

Vista parcial de las gruas gantry de la "Emp. Cmdte. René Ramos Latour" las cuales son utilizadas para homogenizar el mineral.

ALGUNAS CONSIDERACIONES
SOBRE
EL ISOMORFISMO EN MONTMORILLONITAS
DEL YACIMIENTO
RAMIRO SANTIAGO
(MOLINETE)

C. Dr. Rafael Quintana Puchol , Lic. Julio Omar Prieto García
Ing. Manuel García Ramos , Universidad Central de las Villas

RESUMEN

Se realiza un estudio del isomorfismo en mineral montmorillonítico del yacimiento "Ramiro Santiago" (Molinete) , basado fundamentalmente en los resultados de los análisis químico, térmico (ATD y TG) y roentgenográfico.

ABSTRACT

A study is performed on the isomorphism or montmorillonitic ore from the "Ramiro Santiago" (Molinete) layer, based on the results of the chemical, thermal and X-ray analyses.

Para representar la conformación de la estructura de la montmorillonita se parte inicialmente de la proposición de Hofmann Endell y Wilm [5] en 1933, que con las modificaciones realizadas posteriormente por Marshall [10] en 1935, Mägdefrau y Hofmann [9] en 1937 y Herricks [4] en 1942, es ampliamente aceptada hoy en día.

El elemento básico del retículo cristalino de la montmorillonita está constituido por una agrupación de tres capas, en las cuales como en el caso de la pirofilita, está dispuesta entre dos capas tetraédricas de Si-O, una capa octaédrica de Al - (O-OH) tipo sandwich.

En contraposición con la pirofilita la montmorillonita presenta una agrupación de capas con una cierta carga residual negativa en exceso, a causa de sustituciones isomórficas de Si por Al en las capas tetraédricas y de Al por Mg, Fe en los centros octaédricos. La saturación de las cargas residuales se realiza fundamentalmente mediante cationes mono y divalentes solvatados e hidratados, que están incluidos entre los paquetes de tres capas. Estos cationes incluidos son responsables de la magnitud de hinchazón de la montmorillonita y factibles de un intercambio iónico.

El objetivo principal de este trabajo está dado por la valoración de las sustituciones isomórficas que experimenta el mineral montmorillonítico contenido en cuatro muestras características, extraídas de dis-

tintas partes del yacimiento de arcillas "Ramiro Santiago", que se encuentra situado a 18 km al noroeste de Las Tunas al este del río Naranjo. Estas muestras representan toda la gama de variabilidades más extremas del mismo. El estudio del isomorfismo se basa fundamentalmente en el análisis químico y en ciertos criterios roentgenográficos y térmicos adicionales.

Parte experimental

Métodos analíticos e instrumentación

Primeramente se eliminó el contenido de carbonatos en las muestras mediante un cuidadoso tratamiento con HCl (0,1 N). La eliminación de ión Cl⁻ se realizó por lavado reiterado hasta que la comprobación con una solución acidulada de AgNO₃ dio negativa.

La fracción no carbonática se sometió a un proceso de obtención de la fracción granulométrica < 1 μm por levigación, en la cual se empleó una solución acuosa de polifosfato de sodio (0,1 %). Para eliminar el peligro de una hidrólisis en la solución de polifosfato de sodio, y por tanto, una precipitación de fosfatos. Se trabajó con una solución tal, que mediante la adición de carbonato de sodio se llevó hasta un valor de pH igual a 7, de acuerdo con los criterios de Kilmer y Alexander [6]. Por medio de este método de dispersión se logró a la misma vez, una buena peptización de las partículas de la montmorillonita.

De la suspensión acuosa de la fracción < 1 μm, se obtuvo mediante

centrifugación la fracción < 0,2 μm de acuerdo con la metodología recomendada por Wiegmann y Horte [14], y comprobada con éxito para muestras con alto contenido montmorillonita por Quintana Puchol [11].

La fórmula empleada para obtener la fracción < 0,2 μm por centrifugación es:

$$t = \frac{10 \cdot \ln (R_1 \cdot R_2)}{n^2 \text{Deq}^2}$$

donde:

- Deq - diámetro equivalente de la partícula (cm)
- n - número de revoluciones de la centrífuga (rev/min)
- t - tiempo (s)
- R₁ - distancia desde el centro del eje de rotación a la superficie del líquido (cm)
- R₂ - distancia desde el centro del eje de rotación a la superficie de la capa sedimentada (cm)

Para el cálculo de Deq se omitió el efecto de aceleración y frenado del rotor de la centrífuga. El tiempo se consideró a partir de la estabilización del número de revoluciones (n), lo que garantiza una real composición de partículas < 0,2 μm sobrenadantes en la suspensión sometida en este proceso.

El análisis químico se realizó en el laboratorio de la Empresa de Geología de Santa Clara, de acuerdo con las normas nacionales establecidas para el análisis de silicatos.

La difracción de rayos-x se

realizó en un equipo TUR-M61 (RDA) conectado a un goniómetro-contador horizontal FZG-3. Para el estudio de los perfiles de los reflejos basales (001) del mineral montmorillonítico se utilizó radiación Co K α . Las muestras < 0,2 μm se sometieron a un proceso de textura y al tratamiento con vapores de etilenglicol a 80 °C durante 12 h, hasta saturación de la muestra.

El análisis térmico de las fracciones < 0,2 μm se basó en las curvas ATD y TG obtenidas en un derivatógrafo húngaro tipo MOM-OD-102 (Sistema Paulick-Paulick-Erdey). Los crisoles empleados fueron de Pt. Los parámetros fueron:

tamaño de grano: constante igual a 50 μm

humedad: constante; sobre solución de Mg(NO₃)₂ saturada

velocidad de calentamiento: es de 10 °C/min

termopar: Pt - Pt/Rh ; Ø = 0,35 mm

sustancia inerte : caolinita calentada a 1 000 °C

atmósfera: aire estático

sensibilidad: DTA = 1 : 10 y del TG = 200 mg

Resultados experimentales

Análisis químico

Los resultados promedio de los valores del análisis químico de las fracciones < 0,2 μm se exponen en la tabla 1.

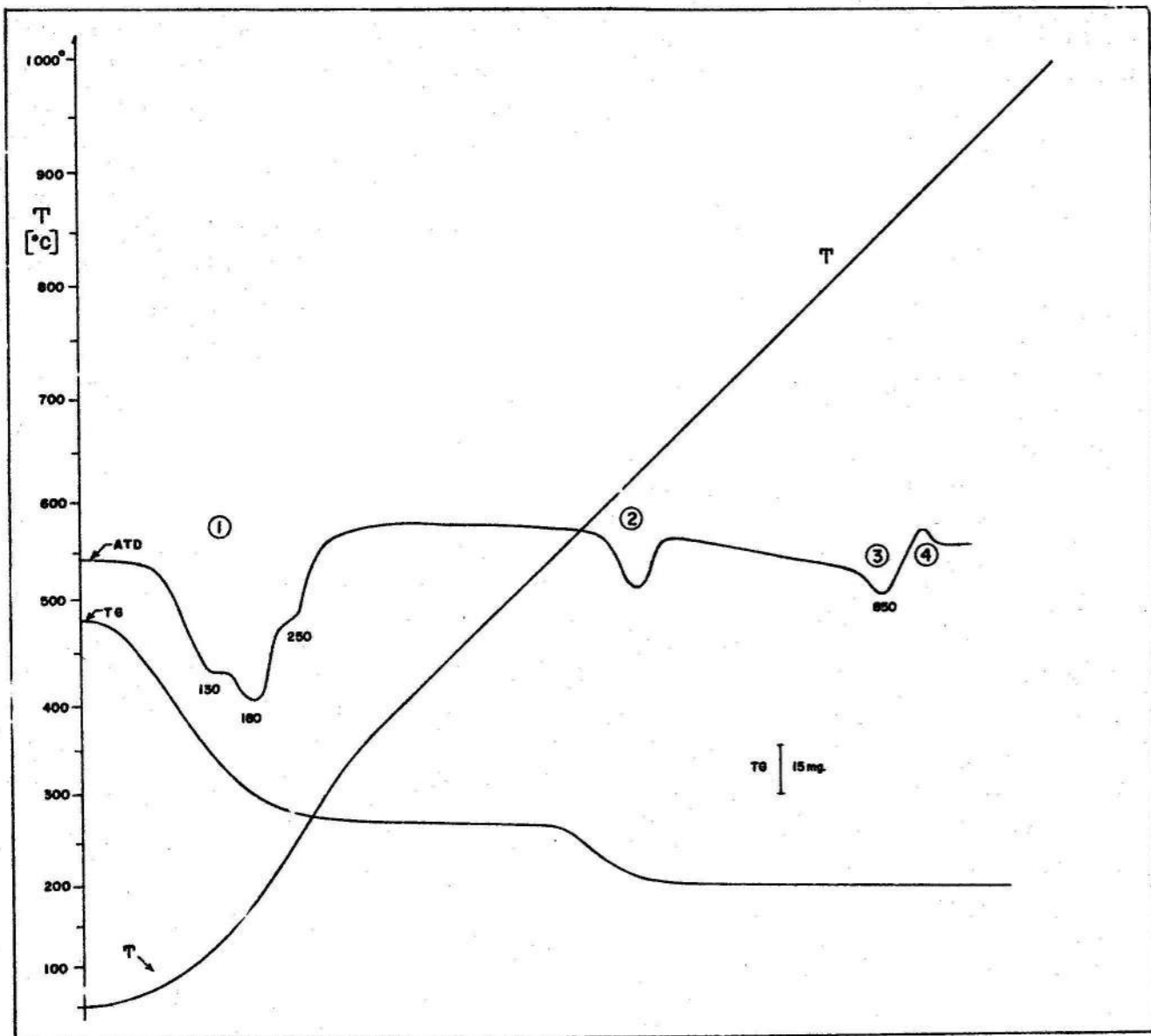


Fig. 1 Curvas de ATD y TG en el rango de temperatura de 35-1000 °C de la muestra M - 002 cuya masa es de 1 560 mg . El tamaño de la partícula de la montmorillonita es de < 0,2 μm y del grano de la muestra < 50 μm

Tabla 1 Resultados del análisis químico de las fracciones < 0,2 μm de cuatro muestras

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺
M-001	52,08	17,35	8,64	0,60	1,16	4,71	0,69	1,65	8,97	4,14
M-002	52,06	15,18	7,79	0,58	2,50	5,26	0,20	0,49	11,73	4,19
M-003	49,42	17,05	8,90	0,67	2,87	5,30	0,14	0,98	10,18	4,48
M-004	50,53	16,36	8,01	0,57	1,08	7,23	0,35	0,54	11,11	4,23

A pesar de que las muestras presentaban características macroscópicas distintas (color, textura, etc) , los resultados químicos arrojan que las fracciones < 0,2 μm presentan una composición química, que se enmarca en el cuadro químico característico para las montmorillonitas de acuerdo con los cuantiosos datos experimentales de Ross y Hendricks [12] .

El valor relativamente alto del contenido de sodio en la muestra M-001 se debe, seguramente, a inclusiones de este elemento entre los paquetes de capas expandibles de la montmorillonita por intercambio catiónico durante el proceso de peptización de las partículas del mineral arcilloso con polifosfato de sodio y carbonato de sodio. El contenido también alto de potasio en esta muestra se puede atribuir a la presencia de hidromicas, aunque no se pudo detectar esta fase por difracción de rayos-x .

Se conoce que el rango de relaciones Si:Al en los miembros de la montmorillonita pueden oscilar desde 1:1 hasta 3:1. La relación 3:2 corresponde a la fórmula cristaloquímica de la montmorillonita.

Las relaciones de Si:Al de las muestras investigadas son de 2,55 ; 2,91 ; 2,46 y 2,65 para las fracciones < 0,2 μm de las muestras M-001, M-002, M-003 y M-004, respectivamente; lo cual indica que estas relaciones concuerdan aceptablemente con un miembro intermedio de la montmorillonita.

Partiendo principalmente del contenido de Mg y de las relaciones Si:Al , así como también del contenido de los restantes elementos podemos considerar que el mineral arcilloso es una montmorillonita dioctaédrica.

En la tabla 2 se exponen los resultados del cálculo estequiométrico , el cual se efectuó de acuerdo con las indicaciones de Bulach, y las consideraciones de una montmorillonita ideal, las cuales concuerdan aceptablemente con el rango de resultados realizados por Wiegmann , Horte y Kranz [15] para diferentes miembros del grupo de las montmorillonitas.

En la capa tetraédrica, el Si ha sido sustituido por Al en cantidades que se encuentran enmarcadas dentro de un amplio rango, que oscila des-

Tabla 2 Composición de la montmorillonita según la fórmula cristaloquímica :

cristaloquímica: $Me_S [Si_x Al_y [Al_p Fe_q Mg_r] O_{20} (OH)_4]$

Muestra	Catión		Capa				Suma
	intercambiable	tetraédrica	tetraédrica	octaédrica	octaédrica	octaédrica	
	S	x	y	p	q	r	
M - 001	0,77	7,73	0,27	2,76	1,07	1,04	4,87
M - 002	0,57	7,95	0,05	2,68	0,89	1,20	4,77
M - 003	0,59	7,66	0,34	2,77	1,16	1,23	4,16
M - 004	0,39	7,77	0,23	2,70	0,92	1,66	4,28

de 0,63 % hasta 4,25 % . Este isomorfismo en la capa tetraédrica se puede considerar según su intensidad de moderado, sin embargo el isomorfismo en la capa octaédrica se puede considerar que es mucho más

intenso, sustituyendo a más del 30 % de aluminio por iones de hierro y magnesio, pero con la característica de que esta sustitución se mantiene con un valor casi constante para todas las muestras (ver tabla 3).

Tabla 3 Intensidad de las sustituciones en las capas tetraédricas (Si por Al) y octaédricas (Al por Fe y Mg) de las montmorillonitas contenidas en las muestras analizadas.

Muestra	capa tetraédrica	capa octaédrica
M-001	3,28 %	30,8 %
M-002	0,63 %	32,7 %
M-003	4,25 %	30,7 %
M-004	2,87 %	32,5 %

Los resultados reflejados en las tablas 2 y 3 indican que el proceso de isomorfismo, fundamentalmente en la capa octaédrica, sucedió probablemente anterior a la formación del mineral arcilloso; es decir, en los minerales de la roca "madre" que originó la montmorillonita, o a través de procesos metamórficos hidrotermales o de temperismo tropical, donde se introdujeron alteraciones topoquímicas en las capas estructurales, o en la estructura total de los silicatos matrices. Tales reacciones topoquímicas son posibles a consecuencia de la intensa heterogeneidad estructural de minerales silicáticos con capas estructurales, y de la formación de uniones estables pero

irregulares, según su fortaleza, entre las capas estructurales que constituyen el mineral arcilloso en formación.

Análisis térmico

En la figura 1 se expone el desarrollo térmico de las curvas ATD y TG de la muestra M-002. Todas las curvas de ATD y TG de las muestras analizadas presentan un comportamiento térmico general similar en el rango de temperaturas de 35 a 1 000 °C ; sin embargo se observaron diferencias sustanciales en los efectos térmicos 1 y 2 (ver figura 1).

El primer efecto endotérmico de la curva ATD se encuentra enmarcado en el rango de temperaturas de

50 - 300 °C para todas las muestras analizadas, y está asociada a una pérdida escalonada de agua de hidratación de los cationes intercambiables incluidos entre el espacio de los paquetes de capas estructurales de la montmorillonita.

Según Mackenzie [7,8] la magnitud de la pérdida de agua depende del tipo de catión incluido.

En las curvas TG de las muestras investigadas varía muy poco la pérdida de masa en ese rango de temperaturas, y no se observa una correspondencia inequívoca en relación con la cantidad de cationes intercambiables, pero sí se destaca claramente que la nitidez del

proceso escalonado de la pérdida de agua del primer efecto endotérmico está en dependencia de la cantidad de Si que ha sido sustituido por Al en las capas tetraédricas, la cual está directamente en contacto con los iones hidratados.

A medida que la sustitución de Si por Al se hace mayor se destaca que el grado de ordenamiento de las esferas de hidratación del catión incluido es menor, dando como resultado que la diferenciación energética entre las distintas moléculas de H₂O que rodean a los iones incluidos desaparezca, provocando que el proceso de la pérdida de agua sea continuo.

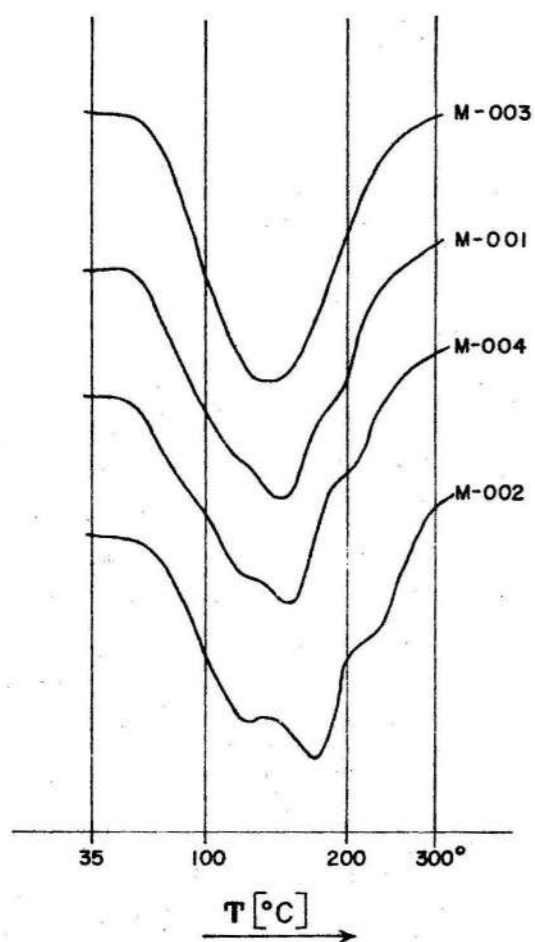


Fig. 2 Comparación del primer efecto endotérmico del ATD de las muestras investigadas en el rango de 35 °C a 300 °C .

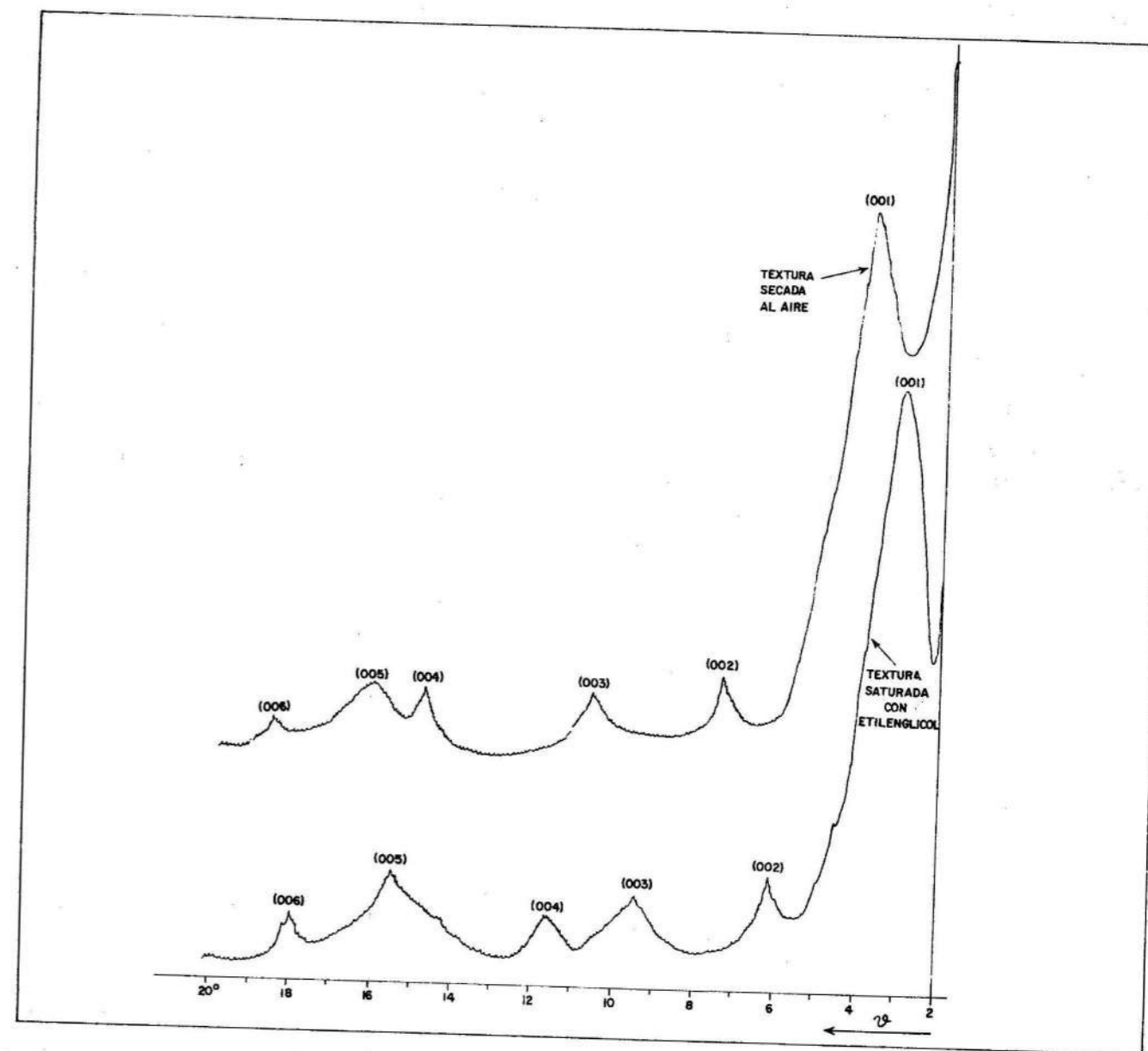
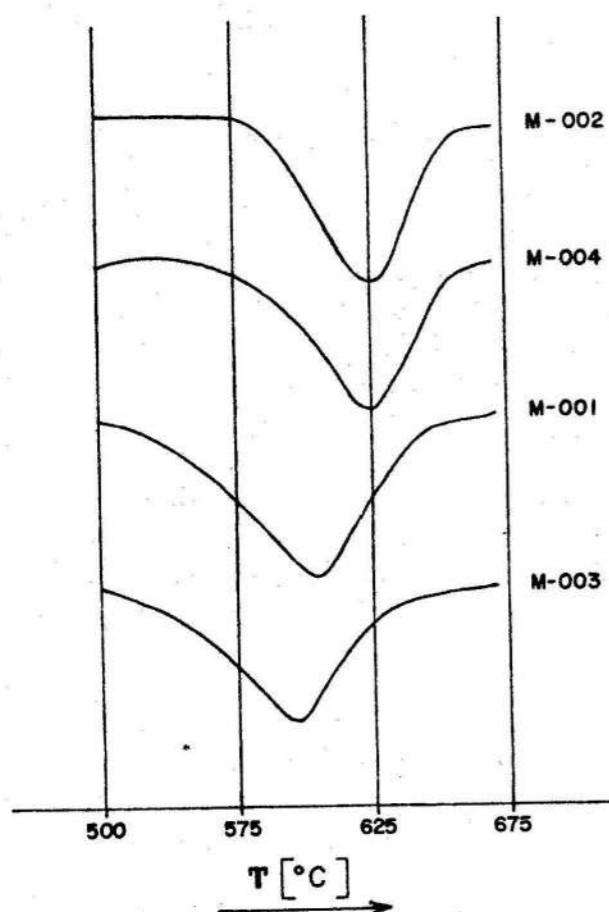


Fig. 4 Roentgenogramas de muestras de texturas secadas al aire y saturadas con vapores de etilenglicol radiación CuK₂

El segundo efecto térmico de la curva ATD corresponde a una reacción endotérmica, cuyo máximo se encuentra entre 625 y 650 °C y corresponde a la ruptura de los grupos hidroxilos (OH) de la capa octaédrica. La pérdida de masa de este proceso de deshidroxilación es alrededor de un 4,5 % y varía muy poco.

Schwiete, Gauglitz y Ackerman [13] demostraron que el calor de la reacción de deshidroxilación depende de la composición de la capa octaédrica y del tamaño del grano de la montmorillonita.

En la Fig. 3 se observa que el máximo de la temperatura del segundo efecto térmico de las curvas ATD presenta un desplazamiento a temperaturas menores, en la medida que



mayor cantidad de Al es sustituida por el Fe (ver Tabla 2).

La tercera reacción endotérmica es consecuencia de la destrucción del retículo cristalino de la montmorillonita y representa, también, la pérdida del pequeño resto de hidroxilos existentes. Tanto la energía involucrada en este proceso como la cantidad de hidroxilos desprendidos en forma de agua dependen del tipo de montmorillonita.

La reacción exotérmica (4) se desarrolla sin pérdida de masa, y es consecuencia de un nuevo ordenamiento reticular en la formación de nuevas fases (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , espinelas, SiO_2 , cristobalita, etc), que están en correspondencia con la química total de la montmorillonita.

Fig. 3 Comparación del segundo efecto endotérmico del ATD de las muestras investigadas en el proceso de deshidroxilación en el rango de 500 °C a 675 °C

En la Fig. 4 se exponen los roentgenogramas de la muestra M-002 texturada, secada al aire y saturada con vapores de etilenglicol. Ambos roentgenogramas son muy similares a los de las otras muestras. Las pequeñas diferencias encontradas, se deben seguramente a diferentes grados de saturación de etilenglicol que presentan las muestras, y a contenidos diferen-

tes de agua entre los paquetes de capas estructurales.

Según los criterios expuestos por Brown [2], Brindley [1], Ross y Hendricks [12] sobre múltiples estudios roentgenográficos de montmorillonitas, se puede concluir que los datos roentgenográficos de las muestras investigadas indican la presencia de una montmorillonita dioctaédrica, fundamentalmente cálcica

Tabla 4 Comparación de los resultados de Ross y Hendricks de una montmorillonita saturada en glicerina (1) con las muestras de textura secada al aire (2) y saturada con vapores de etilenglicol (3)

$I/I_{m\acute{a}x}$	$d(A^\circ)$ (hkl)	$I/I_{m\acute{a}x}$	$d(A^\circ)$ (hkl)	$I/I_{m\acute{a}x}$	$d(A^\circ)$ (HKL)
100	17,7 (001)	100	15,0 (001)	100	17,01 (001)
35	8,85 (002)	4	7,2 (002)	6	8,54 (002)
27	5,90 (003)	9	5,05 (003)	8	5,82 (003)
20	4,33 (004)	8	3,56 (004)	3	4,34 (004)
50	3,54 (005)	25	3,01 (005)	18	3,53 (005)
35	2,95 (006)	2	2,75 (006)	1	2,85 (006)

Mediante la comparación de los datos expuestos en la Tabla 4 se puede concluir que la montmorillonita presente en las muestras investigadas, presenta cierto grado de desorden de los paquetes de capas en el eje C_0 del retículo cristalino, supuestamente debido a que las sustituciones isomórficas de Si por Al en las capas tetraédricas, y de Al por Fe y Mg en las octaédricas, no ha ocurrido con igual intensidad en todas las capas a lo

largo de todo el retículo cristalino.

CONCLUSIONES

El análisis químico conduce a clasificar al mineral arcilloso como una montmorillonita dioctaédrica, predominantemente cálcica, en cuya estructura ha sufrido un isomorfismo moderado (< 4,3 %) la capa tetraédrica; sin embargo, en la capa octaédrica este es mucho más intenso, llegando a sustituirse de for-

ma casi constante algo más de un 30 % del aluminio por hierro y magnesio, sin encontrarse entre estos dos últimos elementos relación alguna.

A consecuencia de la sustitución isomórfica de Al por Fe y Mg, se observa una apreciable tendencia a disminuir la fortaleza de la unión de los hidróxilos en la capa octaédrica de acuerdo con la serie Mg-OH → Al-OH → Fe-OH, provocando un corrimiento del mínimo del efecto endotérmico (ca. 625-650 °C) hacia temperaturas menores (inferiores).

Los valores de $d(A^0)$ y las intensidades de los reflejos de difracción basales (001), así como la magnitud del corrimiento de las mismas en las muestras texturadas y saturadas con vapores de etilenglicol, corroboran la presencia de una montmorillonita dioctaédrica cálcica con cierto desordenamiento en los paquetes estructurales.

AGRADECIMIENTOS

A los compañeros del Laboratorio de Química de la Empresa de Geología de Santa Clara por la realización de los análisis químicos, de gran utilidad para este trabajo.

REFERENCIAS

1. BRINDLEY, G. W. : The x-ray identification and crystal structures of clay minerals. Moscow, The mineralogical society; 1955.
2. BROWN, G. : The x-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, The mineralogical society, 1972.
3. BULACH A., G. : Berechnung von mineralformal. Leipzig. Verlag F.

Grunstoffindustrie, 1970.

4. HENDRICKS S., B. : "Lattice structure of clay minerals" in, Journal Geology, No. 50, p. 276-290, 1942
5. HOFMANN, U. y otros : "Struktur und quellung von montmorillonit". Z. Krist. No. 86, p. 340-348, 1933.
6. KILMER V., J. y T. ALEXANDER : "Methods of making mechanical analysis of soils", in Soil Sci. No. 68, p. 15-24, 1949.
7. MACKENZIE R., C. : "The evaluation of clay minerals composition with particular reference to smectites" in, Silic. Ind. Jan. p. 12-18, 1960.
8. MACKENZIE R., C. : "Hydratationseigenschaften von montmorillonit". Ber. deutsch. Keram Ges. No. 41, p. 696-708, 1964.
9. MAGDEFRAU, E. y U. HOFMANN : "Kristallstruktur des montmorillonits" Z. Krist. No. 98, p. 289-323.
10. MARSHALL C., I. : "Layer lattices" in, Z. Krist. No. 91, p. 433-439, 1935
11. Quintana P., R. : "Metodología de investigación mineralógica de lateritas con alto contenido de minerales arcillosos". Reporte de investigación del Instituto de Geología y Paleontología de la Academia de Ciencias de Cuba. No. 1, p. 984.
12. ROSS C., S. y B. HENDRICKS : "Minerals of the montmorillonite group", in Prof. Pap. Vo. Geol. Surv., p. 23-79, 1945.
13. SCHWIETE H., E. y otros: Der einfluss der art, der kation belegung von montmorillonit auf sein thermische Verhalten. Köln/Opladen, 1962.
14. WIEGMANN, J. y H. HORTE, C. : "Eine methode zur analytischen bestimmung und beseitigung organischer bestandteile von tonen und ahnlichen gesteinen sowie boden" und Silikatechnik No. 16 ; p. 120-125, 1965.
15. WIEGMANN, J. ; H. HORTE C. y G. KRANZ "Mineralanalytische untersuchungen an glieder der montmorillonitgruppe" und Ber. d. dtsch. geol. wiss. b. miner. la. gerstattef. No. 11, p. 317-342, 1966.

CDU: 550.3 : 543.21 (729.11)

UTILIZACION DEL GRADIENTE TOTAL NORMAL DE LA GRAVEDAD EN EL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA PROFUNDA DE LA PROVINCIA PINAR DEL RIO

C. Dr. José A. Díaz Duque, Ing. Aida Beatriz Azze P., Ing. Orestes Díaz V., C. Dr. Guillermo Casarreal V., Centro Universitario de Pinar del Río

RESUMEN

En el trabajo se da una breve explicación de los fundamentos teóricos del método del gradiente total normal de la gravedad, que ha tenido una amplia utilización en el estudio de las particularidades estructurales de las regiones petrogasíferas, sobre todo en la URSS.

Se confeccionó un programa BASIC a partir del algoritmo de Berezhkin que permite calcular el gradiente total normal de la gravedad a lo largo de un perfil para diferentes valores de profundidad. El programa se corrió con los datos de dos perfiles regionales trazados transversalmente a la provincia de Pinar del Río.

Los resultados alcanzados en la aplicación del método han permitido ratificar determinadas conclusiones emitidas por algunos autores sobre la estructura profunda de la provincia de Pinar del Río, por otra parte, han permitido perfeccionar los criterios interpretativos del método para las condiciones de la provincia, y además, han servido de apoyo para la explicación de la evolución geotectónica de la Sierra de los Organos.

ABSTRACT

This work provides a brief explanation of the theoretical footings of the total normal gradient of gravity method, which has been widely used in the study of structural peculiarities of the petroleum-gas containing regions, above all, in the USSR.

A BASIC computer program was prepared from the Berezhkin algorithm, which allows to calculate the total normal gradient of gravity along a profile for different depth values. The program was implemented with data from regional profiles transversely plotted to the Pinar del Río province.

The results obtained in the implementation of this method have made possible to ratify certain conclusions reached by some authors on the deep structure of the Pinar del Río province. In addition to that, these results have allowed to improve the interpretative criteria of this method for the conditions of this province, and they have also served as a support for the explanation of the geotectonic evolution of the "Sierra de los Organos".