

NATURALEZA MINERALÓGICA DE ESMECTITAS PROVENIENTES DE LA FORMACIÓN HONDA (NORESTE DEL TOLIMA - COLOMBIA)

Oscar Hernando Laguna E.¹; Carlos Martín Molina G²; Sonia Moreno³ & Rafael Molina G⁴

*1. Químico, 2. Magister en Ciencias - Geociencias, 3. Ph. D. Química, 4. Ph. D. Químico
Estado Sólido y Catálisis Ambiental, Departamento de Química,
Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia*

ramolinag@unal.edu.co

Recibido para evaluación: 05 de Octubre de 2008 / Aceptación: 18 de Junio de 2008 / Recibida versión final: 30 de Junio de 2008

RESUMEN

Cinco materiales arcillosos provenientes del departamento del Tolima (Colombia), fueron caracterizados mineralógica, química y granulométricamente. Los resultados indican que los materiales contienen diferentes proporciones de fase esmectítica dioctaédrica (entre 24 y 64%), con comportamiento similar al de la montmorillonita tipo "chambers", excepto en un caso donde se confirma la presencia adicional de montmorillonita de transformación. El análisis mineralógico reveló tres casos, un grupo de sólidos con presencia de una fase esmectítica bien definida que no presenta interacciones con otras estructuras; otro caso, donde se detectaron dos tipos de esmectitas que difieren en su origen y, finalmente, materiales con la presencia de interstratificación.

PALABRAS CLAVES: Esmectita, montmorillonita, DRX, mineralogía de arcillas, interstratificación, clorita.

ABSTRACT

Five clay minerals from Tolima (Colombia) were mineralogical, chemical and granulometrical characterized. The results showed that the materials have different contents of dioctahedral smectite (24 - 64%) similar to chambers type montmorillonite, except in one case where is evident the additional presence of transformed montmorillonite. Through the mineralogical analysis were established three cases. For the first case, there was a smectitic phase; in second place, the material present two types of smectitic phases whereas a third sample showed the presence of interstratifications.

KEY WORDS: Smectite, montmorillonite, XRD, clay mineralogy, chlorite.

1. INTRODUCCIÓN

Los minerales industriales, entre los que se incluyen las arcillas, representan un renglón productivo importante en la economía mundial, registrando un crecimiento relativamente constante (de 40 a 55 billones de toneladas) entre los años 1980 y 2002 (Behrens et al., 2007). Los minerales arcillosos naturales, gracias a sus extensos yacimientos, han sido fácilmente establecidos por el hombre como elementos esenciales para ser utilizadas desde hace más de 25.000 años en la cerámica y alfarería. En efecto, las reservas mundiales de arcillas son inmensas: aproximadamente el 75% de la corteza terrestre en las áreas continentales está cubierta por materiales arcillosos y se encuentran distribuidas en todos los países en mayor o menor cantidad. La producción mundial de arcillas con fines industriales se estima en más de 100 millones de toneladas anuales, de acuerdo a información compilada en informes realizados por INGEOMINAS (Camacho & Celada, 2004).

En la actualidad las arcillas son usadas en numerosas aplicaciones industriales, dependiendo de sus propiedades específicas (Doval et al., 1991; González, 1990). El uso más clásico ha estado en el sector de la cerámica tradicional (loza, refractarios, alfarería, electroporcelana, etc.). Como material de relleno en industrias como las del plástico, papel, caucho, pinturas, insecticidas, cueros, jabones, etc.). Por sus propiedades químicas se pueden utilizar en la industria química, petroquímica y farmacéutica. Además, se emplean para la fabricación de cementos refractarios, como catalizadores y moldes de fundición. Por su comportamiento reológico, se aplican como material de adherencia en fundición y para ruedas abrasivas. Por sus características de absorción y de color, para pesticidas, pigmentos colorantes, cosméticos y productos farmacéuticos (Doval et al., 1991; González, 1990).

En el ámbito nacional, la variedad de la conformación geológica, topográfica y climática de Colombia explica, en gran medida, la diversidad de los minerales arcillosos en sus suelos (Camacho & Celada, 2004). Sin embargo, muchos tipos de arcillas se importan, como por ejemplo las dedicadas a usos en la industria farmacéutica, del papel y de alimentos. Las importaciones de arcillas especiales y productos derivados pueden ser suplidas en la medida que se identifique y caractericen los yacimientos, se tecnifique la exploración, explotación y beneficio de éstos minerales y se logre darles un verdadero valor agregado.

La ausencia de estudios sistemáticos visibles sobre la identificación de yacimientos de minerales arcillosos de tipo esmectítico en la geografía colombiana refleja un inexplicable vacío en un renglón de gran importancia para el conocimiento y posible explotación regulada y eficaz de este recurso natural. La información reportada se limita principalmente a fines cerámicos y refractarios; sin embargo, aunque se han realizado estudios sobre arcillas esmectíticas en Colombia desde hace varias décadas, como por ejemplo en los sectores de los departamentos del Valle del Cauca y Tolima a través del Ministerio de Minas, estos son puntuales y escasos (Camacho & Celada, 2004).

Los minerales arcillosos de tipo esmectítico son de particular interés dada su facilidad para ser transformados en arcillas pilarizadas con propiedades fisicoquímicas específicas. El ambiente geológico más propicio para encontrar arcillas esmectíticas en Colombia corresponde a las unidades de rocas volcánicas o sedimentarias con aporte volcánico del Paleógeno o Neógeno. En consecuencia, la Cordillera Central constituye la región más atractiva para prospectar este recurso, y de acuerdo con el conocimiento estratigráfico actual, la Formación Honda, en el Departamento del Tolima, conforma una de las unidades de mayor potencial para encontrar este recurso (Molina et al., 2007).

Dentro del contexto descrito, este trabajo hace parte de la producción de una línea de investigación que busca no sólo potenciar el desarrollo de estudios sistemáticos de identificación de yacimientos ricos en fase esmectítica, propios de la geografía colombiana (Carriazo et al., (2003) & (2005)); (Galeano & Moreno, 2002), sino también desarrollar rutas sintéticas para la modificación molecular de estos materiales y lograr así un incremento de su valor agregado, mediante su aplicación como catalizadores en reacciones de impacto ambiental (Campos et al., 2007; Sanabria et al., 2006). En tal sentido, el presente estudio centra su atención en la caracterización mineralógica detallada de unos materiales en su estado parental, provenientes de una zona de la Cordillera Central. Los resultados permiten identificar el tipo y proporción de las distintas fases cristalinas presentes en cada uno de los materiales, así como de las posibles interacciones entre las fases cristalinas, que son producto de los distintos procesos de génesis y modificación, que han sufrido los minerales y marcan las propiedades fisicoquímicas de los mismos. Las consecuencias de la naturaleza mineralógica del material sobre el potencial para generar estructuras más complejas y su posterior utilización como catalizadores, han sido estudiadas y hacen parte de un estudio paralelo (Laguna, 2007).

2 METODOLOGÍA

2.1. Material de Partida

Para la selección de los materiales, se tomó como referencia los estudios de Camacho & Celada (2004) y Molina et al., (2007), quienes realizan un trabajo de campo en la región de la formación Honda. Dichos trabajos contaron con informes geológicos existentes en INGEOMINAS, que permitieron establecer la existencia de ambientes favorables para el hallazgo de capas de arcilla producto de meteorización de rocas volcánicas o retrabajadas y depositadas en unidades de roca más recientes. Igualmente se utilizó la información suministrada por las empresas que explotan este recurso en la región, con el fin de localizar y reconocer en campo, las características y el modo de aparición en el terreno. De esta forma se establecieron las unidades a verificar en campo, y se delimitaron las zonas para obtener un muestreo representativo de cada sector particular (Camacho & Celada, 2004; Molina et al., 2007).

Los análisis preliminares permitieron conformar cerca de 70 estaciones de las cuales se seleccionan 19 depósitos, aplicando criterios de compromiso entre el posible potencial de explotación y las características fisicoquímicas que señalan la presencia de fase esmectítica. De este grupo de sólidos, se seleccionaron 5 materiales para el presente estudio, teniendo en cuenta criterios tales como su distinta localización, diferencias en la proporción de la fase esmectítica y probables fenómenos mineralógicos marcados como la interacción estructural de minerales por la coexistencia de fases cristalinas, producto de las posibles diferencias en la evolución de cada uno de los sólidos (Camacho & Celada, 2004; Molina et al., 2007). Los cinco materiales, a los cuales se les verificó sus características estructurales, se presentan en la tabla 1, donde se identifica sus coordenadas específicas, así como el tipo y proporción de los minerales presentes y la nomenclatura correspondiente. Es de anotar que esta selección permite igualmente contar con materiales en un rango de contenido esmectítico entre 24 y 64%.

Tabla 1. Proporción de los minerales en los sólidos

Zona de Contenido Esmectítico	Coordenadas		Sólido	%					
	Latitud (Norte)	Longitud (Oeste)		Esmectita (Sm)	Illita (I)	Caolinita (K)	Feldespato (F)	Cuarzo (Q)	Calcita (Ca)
Zona 1	4°37'42.9"	74°56'19.2"	M24N	24	--	3	16	56	--
Zona 2	4°47'31.0"	74°56'21.8"	M43N	43	8	20	7	19	--
	5°19'05.2"	74°54'33.6"	M57N	57	4	9	8	21	--
Zona 3	4°39' 0.3"	74°50' 5.7"	M62N	62	4	2	3	23	5
	4°42'6.2"	74°52' 7.5"	M64N	64	3	5	3	24	--

2.2. CARACTERIZACIÓN

El análisis mineralógico y la identificación de fases cristalinas se fundamentan especialmente en estudios de difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas fueron tomados en un equipo Siemens D500 con ánodo de cobre aplicando la metodología de polvo desorientado y placa orientada (empleando agua para dispersar el sólido). El tratamiento de los difractogramas implicó la asignación de especies cristalinas a las señales generadas, así como el cálculo del área bajo la curva de las señales más representativas de todos los minerales presentes en la matriz para realizar un estudio semicuantitativo del contenido mineralógico (Thorez, 1976).

La identificación de los componentes mineralógicos de tipo esmectítico se llevó a cabo aplicando el protocolo formulado por Thorez (Thorez, 1976)

El análisis químico de los materiales naturales extraídos del yacimiento se llevó a cabo mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo Philips MagiX Pro PW2440, tubo de Rh con 4Kw de potencia, 3 detectores (Centelleo, Flujo y Duplex). Las muestras fueron preparadas en forma de perlas (vidrios fundidos) utilizando una mezcla fundente de Tetraborato de litio - Metaborato de litio en relación 60:40 y como antiadherente LiI y 0.8g de muestra, sumando un total de masa de 8g.

Los niveles de carbonato se cuantificaron sometiendo los sólidos a digestión en un volumen determinado de solución de HCl 0,1N; la formación y descomposición del ácido carbónico en CO₂ y H₂O permite realizar una posterior determinación de los equivalentes de ácido que no reaccionan, mediante la titulación por retroceso con una solución de NaOH estandarizada. Para la materia orgánica se aplicó la metodología Walkley - Black (Zamudio, 2006) que consiste en poner en contacto una masa conocida de muestra con ácido sulfúrico y dicromato de potasio (para formar ácido crómico). Parte del ácido crómico reacciona con las especies que contienen carbonos fácilmente oxidables (como la materia orgánica) y posteriormente, por retroceso se titula el cromo que no reacciona, con una solución de sulfato férrico amónico estandarizada (Zamudio, 2006).

La medición de los tamaños de partícula arena, limo y arcilla de las muestras recolectadas se realizó con base en la Ley de Stokes y aplicando el método de pipeta (Besoain, 1985), el cual consiste en determinar la densidad de una suspensión a una profundidad dada en función del tiempo. Con el fin de seleccionar una fracción representativa, la muestra natural se cuarteó, luego se pesaron 30 g, se eliminó la materia orgánica con peróxido de hidrógeno y se centrifugó. La densidad se estableció tomando alícuotas de un volumen definido a la profundidad requerida para cuantificar la materia seca. Este valor se comparó con el peso total de la muestra para calcular el porcentaje de cada rango de tamaño de partícula (Besoain, 1985). Una vez establecido el porcentaje en peso de cada uno de los tres rangos, se hizo uso de la guía para la clasificación textural de suelos (Zamudio, 2006), para catalogar el material en función de la distribución del tamaño de sus partículas constituyentes .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Mineralogía

La Tabla 1 registra el contenido porcentual calculado de las fases cristalinas presentes en cada muestra seleccionada. Como puede apreciarse, la variación de la cantidad de esmectita va acompañada de cambios en el porcentaje de los demás minerales como el cuarzo o el feldespato. Los demás minerales laminares que acompañan a la esmectita, (clorita, illita, caolinita), pueden estar presentes de manera independiente o generando interestratificados (especies intermedias) entre ellos y la esmectita debido a procesos de evolución, lo cual puede llegar a limitar bastante la capacidad de expansión de esta última, dado que las propiedades fisicoquímicas de los interestratificados no son iguales a las de sus componentes independientes (Bergaya et. al. 2006; Besoain, 1985). De otro lado, los procesos particulares de desarrollo de cada material generan la posibilidad de que en una misma muestra se de la coexistencia de varios tipos de esmectita de diferente grado de cristalización. Este comportamiento obedece a que los cambios en las condiciones del medio que inciden en la evolución de los minerales, no actúan sobre ellos de manera homogénea en toda su extensión y provocan cambios estructurales que no se replican para todo el material (Bergaya et. al. 2006; Besoain, 1985).

La naturaleza dioctaédrica o trioctaédrica de la estructura de la esmectita puede determinarse a partir del análisis de DRX, mediante la identificación del plano d₀₆₀ dada la alta sensibilidad del parámetro de celda b, a las dimensiones del catión y del lugar donde este se sitúe en las redes octaédricas. Si una arcilla esmectítica en su estado natural, presenta una reflexión (DRX) entre 61,67 y 62,22 ° 2θ (correspondiente al plano d₀₆₀), se puede catalogar como dioctaédrica (Moore & Reynolds, 1997).

Como se indica en la Figura 1, pese a que hay corrimientos de dicha reflexión d₀₆₀ o distintos niveles de intensidad de la misma, todas las muestras confirman la presencia de una estructura dioctaédrica.

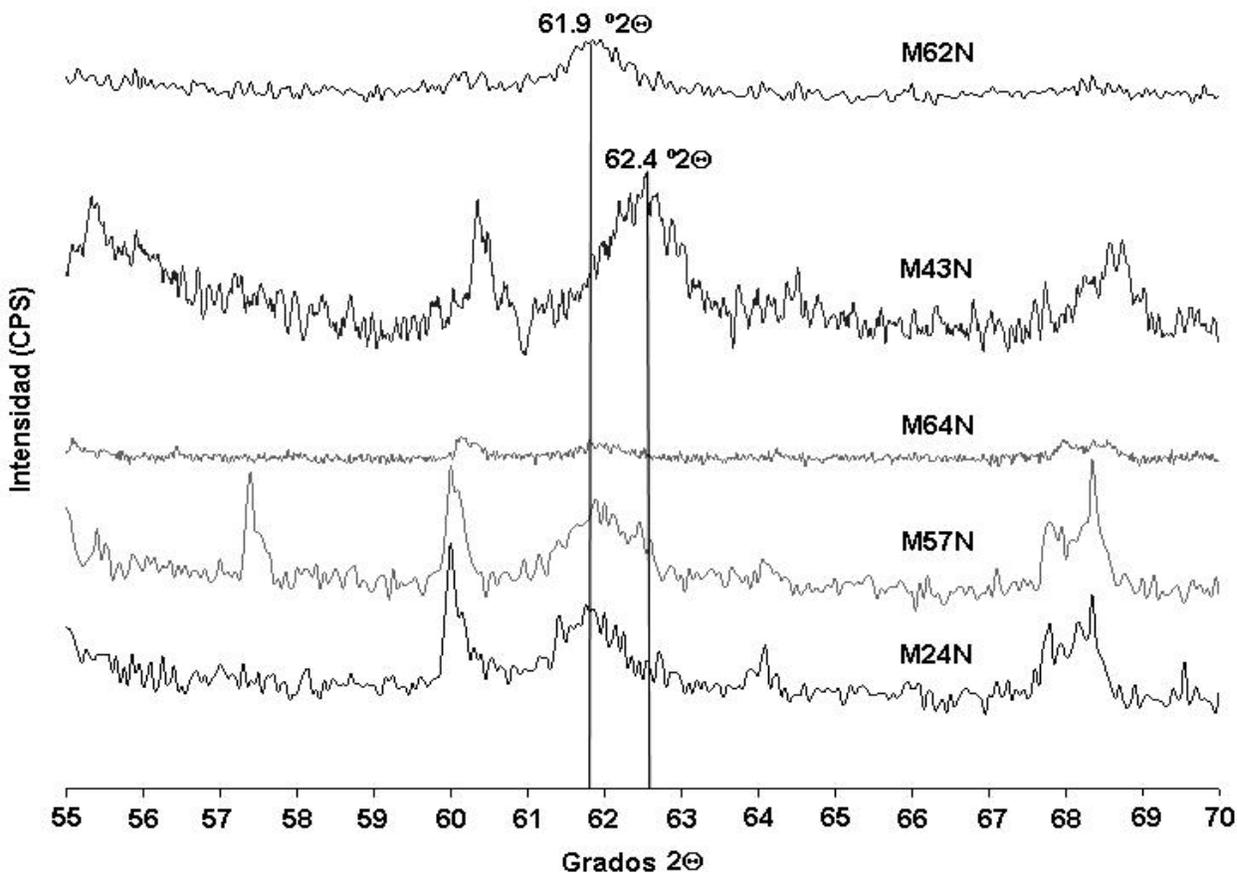


Figura 1. Posición de la reflexión del plano d_{060} para todas las muestras

3.1.1. Confirmación de la naturaleza y determinación del tipo de esmectita

La Figura 2 a, b y c registra los difractogramas obtenidos en placa orientada para los materiales naturales, tratados con etilenglicol y posteriormente calcinada a 500°C respectivamente. La señal d_{001} a 15 Å (Figura 2a) sugiere que en todos los materiales naturales hay una fase cristalina que puede ser asociada a la esmectita (2:1) (Bergaya et. al. 2006; Besoain, 1985; Moore & Reynolds, 1997; Thorez, 1976). El incremento del espaciado interlamilar a 18 Å bajo la acción del etilenglicol (Figura 2b) y su posterior colapso a 10 Å luego de la calcinación a 500°C (Figura 2c), es un comportamiento que confirma la presencia del mineral esmectita (Thorez, 1976).

Al margen de la tendencia general descrita, en particular se pueden establecer dos comportamientos distintos, uno para los sólidos M24N, M62N y M64N y otro para M43N y M57N. En el primer caso la secuencia de difractogramas de la Figura 2: natural - etilenglicol - 500 °C, revela una sola reflexión bien definida sin hombros pronunciados o distorsiones en las señales que sugieran interacciones con otras especies como tampoco se hacen evidentes otras señales ocultas tras los corrimientos de la reflexión esmectítica. En el segundo grupo, los sólidos registran un menor grado de expansión después del tratamiento con etilenglicol llegando solo a 16 Å mientras que, luego del proceso de calcinación, la señal a 14 Å característica de la esmectita no colapsa totalmente, siendo apreciable este fenómeno de manera más pronunciada en el sólido M43N (Figura 2c). Adicionalmente, estos dos materiales registran en su forma natural (Figura. 2a) una señal a ángulo cercano a 12, igualmente más marcada en la M43N que en la M57N, correspondiente a la presencia de caolinita (Thorez, 1976).

Para profundizar en el análisis de éstos dos materiales, se continúa con la estrategia de Thorez, tratando las muestras con K y Li (Figura 3a, 3b, 4a y 4b).

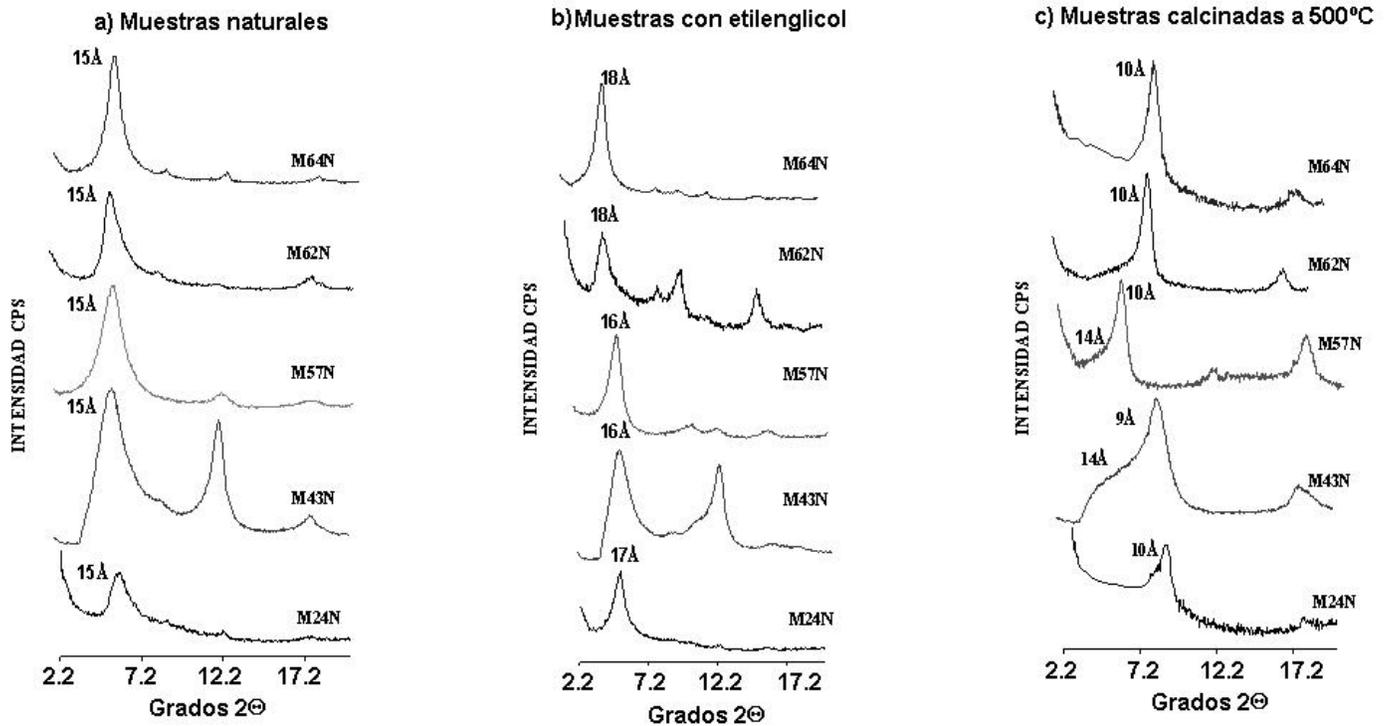


Figura 2. Confirmación del carácter esmectítico del mineral 2:1 en las muestras

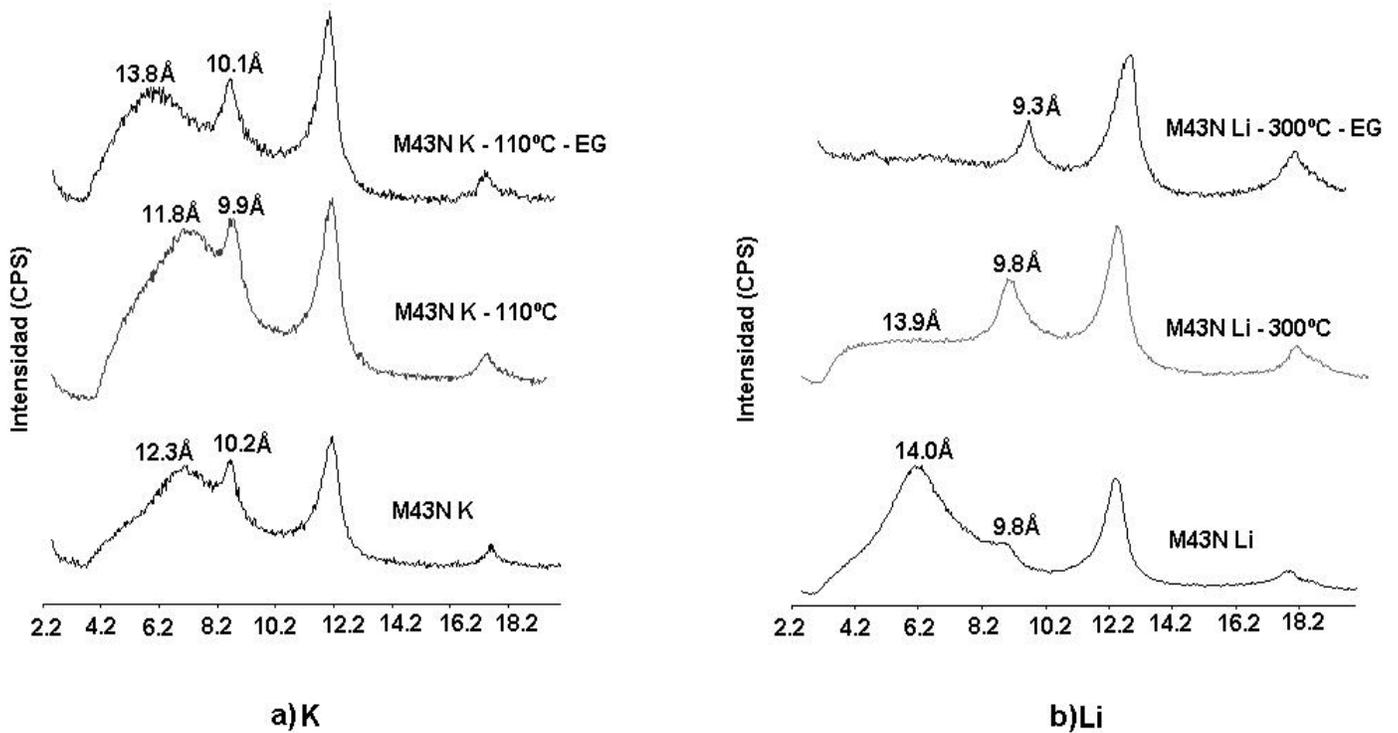


Figura 3. Patrones de DRX con los tratamientos de K y Li para la muestra M43N

La evolución de las señales en el caso de la muestra M43NK (Figura. 3a) confirma la presencia de esmectitas con distinto origen como lo sugiere la forma de la señal que, en un proceso de descomposición de pico entre 10.2 y 12.3 Å, permite identificar al menos dos señales bien definidas. La señal a 12,3Å puede corresponder a estructuras neoformadas caracterizadas por no colapsar en las condiciones del tratamiento con K, mientras que la señal a 10,2 Å esta asociada a la estructura transformada proveniente de la evolución de esmectita en illita y caracterizada por recuperar su menor espaciado interlamilar (Besoain, 1985; Thorez, 1976). La coexistencia de esmectitas de diferente origen explica la forma de las reflexiones más heterogéneas para este sólido (Figura 2), dado que estas señales obedecen a la respuesta del equipo frente a un material con distintos grados de cristalinidad.

No obstante, dada la naturaleza esmectítica 2:1, las dos estructuras son susceptibles de expandirse independientemente de su origen, como lo demuestra el tratamiento con etilenglicol discutido anteriormente e ilustrado en la Figura 2 (Bergaya et. Al. 2006; Besoain, 1985; Moore & Reynolds, 1997; Thorez, 1976). Para evaluar el comportamiento observado en la Figura 4b, es necesario considerar el menor tamaño del ión Li⁺ que hace que el colapso de las láminas en la estructura esmectítica sea más fácil y estable que con el ión K⁺, lo cual explica por qué en los patrones de difracción de rayos X, la señal esmectítica no se divide en dos al aplicar calentamiento o los vapores de etilenglicol. Tras el calentamiento a 300°C, esta secuencia de difractogramas demuestra que las dos estructuras esmectíticas (detectadas como dos especies en la Figura 3a, mas no en la Figura 3b) no pueden revertir la unión de sus láminas insertando moléculas de etilenglicol, por la estabilidad que el catión Li⁺ aporta a este fenómeno de colapso.

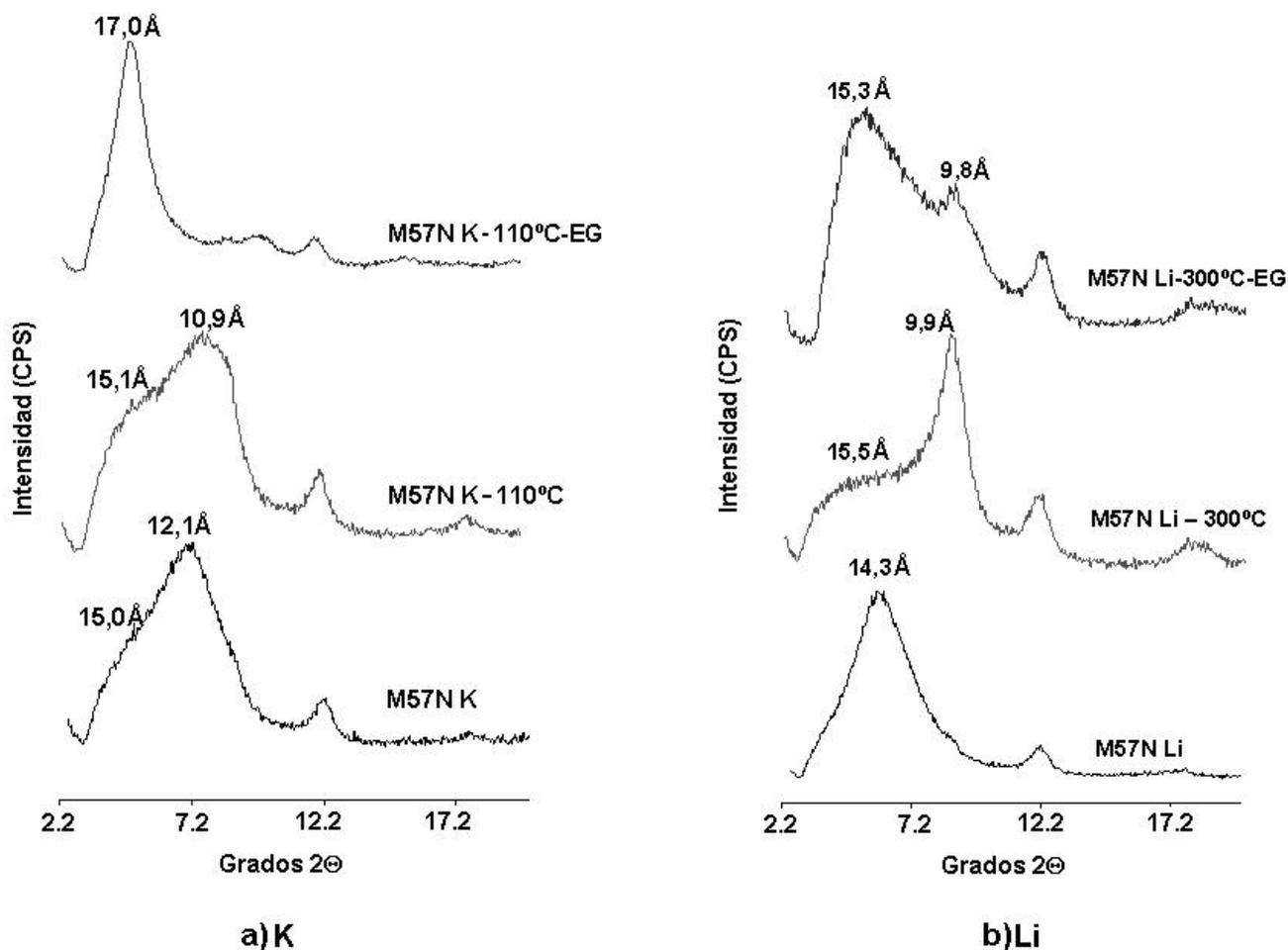


Figura 4. Patrones de DRX con los tratamientos de Li y K para la muestra M57N

Aplicando los mismos criterios de análisis anteriores, la muestra M57N registra la presencia de una sola señal amplia, con su máximo en 12.1\AA y un notable hombro a $15,0\text{\AA}$. (Figura 2a), lo cual sugiere igualmente la existencia de dos estructuras dada la presencia del hombro hacia valores menores de grados 2° . Cuando el sólido se calienta a 110°C este hombro se hace más evidente e indica que la señal de la esmectita en su estado natural se puede estar sumando a la de otra especie de estructura cristalina similar no esmectítica, como lo sugiere el difractograma M57N K - 110°C - EG que registra una sola señal asociada a la suma de estructuras semejantes (Bergaya et. al. 2006; Thorez, 1976).

El análisis anterior se complementa con el comportamiento de la muestra durante el tratamiento con Li - 300°C y Li - 300°C - etilenglicol (Figura 4b), donde se hace evidente la permanencia de la señal $15,5\text{\AA}$ mientras que el colapso causado por el tratamiento térmico es parcial a 9.9\AA , lo que indica que parte del material que parecía esmectita, no colapsa aún con el calentamiento a 300°C sumado a la presencia del Li que favorece la unión entre las láminas. Aunque este patrón no está totalmente dilucidado, una hipótesis es que puede estar indicando la presencia de un fenómeno mineralógico conocido como "clorización" que consiste en este caso, en una transformación parcial de la fase esmectítica en fase clorítica, la cual correspondería a una estructura de 4 láminas T: O: T: O con una capa de hidróxidos de aluminio ubicada entre las láminas T: O:T. La presencia de esta capa adicional, disminuye la propiedad de expansión y/o unión de las láminas de este mineral, razón por la cual se puede dar el comportamiento observado en las Figuras 4a y 4b en el que se sugiere una situación intermedia (o fenómeno de interestratificación) entre una porción de material con características de esmectita y otra con las de una especie de menor expansibilidad, muy probablemente clorita (Bergaya et. al. 2006; Besoain, 1985; Brown, 1961).

Los aspectos mineralógicos discutidos permiten concluir sobre la definitiva naturaleza esmectítica de los materiales analizados y deja planteadas las posibles variantes estructurales en estas especies como producto de los procesos de génesis y evolución de cada una de ellas.

De otro lado, con el fin de establecer el tipo de esmectita presente en cada caso, se utilizó el diagrama de correlación de espaciados interlaminares propuesto por Thorez (Thorez, 1976), el cual describe una serie de vías dentro de la secuencia de tratamientos de la muestra con etilenglicol, Li, K y calentamiento, que permiten determinar el tipo de esmectita. Para ello se sigue una correlación de resultados en el orden que se indica en la Figura 5.

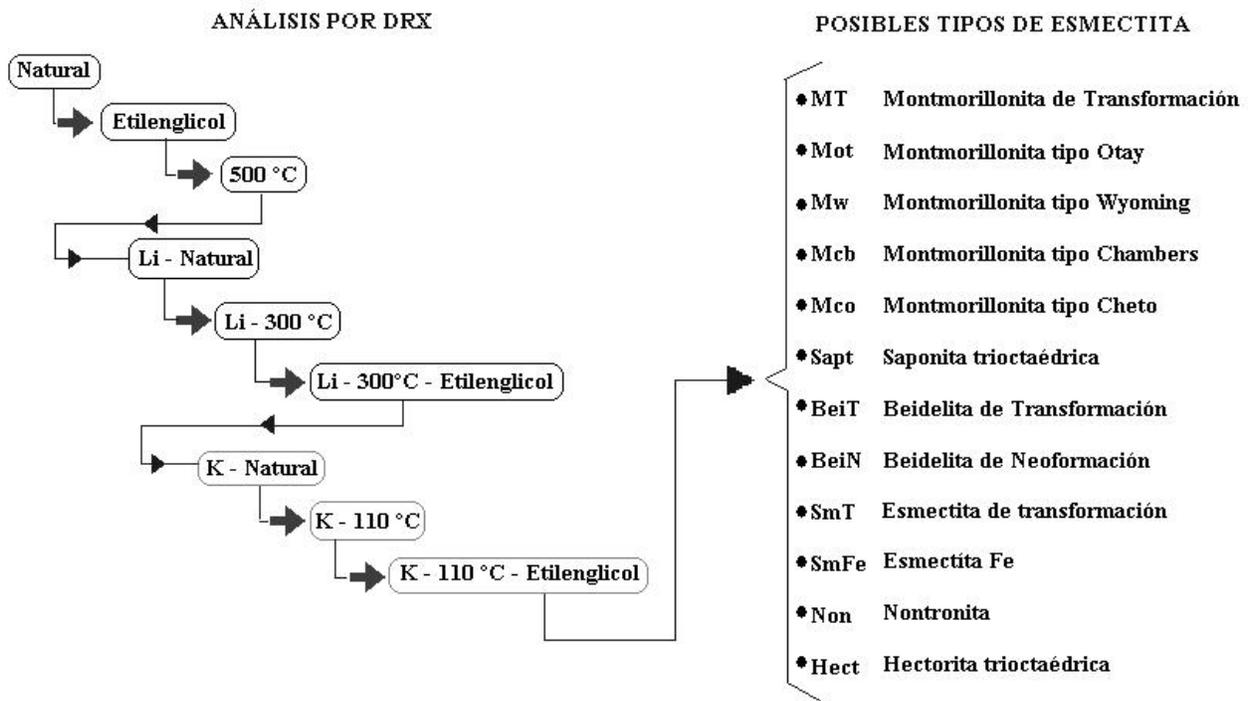


Figura 5. Secuencia de interpretación de los resultados de DRX de los tratamientos con etilenglicol, Li, K y calentamiento.

En la Tabla 2 se registran las secuencias de espaciados calculados mediante la ley de Bragg para las muestras en cada análisis de DRX. Y organizadas de acuerdo al esquema de la Figura 5. Igualmente se presenta el tipo de esmectita correspondiente.

Tabla 2. Secuencia de espaciados d001 y tipo de esmectita de las muestras analizadas

Tratamiento	Å					
	M24N	M43N a	M43N b	M57N	M62N	M64N
Nat	15	15	15	15	15	15
EG	17	16	16	16	18	18
500°C	10	10	10	10	10	10
Li Nat ^a	13	14	14	14	13	13
Li 300°C	10	10	10	10	10	10
Li 300°C EG ^b	10	9	9	10	10	10
K Nat	12	12	10	12	12	12
K 110°C	12	12	10	11	12	12
K 110°C EG	17	14	10	17	16	17
Tipo de esmectita	Mcb ^c	Mcb	MT ^d	Mcb	Mcb	Mcb

a Nat: Natural

b EG: Etilenglicol

c Mcb: Montmorillonita tipo Chambers

La muestra M43 aparece dividida en M43Na y M43Nb en coherencia con los análisis previos al tipo de esmectita para este material, donde se demostró la presencia de dos fases esmectíticas. Como puede observarse, todas las esmectitas corresponden a montmorillonita tipo chambers y, adicionalmente, la segunda fase establecida en la M43N corresponde a montmorillonita de transformación.

3.2. Análisis Químico

El conocimiento de los elementos constituyentes y su proporción en los minerales arcillosos permite una primera aproximación a su naturaleza química, especialmente en función del contenido de Al y Si. La relación de estos dos elementos es de vital importancia para asociar las propiedades de la esmectita con el contenido de Al en posiciones de simetría tetraédrica, sin descartar que el Fe y el Mg también puedan estar aportando carga interlaminar si se encuentran sustituyendo al aluminio octaédrico (Bergaya et. al. 2006; Decarreau et al., 1992; Herrero et al., 1985 & 1987).

Por otro lado, en las muestras de origen natural, existen algunas especies (particularmente carbonatos, materia orgánica y óxidos de hierro) que pueden actuar como aglomerantes que promueven la compactación de la fase esmectita, generando agregados estables de las partículas (habitualmente de tamaños de 2 μ m) con diámetros que sobrepasan la clasificación granulométrica de una arcilla.

Los resultados del análisis químico realizado por FRX para todos los materiales aparecen consignados en su forma de óxido en la Tabla 3, donde se registra igualmente la relación atómica Si/Al y los contenidos de carbonatos y materia orgánica. Se registran solamente los componentes más importantes en las estructuras arcillosas, pero hay que considerar que el balance total del análisis químico es establecido junto con otros elementos de menor proporción como Ti, Zn y Cu en conjunto con las pérdidas por calcinación a 500 °C y por humedad a 105°C.

Tabla 3. Análisis químico de los materiales (%)

Especies (%)	M24N	M43N	M57N	M62N	M64N
SiO ₂	61.82	56.48	56.15	59.38	58.91
Al ₂ O ₃	14.37	20.90	15.91	15.59	15.00
CaO	2.95	0.47	2.50	2.68	2.84
Na ₂ O	1.32	0.24	1.18	0.73	1.13
MgO	3.67	0.69	0.99	3.04	2.73
Fe ₂ O ₃	6.75	5.98	5.52	6.68	5.80
Si/Al	3,65	2,29	2,99	3,23	3,33
CaCO ₃	7,3	3,0	3,5	7,0	4,7
Materia orgánica fácilmente oxidable	0,10	0,09	0,42	0,15	0,17

La distribución porcentual de los componentes en todos los materiales coincide con el rango reportado en la literatura para las montmorillonitas (Besoain, 1985). Sin embargo, la M43N se distingue de las demás por tener un contenido de Al₂O₃ superior, lo cual podría asociarse a las condiciones de génesis del material que no solamente propiciaron dos tipos de cristalización de la fase esmectítica, sino también proporcionaron un medio más rico en Al que el de los otros sólidos.

Una forma relativa para comparar los resultados de la composición química mediante una aproximación normalizada, se puede dar mediante la generación del cociente entre la relación Si/Al y el porcentaje esmectítico %Sm ([Si/Al]/[%Sm]). La evaluación de este parámetro en función del porcentaje esmectítico se presenta en la Figura 6.

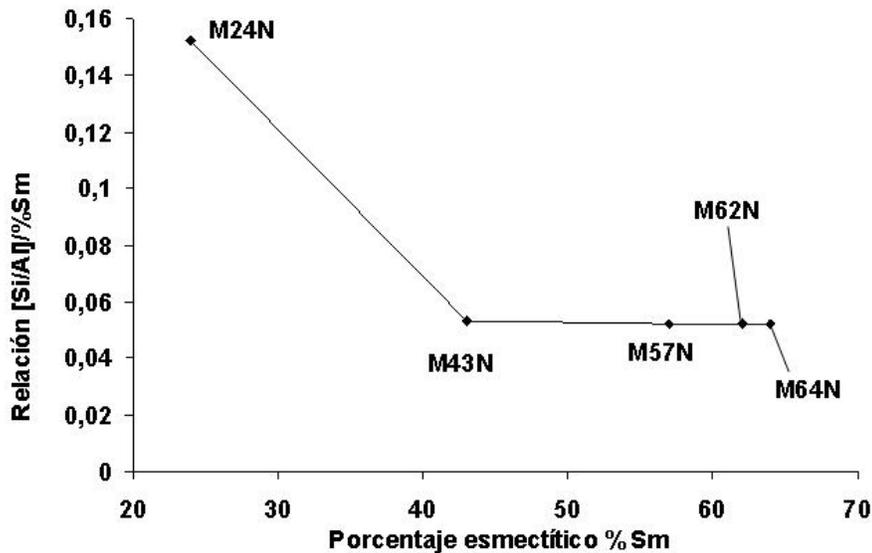


Figura 6. Evolución de [Si/Al]/[%Sm] frente al porcentaje esmectítico vs el porcentaje esmectítico

El comportamiento a partir de la muestra M43N hasta la M64N indica que el parámetro normalizado es prácticamente constante, sugiriendo independencia del contenido esmectítico de los materiales. Teniendo en cuenta que este patrón se da para las muestras con contenidos esmectíticos más altos, es posible que el carácter constante del parámetro normalizado represente, desde un punto de vista global, la similitud en composición química de la montmorillonita. No obstante, la desviación de este comportamiento de la M24N podría ser un caso particular, ya que el alto contenido de cuarzo en este material hace que se de un aumento desproporcionado de Si en la composición total del mineral, lo que eleva el parámetro $[Si/Al]/[%Sm]$.

Con el fin de verificar el desbalance de cuarzo presente en la muestra M24N, se relacionó el cociente entre del porcentaje esmectítico y el porcentaje de cuarzo en función del porcentaje esmectítico, como se ilustra en la Figura 7.

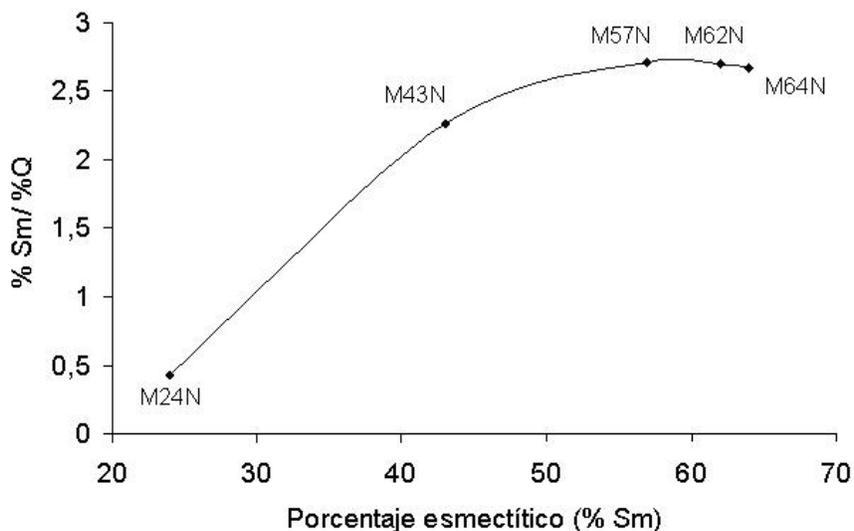


Figura 7. Relación entre los contenidos de esmectita (Sm) cuarzo (Q) vs el porcentaje esmectítico

Las cuatro muestras restantes tienen una relación cercana entre el contenido de esmectita y cuarzo de 2,3 y 2,7; sin embargo la M24N se sale de esa tendencia con una relación de 0,4. En las muestras de contenido esmectítico alto no se aprecia una diferencia considerable en el contenido de los demás elementos constituyentes diferentes al Si y al Al. Los cambios en la proporción de calcio y sodio (como cationes interlaminares) promueven niveles de hidratación diferentes en la interlámina de acuerdo a la literatura (Bergaya et. al. 2006; Besoain, 1985; Decarreau et al., 1992; Herrero et al., 1985 & 1987).

Por otro lado, en las muestras de origen natural existen algunas especies (carbonatos y materia orgánica) que pueden actuar como aglomerantes que promueven la compactación de la fase esmectita, generando agregados estables de las partículas (habitualmente de tamaños de 2 μ m) con diámetros que sobrepasan la clasificación granulométrica de una arcilla.

De manera paralela a la determinación de la composición química elemental, se hicieron análisis de cuantificación de carbonatos y material orgánico, ya que el carácter natural de las muestras del presente estudio hace que su contacto con el medio ambiente también pueda promover las condiciones que favorecen la aparición de estas especies como un componente más que acompaña a la fase esmectítica. La abundancia de los carbonatos o el material orgánico depende a su vez de la proporción de estos en el medio y de la eficiencia de la difusión que tengan a través de los materiales.

La importancia de cuantificar estas especies es que su presencia en las muestras ejerce un efecto aglomerante de las partículas de arcilla, promoviendo un comportamiento en suspensión poco estable ya que las dimensiones de los aglomerados ($> 2 \mu\text{m}$) de las partículas arcillosas tienden a sedimentar más que a dispersarse.

El contenido más alto de carbonatos (entre 4 y 7%) se presenta para los sólidos M24N, M62N y M64N, mientras que los materiales de la zona de contenido esmectítico intermedio poseen aproximadamente un 3%. El material orgánico, no supera el 0,5% en todas las muestras, nivel considerado por algunos autores (Bergaya et. al. 2006; Zamudio, 2006) como poco interferente en la reología de las arcillas desde el punto de vista cualitativo. Para evidenciar una incidencia contundente, el material debe presentar porcentajes de materia orgánica por encima del 10%, característica de suelos ricos en vegetación y que usualmente presentan una coloración negra (Bergaya et. al. 2006; Zamudio, 2006), lo cual no se identifica en los materiales del presente trabajo. Por tal razón se espera que los cambios en el nivel de agregación de las partículas se vea influenciado fundamentalmente por el porcentaje de sales tipo carbonato. Posteriormente, en el análisis granulométrico, se establecerá una relación entre estos resultados y la distribución de tamaños de partículas y/o aglomerados en los sólidos.

3.3. Granulometría

La clasificación granulométrica de los materiales se realizó siguiendo la correlación planteada en la guía para la clasificación textural de suelos (Zamudio, 2006). Los resultados se registran en Tabla 4.

Tabla 4. Clasificación granulométrica

	M24N	M43N	M57N	M62N	M64N
Clasificación Granulométrica	Limoso	Arcilloso	Franco-arcilloso	Franco-limoso	Franco-limoso

El término "Franco" significa que la clasificación de los minerales no se puede hacer absolutamente dentro de uno de los tres rangos generales (arena, limo, arcilla), por lo tanto plantea una situación intermedia entre la clasificación predominante en cada material y las otras dos clasificaciones.

Como puede observarse la muestra M43N es la única que cumple con las características de un mineral predominantemente arcilloso, mientras que en una clasificación menos definida se encuentra el sólido M57N. De otro lado, los materiales identificados como limosos o franco - limosos, a pesar de corresponder a rangos de tamaños de partícula o agregados $> 2 \mu\text{m}$, en su composición evidentemente se incluye la presencia de fase esmectítica. Para estos materiales (M57N, M62N y M64N), las condiciones de evolución en sus respectivos medios muy seguramente han incrementado la asociación de los sistemas laminares en forma de partículas para formar aglomerados de estas. Esto se ve favorecido por la presencia de agentes aglomerantes como los carbonatos, que limitan fundamentalmente la individualización de las partículas en suspensión (Bergaya et. al. 2006; Besoain, 1985; Zamudio, 2006).

Por lo tanto, la granulometría permite establecer la presencia no solo de partículas de arcilla sino también aglomerados de estas, lo que plantea un problema importante en la separación de fracciones con diámetros pequeños ($2 \mu\text{m}$). En efecto, dado que el proceso sigue la ley de sedimentación de Stokes, cuando precipitan los aglomerados, la gran mayoría de sus partículas constituyentes se descartan en los sedimentos, que por estar dentro de una clasificación "limosa" aún conservan cierto nivel de actividad fisicoquímica (capacidad de intercambio, de hinchamiento y expansibilidad), aunque en menor grado que las fracciones de partículas más pequeñas.

4. CONCLUSIONES

Cinco minerales arcillosos con contenidos esmectíticos entre 24 y 64% fueron caracterizados mineralógica, química y granulométricamente. Una vez confirmada la presencia de fase esmectítica en todos los sólidos se identificaron

mineralógicamente tres casos particulares. El primero correspondiente a los sólidos M24N, M62N y M64N, donde se establece la presencia de una fase esmectítica bien definida y de un solo origen que no presenta interacción con otras estructuras. El segundo caso es para el sólido M43N en el que se detectan dos tipos de esmectitas que difieren en su origen. Por último, en el material M57N, parte de la fase esmectítica se encuentra en un estado intermedio con una especie clorítica formando interestratificación, lo que limita la expansión característica del primer mineral.

Para todos los materiales se estableció que la fase esmectítica corresponde a Montmorillonita de comportamiento similar a la de tipo Chambers y en el caso particular de la muestra M43N, además se confirma la presencia adicional de Montmorillonita de Transformación.

El análisis químico elemental indica una composición característica de materiales montmorilloníticos para todas las muestras y, particularmente para el sólido M43N se evidencia un contenido superior de Al_2O_3 , el cual ha sido asociado a la existencia de las dos especies montmorilloníticas de origen distinto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero del proyecto VRI-DIB de la Universidad Nacional de Colombia y al profesor Jimmy Fernández del Departamento de geociencias de la UN, por su colaboración en el análisis de la información de DRX.

REFERENCIAS

- Behrens, A., Giljum, S., Kovanda, J. y Niza, S., 2007. Worldwide patterns of natural resource extraction and their implications for sustainable resource use policies. *Ecological Economics*. Vol. 64, pp. 444 - 453
- Bergaya, F., Theng, B. K. G. y Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science*. Elsevier. pp. 3 - 69
- Besoain, E., 1985. *Mineralogía de arcillas de suelos*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura
- Brown, G., 1961. *The X-Ray Identification and Cristal Structures of Clay Minerals*. Mineralogical Society, pp. 143 - 202
- Camacho, J. A. y Celada, C. M., 2004. Definición de Zonas Potenciales para Esmectitas en los Departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas. *Ingeominas*, pp. 2 - 27
- Campos, A. M., Gagea B., Moreno S., Jacobs P. y Molina R., 2008. Decane hydroconversion with Al-Zr, Al-Hf, Al-Ce-pillared vermiculites. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 345, pp. 112 - 118
- Carriazo, J. G., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouet, J. M. y Moreno, S., 2003. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*, Vol. 22, pp. 303 - 308
- Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J-M., Molina R. y Moreno S., 2005. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*, Vol. 107-108, pp. 126 - 132
- Decarreau, A., Grauby, O. y Petit, S., 1992. The actual distribution of octahedral cations in 2:1 clay minerals: Results from clay synthesis. *Applied Clay Science*. Vol. 7, pp. 147 - 167
- Doval, M., García, E., Luque, J., Martín-Vivaldi, J. L. y Rodas, M., 1991. En: *Yacimientos Minerales*. (Lunar, R., Oyarzun, R., Ed.), Editorial Centro de Estudios Ramón Arces S, pp. 582 - 608
- Galeano, L. y Moreno, S. 2002. Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida. *Revista Colombiana de Química*, Vol. 31, No. 1, pp. 57 - 69
- González, I., 1990. En: *Recursos Minerales de España*. (García, J. Martínez, J. Ed.), Textos Universitarios (C.S.I.C), Vol. 15, pp. 96 - 112

- Herrero, C.P., Sanz, J. y Serratos, J. M., 1985. Tetrahedral cation ordering in layer silicates by ^{29}Si NMR spectroscopy. *Solid State Communications*. Vol. 53, pp. 151 - 154
- Herrero, C.P., Gregorkiewitz, M., Sanz, J. y Serratos, J.M., 1987. ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy of mica-type silicates: Observed and predicted distribution of tetrahedral Al-Si. *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 15, 84 P.
- Laguna O. H., 2007. Efecto del contenido esmectítico en procesos de pilarización de minerales arcillosos provenientes de la Cordillera Central de Colombia. Tesis de Maestría, Departamento de Química - Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, pp. 54 - 77
- Molina, M., Moreno, S. y Fernández, J., 2007. Caracterización de las Arcillas Esmectíticas de la Formación Honda al Noreste del Tolima y su Potencial Aplicación como Catalizadores. XI congreso de Geología
- Moore, D. y Reynolds R., 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, pp. 229 - 258
- Sanabria, N., Álvarez, A., Molina, R. y Moreno, S., 2006. Síntesis de bentonita pilarizada a partir del precursor polimérico de Al-Fe en estado sólido, y su evaluación catalítica en la reacción de oxidación de fenol. XX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Gramado-Rio Grande do Sul, Brasil
- Thorez, J., 1976. Practical Identification of Clay Minerals. Institute of Mineralogy Liège State University, Editions G. Lelotte, pp. 16 - 53
- Zamudio, A. M., 2006. Métodos Analíticos del Laboratorio de Suelos. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. 6ª edición. Subdirección de Agrología