# SÍNTESIS HIDROTERMAL DE CAOLINITA MAGNESIANA

M. Bentabol  $^{(1)}$ , M.D. Ruiz Cruz  $^{(1)}$ , F.J. Huertas  $^{(2)}$  y J. Linares  $^{(2)}$ 

<sup>(1)</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga <sup>(2)</sup> Estación Experimental del Zaidín. CSIC, Prof. Albareda 1, 18008 Granada

## INTRODUCCIÓN

Los minerales del grupo de la caolinita (caolinita, dickita y nacrita) generalmente contienen escasa proporción de elementos diferentes de Si y Al. No obstante, la presencia de Fe<sup>3+</sup> en caolinitas naturales se conoce desde hace años (Herbillon et al. 1976; Mestdag et al. 1980; Cuttler, 1981; Stone y Torres Sánchez, 1988; Delineau et al. 1994; Gaite et al. 1997). Además se han descrito ocasionalmente caolinitas ricas en Cr (Brookin, 1973; Maksinovic y Brindley, 1980; Maksinovic et al. 1981; Shing y Gilkes, 1991), asociadas a la alteración hidrotermal de rocas básicas y ultrabásicas. Las caolinitas naturales contienen, en cambio, muy bajos contenidos en Mg. Los contenidos máximos (del orden de 0.05 apfu) se han descrito en haloisitas ricas en Cr, formadas durante la alteración de rocas ultrabásicas (Maksinovic et al. 1981).

Caolinitas con apreciables contenidos en Fe han sido también sintetizadas por diferentes investigadores (Angel et al. 1975; Petit et al. 1990; Iriarte, 2003; Iriarte et al. 2005). Existen en cambio pocos datos acerca de la sustitución isomorfa de otros cationes, como Cu, Ga, etc, (Angel et al. 1975; Meads et al. 1975; Petit et al. 1995; Martin et al. 1998) y no tenemos noticia alguna acerca de la síntesis de caolinita con cantidades apreciables de Mg o Ni. En este trabajo presentamos los resultados obtenidos a través de una serie de reacciones hidrotermales que conducen a caolinitas ricas en Mg o en Mg y Ni.

#### RESULTADOS

La caolinita rica en Mg (o en Mg+Ni) se ha obtenido a partir de la reacción de caolinita de baja cristalinidad (patrón KGa-2 sometido a una intensa molienda) y soluciones conteniendo Mg<sup>2+</sup> (o Mg<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>). Los experimentos se realizaron a 200 y 400°C y tiempos de reacción variables, entre 1 hora y 30 días. Los productos sólidos de las reacciones se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojos (IR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM/AEM). Como subproducto de las reacciones se obtuvo brucita a tiempos cortos de reacción y posteriormente serpentina rica en Al y clorita con una composición similar.

El estudio de las soluciones y la evolución morfológica y estructural de la caolinita indican que la formación de la asociación Mg-caolinita + Al-serpentina ocurrió a través de un proceso de disolución-precipitación. A tiempos cortos de reacción, la caolinita que se origina tiene una morfología esférica. A tiempos de reacción (o temperatura) crecientes, se originan partículas laminares de gran tamaño y/o paquetes de caolinita (Figs. 1,2).

Los datos analíticos indican que el contenido en Mg (o en Mg+Ni) en la caolinita aumenta en función del tiempo de reacción y de la temperatura, alcanzando hasta 0.46 átomos de Mg por fórmula unidad (apfu, para  $O_5(OH)_4$ ) y 0.56 apfu de Mg+Ni (Tabla 2).

#### DISCUSIÓN

El aumento de la sustitución isomorfa de Al por Mg (o por Mg+Ni) se refleja en un aumento paralelo del parámetro b de la caolinita (Fig. 3). Por otra parte, los espectros de infrarrojos revelan un desplazamiento de la banda a 3668 cm<sup>-1</sup> hacia altas frecuencias y la presencia de una nueva banda a 844 cm<sup>-1</sup>, interpretada como debida a la deformación de los grupos Al-OH-Mg.

Sobre la base de los datos disponibles, la presencia de capas ricas en Mg, interestratificadas en la estructura de la caolinita, no puede ser completamente descartada. Sin embargo, varios hechos indican que el Mg (o el Mg y el Ni) sustituyen al Al en la capa octaédrica de la caolinita. Los más significativos son:

1) La evolución del parámetro b al aumentar la sustitución fengítica (Fig. 3);

| Reacción (proporciones molar                        | Temperatura   |          |
|---|---|----------|
| 1kln+0.6 Mg(OH)2                                    | 3 horas (T-3h), 1 día (T-1), 5 días (T-5)<br>15 días (T-15), 30 días (T-30) | 200 ºC   |
| 1kln+0.6 Mg(OH)2                                    | 1 hora (TC-1h), 3 horas (TC-3h), 6 horas (TC-6h)                            | ) 400 °C |
| <u>1kln+0.3 Mg(OH)2+0.3 MgCl2</u><br>Kln: Caolinita | 5 días (TM-5), 15 días (TM-15), 30 días (TM-30)                             | 200 °C   |
| Tabla 1: Reacciones estudiadas                      |   |          |



Figura 1: Imágenes a bajos aumentos de los productos de la reacción T tras 3 horas (A) y 1 día de reacción (B). Kln: Caolinita. Brc: Brucita. Ant: Anatasa.

- 2) La falta de evidencia de la existencia de estructuras interestratificadas en las imágenes de alta resolución y en los diagramas de difracción de electrones;
- la homogeneidad composicional de las partículas;
- 4) el desplazamiento y/o aparición de nuevas bandas en los espectros de infrarrojos.

Los datos previos acerca de caolinitas ricas en Cr, en las que el contenido en Mg es relativamente alto (0.05 apfu), sugieren que la caolinita magnesiana debe ser rara en la naturaleza y debería encontrarse en medios ricos en Mg, tales como los productos de alteración de rocas ultrabásicas. Por otra parte, las serpentinas alumínicas (amesita y lizardita alumínica) son también minerales raros, formados en medios muy ricos en Al (Bailey, 1991; Wicks y O'Hanley, 1991). Así, la paragénesis obtenida en el laboratorio sólo sería estable en medios con disponibilidad simultánea de Al y Mg. De hecho, se sabe que el contenido en Al y Ni en serpentinas depende fundamentalmente de la composición global de las rocas en las que aparecen y no de factores cristaloquímicos (Wicks y O'Hanley, 1991).

Por otra parte, el hecho de que la composición de ambas fases no varíe apreciablemente entre 200 y 400°C sugiere que la asociación caolinita magnesiana-serpentina alumínica es estable a 200°C. Por el contrario, a 400°C la caolinita aparece parcialmente transformada en hidralsita y la serpentina coexiste con una pequeña pro-



Figura 2: Productos de la reacción TC tras 3 horas. A: Bajos aumentos. B: Imagen de alta resolución de caolinita. Kln: Caolinita. Srp: Serpentina.

porción de clorita di,trioctaédrica con composición similar a la serpentina, que parece ser la fase estable a 400°C.

#### AGRADECIMIENTOS

Este estudio se ha realizado con el soporte económico del Proyecto BTE-2003-01382 (Ministerio de Educación y Cultura) y del Grupo de la Junta de Andalucía RNM-199.

### REFERENCIAS

- Angel, B.R., Richards, K., y Jones, J.P.E. (1975). Proc. Int. Clay Conf. 1975, 297-304.
- Bailey, S.W. (1991) Pp. 169-188 in: Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas) (S.W. Bailey editor) Rev. Mineral., 19. Mineralogical Society of America.
- Brookins, D.G. (1973) Clays Clay Miner., 21, 421-422.
- Cuttler, A.H. (1981). Clay Miner., 16, 69-80.
- Delineau, T., Allard, T., Muller, J.P., Barrès, O., Yvon, J., y Cases, J.M. (1994). Clays Clay Miner., 42, 308-320.
- Gaite, J.M., Ermakoff, P., y Muller, J.P. (1997 Phys. Chem. Miner., 20, 242-247.

| <u>T-15</u>   | T-30 |      | TM-30 |      | TC-3h |      |      |
|---------------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Si            | 2.17 | 2.00 | 2.01  | 1.95 | 1.64  | 1.98 | 2.01 |
| Alıv          | 0.00 | 0.00 | 0.00  | 0.05 | 0.36  | 0.02 | 0.00 |
| $Al^{\rm VI}$ | 1.70 | 1.86 | 1.66  | 1.81 | 1.74  | 1.89 | 1.67 |
| Fe            | 0.02 | 0.05 | 0.08  | 0.07 | 0.03  | 0.00 | 0.04 |
| Mg            | 0.08 | 0.13 | 0.35  | 0.14 | 0.30  | 0.17 | 0.42 |
| Ni            | 0.00 | 0.00 | 0.00  | 0.06 | 0.23  | 0.00 | 0.00 |
| <u>Σoct.</u>  | 1.80 | 2.04 | 2.09  | 2.08 | 2.30  | 2.06 | 2.13 |

Tabla 2: Análisis representativos de caolinitas



Figura 3: Evolución del parámetro b de la caolinita magnesiana en función del contenido en  ${}^{IV}Al$ 

Herbillon, A.J., Mestdag, M.M., Vielvoye, L. y Derouane, E.G. (1976) Clay Miner., 11, 201-220.

Iriarte, I. (2003) PhD Thesis, Universidad de Granada.

Iriarte, I., Petit, S., Huertas, F.J., Fiore, S., Grauby, O.,

Decarreau, A., y Linares, J. (2005). Clays Clay Miner., 53, 1-10.

- Maksinovic, Z., y Brindley, G.W. (1980) Clays Clay Miner., 28, 295-302.
- Maksinovic, Z., White, J.L., y Logar, M. (1981). Clays Clay Miner., 29, 213-218.
- Martin, F., Petit, S., Decarreau, A., Ildefonse, P., Grauby, O., Beziat, D., Parseval, P, y Noack, Y. (1998). Clay Miner., 33, 231-241.
- Meads, R.E. y Malden, P.S. (1975). Clay Miner., 10, 313-345.
- Mestdag, M.M., Vievoye, L. y Herbillon, A.J. (1980). Clay Miner., 15, 1-13.
- Petit, S., y Decarreau, A. (1990). Clay Miner., 25, 181-196.
- Petit, S., Decarreau, A., Mosser, C., Ehret, G. y Grauby, O. (1995) Clays Clay Miner., 43, 482-494.
- Shing, B. y Gilkes, R.J. (1991). Clays Clay Miner., 39, 571-579.
- Stone, W.E.E. y Torres Sánchez, R.M. (1988) J. Chem. Soc., Faraday Transactions, 84, 117-132.
- Wicks, F.J. y O'Hanley, D.S. (1991) Pp. 91-167 in: Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas). (S.W. Bailey editor) Rev. Mineral., 19. Mineralogical Society of America.