



Estudio y caracterización de una atapulgita

DEMETRIO ALVAREZ-ESTRADA

Doctor en Ciencias Químicas
Investigador Científico
del Instituto de Cerámica y Vidrio

C. SANCHEZ CONDE

Doctora en Ciencias Químicas
Colaborador Científico
del Instituto de Cerámica y Vidrio

RESUMEN

Se caracteriza como atapulgita el mineral que forma el constituyente principal de un extenso yacimiento de tierra blanca, situado en el término de Serradilla (Cáceres), discutiéndose los resultados obtenidos en los diferentes procedimientos utilizados.

RESUMÉ

On étudie le mineral le plus abondant dans un gisement de terre blanche situé dans la localité de Serradilla (Cáceres). Les résultats obtenus dans les différents essais effectués sont discutés. On arrive à la conclusion de qu'il s'agit d'une atapulgite.

I. Introducción.

Las paligorsquitas (o atapulgitas) y sepiolitas forman un grupo de minerales particularmente frecuentes en sedimentos relativamente jóvenes, acumulados en lagos secos de zonas desérticas, es decir, en sedimentos de origen marino o lacustre sometidos a intenso lavado. Pueden formarse también por alteración hidrotermal.

En estos lugares, donde, por circunstancias climáticas o de otra índole, ha existido poco lavado, se encuentra una cantidad elevada de alcalinos y alcalino-térreos y por lo tanto un alto pH, dándose las condiciones precisas para la formación de minerales de la serie atapulgita-sepiolita (6) (12). La variación de estas circunstancias da lugar a la formación de minerales de otro tipo. A pH elevado con una relación elevada Si/Mg, se forman minerales de tres capas. En presencia de potasio y calcio serán estables los minerales ílticos.

Al aumentar el contenido en magnesio podrán existir minerales montmorilloníticos y, al aumentar el magnesio aún más, minerales de tipo clorita. Un pH aún más elevado daría lugar, como decimos, a la formación de minerales del tipo atapulgita-sepiolita.

No es raro, por lo tanto, que la atapulgita se encuentre acompañada de varios minerales de los anteriormente citados, en algunos de sus yacimientos, y es lógico que se encuentre siempre impurificada por alguno de ellos.

Millot (12) cita a este respecto la cuenca epicontinental y salina de Marruecos, en la cual existe una serie de sepiolita y atapulgita acompañada de ilita y de minerales de 14 Å.

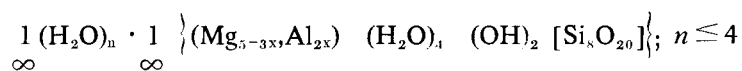
Debido a las circunstancias que rigen la formación de la atapulgita, se produce una transformación del mineral en los medios que sufren un fuerte lavado y especialmente en los suelos, siendo estable, sin embargo, en los medios en que se ha formado.

Tanto la sepiolita como la atapulgita son minerales que pueden encontrarse en sus yacimientos en forma de fibras alargadas suficientemente grandes para poder apreciarse a simple vista, o tan pequeñas, que son detectables únicamente por microscopía óptica o electrónica, en cuyo caso aparecen en forma de capas de aspecto terroso que pueden presentar coloraciones más o menos blancas, ligeramente teñidas de color pardo, o de color verdoso.

Ambos minerales son silicatos aluminícos-magnésicos, poseen estructuras diferentes y constituyen dos tipos de minerales distintos. El primero aluminoso magnésico, que son las atapulgitas; el segundo esencialmente magnésico, que son las sepiolitas.

Varios investigadores, entre los cuales podemos citar a W. F. Bradley (2), G. Nagelschmidt (13) y otros, se han preocupado por el conocimiento de la composición y estructura del mineral atapulgita, encontrado en 1935 por Lapparent en las tierras de batan de Attapulgis (Georgia) y Mormoiron (Francia).

La fórmula ideal para la estructura de la atapulgita es (14)



Bradley considera que existen en la molécula distintas clases de agua, unidas a ella con energías diferentes. Existen moléculas de agua alojadas en los canales constituyendo agua zeolítica, agua de cristalización coordinada alrededor de los iones magnesio y aluminio de la capa octaédrica y agua de constitución o grupos OH pertenecientes a la red del silicato.

En las atapulgitas se presentan sustituciones iónicas, pudiendo el silicio reducirse a 7,3 al ser reemplazado por aluminio (3) (15), lo que lleva consigo

como compensación el reemplazamiento de magnesio por aluminio y, en menor cantidad, por Fe^{++} . El aluminio puede sustituirse a su vez por magnesio o por Fe^{+++} .

Por la naturaleza de las fibras que forman la atapulgita y por su frecuente asociación a la sepiolita y a la bentonita, este mineral tiene aplicaciones muy interesantes, debido a su elevado poder de adsorción que le hace aplicable en numerosos procesos industriales de purificación y decoloración de ciertos productos, tales como vinos, aceites lubricantes, como soporte de pesticidas, como barro para sondeos, etc... y probablemente como soporte para cultivos hidropónicos.

II. Métodos de trabajo.

En este estudio hemos caracterizado como atapulgita, el mineral que forma el constituyente principal de un extenso yacimiento de tierra blanca, situado en el término de Serradilla, provincia de Cáceres, utilizando para ello las siguientes técnicas:

- Análisis químico.
- Curva de deshidratación.
- Capacidad de cambio de bases.
- Análisis térmico diferencial.
- Análisis roentgenográfico.
- Estudio por microscopía electrónica.
- Dilatometría diferencial.
- Espectroscopia infrarroja.

III. Discusión de los resultados.

Los datos referentes al análisis químico de la muestra se encuentran reunidos en la tabla I. El contenido en SiO_2 , un poco elevado para un mineral de esta clase (6) nos indica la posible existencia de cuarzo libre.

Efectuado un lavado de la muestra por agitación de ésta en suficiente cantidad de agua, se separa por decantado una parte fina, que supone el 67 % del total, y una parte depositable que puede considerarse arena y que supone el 33 %.

El Al_2O_3 parece también un poco elevado, lo que puede indicar la existencia en la muestra de otros silicatos aluminicos minoritarios o bien el posible reemplazamiento del Si por Al en la red del mineral, cuyo reemplazamiento podría quizá ser indicio de origen hidrotermal (3).

TABLA I
Análisis químico

SiO ₂	61,82
Al ₂ O ₃	13,62
Fe ₂ O ₃	1,87
TiO ₂	1,66
CaO	1,72
MgO	8,56
Na ₂ O	0,13
K ₂ O	0,78
Pérdida calcinación	11,14
<i>Suma</i>	101,30
Contenido en CO ₂	2,9 %
Capacidad de cambio de bases	10,62 meq/100 gr.

La pérdida de agua, un poco baja para la que presenta este tipo de minerales, parece confirmar la presencia de cuarzo libre.

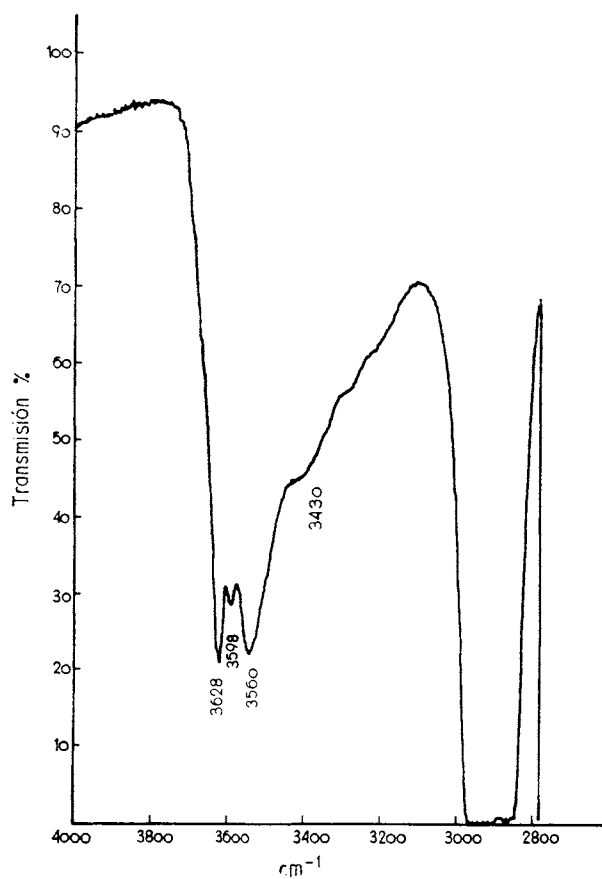
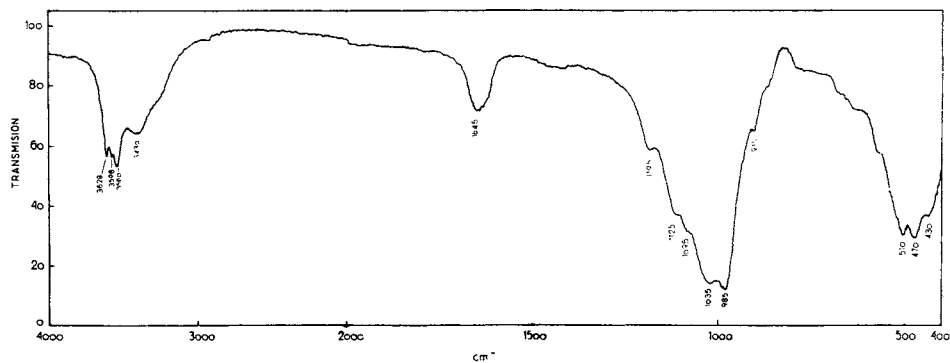
Tratada la muestra con ClH, se comprueba la existencia de 2,9 % de carbonatos, correspondientes aproximadamente al calcio presente.

Con el fin de asegurarnos de la existencia de sustituciones Si por Al, en las posiciones tetraédricas o de magnesio por aluminio en las posiciones reticulares octaédricas, hemos obtenido los espectros de absorción infrarroja de la muestra en estudio.

Se utilizaron dos espectrofotómetros de distinto tipo, Perkin-Elmer 125; modelo que permite trabajar en la región comprendida entre 4.000 y 400 cm⁻¹, y un aparato Beckmann I. R. 7.

En el primero de estos aparatos se trabajó sobre comprimidos de BrK, en la proporción de 1 mg. de muestra por 300 mg. de BrK.

Las vibraciones de tensión debidas al agua adsorbida, en la región de 3.400 cm⁻¹, no se identifican fácilmente en los minerales de la arcilla utilizando la técnica de los comprimidos de BrK, ya que dicho compuesto absorbe fácilmente agua durante la preparación de aquéllos. Dado que en el mineral en estudio pudieran encontrarse como impurezas minerales de la arcilla, y puesto que parte del agua en la atapulgita puede producir esta banda, para evitar el



FIGS. 1 y 2.—*Espectros de absorción infrarroja.*

inconveniente arriba apuntado, se registró la región del espectro comprendida entre 2.800 y 4.000 cm^{-1} en nujol, utilizando para ello el Beckmann I. R. 7.

Las figuras 1 y 2 muestran el espectro de absorción infrarroja registrado. Este

espectro es semejante a los de atapulgita publicados en la literatura (1) (5) y en él se aprecian claramente bandas de absorción a 1.195, 1.125, 1.095, 1.035, 985, 915, 510, 470, 430 cm^{-1} , juntamente con las correspondientes al agua de distintos tipos existente en dicho mineral.

Las bandas a 1.035 y a 985 cm^{-1} pueden atribuirse a los enlaces Si-O de las capas tetraédricas del mineral, puesto que se producen en la región de vibraciones Si-O de los minerales de la arcilla y son de intensidad comparable.

La banda, relativamente ancha, que aparece a 915 cm^{-1} puede considerarse correspondiente a la vibración Al-OH, ya que así sucede en la caolinita y en la montmorillonita y, dado que por las otras técnicas utilizadas para el estudio del mineral se demuestra la no existencia de caolinita y de montmorillonita, esta banda a 915 cm^{-1} confirma la existencia del aluminio, al menos en parte, en coordinación octaédrica. La existencia de una banda a 1.100 cm^{-1} , que se identifica como una vibración de valencia degenerada de los octaedros de alúmina, puede considerarse como una confirmación de lo anteriormente expuesto.

El hábito del espectro de absorción infrarroja en la región comprendida entre 600 y 400 cm^{-1} , pone de manifiesto que se trata de un silicato magnésico principalmente, y que en las posiciones octaédricas de la red existe gran cantidad de magnesio. Lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el análisis químico.

La banda ancha de absorción hacia 1.645 cm^{-1} y la de 3.430 cm^{-1} corresponden, respectivamente, a las vibraciones de deformación y de tensión del agua adsorbida.

Las bandas a 3.628, 3.598, 3.560 cm^{-1} , son debidas a los OH reticulares del mineral.

Todo lo anteriormente indicado pone de manifiesto que se trata de una atapulgita (según confirman los difractogramas de rayos X) muy pura, ya que las impurezas que acompañan a este silicato no modifican su espectro de absorción infrarroja.

La curva de deshidratación obtenida sobre muestra lavada (fig. 3) presenta a 900° una pérdida de agua superior a la que indica el análisis químico, debido a la mayor concentración de la atapulgita en la muestra ensayada.

La curva se obtuvo determinando la pérdida de peso de la muestra por calentamientos sucesivos de 100 en 100 grados hasta peso constante. En ella se aprecia una pérdida de agua de 5,72 % a 200°, que puede corresponder a la pérdida de agua higroscópica. Entre 200 y 400° se alcanza una pérdida de 7,74 %, correspondiente al agua zeolítica. Finalmente, entre 400° y 800° existe una pérdida de 3,07 % correspondiente al agua reticular y a los oxhidrilos reticulares del mineral (2) (tabla II).

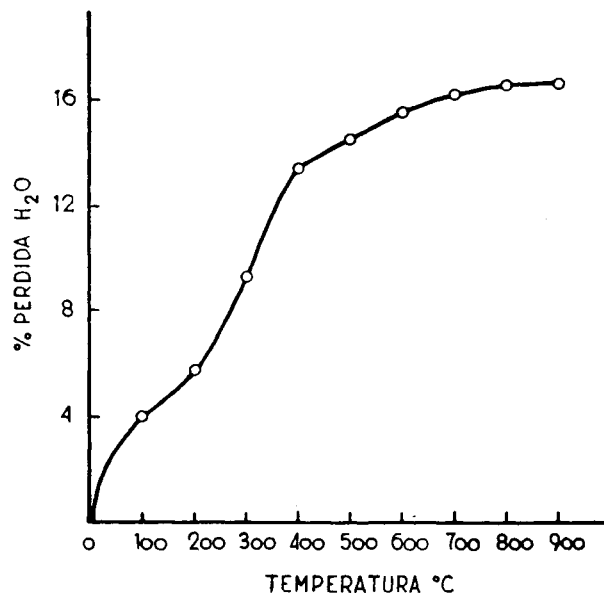


FIG. 3.—Curva de deshidratación.

TABLA II

Temperatura °C	Pérdida de H ₂ O % en peso
20 - 100	4,25
20 - 200	5,72
20 - 300	9,35
20 - 400	13,46
20 - 500	14,45
20 - 600	15,56
20 - 700	16,15
20 - 800	16,53
20 - 900	16,53

Todo lo anteriormente indicado se encuentra bastante de acuerdo con los resultados citados por otros autores (3) (14). La curva, sin embargo, no presenta las características correspondientes a un material puro de esta clase (10) (4).

El valor de la capacidad de cambio de bases de esta muestra aparece un poco bajo, debido probablemente a la dilución producida por el cuarzo existente.

Obtenida la curva de análisis térmico diferencial, puede apreciarse en ella (figura 4) un pico endotérmico bastante amplio con una curvatura en su rama descendente y cuyo máximo se encuentra a unos 160°. A continuación existe otro pico endotérmico a unos 260°, de tamaño un poco menor. Un tercer efecto endotérmico muy amplio, cuyo máximo se encuentra aproximadamente a 500°, va seguido por otro endotérmico ligero a 720° y por otro aún más débil a 800°. A 910° aparece un efecto exotérmico.

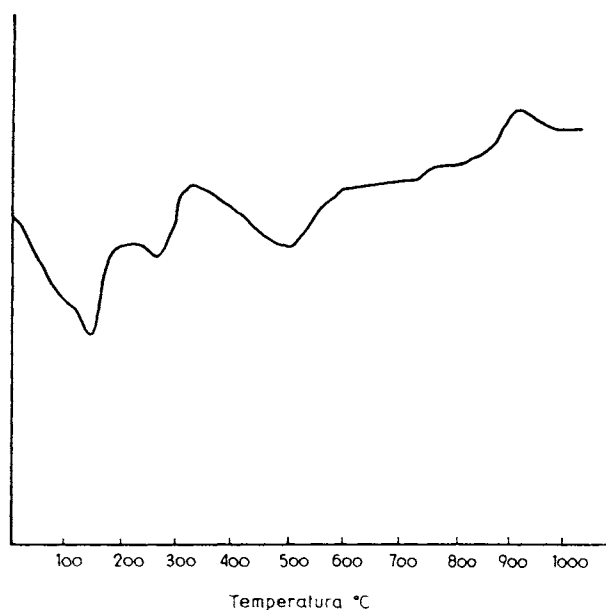


FIG. 4.—Curva de análisis térmico diferencial.

Según Mackenzie (10) este tipo de análisis diferencial, parecido al que presenta el mineral de Attapulgis, no es muy específico y puede confundirse con el de ciertas micas hidratadas que contienen como impurezas pequeñas cantidades de hidróxido férrico.

Sin embargo, los resultados están de acuerdo con los indicados por otros autores en sus trabajos, si bien el pico endotérmico a 720° no parece haber sido tenido en cuenta por Rivière (15) que lo señala para la sepiolita.

Los fenómenos que probablemente tienen lugar durante la rápida calefacción sufrida por la muestra en el aparato de A. T. D. son los siguientes: El efecto endotérmico a 160° supone la pérdida del agua adsorbida. Al desprenderse el agua zeolítica alojada en los canales existentes a lo largo de las cadenas de silicato, puede dar lugar al efecto endotérmico detectado a 260°. El efecto endotérmico a 500° puede atribuirse a la pérdida del agua de coordinación unida

a los iones magnesio, lo cual da lugar a una profunda modificación de la estructura, mientras que al salir fuera de la red los oxhídricos unidos a estos mismos iones, se produciría el efecto exotérmico a 720° . El pico exotérmico observado a unos 910° puede ser debido a la formación de una nueva estructura.

Para llegar al conocimiento de los minerales que pudieran integrar la muestra, se obtuvieron roentgenogramas de polvo y orientados de la muestra cruda, así como diagramas orientados del material previamente tratado con glicerina, pasando después al estudio del material cocido a 400° , a 800° , a 1.000° , a 1.100° y a 1.230°C (figura 5).

El estudio de la muestra cruda indica que no se trata de un material mineralógicamente puro, aunque sí puede verse sin género de dudas, que el mineral mayoritario es atapulgita, según indican las difracciones a $10,39 \text{ \AA}$, $4,458 \text{ \AA}$, $3,212 \text{ \AA}$, bastante intensas y bien delimitadas. La impureza que se encuentra en mayor cantidad es el cuarzo.

El material presenta una difracción de gran intensidad a $10,39 \text{ \AA}$, que debe corresponder a la atapulgita, pero, dada su magnitud en relación con el resto de las difrac-

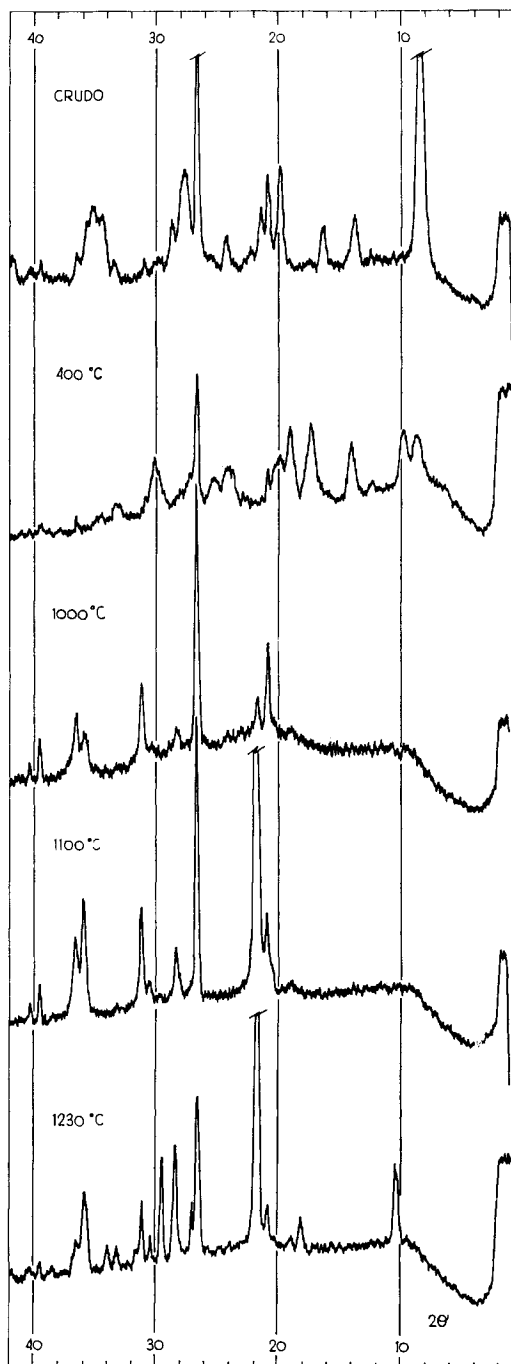


FIG. 5.— Espectros de difracción de rayos X.

ciones correspondientes a este mineral, puede pensarse en la presencia conjunta de illita, cuyas difracciones características coinciden con las del cuarzo o con las de la atapulgita. Observado el material mediante el microscopio electrónico puede asegurarse la presencia de un mineral de aspecto micáceo, que con muchas probabilidades es illita (fig. 6).

Es posible también que, dada la presencia de algunas difracciones a valores, tales como 12,097 Å, 7,49 Å, exista sepiolita. Pero hay que señalar que tanto



FIG. 6.—Microscopía electrónica (placa 2.453).

la illita como la sepiolita existirían en cantidades muy pequeñas frente a la atapulgita y al cuarzo.

La pequeña cantidad de carbonatos que indica el análisis no se patentiza en los roentgenogramas.

El resultado a que hemos llegado es lógico, ya que los minerales de tipo atapulgita no se encuentran en sus yacimientos completamente puros (2) sino que se encuentran frecuentemente asociados con cantidades variables de montmorillonita y de otros minerales de la arcilla. Esto conduce a la posibilidad de que muchos minerales considerados como tales atapulgitas sean en realidad mezclas, explicándose de esta forma muchas de las divergencias de los datos característicos de algunas muestras estudiadas por diferentes autores.

G. Kulbicki (8) estudió una atapulgita bien cristalizada y relativamente pura, de la variedad denominada cuero de montaña, probablemente de origen hidro-

termal, procedente de las islas Aleutianas, pero no logró encontrar una atapulgita sedimentaria libre de otros minerales de la arcilla.

En un estudio llevado a cabo por dicho autor sobre más de 500 muestras tomadas de distintos horizontes de la formación de Nawthorne en el área de Attapulgis (Georgia), la atapulgita se encontró siempre acompañada por cantidades variables de sepiolita, montmorillonita, illita o caolinita.

En la muestra de la atapulgita de Serradilla, calentada a 400°C, aparecen dos picos de difracción a 10,20 y 9,30 Å en lugar de la línea difusa que señala Longchambon (3), lo cual podría quizás interpretarse como una indicación de la existencia de illita, que dará una difracción a 10,20 Å, mientras que la difracción principal de la atapulgita se desplazaría hasta 9,30 Å.

Cocida la muestra a 800° durante dos horas, y obtenido el diagrama de polvo correspondiente, puede apreciarse que la red de los minerales se ha destruido, quedando algún ligero resto de illita y, aparentemente, todo el cuarzo que contenía en crudo, sin que haya habido formación de nuevas fases.

La no aparición de nuevas fases concuerda con los resultados obtenidos por A. T. D., en cuya curva se aprecia esta posible formación a una temperatura un poco más elevada, 910°C. Esta temperatura es más alta que la indicada por otros autores. Así, por ejemplo, Kulbicki supone la formación de enstatita ya a partir de 800° (8), temperatura a la cual se destruye la red de la atapulgita.

Puesto que, tanto en la atapulgita como en la sepiolita y en la saponita se produce enstatita a una temperatura cercana a 800°, parece indicarse que esta reacción es independiente de la estructura del mineral de partida (8) y es debida fundamentalmente al contenido en magnesio.

Cocida la muestra a 1.000° durante tres horas, aparecen en el diagrama de polvo las difracciones correspondientes a la existencia de un silicato magnésico (probablemente protoenstatita), formado por cristalización a partir de los constituyentes primitivos y de la cristobalita. Esta última empieza a formarse ya probablemente a temperaturas un poco inferiores a los 1.000° y su presencia queda bien patente a esta temperatura.

Cocida la muestra a 1.100° y mantenida durante una hora a dicha temperatura, no puede apreciarse aún claramente la formación de protoenstatita, aunque parecen iniciarse algunas de las difracciones características de este compuesto. Existe además cuarzo en notable cantidad y cristobalita aún más abundante que éste.

Cocido el material a 1.100° y mantenido a esta temperatura durante tres horas, pueden apreciarse las siguientes circunstancias: Continúa existiendo cuarzo libre en cantidad relativamente importante. La mayor parte de éste (hay que suponer que fundamentalmente el SiO₂ procedente de la red) se ha transformado

en cristobalita, según indica la gran magnitud de la difracción a 4,055 Å y a 2,493 Å.

El diagrama presenta además las difracciones características de la protoenstatita, de acuerdo con las conclusiones de Koltermann (7) sobre las difracciones diferenciativas de este compuesto frente a las de la clinoenstatita y las de la enstatita. La intensidad de dichas difracciones indica que la transformación de la atapulgita en estudio, en metasilicato magnésico, es relativamente pequeña.

Si la cocción se efectúa a una temperatura de 1.230°, los productos resultantes más abundantes son la cristobalita y la cordierita, según indican las difracciones a 3,299 Å, 2,873 Å, 2,50 Å (demasiado intensa y demasiado alta para corresponder únicamente a la cristobalita presente) y a 1,577 Å; sin que pueda descartarse la presencia simultánea de un metasilicato de magnesio.

Puede señalarse además la presencia de cuarzo que no ha reaccionado, comprensible si se tiene en cuenta la baja relación MgO/SiO₂ que presenta el material de partida y la presencia ya en él de cuarzo libre.

Según Preisinger (14) la zona de estabilidad de la clinoenstatita, formada por calentamiento de la paligorsquita, es función de la relación Mg/Al del mineral. Si la razón es menor que 1, la zona de estabilidad es muy pequeña.

En la atapulgita en estudio la relación Mg/Al tiene el valor muy cercano a 3:4. La aparición de la cordierita a una temperatura de 1.230°, formada, al parecer, a costa de la protoenstatita producida a más bajas temperaturas, hace pensar en un margen de estabilidad también corto para dicho compuesto, que permite el reajuste de los iones Mg y Al existentes en la red primitiva.

La existencia de cristobalita en cantidad notable, en la muestra cocida a 1.000°, supone la aparición de este cuerpo a temperaturas inferiores a la indicada por Kulbicki (1.200°) (8) explicable quizás por la presencia en ella de iones calcio y de iones sodio.

La curva de dilatación-contracción (fig. 7) presenta las siguientes características:

Al comenzar el calentamiento la muestra sufre una contracción ligera, presenta un mínimo de dilatación a 105°C y, a continuación, un máximo a 225°C, seguido de un segundo mínimo a 275°C aproximadamente. A partir de esta temperatura comienza una dilatación rapidísima e importante que se hace más lenta hacia 550°C. Alrededor de 700°C la curva sufre una nueva inflexión, a continuación de la cual tiene lugar una contracción rapidísima y de gran magnitud.

El ligero máximo de dilatación que se presenta a 225°C pudiera corresponder al comienzo del giro que sufren las "unidades de silicato" que Bradley y Preisinger (2) (14) indican, al producirse la deshidratación de la atapulgita. Las

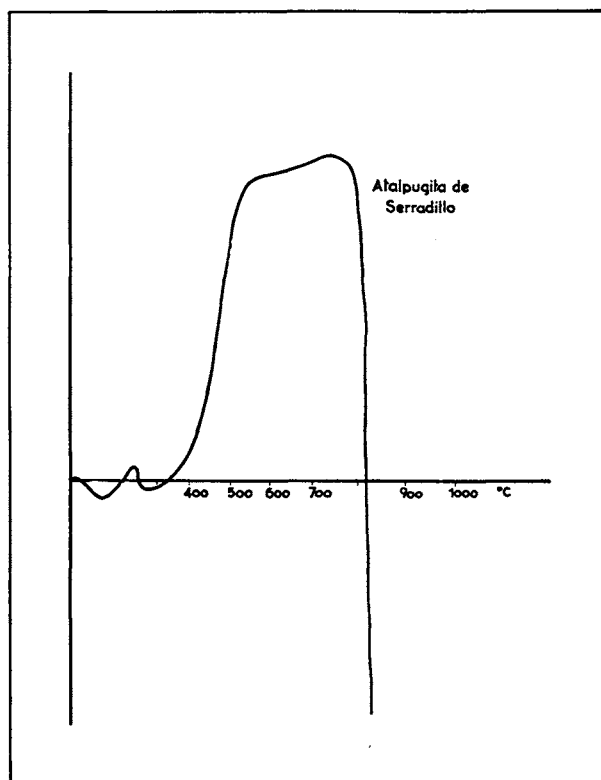
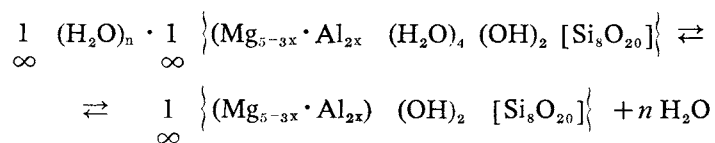


FIG. 7.—Curva de dilatación-contracción.

contracciones que delimitan dicho máximo, corresponden, probablemente, a la pérdida de agua adsorbida la de menor temperatura, y a la pérdida del agua zeolítica la de temperatura superior (225°C).

A partir de 350° C podemos, pues, suponer la existencia de la “paligorsquita anhidra” formada, según Preisinger (14), por una reacción como la siguiente :



La disminución de dilatación observada entre 550°C y 750°C corresponde probablemente a la pérdida del agua reticular. A partir de 750° se produce la eliminación de los grupos OH reticulares. Según Longchambon (9) se produce alrededor de 400°C, dando lugar a una rápida contracción de la red cristalina, normal a la fibra, persistiendo dicha estructura modificada hasta 775°C.

Esta disminución de dilatación sería mayor, según lo indicado anteriormente, si las probetas no se hubieran obtenido por extrusión, procedimiento que orienta las fibras en la dirección en que se mide la dilatación.

La rápida contracción observada en la curva a partir de 780°, puede corresponder a la destrucción de la red, con la subsiguiente formación de protoenstatita.

* * *

Agradecemos a los doctores García Vicente y González Peña la ayuda prestada en las técnicas de difracción de rayos X y de microscopía electrónica respectivamente, y a la doctora Rodríguez Pascual la obtención y el estudio de los espectros de absorción infrarroja.

B I B L I O G R A F I A

1. ADELER, H. H., KERR, P. F., BRAY, E. E., STEPHENS, N. P., HUNT, J. H., KELLER, W. D., PICKETT, E. E.: "Infrared Spectra of reference clay minerals". *Amer. Petroleum Inst. Res. Prog.* 49 (1951).
2. BRADLEY, W. F.: "The Structural scheme of attapulgite". *Amer. Mineralog.* Vol. 25, págs. 405-410 (1940).
3. CAILLERE, S., HENIN, S.: "Mineralogie des argiles". Masson & Cie. Paris, 1963.
4. GRIM, R. E.: "Applied clay mineralogy". McGraw-Hill Book Company INC. NY. *Toronto London*, pág. 91 (1962).
5. HIDALGO, A., SERRATOSA, J. M., YUBRIAS, M.: "Espectros de absorción infrarroja de minerales de la arcilla sometidos a tratamiento térmico". *Anal. Edaf.* XV, págs. 1-21 (1956).
6. JASMUND, K.: "Die silicatischen Tonminerale". Weinheim, 1955.
7. KOLTERMANN, M.: "Die Bildungsbedingungen der MgSiO₃ modificationen zwischen MgO und SiO₂". *Ber. Dtsch. Keram. Gesell.* 42, págs. 6-10 (1965).
8. KULBICKI, G.: "High temperature phases in sepiolite attapulgite and saponite". *Amer. Mineralog.* Vol. 44, págs., 752-764 (1959).
9. LONGCHAMON, H.: "Sur certaines caractéristiques des paligorsquites". *Compt. rend.* 204, págs. 55-58 (1937), según E. R. GRIM (4), pág. 193.
10. MACKENZIE, R. C.: "The differential thermal investigation of clay". Mineralogical Society, London 1957.
11. MARTÍN VIVALDI, J. L., CANO RUIZ, J.: "Algunas consideraciones acerca de la fórmula mineralógica de la sepiolita". *Anal. Fis. Quím. B.* Tomo LII, págs. 499-512 (1956).
12. MILLOT, G.: "Geologie des argiles". Masson & Cie. París. pág. 356 (1964).
13. NAGELSMIDT, G.: *Nature* (London), págs. 114-115 (1938).
14. PREISINGER, A.: "Sepiolite and related compounds: its stability and application". *Clays and clay minerals.* Vol. 10, págs. 365-371 (1963).
15. RIVIERE, A.: "Les progrès récents dans la connaissance des minéraux argileux, signification céramique et géologique". *Bull. Soc. Franç. Céram.*, núm. 18, págs. 12-14 (1953).