

CARACTERIZACION Y PROPIEDADES DE UNA VERMICULITA DE BADAJOZ

por

F. GONZALEZ, FCA. TRISTAN DE CHAVES y M. CHAVES

Las vermiculitas son silicatos de estructura laminar cuya constitución y propiedades guardan estrecho parentesco con las de las micas, de las cuales, especialmente de la biotita, parecen proceder por hidratación y pérdida de álcali.

Pertenecen al grupo de silicatos que forman redes «de tres capas»; son trioctaédricos, contienen una alta proporción de magnesio en coordinación octaédrica, y poseen alta capacidad de cambio del orden de 140 meq./100 grs., siendo Mg^{++} o Mg^{++} y Ca^{++} , los cationes de cambio. Por lo que respecta a la hidratación, muestran estrechas relaciones con los silicatos del grupo de la montmorillonita, de los que difieren a este respecto en algunas características impuestas por la mayor carga negativa de las láminas fundamentales del silicato y por la naturaleza de los cationes de cambio.

Las propiedades de las vermiculitas han sido estudiadas detenidamente por Gruner (3), Hendricks y Jefferson (5), Barshad (1 y 2), Walker (8 y 9), Walker y Milne (10) y otros. Uno de nosotros ha estudiado con Hoyos y Martín Vivaldi (6) las propiedades de una vermiculita de Beni Buxera, que resultó ser un material muy puro.

En la presente nota se estudia la composición y propiedades de una vermiculita de Badajoz. La muestra se recogió en una visita que uno de nosotros hubo de realizar al grupo minero La Judía, de Burguillos del Cerro (Badajoz). El material se presenta

en terrones fácilmente desmenuzables, formados por un conjunto de laminillas de tamaño aproximado de un milímetro cuadrado y color verde oscuro pardusco. Existen, aunque en muy escasa proporción, láminas de tamaño algo mayor, hasta de un centímetro cuadrado, que se seleccionaron para su estudio aparte.

La muestra en general tiene un aspecto muy homogéneo, y la observación microscópica no revela la presencia de constituyentes extraños.

Tanto las láminas grandes como las pequeñas presentan muy acusada la propiedad de hojaldrase cuando se someten a calentamiento brusco.

Las determinaciones analíticas se efectuaron por separado en ambos materiales, sin que mostraran diferencias apreciables, lo que confirma la homogeneidad del producto.

Se hicieron las siguientes determinaciones:

ANÁLISIS QUÍMICO

Los resultados se recogen en la siguiente tabla en la que se incluye, para comparación, la composición química de la vermiculita de Beni-Buxera:

TABLE I
Análisis químico

	Badajoz	Beni-Buxera
SiO ₂	35,78 %	39,80 %
Al ₂ O ₃	18,12 »	12,97 »
Fe ₂ O ₃	9,18 »	3,96 »
FeO.....	0,23 »	0,64 »
TiO ₂	0,62 »	1,29 »
MgO.....	17,79 »	25,24 »
CaO.....	2,72 »	— »
H ₂ O — 110°..	7,42 »	9,36 »
Pérdida cálcl..	8,14 »	8,70 »
	100,00 %	101,96 %

Como puede apreciarse, la vermiculita de Badajoz tiene menor contenido de sílice, mayor proporción de Al—lo que debe corresponder a una gran sustitución isomorfa de Si⁴⁺ por Al³⁺ en

coordinación tetraédrica—, un contenido notablemente superior en Fe^{3+} , menor proporción de Fe^{2+} y un contenido mucho más bajo de Mg^{2+} que la de Beni-Buxera. Es de notar también la existencia de un apreciable contenido en Ca^{2+} , ausente en esta última, lo que corresponde, como veremos más adelante, a la existencia de Ca^{2+} de cambio.

CURVA DE DESHIDRATACIÓN

La tabla 2 contiene los datos correspondientes a una muestra puesta previamente hasta equilibrio, con la tensión de vapor del SO_4H_2 al 50 por 100. Estos datos son la media de seis determinaciones paralelas y se representan gráficamente en la figura número 1.

TABLE II
Curva de deshidratación

Temperatura C°	H ₂ O pérdida grs./100 grs.
100	6,91
200	7,15
300	7,78
400	8,40
600	10,48
720	11,57
820	13,30
1000	15,00

La curva de deshidratación encaja bien en la que corresponde a este tipo de silicatos, y es semejante a la de la vermiculita de Beni-Buxera. Posee, sin embargo, como se apreció ya en el análisis químico, un menor contenido de agua de hidratación. La parte de la curva correspondiente a este agua tiene una curvatura muy acentuada. Estos hechos están de acuerdo con la determinación de cationes cambiables, ya que, como veremos, la muestra está saturada con Mg^{++} y Ca^{++} , predominando este último. Uno de nosotros, investigando sobre la hidratación y deshidratación de

muestras de montmorillonita saturadas con la serie de cationes Mg^{++} - Ca^{++} - Sr^{++} - Ba^{++} , ha observado que la curvatura del trozo de la curva correspondiente a la pérdida del agua de hidratación aumenta al aumentar el tamaño del catión, es decir, del Mg^{++} al

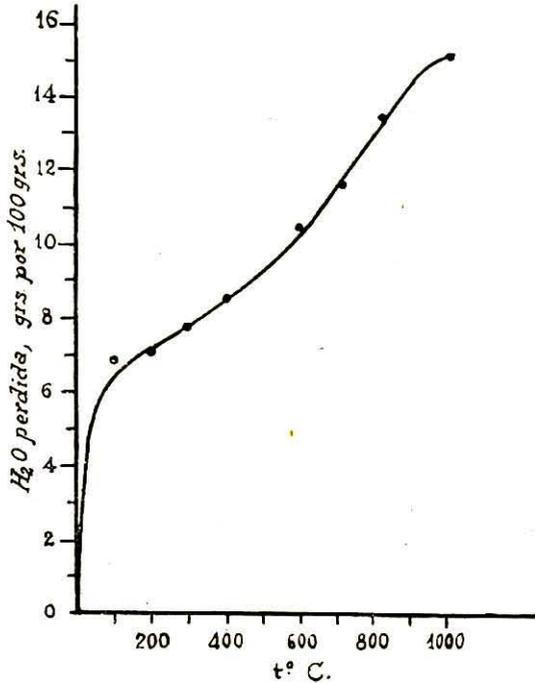


FIG. 1

Curva de deshidratación de vermiculita de Badajoz.

Ba^{++} , por ser en este sentido más fácil la deshidratación. El que la vermiculita de Badajoz sea principalmente cálcica es probablemente el hecho responsable de la característica citada en la deshidratación, que se aprecia también en los registros del análisis térmico diferencial.

ANÁLISIS TÉRMINO DIFERENCIAL

La curva correspondiente se obtuvo en aparato con bloque de níquel, frente a alúmina calcinada como material inerte y con una velocidad de calentamiento de $12,5^{\circ}$ por minuto, y se representa en la figura núm. 2.

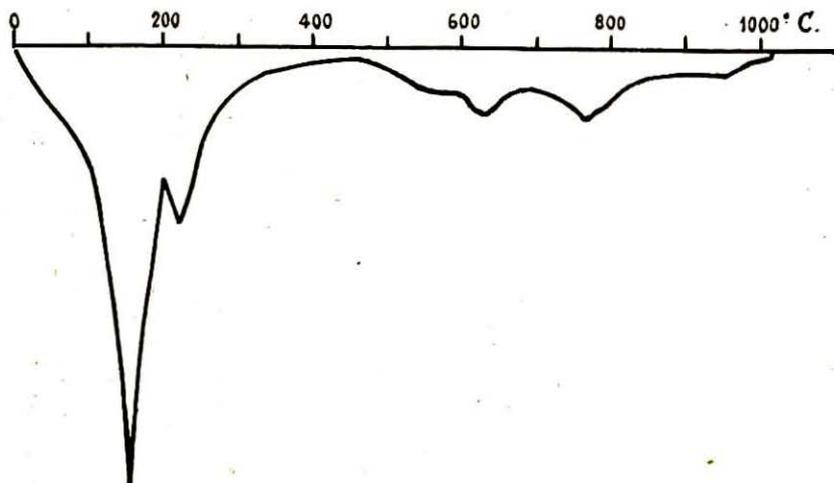


FIG. 2

Curva de análisis térmico diferencial de vermiculita, de Badajoz.

Aparecen los dos picos endotérmicos de bajas temperaturas característicos de las vermiculitas alcalinotérricas. Estos efectos endotérmicos se presentan, según Barshad (2), a temperaturas de 160° , el primero, y a 260° , el segundo, para muestras naturales de vermiculitas magnésicas, es decir, con Mg^{++} como único catión de cambio. La posición de estos picos varía ligeramente al variar la naturaleza del catión, de modo que la vermiculita cálcica, es decir, con Ca^{++} como exclusivo catión de cambio, presenta el segundo efecto endotérmico a temperatura algo más baja, a unos 240° , según el citado autor.

Atribuimos este descenso en la temperatura del segundo pico endotérmico a la mayor facilidad en la deshidratación de la muestra cálcica, como indicamos anteriormente. Hemos podido apre-

ciar este hecho en la vermiculita de Badajoz que, como puede verse en la figura núm. 2, presenta dichos efectos endotérmicos a temperaturas de 150° y 230°, como corresponde a su alto contenido en Ca^{++} de cambio. Por el contrario, la de Beni-Buxera (6) —vermiculita magnésica— presenta ambos efectos más separados entre sí, a temperaturas de 170° y 280°, respectivamente.

En la parte correspondiente a la región de altas temperaturas aparece el efecto endotérmico a unos 800° (en realidad a temperatura ligeramente inferior), pero no hemos registrado el pico exotérmico que encuentra Barshad para muestras cálcicas, y, sobre todo, magnésicas. La presencia de un efecto endotérmico a temperatura de unos 650° parece denotar la presencia de montmorillonita, con lo cual están de acuerdo algunos diagramas de difracción de rayos X. La depresión existente entre 500-600° podría deberse a pequeñas cantidades de illita.

CATIONES CAMBIABLES

Se han determinado en los líquidos resultantes del desplazamiento con disolución normal de acetato amónico neutro. En la muestra amónica, lavada con alcohol metílico neutro y seca al aire, se determinó el NH_4^+ desplazando el NH_3 por destilación directa con NaOH al 30 por 100, recogiendo sobre SO_4H_2 , N/10. En otra determinación se realizó una Kjeldahlización de la muestra y se arrastró el NH_3 en corriente de vapor de agua; el resultado no varió respecto al anterior, y se refleja en la tabla número 3, junto con los restantes datos:

TABLA III

Ca^{++} de cambio.....	63,6	meq/100 grs.
Mg^{++} » »	48,1	»
Total.....	111,7	»
Capacidad de cambio por desplazamiento del NH_4^+	101,2	»

Como indican los datos anteriores, la muestra está saturada con Mg^{++} y Ca^{++} predominando este último, lo que repercute fuertemente en sus propiedades, como hemos expuesto anteriormente. A pesar de las precauciones tomadas en la destilación del

NH_3 para determinar la capacidad total de cambio de la muestra, el número de miliequivalentes encontrado es algo inferior a la suma de los cationes cambiables. Atribuimos este hecho a la existencia como impureza de algún compuesto de calcio que se solubiliza en parte por los repetidos lavados con la disolución de acetato amónico. Teniendo en cuenta esta circunstancia, la muestra vendría a estar saturada por Mg^{++} y Ca^{++} , predominando ligeramente este último.

De todas formas, la capacidad de cambio de este material (101 meq/100 grs.) es inferior a la que corresponde a las vermiculitas (del orden de 140 meq/100 grs.).

Esta observación, junto con otras deducidas de las determinaciones anteriores, tales como cristalización deficiente del silicato, alto contenido de Fe^{+++} , bajo contenido en Fe^{++} y en Mg^{++} , presencia probable de alguna montmorillonita e illita, y poca nitidez en las líneas de difracción de rayos X, indica que el material se encuentra algo degradado y en curso de transformación.

RAYOS X

Los roentgendiagramas se hicieron en un aparato de difracción de rayos X del Laboratorio de Física de la Universidad de Sevilla, empleando anticátodo de Cr, potencial de 40 Kv. e intensidad de 4 mA. La tabla número 4 contiene los valores de d para las líneas observadas y la intensidad de las mismas. Se han incluido los datos de la vermiculita de Beni-Buxera para comparación.

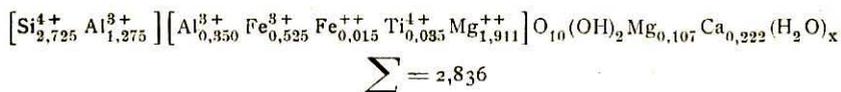
TABLE IV
Difracción de Rayos X

N.º	Verm. Badajoz		Verm. Beni-Buxera	
	dA.	I	dA.	I
1	14,60	f. f.	14,43	f. f.
1'	—	—	10 — 9	d. d. banda
2	7,45	d.	7,23	d. difusa hacia mayores espaciados
3	4,90	d. d.	4,80	d.
4	3,68	d.	3,60	m.
5	2,94	f.	2,89	m.
6	2,38	d. d.	2,42	d. d.
7	2,10	d. d.	2,07	d. d.

Se obtuvieron también algunos diagramas cortando un trocito de $3 \times 0,2$ mm. de una de las láminas de exfoliación que se montó como cristal oscilante con el plano de exfoliación en la misma dirección que el haz de rayos X. En estos diagramas se observaron, junto a las líneas 1 a 5 anteriores de intensidad muy reforzada, otras líneas muy débiles que corresponden a una pequeña cantidad de montmorillonita.

* * *

Aunque la existencia de una pequeña cantidad de impurezas, cuya presencia se sugiere por algunas de las determinaciones efectuadas, resta algo de validez a la fórmula estructural, que puede obtenerse a partir de los datos de análisis químico, teniendo en cuenta sin embargo que aquéllas se encuentran en muy exigua proporción, es interesante calcular la fórmula mineralógica del silicato, que es la siguiente:



En este cálculo, realizado por el método de Harvey (4), hemos asignado a posiciones tetraédricas todo el Si^{4+} y el Al^{3+} necesario para completar un total de 4; el resto del Al^{3+} , el Fe^{+++} , Fe^{++} , Ti^{4+} y todo el Mg^{++} excepto el de cambio, se ha asignado a posiciones octaédricas; el Ca^{++} y una cantidad de Mg^{++} equivalente al obtenido en la determinación de bases cambiables, se ha asignado a posiciones interlaminares, es decir, a cationes de cambio.

Resulta de esta manera para el número de cationes en coordinación octaédrica, por mitad de célula elemental, el valor $\Sigma = 2,836$. El valor teórico en silicatos trioctaédricos a los cuales pertenece la vermiculita, es 3; pero no hay ninguna razón para que todos los espacios octaédricos tengan necesariamente que estar ocupados, e incluso, de seguirse esta norma, resultaría un valor bajo para el número de cationes cambiables. En el caso concreto de la vermiculita de Badajoz, si situásemos en posiciones de coordinación 6 todo el Mg, se llegaría a un valor $\Sigma = 2,943$, pero no quedaría ningún Mg^{++} en posiciones interla-

minares, es decir, como Mg^{++} de cambio, lo cual estaría evidentemente en contradicción con los hechos experimentales. Por esto estimamos más correcto asignar a posiciones interlaminares el Mg^{++} de cambio, poniendo el resto en coordinación octaédrica junto con Al^{+++} , Fe^{+++} , Fe^{++} y Ti^{4+} , con la que resulta para Σ el valor ya citado 2,836. Aunque como ya hemos indicado, el valor teórico ideal para silicatos trioctaédricos es 3, en la práctica existe un pequeño margen de tolerancia compatible con la estabilidad del cristal, de modo que, según Ross y Hendricks (7) los valores de Σ más frecuentes están comprendidos entre 2,88 y 3. En la vermiculita de Badajoz el valor de Σ está situado prácticamente en el extremo inferior de este intervalo.

Sin embargo, este valor es más bien algo bajo, y estimamos que este hecho está probablemente relacionado con el estado de degradación del silicato a que hemos hecho mención anteriormente.

En resumen, de las determinaciones realizadas podemos concluir que el material investigado es una vermiculita, no muy bien cristalizada, con alto contenido en Fe^{3+} , con Mg^{++} y Ca^{++} como cationes de cambio, predominando este último. El material se encuentra en estado de degradación y contiene pequeñas cantidades de montmorillonita y probablemente illita, productos de su transformación.

Estamos muy agradecidos al Laboratorio de Física de la Universidad de Sevilla, al Profesor Bru y al Dr. Pérez Rodríguez por las facilidades que nos han dado para la obtención de los roentgenogramas

INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA Y FISIOLÓGIA VEGETAL
Sección de Sevilla

*Laboratorio de Química Inorgánica
de la Facultad de Ciencias. Sevilla.*

RESUMEN

Se ha efectuado un estudio químico y fisicoquímico de una vermiculita de Badajoz. Las determinaciones realizadas, análisis químico, cationes cambiables,

capacidad de cambio, curva de deshidratación, análisis térmico diferencial y diagramas de difracción de rayos X, indican que el material investigado es una vermiculita, algo degradada, no muy bien cristalizada, cuyos cationes de cambio son magnesio y calcio, predominando este último.

SUMMARY

A chemical, thermal and X-ray study about a sample of vermiculite from Badajoz has been carried out. The realized investigations, i. e. chemical analysis, exchangeable cations, cation-exchange capacity, dehydration curve, differential thermal analysis and X-ray study, show that this mineral is a not well crystalized, calcium and magnesium saturated, rather weathered vermiculite.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) BARSHAD, I. 1936. Soil Sci. 61, 423-442.
- (2) ——— 1948. Am. Min. 33, 655-678.
- (3) GRUNER, J. W. 1934. Am. Min. 19, 537-575.
- (4) HARVEY, C. O. 1943. Am. Min. 28, 541-543.
- (5) HENDRICKS, S. B. y JEFFERSON, M. E. 1938. Am. Min. 23, 851-862.
- (6) HOYOS, A.; GONZÁLEZ, F. y MARTÍN VIVALDI, J. 1950. An. de Fis. y Quím. XLVI 715.
- (7) ROSS, C. S. y HENDRICKS, S. B. 1945. Minerals of the montmorillonite group. U. S. Depart. Int. (Geol. Surv.) Washington.
- (8) WALKER, G. F. 1949. Min. Mag. XXVIII, 693.
- (9) ——— 1950. Ming. Mag. XXIX, 72.
- (10) ——— y MILNE, A. 1950. Trans. 4rd. Int. Cong. Soil Sci. Vol. II, 62-67.