja intensidad de las reflexiones. La intercalación de los iones n-alquilamonio sobre las muestras correspondientes al estadio R1 de illitización de la esmectita (3CS3 y 3CS6), pone de manifiesto un único tipo de esmectita en ambas. La carga calculada para el componente expansible de la muestra 3CS3 (35% de Sm en I/S) es de 0.36 eq/O₁₀(OH)₂, mientras que para la muestra 3CS6 (30% de Sm en I/S) a mayor profundidad, es ligeramente superior, 0.38 eq/O₁₀(OH)₂. En las cuatro muestras estudiadas se ha observado una distribución de carga ligeramente heterogénea, es decir que no todas las láminas poseen la misma carga. No obstante se encuentra localizada casi exclusivamente en la capa tetraédrica, según las pequeñas variaciones registradas en la transición MTB tras haber saturado las muestras con Li⁺.

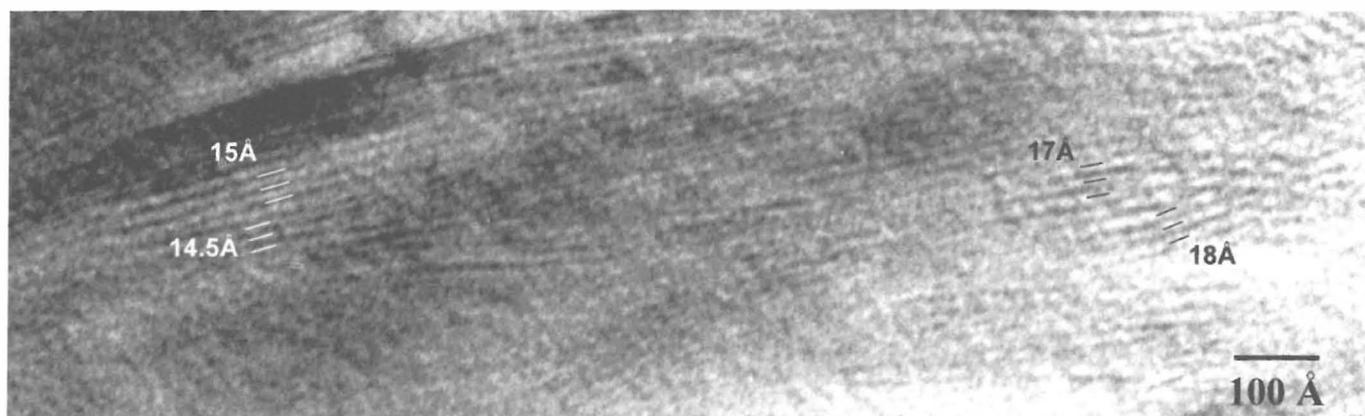


Foto 1: Imagen reticular de la fracción fina de la muestra 2KG6 (estadio R0) tratada con iones alquilamonio de cadena corta (Nc: 8). Se observan paquetes de esmectita correspondientes a disposiciones bicapa, con distinto grado de colapso en relación al valor teórico de 17.7 Å.

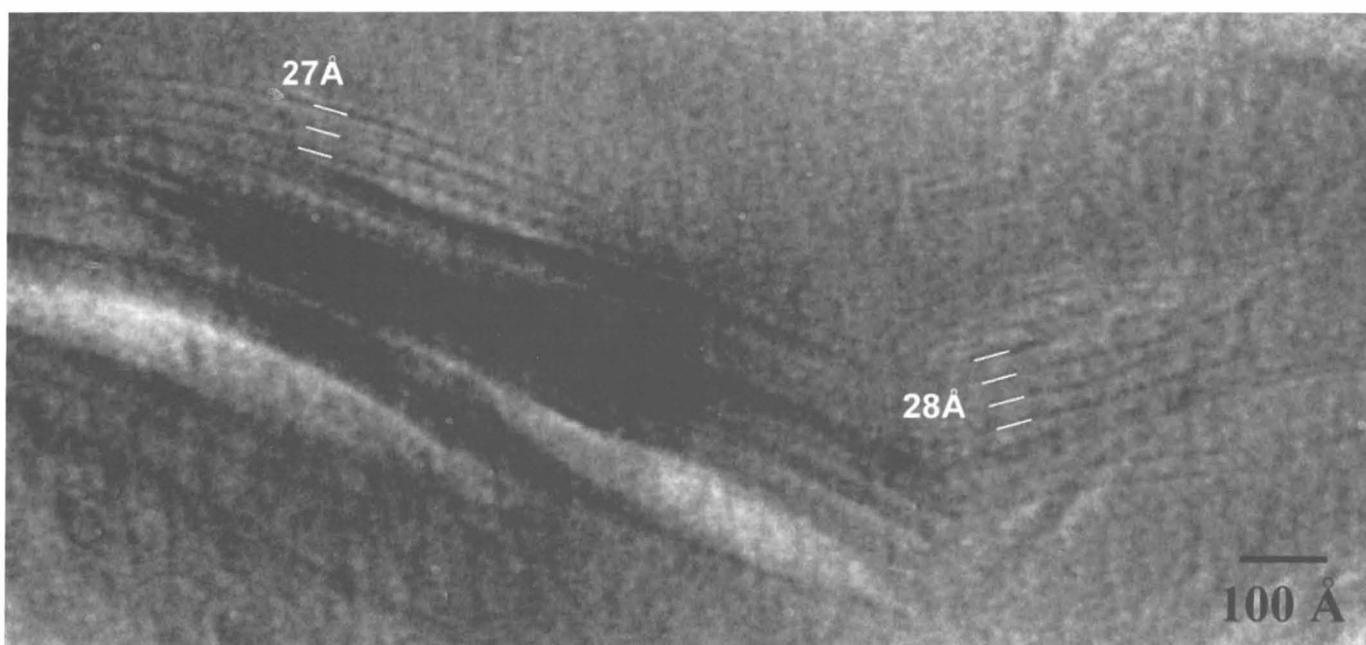


Foto 2: Imagen reticular de la fracción fina de la muestra 3CS6 tratada con iones alquilamonio de cadena larga (Nc: 14). Se observan interestratificados I/S tipo R1 con un componente expansible de espaciamientos a 17-18 Å + 10 Å de la illita, indicando una disposición bicapa de los iones alquilamonio.

Las laminas esmectíticas de las 4 muestras no son la única fase expansible presente, ya que con iones n-alquilamonio de cadena larga (Nc e» 10) se observan reflexiones con espaciamientos superiores a 20 Å correspondientes a illitas expansibles.

En el estudio mediante HRTEM, las imágenes correspondientes a las muestras R0, tratadas con el alquilamonio de cadena corta (Nc: 8) muestran únicamente espaciamientos comprendidos entre 12 y 14 Å en el caso de 1CS6, indicativos de una disposición monocapa (13.6 Å) de los iones n-alquilamonio dentro de la interlámina de las esmectitas. En 2KG6 las imágenes muestran espaciamientos comprendidos entre 13-18 Å (Foto 1). Tales valores corresponden a disposiciones monocapa (13-14 Å) y bicapa (>14 Å) algunas de las cuales habrían colapsado debido al deterioro de las cadenas de alquilamonio producido por el haz electrónico (Vali y Hesse, 1990). Estos espaciamientos observados en HRTEM, intermedios entre los correspondientes a la disposición monocapa y bicapa, han sido erróneamente interpretados por algunos autores, como correspondientes a transiciones MTB. La causa de ello es la errónea asociación de las re-

flexiones intermedias de XRD en la transición MTB, a la realidad física de tales disposiciones de las laminas de esmectita (13.6 a 17.7 Å) en la esmectita mayoritaria y a una disposición bicapa (17.7 Å) en la minoritaria (Foto 1). Para ambas muestras, la mayoría de las observaciones, tras la saturación con el alquilamonio de cadena larga, corresponden a espaciamientos de esmectita comprendidos entre 17 y 22 Å indicando una disposición de tipo bicapa o pseudotricapa (21.7 Å).

Con este tipo de cadena, también se han observado paquetes de illita no expansible y de illita expansible con disposición de los iones n-alquilamonio de tipo parafina.

Los resultados obtenidos tras ambos tratamientos confirman además la coexistencia de R0 y pequeñas cantidades de interestratificados I/S de tipo R1, los cuales se habían deducido a partir de la descomposición de los difractogramas. Así mismo, en las imágenes de la muestra 1CS6, correspondientes a la intercalación con Nc:8, se aprecia que las laminas expansibles de R1 adoptan disposiciones monocapa mayoritariamente, pero con algún dominio heterogéneo (láminas de 14 y 17 Å) indicativo de

la transición MTB. Ambas observaciones permiten afirmar que la carga de las láminas expansibles de R1 es igual o ligeramente superior a la de la esmectita discreta. En el caso de la muestra 2KG6 todos los espaciados de R1 se corresponden con disposiciones bicapa, indicando cargas ligeramente superiores.

Las imágenes HRTEM de las dos muestras de mayor grado diagénético, estadio R1 (esmectita discreta ausente) correspondientes a la intercalación del alquilamonio de cadena corta, señalan espaciados en torno a 23-24 Å en 3CS3 típicos de una disposición monolayer del componente expansible (13-14 Å + 10 Å) mientras que los encontrados en 3CS6 están comprendidos entre 24 y 27 Å indicando la presencia conjunta de disposiciones monocapa y bicapa de los iones n-alquilamonio (14 ó 17 Å + 10 Å). Tras el tratamiento con el alquilamonio de cadena larga, los espaciados encontrados para ambas muestras son de 27-29 Å (17-19 Å + 10 Å) indicando una disposición bicapa o pseudotricapa colapsada, en las láminas expansibles (Foto 2). Al igual que en las dos muestras de R0, también se observan los paquetes de illita no expandida y expandida, a espaciados similares.

En las imágenes reticulares de los paquetes de las 4 muestras también se pueden apreciar cambios de espaciado en las láminas expansibles, tanto en sentido lateral como transversal, lo que pone de manifiesto una cierta heterogeneidad de carga, tal y como se deducía en XRD.

A partir de las composiciones químicas obtenidas en los microanálisis AEM, se ha calculado la carga de las láminas expansibles, confirmándose la naturaleza beidellítica del componente expansible de los interestratificados I/S (en R0 y R1) sin apenas Mg y Fe en la capa octaédrica y con K, Ca y Na como cationes interlaminares. A pesar de que la carga de lámina así calculada varía de grano a grano su valor medio es muy próximo al obtenido mediante difracción, el cual es normalmente un 5-10% inferior.

CONCLUSIONES

A pesar de la heterogénea mineralogía de arcillas que presentan las muestras estudiadas en este trabajo, el método de los iones n-alquilamonio se ha manifestado como un método de gran poder resolutivo.

Las imágenes reticulares obtenidas mediante HRTEM en las muestras saturadas con iones n-alquilamonio, señalan dos fases diferentes de esmectita en las muestras de menor grado diagénético (estadio R0) así como su carácter ligeramente heterogéneo. Además, se ha podido cons-

tatar la coexistencia de interestratificados R0 y R1 en ambas muestras. En este caso además se ha podido hacer una estimación relativa de la carga de lámina del componente expansible de los R1 lo cual era inviable mediante difracción, debido a la poca intensidad de sus reflexiones. Se ha podido determinar la disposición adoptada por los iones n-alquilamonio de cadena larga (Nc: 14) en las láminas de esmectita, la cual queda oculta en difracción por el solapamiento de las reflexiones de segundo y tercer orden de la illita expansible, cuya intensidad es muy superior. Un dato relevante de este trabajo, obtenido a partir de la observación directa de las imágenes reticulares, es la determinación del carácter no expansible de la illita que forma parte de los interestratificados I/S, (Foto 2).

Los resultados del AEM confirman el carácter beidellítico de la esmectita así como del componente expansible de los interestratificados I/S.

Los datos obtenidos en este estudio, mediante tres técnicas diferentes son coincidentes y validan la interpretación realizada de los diagramas de difracción y de las imágenes de alta resolución obtenidos tras la aplicación del método de los iones n-alquilamonio, así como las composiciones químicas obtenidas por microanálisis.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a M.M. Abad Ortega del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada la ayuda prestada en el uso del HRTEM y AEM.

Este trabajo ha sido financiado mediante una beca del Gobierno Vasco (PFIDEUI) y a través del Proyecto de Investigación BTE2003-07867-C02-01 (Ministerio de Ciencia y Tecnología).

REFERENCIAS

- Arroyo, X. y Aróstegui, J. (2006). *Materiales Arcillosos: de la Geología a las Nuevas Aplicaciones*, Ed. M. Suárez, M.A. Vicente, V. Rives y M.J. Sánchez, 139-150.
- Lagaly, G. (1994). Layer charge determination by alkylammonium ions. In *Layer Charge Characteristics of Clays*. Ed. A.R. Mermut, CMS Workshop Lectures 6: 1-14. The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado.
- Rühlicke, G. y Kohler, E.E. (1981). *Clay Minerals*, 16, 305.
- Vali, H. y Hesse, R. (1990). *American Mineralogist*, 75, 1445.
- Sears, S.K.; Hesse, R. y Vali, H. (1998). *Canadian Mineralogist*, 36, 1485-1506.