

# Caracterización mineralógica de bentonitas del Source Clay Repository.

## *Mineralogical characterization of bentonites from the Source Clay Repository.*

A. Lorenzo<sup>1</sup>, A. García-Vicente<sup>1</sup>, J. Morales<sup>1</sup>, E. García-Romero<sup>2-3</sup> y M. Suárez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca. 37008 Salamanca. adrianlorenzo@usal.es

<sup>2</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. 28014 Madrid.

<sup>3</sup> Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), 28040 Madrid

### Resumen:

Se caracterizan mineralógicamente 4 muestras bentoníticas del Source Clay Repository con el fin de conocer su composición mineralógica y relacionarla con su respuesta espectral en el rango 400- 2400 nm. Para ello se han utilizado dos técnicas analíticas distintas: difracción de Rayos-X (DRX) y espectroscopía VNIR-SWIR. Ambas técnicas nos muestran un alto contenido en esmectitas, con una cantidad muy pequeña de impurezas de cuarzo en las muestras APA y COU(V). También nos han permitido identificar el carácter di o trioctaédrico de las esmectitas, siendo dioctaédricas las muestras APA y SAN y trioctaédricas COU(V) y SHE. La espectroscopía VNIR-SWIR muestra la gran similitud de las dos muestras dioctaédricas mientras que evidencia el diferente contenido octaédrico de las otras dos muestras estudiadas: COU(V) marcada por su alto contenido en Fe y Mg, y SHE (hectorita sintética) en la que la presencia de Li produce rasgos claramente diferenciadores. Estos resultados indican que la espectroscopía VNIR-SWIR es una técnica útil en la identificación de esmectitas.

**Palabras clave:** Bentonitas, esmectitas, DRX, espectroscopía VNIR-SWIR.

### Abstract:

*Four bentonite samples from Source Clay Repository have been characterized to know their mineralogical composition and to be able to compare them. For that purpose, two different analytical techniques have been used: X-ray diffraction (DRX) and VNIR-SWIR spectroscopy. Both techniques indicate that all samples are very pure, and that APA and COU(V) samples have a very small amount of quartz impurities. They have also allowed us to discriminate between dioctahedral samples (APA and SAN) and trioctahedral samples (COU(V) and SHE). VNIR-SWIR spectroscopy shows the high resemblance between the two dioctahedral samples and evidences the clear difference between the two trioctahedral smectites: COU(V) and SHE. COU(V) because of its high content in Fe and Mg, and SHE (synthetic hectorite) due to the presence of Li that produces features clearly distinctive. This results indicate that the VNIR-SWIR spectroscopy is a useful technique to identify smectites*

**Keywords:** Bentonites, smectites, DRX, VNIR-SWIR, Spectroscopy.

## INTRODUCCIÓN

Las bentonitas son rocas formadas principalmente por minerales del grupo de las esmectitas. Para conocer las propiedades físico-químicas de estos minerales que forman parte de las denominadas arcillas especiales en la clasificación industrial de dichos minerales, es preciso caracterizar mineralógicamente las muestras, llegando a conocer la naturaleza mineral, su grado de pureza, el tipo de impurezas que contienen, el grado de cristalinidad o el carácter dioctaédrico o trioctaédrico.

Las esmectitas son filosilicatos pertenecientes al grupo de los minerales de la arcilla y estructuralmente se clasifican como de tipo 2:1, es decir, están compuestas por apilamiento de láminas formadas por dos capas tetraédricas y una octaédrica (lámina tipo sandwich). Estas láminas no son neutras sino que tienen carga derivada de las susti-

tuciones isomórficas de Si por Al, principalmente, en la capa tetraédrica y/o de los déficits de carga de capa octaédrica por configuraciones di o trioctaédricas en las que no se alcanzan las 12 cargas positivas por fórmula unidad (p.f.u.). El déficit de carga global, que oscila entre 0.4 y 1.2 p.f.u. se compensa con la entrada de cationes en el espacio interlamina; estos cationes se hidratan con contenidos variables de moléculas de agua.

El Source Clay Repository contiene muestras de distintos filosilicatos, mayoritariamente arcillas, que se utilizan como referencia en diferentes trabajos realizados por investigadores de la comunidad científica internacional. El objetivo de este trabajo es el estudio de la respuesta espectral en el intervalo de longitudes de onda correspondiente al visible e infrarrojo cercano y de onda corta (VNIR-SWIR) de cuatro bentonitas procedentes del Clay

Repository para su posterior comparación con materiales de otras zonas de estudio.

## MUESTRAS

Las muestras utilizadas en este trabajo, recogidas en la Tabla I, proceden de distintas localidades de Estados Unidos y se han obtenido del Source Clay Repository. Se trata de dos montmorillonitas, una esmectita sin identificar mineral y una hectorita, esta última es sintética.

Nombre	Descripción	Origen
APA	Ca-Montmorillonita	Apache County, Arizona (USA)
COU(V)	Fe-Esmectita	Grant County, Washington (USA)
SAN	Ca-Montmorillonita	Sanders, Arizona (USA)
SHE	Hectorita sintética	Source Clay Repository

TABLA I. Tabla resumen de las muestras utilizadas en el trabajo.

## METODOLOGÍA

La preparación de las muestras para los dos análisis es la misma y consiste en pulverizar manualmente las muestras en un mortero de ágata hasta conseguir un tamaño de grano estimado  $< 50\mu\text{m}$ .

La difracción de Rayos X se realizó en el Servicio de Difracción de Rayos-X de la Universidad de Salamanca. El difractómetro de polvo utilizado fue un Bruker D8 Advance ECO, localizado en la Facultad de Ciencias. Tiene una configuración theta-2theta, con ánodo de cobre ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) y está equipado con un detector LYNXEYE SSD160 de alta resolución. Los difractogramas se interpretaron con el software High Score Plus (PANalytical).

La espectroscopía se realizó con un espectrorradiómetro de campo ASD FieldSpec 4 Standard-Res equipado con 3 detectores: VNIR que mide longitudes de onda comprendidas entre 350 y 1000 nm, SWIR1 que mide longitudes de onda comprendidas entre 1001 y 1800 nm y el SWIR2 que mide longitudes de onda comprendidas entre 1801 y 2500 nm. Es decir, se estudia un intervalo de longitudes de onda que comprende parte del visible y del infrarrojo cercano o de onda corta.

La muestra pulverizada se puso sobre un portamuestras metálico y se cubrió con un vidrio, espectroscópicamente inerte, para no dañar la sonda. El análisis se hizo de forma directa: poniendo en contacto la muestra con la sonda del equipo. Los resultados se analizaron mediante el software Spectragryph.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como resultado de la difracción de Rayos-X, se han obtenido los 4 difractogramas de roca total correspondientes (Fig. 1). Las muestras están compuestas casi en su totalidad por esmectitas, salvo en APA y COU(V), que encontramos una pequeñísima cantidad de cuarzo

como impureza. Los picos estrechos y bien definidos de la reflexión basal 001, así como las reflexiones hk0 muy marcadas indican una cristalinidad elevada, salvo en la muestra SHE. Esta hectorita presenta las bandas de difracción correspondientes a los planos hk0 de las láminas, pero un bajo apilamiento de las mismas.

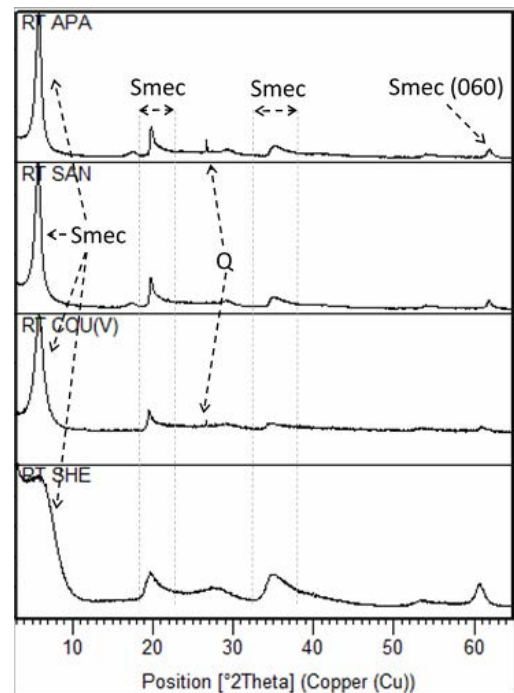


FIGURA 1. Difractogramas de roca total de las 4 muestras.

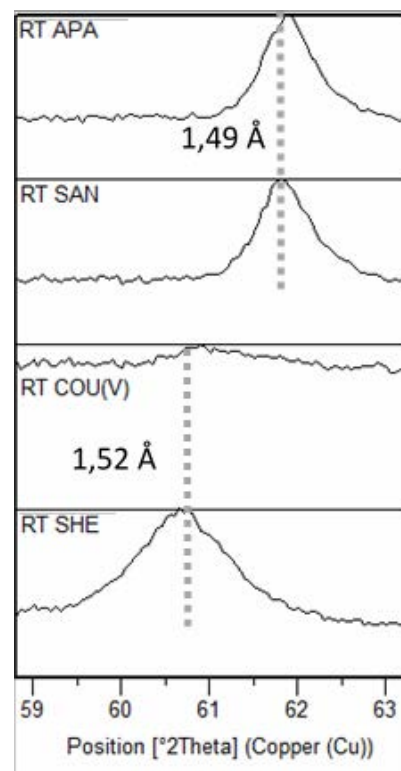


FIGURA 2. Reflexión (060).

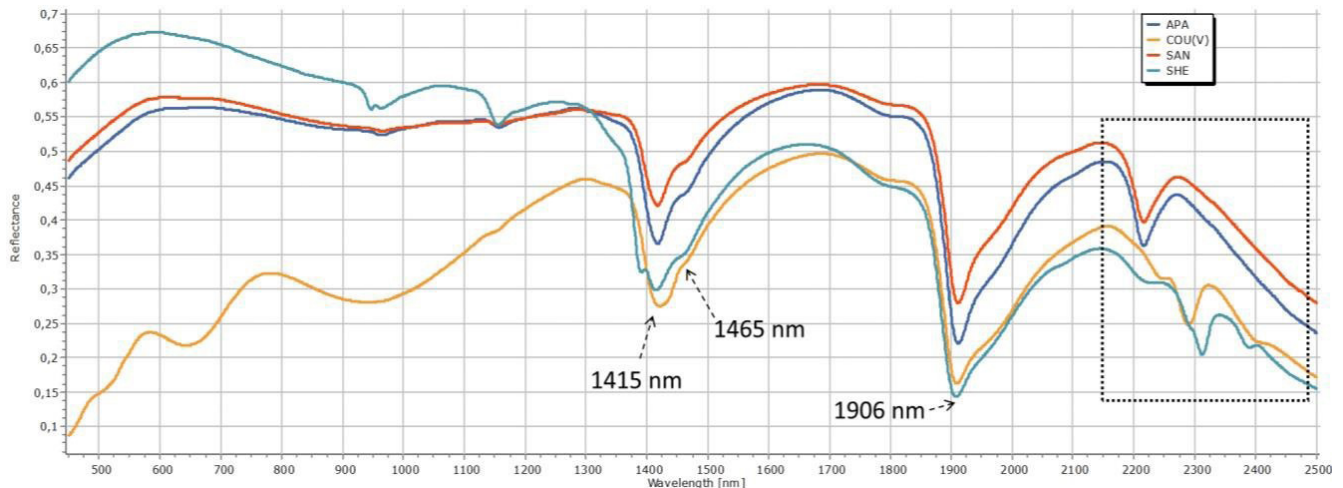


FIGURA 3. Espectros de reflectancia de las 4 muestras estudiadas, azul: APA, naranja: COU(V), rojo: SAN, verde: SHE.

Con respecto a la reflexión (060) se observa como las muestras se diferencian en dos grupos: por un lado APA y SAN presentan la reflexión a un espaciado  $d=1.49 \text{ \AA}$ , indicando el carácter dioctaédrico de las esmectitas, mientras que COU(V) y SHE presentan esta reflexión a un espaciado  $d=1.52 \text{ \AA}$ , indicando un carácter trioctaédrico (Fig. 2).

La muestra COU(V) se diferencia de las demás por tener un *background* muy elevado fruto de su alto contenido en hierro, ya que este elemento produce fluorescencia.

Como resultado de la espectroscopía VNIR-SWIR se han obtenido los correspondientes espectros (Fig. 3). En los espectros de reflectancia se observan importantes diferencias tanto en la zona del visible como del infrarrojo a pesar de tratarse en los cuatro casos de muestras puras o prácticamente puras de esmectitas. Todas ellas presentan dos grandes bandas centradas a 1415 nm, con una hombrera a 1465 nm, y 1906 nm respectivamente, que se asocian a la vibración de enlace del H<sub>2</sub>O de los cationes hidratados de la interlámina (Hunt y Salisbury 1970, Hunt, 1977, Hunt y Ashley 1979, Clark *et al.*, 1990, Bishop *et al.*, 2008).

En la parte del espectro de longitudes de onda del visible hay una clara diferencia entre las muestras APA, SAN, SHE con respecto a la muestra COU(V). Esta última presenta tres bandas de absorción centradas a 520 nm, 650 nm y 950 nm, todas ellas relacionadas con la presencia de Fe en la estructura de la esmectita; se trata mayoritariamente Fe<sup>3+</sup> teniendo en cuenta la posición de estas bandas. Esto es debido a las absorciones producidas por transiciones electrónicas entre los distintos orbitales atómicos del Fe por ser un elemento de transición.

En el rango de longitudes de onda correspondientes al infrarrojo, las dos montmorillonitas (muestras APA y SAN) son casi idénticas, tanto en la posición como en las intensidades de los distintos rasgos de absorción y de la reflectancia global del espectro, más elevada que en las otras dos muestras.

La hectorita sintética (SHE) presenta otros rasgos claramente diferentes a menores longitudes de onda, identificándose sólo en esta muestra una banda a 1160 nm y una

hombrea muy marcada a 1385 nm que, teniendo en cuenta que no hay ningún otro mineral en la muestra deben corresponder a la hectorita. En el caso de la hombrera del rasgo de absorción debido al agua a 1400 nm, probablemente esté relacionado con la existencia de Li no sólo en posiciones octaédricas sino también como catión de cambio.

Las principales diferencias se observan en longitudes de onda superiores a 2150 nm (Fig. 4), al igual que en los difractogramas, las 4 muestras se dividen en dos grupos: APA y SAN tienen un rasgo de absorción a una longitud de onda de 2215 nm, asociado a la vibración del enlace Al-Al-OH y por lo tanto, nos indica un carácter dioctaédrico, mientras que SHE y COU(V) tienen rasgos de absorción a longitudes de onda de 2289 nm, 2312 nm y 2390 nm, todos ellos asociados con la vibración de enlace trioctaédricos 3M-OH-, pudiendo ser M principalmente Mg, pero también Fe<sup>2+</sup> en COU(V) y Li en el caso de la hectorita (SHE). La pequeña banda de absorción localizada a 2390 nm en esta última muestra podría estar relacionada con la vibración de los grupos OH enlazados al Li en la capa octaédrica.

De acuerdo con estos resultados la muestra COU(V) se podría clasificar como una saponita rica en Fe.

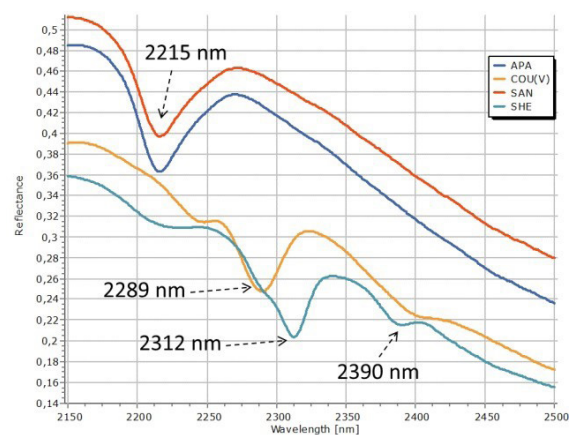


FIGURA 4. Región diferenciadora de los espectros.

## CONCLUSIONES

Las muestras estudiadas destacan por su elevada pureza y su bajo contenido en impurezas, como así reflejan tanto la difracción de Rayos-X como la espectroscopía VNIR-SWIR.

Las muestras se han clasificado en dos grupos: i) APA y SAN con un marcado carácter dioctaédrico tanto en DRX por tener la reflexión (060) a 1.49 Å y en el estudio espectroscópico por los rasgos de absorción a 2215 nm, y 2) COU(V) y SHE que tienen un marcado carácter trioctaédrico que se refleja en el espaciado de la reflexión (060)  $d=1.52$  Å y en la presencia de rasgos de absorción a longitudes de onda de 2289 nm, 2312 nm y 2390 nm asociados con la vibración de enlace Mg-OH. En estas dos últimas muestras hay una clara diferencia en los rasgos de absorción debida a la presencia del Li en la estructura de la hectorita (SHE).

La técnica de espectroscopía VNIR-SWIR se ha mostrado muy útil para el estudio e identificación de esmectitas permitiendo no sólo reconocer la presencia de minerales de este grupo sino tener una aproximación a su cristaloquímica y, por tanto poder identificar el tipo de mineral presente. Esto es especialmente interesante si tenemos en cuenta que se trata de una técnica portátil que se puede utilizar en el campo, así como la rapidez en el registro y tratamiento de los espectros.

## REFERENCIAS

- Bishop, J.L., Janice L., Pieters, Carlé M. y Edwards, John O. (1994): Infrared Spectroscopic analyses on the nature of water on Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 42, No. 6, pp 702-716.
- Clark, R.N., King, T.V.V., Klejwa, M., Swayze, G.A. y Vergo, N. (1990): High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research*, 95, pp 12653–12680.
- Hunt, G.R. (1977): Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics*, 42, pp 501–513.
- Hunt, G.R. y Ashley, R.P. (1979): Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. *Economic Geology*, 74, pp 1613–1629.
- Hunt, G.R. y Salisbury, J.W. (1970): Visible and Near-Infrared Spectra of Minerals and Rocks: I. Silicate Minerals. *Modern Geology*, 1, pp 283–300.