

Caracterización de Palygorskitas Españolas

/ EMILIA GARCÍA-ROMERO (1, 2)* / JAVIER GARCÍA-RIVAS (3) / 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. Spain.

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

(3) Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. Salamanca. 37008-Spain.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudian tanto palygorskitas procedentes de yacimientos españoles, como de algunos indicios de este mineral. La presencia de palygorskita en nuestro país es bien conocida ya que algunos de estos yacimientos han sido explotados en el pasado, como por ejemplo las palygorskitas de Lebrija (Sevilla) y Nava del Rey (Valladolid) que fueron utilizadas para la clarificación y filtración de los conocidos vinos de Jerez y de Illera, respectivamente. Así pues, las referencias sobre palygorskita en nuestro país son relativamente abundantes en la literatura, entre las cabe destacar Galán y Castillo, 1984 y Pozo y Galán, 2011.

Localización geográfica y geológica de los yacimientos e indicios estudiados.

Se han estudiado muestras procedentes de los yacimientos que a continuación se relacionan indicando la etiqueta utilizada y la localidad más próxima a los mismos:

- BER, Bercimuel (Segovia): Este yacimiento, explotado por la empresa MYTA, se enclava en facies distales de abanicos aluviales del Mioceno (Suárez et al., 1995).
- TOR, Torrejón el Rubio (Cáceres): La palygorskita aparece en relación con la alteración de pizarras cámblicas (Galán y Castillo, 1984).
- TEM Tembleque (Toledo): Yacimiento de la empresa Süd-Chemie España que se sitúa en limos con yesos y del que, desde nuestro conocimiento, no hay ninguna referencia bibliográfica previa.
- LEB, Lebrija (Sevilla): El yacimiento se sitúa en la zona de la Laguna de los Tollos, en sedimentos de origen lacustre (Galán y Ferrero, 1982).
- NAV, Nava del Rey (Valladolid).
- TAB, Tabladillo (Guadalajara): La palygorskita se asocia a margas yesíferas de edad Mioceno (Martín Pozas et al., 1981) (fig.1).

- TRA, Los Trancos y BUH, Buho: Ambos situados en el Cabo de Gata (Almería). Aparecen relacionadas con bentonitas formadas por la alteración hidrotermal de materiales cineríticos (García-Romero, 2012).

En la actualidad sólo el yacimiento de Bercimuel está siendo explotado.



Fig. 1. Aspecto de campo de la palygorskita de Tabladillo (Guadalajara).

Las muestras correspondientes a los indicios se sitúan en las proximidades de: ESQ (E10 y E11), Esquivias (Toledo); PEL, Pelabravo (Salamanca); SEG Segovia; PEC, Pecharromán (Segovia) y NIJ, Serrata de Níjar (Almería).

La distribución de estos yacimientos e indicios en la península Ibérica se encuentra en la fig. 2. A grandes rasgos se pueden agrupar de acuerdo a su localización geológica de la siguiente manera: en materiales sedimentarios de edad terciaria se encuentran NAV, PEC, BER y PEL en la Cuenca del Duero. ESQ, TAB y TEM en de la Cuenca del Tajo, LEB en la Cuenca del Guadalquivir y TOR se sitúa una pequeña cuenca terciaria, en el Parque Nacional de Monfragüe, mientras que las de la zona del Cabo de Gata (BUH y TRA) se relacionan con procesos de alteración hidrotermal de materiales volcánicos como se ha dicho anteriormente. Finalmente, las palygorskitas SEG y NIJ son rocas de falla en las que palygorskita de gran pureza aparece rellenando los planos de fractura.



Fig. 2. Localización de las muestras en la Península Ibérica.

METODOLOGÍA

Las muestras seleccionadas, representativas de los materiales estudiados, se han caracterizado mediante difracción de Rayos-X (DRX) siguiendo la metodología habitual en los estudios de arcillas (roca total y agregado orientado de la fracción menor de 2 μm , en ambiente normal, solvatado con etilenglicol y calentado a 550°C durante dos horas). Se ha utilizado un equipo Siemens D-500, con monocromador de grafito y radiación $k\alpha$ de Cu.

La composición química de las palygorskitas se ha obtenido mediante análisis puntuales (AEM) con microscopía electrónica de transmisión (TEM), sobre muestras preparadas a partir de suspensiones diluidas en rejilla, con un microscopio JEOL 200 FX, con un voltaje de aceleración de 200 KV y una resolución entre puntos de 0.31 mm. La textura se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-FEG) con un microscopio JEOL JSM-6330F con cañón de electrones de cátodo frío de emisión de campo, operado a 10 KV, sobre muestras frescas vaporizadas con oro. Las muestras procedentes de Esquivias, Bercimuel, Los Trancos, Torrejón y Níjar han sido estudiadas previamente con diferentes objetivos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las muestras estudiadas tienen

palabras clave: Palygorskita, Cristalquímica, Composición, Textura.

key words: Palygorskite, Crystalchemistry, Composition Texture

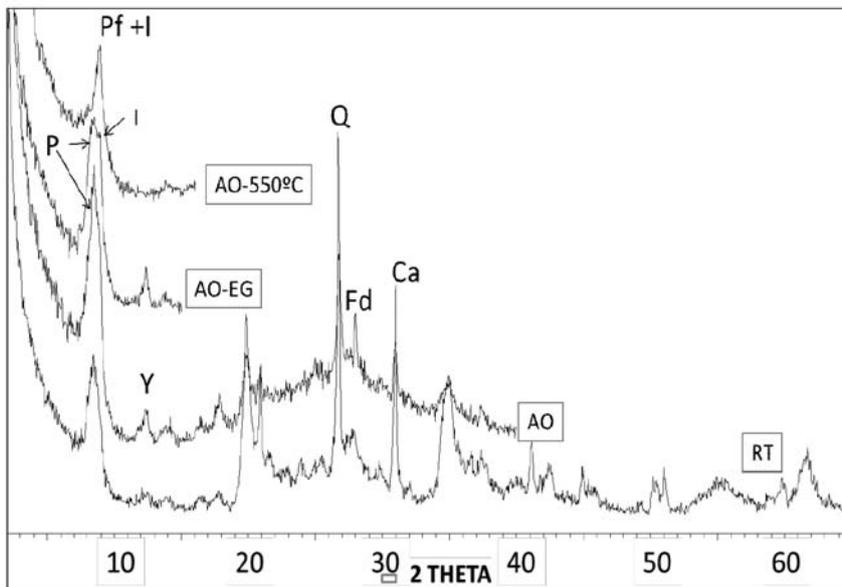


Fig. 3. Difractogramas de la muestra TEM-T, correspondiente a la parte superior del yacimiento de Tembleque. RT: Roca total. AO: Agregado orientado. EG: Etilén-glicol. P: palygorskita, I: illita, Y: yeso; Q: cuarzo, Ca: calcita, Fd: feldespato.

gran pureza, siendo la palygorskita el mineral mayoritario y, en ocasiones, la única fase presente (fig. 3). Las impurezas más frecuentes son cuarzo, calcita y otros minerales arcillosos, principalmente illita y esmectitas. En Lebrija, Pecharromán y Esquivias los niveles más ricos en palygorskita alternan con otros de sepiolita o de mezclas de los dos minerales.

La composición química obtenida mediante análisis puntual de las partículas en TEM permite calcular la fórmula estructural de las palygorskitas. Los resultados obtenidos muestran una gran variabilidad entre las distintas muestras estudiadas, así como con respecto a la composición teórica de la palygorskita. Las muestras BER, NIJ y NAV son las más próximas composicionalmente a la palygorskita ideal y corresponden al Tipo II de la clasificación de Suárez et al., (2007). Como puede observarse en la fig. 4 todas las muestras, excepto la procedente de Los Trancos, presentan sustitución tetraédrica ($Si < 8$ por media fórmula unidad (p.m.f.u.)).

Con respecto al contenido de la capa octaédrica, las muestras se pueden agrupar en dos grupos claramente diferenciados: E10, E11, TRA, TAB, y TOR que presentan un mayor carácter trioctaédrico (>4 cationes octaédricos p.m.f.u.) debido a un mayor contenido en Mg. Estas muestras corresponden al Tipo III o palygorskitas magnésicas. Las muestras LEB, TAB, BUH, BER, NIJ y NRE tienen menos de 4 cationes p.m.f.u. y se subdividen en otros dos grupos: las que se clasifican como de

Tipo II o palygorskitas ordinarias, anteriormente mencionadas, y las del Tipo IV o palygorskitas aluminicas (Suárez y García-Romero, 2011).

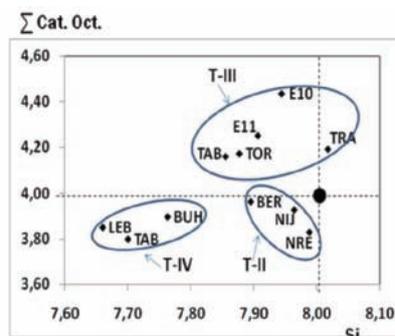


Fig. 4. Número de cationes octaédricos versus número de cationes tetraédricos. El círculo representa la composición de palygorskita ideal.

De acuerdo con Suárez et al., (2007) la diferencia de radio iónico entre los distintos cationes octaédricos da lugar a variaciones de los espaciados de determinadas familias de planos de forma que, mediante DRX, se puede calcular el contenido de dicha capa octaédrica utilizando las fórmulas:

$$[^VIAl] = 49.1617 - 7.4401 d_{200} \quad (1)$$

$$OV = 24.0047 - 3.6065 d_{200} \quad (2)$$

donde OV es el número de posiciones octaédricas vacantes. En la fig. 5 se representan los contenidos de Al octaédrico obtenidos mediante AEM y los calculados mediante la aplicación de la fórmula (1). Como puede observarse hay un buen acuerdo entre los dos tipos de datos.

Mediante SEM-FEG se ha confirmado

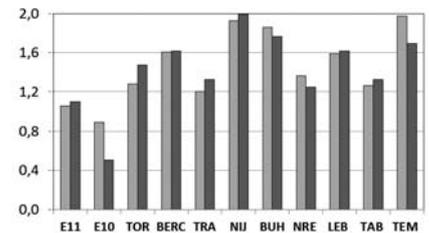


Fig. 5. Representación del contenido de Al octaédrico. En gris claro los valores obtenidos por AEM en TEM y en gris oscuro los calculados a partir del valor del espaciado de la reflexión 200 en el difractograma de polvo.

que cada yacimiento tiene sus propias características texturales, diferentes a las del resto de los yacimientos. En cuanto a la longitud de las fibras, el largo más frecuente está comprendido entre 1 y 10 micras. Se incluyen en el grupo 2 de la clasificación de tamaños propuesta por García-Romero y Suárez (2013). A este tipo pertenecen los yacimientos de Torrejón el Rubio (fig. 6.b), Tabladillo o Tembleque, así como los indicios de Esquivias o Pecharromán. Fibras más cortas, de longitud inferior a 1 micra, son las de los yacimientos de Lebrija (fig. 1) o Buho. Mientras que las de Los Trancos (fig. 5.c), Segovia o Serrata de Nijar, las cuales tienen en común su origen ligado a fenómenos hidrotermales, son muy largas, de mucho más de 10 micras, aunque sin llegar a ser macroscópicas (grupo 4).

Así mismo, las fibras presentan diferentes grados de rizado. Las más cortas, pertenecientes a los grupos 1 y 2 (según García-Romero y Suárez, 2013) son rectas, llegando en algunos casos a ser muy rígidas (fig. 6.b), mientras que las más largas pueden ser más o menos onduladas o rizadas (fig. 6c).

Estas características de las fibras, junto con el grado de compactación condicionan la porosidad de las muestras, y esta, a su vez, las propiedades de superficie (Suárez y García Romero, 2012).

Un mayor detalle de las fibras se ha obtenido mediante TEM. Independientemente de su longitud, están, realmente, compuestas por otras de menor anchura, de manera que las unidades más pequeñas observadas son los "laths" (fig. 7), que en todos los casos, al igual que ocurre con las palygorskitas de otras localidades (García-Romero y Suárez, 2013), tienen anchos comprendidos entre 10 y 30 nm.

Los laths se unen compartiendo aristas o caras, mediante un proceso de agre-

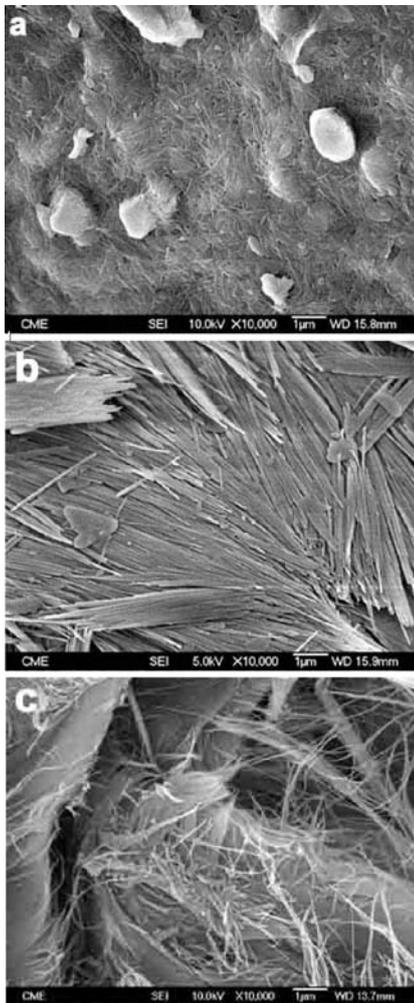


Fig. 6. Imágenes SEM. a) Lebrija. b) Torrejón el Rubio. c). Los Trancos. Nótese que todas las imágenes tienen los mismos aumentos.

gación, en continuidad cristalográfica dando lugar a unidades mayores o "rods" (figs. 7 y 8).

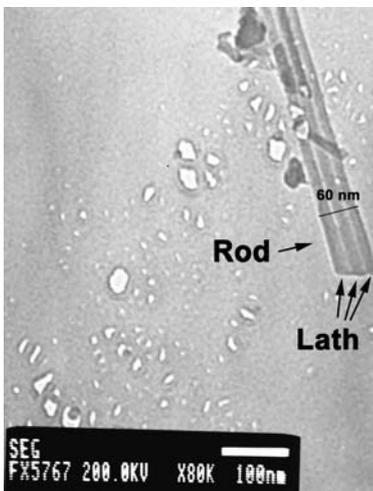


Fig. 7. Imagen TEM. Palygorskita de Segovia. Puede verse un "rod" de 60 nm formado por 3 "laths" de 20 nm cada uno compartiendo aristas.

Los "rods" se agrupan más o menos paralelos a una dirección, el eje c de la

fibra, para dar lugar a "bundles" (fig. 8). Las fibras que generalmente se observan con SEM son "bundles", sólo si los aumentos son suficientes (más de 50.000) pueden llegar a apreciarse "laths" y "rods" con SEM.



Fig. 8. Imagen TEM. "Bundle" de palygorskita de Los Trancos.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2012-35475 del MINECO.

REFERENCIAS

Galán, E. & Ferrero, A. (1982): Palygorskite sepiolite clays of Lebrija, Southern Spain. *Clays Clay Miner.* 30, 191-199.

– & Castillo, A. (1984): Sepiolite-palygorskite in Spanish Tertiary Basins: Genetical patterns in continental environments, in *Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Génesis and Uses*. Singer A. and Galán E. eds. *Developments in Sedimentology*. Elsevier, pp. 87-124.

García-Romero, E. (2012): Bentonitas del sureste de la Península Ibérica. Ed. Sociedad Española de Arcillas. 48 pp.

– & Suárez, (2013): Sepiolite-palygorskite: Textural study and genetic considerations. *Applied Clay Science*. 86, pp. 129-144.

Martín Pozas, J.M., Sánchez Camazano, M., Martín Vivaldi J. M. (1981): La palygorskita de Tabladillo (Guadalajara). *Bol. Geol. Miner.* 92. pp.395-402

Murray, H.H., Pozo, M., Galán, E. (2011): An Introduction to Palygorskite and Sepiolite Deposits—Location, Geology and Uses. In: *Developments in Sepiolite Palygorskite research*. Chapter 4. Ed: Galán and Singer

Elsevier, 85-99 pp.

Suárez, M., Flores, L., Martín Pozas, J. M. (1995): Mineralogical data for palygorskite from Bercimuel (Segovia, Spain). *Clay Miner.*, 30, pp.161-266.

–, García-Romero, E., Sánchez del Río, M. Martinetto, P., Dooryhée, E. (2007): On the Structure Of palygorskite: cell parameters` Dependence on the octahedral content. *Clay Minerals*, pp. 42, 287-297.

– & – (2011): Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite. In: *Developments in Clay Science - Vol. 3 Developments in Palygorskite-Sepiolite Researc*. E. Galán and A. Singer edits. Elsevier. pp. 33-65.

– & – (2012): Variability of the surface properties of sepiolite. *Applied Clay Science*. pp. 72-82