

Las bentonitas de Benavila (Portugal). Caracterización mineralógica y propiedades.

Bentonites from Benavila (Portugal). Mineralogical characterisation and properties.

M. Isabel Dias⁽¹⁾, M. Suarez Barrios⁽²⁾ y S. Prates⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto Tecnológico e Nuclear. Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal.

⁽²⁾ Departamento de Geología. Universidad de Salamanca, Salamanca.

⁽³⁾ Departamento e Centro de Geologia da Universidade de Lisboa. Edifício C2, 5º Piso, Campo Grande, 1700 Lisboa, Portugal

ABSTRACT

The igneous massif of Benavila (Portugal) is constituted by rocks of granitoid nature, especially granodiorites associated to quartzdiorites, partially covered with palaeogenic sediments. A chemical, mineralogical and textural characterisation of clay materials deriving from weathering of those rocks has been done.

Clays resulting of the weathered granodiorites of Benavila, are very rich in smectites. The X-ray diffraction (XRD) results of the bulk sample enhance the clayey characteristics of those materials, mainly associated to calcite, and traces of quartz and feldspars. A monomineralic clay sample has been chosen for a more detailed study. The clay fraction XRD results enhance the presence of only smectite, that is well crystallized and dioctahedral. A structural formula for this smectite of Benavila is proposed. The chemical analysis points to a Tatatila smectite type, relatively enriched in iron.

The exchange cation capacity has been calculated in the bulk sample and in the $< 2 \mu\text{m}$ fraction. The Specific Surface area has been evaluated in the 77°K nitrogen adsorption-desorption isotherms, applying the BET method. A porosity study has also been made through the t-curves. The results obtained with all those analyses are lower than the usually presented in literature.

Key words: Geochemistry; mineralogy, smectite, beidellite, Portugal, structural formula; XRD, IR-spectroscopy, specific surface area.

Geogaceta, 35 (2004), 99-102

ISSN:0213683X

Introduction

El macizo ígneo de Benavila, en las proximidades de Aviz, en Portugal ocupa un área de unos 40 Km², y está compuesto por granodioritas asociadas a cuarzodioritas. El macizo está parcialmente cubierto por sedimentos paleógenos y, en general, presenta amplias extensiones de perfiles de alteración constituidos por materiales muy finos, pulverulentos de tonos verdosos. El muestreo se realizó en los materiales expuestos a lo largo de la carretera nacional E.N. 267, donde la roca alterada es muy arcillosa y aflora con espesores de al menos 6,5 m.

El Instituto Geológico e Mineiro de Portugal en su estudio (Pereira, 1993) cita estos materiales y los describe como "bentonitas muy puras con características tecnológicas relevantes y condiciones de exposición y explotación difíciles". Los datos tecnológicos aportados incluyen: "Humedad Natural" del 3.2 al 27 %, "Expansividad" de 5.5 a 10 cm³, "Viscosidad Aparente" de 11.3 a

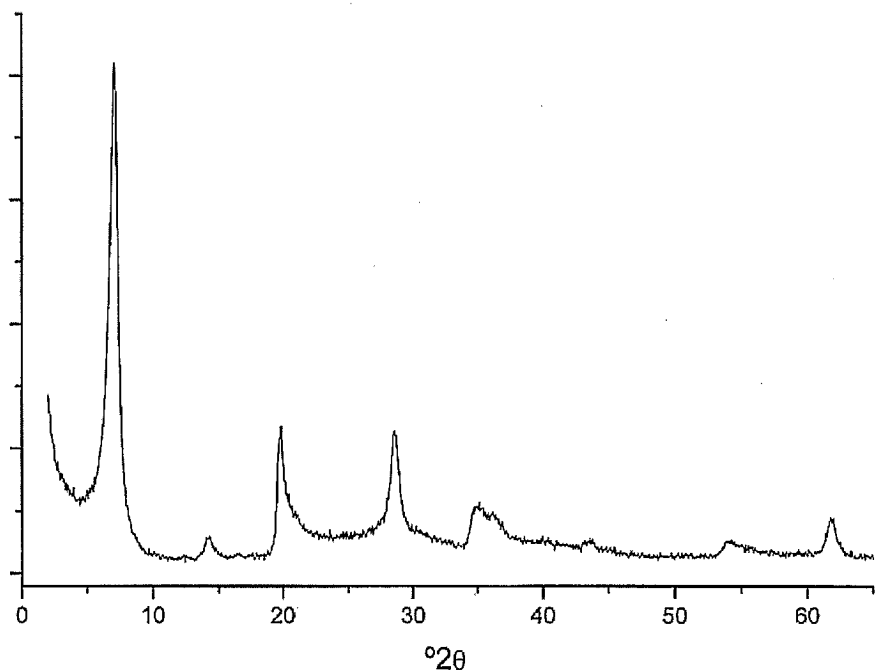


Fig. 1.- Difractograma de polvo de la muestra BEN

Fig. 1.- XRD pattern of powder BEN sample

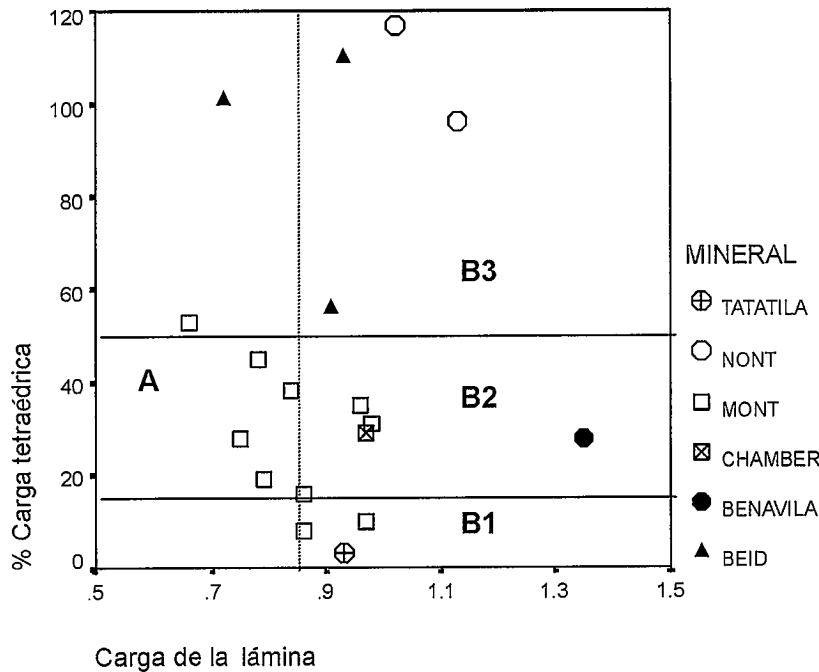


Fig. 2.- Carga tetraédrica (en % de la carga total de la lámina) con respecto a la carga de la lámina. Proyección de la muestra BEN y comparación con datos bibliográficos recopilados por Newman (1987).

Fig. 2.- Types of smectites.

15.0 cp, y pH que varía 7.2 y 9.1. A partir de los sondeos realizados por el IGM se indica una reserva total de 4.98×10^6 t, mientras que para los materiales con mejores propiedades tecnológicas la reserva estimada es de aproximadamente 2.52×10^6 t.

En este trabajo se realiza una caracterización mineralógica y físico-química de las bentonitas de Benavila y se completa el estudio de sus propiedades de superficie y de absorción.

Métodos

El estudio de la composición mineralógica se llevó a cabo por Difracción de Rayos X (con un difractómetro Siemens D500 con monocromador de grafito y radiación α de Cu) sobre las muestras pulverizadas y sobre el agregado orientado de la fracción <2 μ m (en ambiente normal, solvado con etilén-glicol y calentado a 550° C durante 2 horas). La semicuantificación de los difractogramas se realizó siguiendo el "Método de los Poderes Reflectantes" (Schultz, 1964, Barahona, 1974).

Tanto para la determinación de la composición química como para el estudio espectrocópico se utilizó la fracción arcilla obtenida por decantación (muestra denominada BEN). El análisis químico de

elementos mayores fue realizado por absorción atómica.

La espectroscopía IR se realizó en un espectrofotómetro Perkin-Elmer utilizando disco pastilla de KBr.

La medida de la superficie específica se llevó a cabo por aplicación del método BET (Brunauer, Emmet and Teller, 1938) a las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77°K. Se utilizó un analizador automático Micromeritics ASAP 2010, desgasificando previamente las muestras en el propio aparato hasta una presión residual de 10^{-6} mm Hg durante 8 horas con bomba turbomolecular a 100°C de temperatura. La evaluación de la porosidad se realizó a partir de las curvas-t obtenidas.

Para el estudio de Microscopía Electrónica de transmisión se utilizó un equipo Jeol-JEM200EX.

Los ensayos tecnológicos realizados incluyeron la capacidad de absorción de agua y aceite siguiendo el procedimiento 17-A de "Minerals & Chemicals Philipp Corp., Menlo Park, New Jersey" conocido en el sector de los absorbentes minerales como "Método Westinghouse".

Resultados y discusión

El difractograma de roca total permite identificar los minerales que acompañan a las arcillas, principalmente calcita

(hasta el 25%) junto con cantidades menores de cuarzo y trazas de feldespatos. Las proporciones de los citados minerales varían significativamente a lo largo del perfil pero se mantiene constante la asociación Filosilicatos >> Calcita >> cuarzo > Feldespatos definida por Dias (1998).

La fracción arcilla está compuesta casi exclusivamente por esmectita de muy elevada cristalinidad (Índice de Biscaye = 0.94). Esta esmectita es de carácter dioctaédrico como se pone de manifiesto por la medida de la reflexión 060 la cual aparece a 1.49Å en el difractograma de polvo (figura 1). La realización del test de Greene-Kelly (1953) confirmó el carácter dioctaédrico y permitió clasificar a esta esmectita como beidellita. En la tabla 1 se recogen los resultados del análisis químico de elementos mayores de la fracción arcilla obtenida: a) por decantación en agua tras la adición de un agente dispersante y defloculante (hexametáfosfato sódico) y b) por centrifugación según el procedimiento de Moore and Reynolds (1997). En el primer caso se obtiene una elevada cantidad de Na procedente del aditivo utilizado.

Si bien los resultados del test de Green-Kelly nos permiten considerar a esta esmectita como una beidellita el disponer de muestra de una gran pureza posibilita el cálculo de la fórmula estructural a partir de los resultados del análisis químico. La fórmula estructural calculada en base a 22 oxígenos es la siguiente: $(\text{Si}_{7.62} \text{Al}_{0.38})\text{O}_{20}(\text{Al}_{2.10} \text{Fe}^{3+}_{0.79} \text{Fe}^{2+}_{0.03} \text{Mg}_{1.12})(\text{OH})_4 n\text{H}_2\text{O}[\text{Ca}_{0.17} \text{Na}_{0.97} \text{K}_{0.04}]$.

Desde el punto de vista químico las esmectitas dioctaédricas se dividen en aluminicas (montmorillonita y beidellita) y férricas (nontronita). Minerales intermedios entre los miembros finales montmorillonita-beidellita son comunes de manera que, en función de la carga de la lámina y del origen de la misma Newman (1987) propone cuatro tipos de esmectitas aluminicas siguiendo la terminología propuesta por Schultz (1969). Por una parte se diferencia las esmectitas tipo Wyoming caracterizadas por tener <0.85 de carga de la lámina causada por sustitución tetraédrica del 15 al 50% (campo A de la figura 2). Los otros tres tipos se diferencian por el origen de la carga que, en cualquier caso es >0.85; en el tipo Otay menos del 15% de la carga se debe a sustitución tetraédrica (B1 de la Figura 2), el tipo Tatatila-Chambers se caracteriza por un porcentaje de carga tetraédrica que varía entre el 15 y el 50% (B2 de la Figura 2), mientras que en el tipo beidellita, pro-

yectado en el campo B3 de la figura 2, el origen de la carga es principalmente tetraédrico (más del 50%).

Teniendo en cuenta la fórmula estructural obtenida la esmectita de Benavila se puede clasificar como esmectita dioctaédrica alumínica con una carga interlaminaar muy alta (1.35) siendo el origen de la misma fundamentalmente octaédrico (28,1% tetraédrico) por lo cual debe clasificarse como del tipo Tatatila-Chambers. Teniendo en cuenta estas dos variables: carga interlaminaar y origen de la carga en la figura 2 se proyectan las fórmulas estructurales correspondientes a las esmectitas alumínicas recopiladas por Newman (1987) junto con la esmectita de Benavila. Como se puede observar la esmectita de Benavila es la que mayor carga interlaminaar presenta sobrepasando el límite de 1.2 de carga neta de la lámina para $O_{20}(OH)_4$ que separa las esmectitas de las vermiculitas (Bayley, 1980). Este exceso de carga puede ser debido a que parte del Na analizado no se encuentre como catión interlaminaar sino que corresponda al defloculante.

Si se consideran los resultados obtenidos en la muestra obtenida por centrifugación el contenido en SiO_2 es muy elevado probablemente por contaminación de cuarzo, obteniendo una fórmula sin apenas sustitución tetraédrica en desacuerdo con los resultados del test de Green-Kelly anteriormente mencionado.

El análisis estructural se completó mediante espectroscopía IR (figura 3). El espectro obtenido tiene el aspecto característico de los correspondientes a los minerales arcillosos, y en particular de las esmectitas alumínicas (Madejová and Komadel, 2001). Se pueden observar tres regiones bien diferenciadas: en la zona de más altos números de onda se identifican las absorciones correspondientes a la vibración de tensión los enlaces M-M-OH de la capa octaédrica, en este caso se identifican dos bandas a 3638 y 3465 cm^{-1} , que corresponden a los enlaces Al-Al-OH y Al-(Fe,Mg)-OH. En la zona central, a 1640 cm^{-1} , se identifica una banda debida a la vibración de deformación del agua interlaminaar y en la zona de menores números de onda aparecen las vibraciones correspondientes a la vibración de

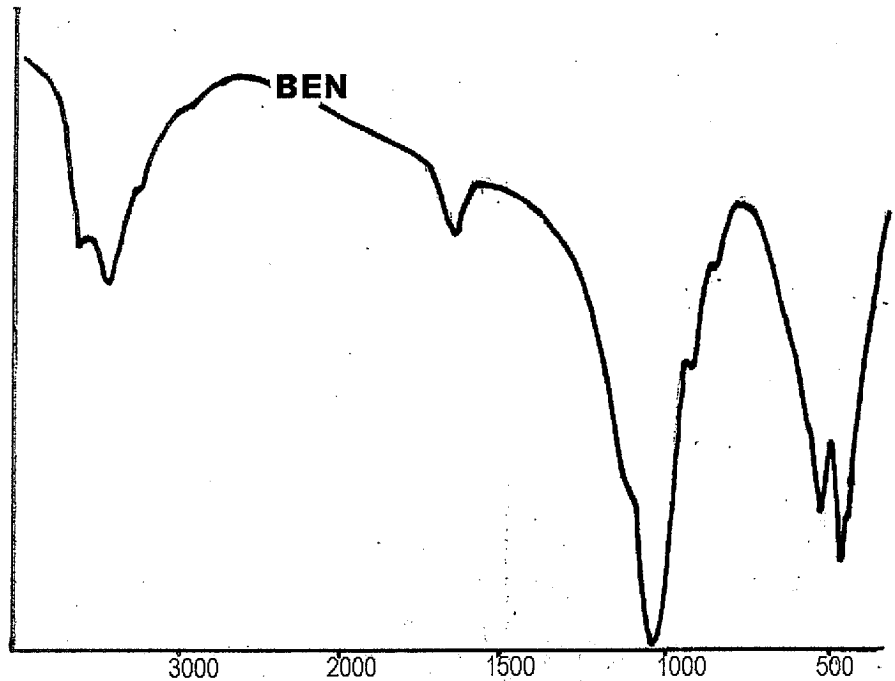


Fig. 3.- Espectro IR de la muestra BEN

Fig. 3.- IR spectra of BEN sample.

tensión Si-O (1031 cm^{-1}) y de deformación (Si-O-Si a 466 cm^{-1}). El carácter principalmente alumínico de la capa octaédrica se manifiesta por la intensidad de la banda de absorción centrada a 916 cm^{-1} que se asigna a la deformación de los enlaces Al-Al-OH. Por último se identifica una hombrea a 840 cm^{-1} que se asigna a la deformación de Al-Mg-OH y una banda a 524 cm^{-1} correspondiente a la deformación Al-O-Si de gran intensidad debido a la importante sustitución tetraédrica.

La medida de la superficie específica se realizó por adsorción-desorción de N_2 a 77K. Las isotermas de adsorción-desorción fueron realizadas sobre la muestra BEN y fueron analizadas siguiendo el método BET (De Boer et al 1965). Las rectas obtenidas presentaron gran linealidad y un coeficiente de correlación de 0.999 validando el método para el intervalo de presiones relativas seleccionado. Las isotermas se pueden clasificar como del grupo II (caracterizado por no presentar adsorción límite en presiones relativas cercanas a

la unidad debido a la condensación capilar en mesoporos) y presentan un ciclo de histéresis del tipo H3-H4 que indica la presencia de mesoporos con forma de "rendija" formados por partículas laminaares. La superficie específica obtenida es $6\text{ m}^2/\text{g}$, un valor muy bajo para una esmectita y que probablemente estará relacionado con un elevado tamaño de partícula que de lugar a una pequeña superficie externa, por una parte, y una baja accesibilidad del N_2 en el espacio interlaminaar (microporosidad).

Para completar la caracterización de la muestra se realizaron los ensayos de capacidad de absorción de agua y aceite siguiendo el método Westinghouse sobre la muestra BEN. Los resultados obtenidos son similares a los de otras esmectitas de la región (Dias, 1998). La capacidad de retención de agua por absorción resultó ser del 40% mientras que para el aceite fue del 35%. Estos resultados están de acuerdo con la baja superficie específica medida, especialmente con la ausencia de una microporosidad importante.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Fe Tot	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
BEN	61.86	0.33	17.11	8.56	0.30	8.86	0.03	6.12	1.31	4.13	0.26
BEN *	65.28	0.25	16.98	-	-	10.5	0.027	4.17	2.45	0.14	0.21

Tabla I.- Análisis químicos de la fracción arcilla y de la fracción arcilla sin adición de defloculante (BEN *).

Table I.- Chemical analysis of the clay fraction (BEN) and of the clay fraction without the addition of defloculated (BEN *).

Referencias

- Barahona (1974) Tesis Doctoral. Univ. Granada, Spain.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. (1938): *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309 - 319.
- De Boer, J.H., Linsen, B.G. & Osinga, J. (1965): *J. Cat.*, 4, 634.
- Dias, M. I. (1998) Ined. PhD thesis, Univ. Lisboa, 333 p.
- Greene-Kelly, R. (1953) *Nature*, 170, 1130-1131.
- Madejová, J. & Komadel, P. (2001): *Clays and Clay Minerals*, 49(5).410-432.
- Moore, D. & Reynolds, R. (1997): *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. New York Ox. Univ. Press. p. 378.
- Newman, A. C. D. (1987) - *Chemistry of clay and clay minerals*, Londres, Mineralogical Soc., monograph 6, Longman.
- Pereira, V.B. (1993): *Estudos, Notas e Trab., I.G.M.*, 35, 35-54.
- Schultz, L. G. (1964) *Geol. Survey Prof. Paper 391 - C*, 31 pp.