

Relación entre Morfología y Estructura en Serpentinias Sintéticas Ricas en Al

/MARÍA JOSÉ BENTABOL MANZANARES (*), MARÍA DOLORES RUIZ CRUZ

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos s/n. 29071, Málaga (España)

INTRODUCCIÓN.

La relación entre la estructura y la morfología de los minerales del grupo de la serpentina ha sido objeto de estudio desde los trabajos de Roy y Roy (1954) y Bates (1959). Las serpentinias mas comunes son magnesianas, pero también se han descrito y sintetizado serpentinias ricas Al (amesita, lizardita aluminica, brindleyita)

En este trabajo hemos sintetizado una serie de serpentinias ricas en Al, con Mg, Ni y Co como principales cationes trioctaédricos, con objeto de estudiar la influencia del Al en la estructura y la morfología de las serpentina.

Con este objetivo se han ensayado una serie de reacciones, partiendo de caolinita (Tabla 1). La identificación y caracterización de los productos sólidos de las reacciones se realizó por difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM/AEM).

RESULTADOS.

En los sistemas estudiados, la caolinita se disuelve tras pocas horas de reacción y se originan importantes cantidades de serpentina de Al-Mg, Al-Ni y Al-Co. En todos los casos se forma además una pequeña cantidad de caolinita con contenidos importantes en Mg, Ni y Co, junto a fases transicionales tales como brucita, Ni(OH)₂ y Co(OH) (Tabla 1).

El refinamiento estructural realizado a partir de los diagramas de XRD indica diferencias importantes entre las tres

serpentinias. La serpentina de Al-Mg se ha indexado como un politipo 2H₂, con los siguientes parámetros: a = 5.326 (0.002) Å, c = 14.315 (0.008) Å. Las serpentinias de Al-Ni y Al-Co se han indexado como politipos 1M (Tabla 1), con los siguientes parámetros. Para la serpentina Al-Ni: a = 5.290 (0.004) Å, b = 9.148 (0.007) Å, c = 7.304 (0.006) Å, β = 104.01° (0.06); y para la serpentina de Al-Co, a = 5.343 (0.005) Å, b = 9.227 (0.008) Å, c = 7.372 (0.008) Å, β = 103.76° (0.08). Las diferencias entre las tres serpentinias afectan a los parámetros b y csenβ, que pueden atribuirse fundamentalmente al tamaño del catión octaédrico.

Las imágenes de TEM obtenidas a bajos aumentos revelan que las tres serpentinias sintetizadas muestran diferencias en tamaño de partícula y morfología (Fig. 1): pequeñas partículas laminares (400x175 Å) en el caso de la serpentina de Al-Mg; partículas curvadas de mayor tamaño en el caso de la serpentina de Al-Ni (1000x180 Å); y paquetes de partículas de mayor espesor en el caso de la serpentina de Al-Co (2500x850 Å). Las fórmulas medias de los tres tipos de serpentina se recogen en la Tabla 2. Excepto para el caso de la serpentina de Al-Mg, los datos químicos indican la presencia de dos poblaciones, con contenidos en Si de ~1.80 átomos por fórmula unidad (apfu) y ~2.0 apfu. En ambos casos, con bajos contenidos octaédricos (2.44-2.65 apfu).

Las imágenes de alta resolución indican que las diferencias morfológicas se deben, en cierto modo, a diferencias estructurales. En el caso de la

serpentina de Al-Mg domina una estructura plana, en la cual alternan de forma desordenada varios politipos (Fig. 2A); en el caso de la serpentina de Al-Ni

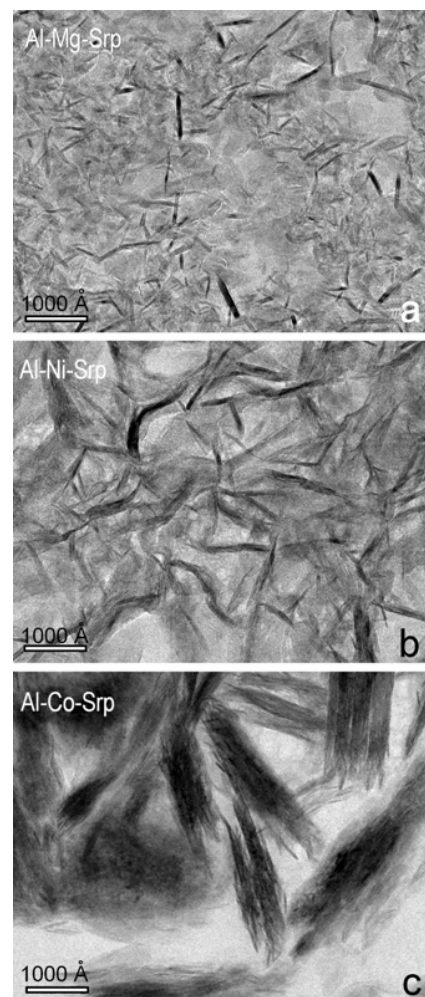


Fig. 1. Imágenes de bajos aumentos mostrando el tamaño y la morfología típica de la serpentina de Al-Mg (a), la serpentina de Al-Ni (b) y la serpentina de Al-Co (c).

Reacciones ensayadas	Productos de la reacción	Politipos	Parámetros			
			a	b	c	β
1 caolinita + 1.8 Mg(OH) ₂	Caolinita con Mg + serpentina Al-Mg ± Mg(OH) ₂	2H ₂	5.326		14.315	
1 caolinita + 1.8 Ni(OH) ₂	Caolinita con Ni + serpentina Al-Ni ± clorita ± Ni(OH) ₂	1M	5.290	9.148	7.304	104.01
1 caolinita + 1.8 Co(OH) ₂	Caolinita con Co + serpentina Al-Co ± boehmita ± Co(OH)	1M	5.343	9.227	7.372	103.76

Tabla 1. Sistemas estudiados y productos de las reacciones

palabras clave: Amesita, brindleyita, caolinita, síntesis hidrotermal, lizardita aluminica, serpentina **key words:** Amesite, brindleyite, kaolinites, hydrothermal synthesis, Al-lizardite, serpentine

Muestras	Composición	Σ oct. (apfu)
Serpentina de Al-Mg	$(Al_{0.73}Fe_{0.02}Mg_{2.00})(Si_{1.74}Al_{0.26})O_5(OH)_4$	2.76
Serpentina de Al-Ni	$(Al_{0.96}Fe_{0.05}Ni_{1.62})(Si_{1.78}Al_{0.22})O_5(OH)_4$	2.63
	$(Al_{1.01}Fe_{0.03}Ni_{1.40})(Si_{2.03})O_5(OH)_4$	2.44
Serpentina de Al-Co	$(Al_{0.88}Fe_{0.05}Co_{1.73})(Si_{1.81}Al_{0.19})O_5(OH)_4$	2.65
	$(Al_{0.89}Fe_{0.04}Co_{1.58})(Si_{2.02})O_5(OH)_4$	2.51

Tabla 2. Fórmulas medias de las serpentinas sintéticas

(Fig. 2B), la curvatura de las partículas se debe a la curvatura de las capas (radio de curvatura ~ 500 Å), que aunque notablemente menor, recuerda la estructura del crisotilo (Yada, 1967, 1971). Y en el caso de la serpentina de Al-Co (Fig. 3), las imágenes revelan la presencia de una estructura modulada, que recuerda a la de la antigorita (Mellini et al., 1987; Auzende et al., 2002; Grobety, 2003).

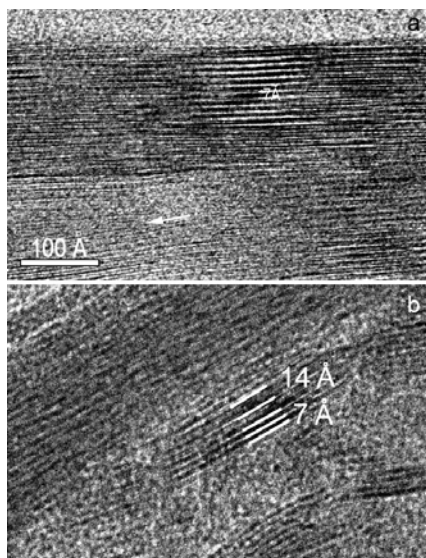


fig. 2. Imágenes de alta resolución de partículas planas de la serpentina de Al-Mg (a), partículas planas y curvadas de la serpentina de Al-Ni (b).

Los espectros de infrarrojos de nuestras serpentinas, aunque influenciados por la presencia de caolinita, se caracterizan por una banda intensa y ancha a ~ 3458 cm^{-1} . La deconvolución de esta banda permite la observación de 4 bandas distintas (3609, 3458, 3310 y 3100 cm^{-1}), que se interpretan como debidas al desdoblamiento de la banda de vibración de los grupos OH externos, causada por la presencia de Al y lugares vacantes en la capa octaédrica.

CONCLUSIONES.

Las serpentinas formadas en los tres sistemas estudiados muestran como características comunes, un importante desorden estructural y, una asimétrica distribución del Al entre las capas tetraédrica y octaédrica.

Las principales diferencias afectan al tamaño de partícula y a la organización estructural. El tamaño de partícula parece estar determinado por el pH inicial, que varía entre 6.90 en el sistema con Ni y 9.75, en el sistema con Mg, que controlaría la velocidad de disolución de la caolinita y precipitación de la serpentina.

Por el contrario, la morfología y la estructura parecen venir controlados por el tamaño del catión octaédrico y por el grado de sustitución octaédrica. Las diferentes estructuras son probablemente, como en el caso de las serpentinas típicas, un reflejo de los diferentes mecanismos que conducen a un mejor ajuste entre las capas tetraédrica y octaédrica. En el caso del término con Mg y de las poblaciones con menores contenido en Si de las serpentinas de Ni y Co, la sustitución tetraédrica parece ser suficiente para conseguir un buen ajuste entre ambas capas lo que origina estructuras planas. Las poblaciones ricas en Si resuelven tal ajuste mediante dos mecanismos

diferentes: curvatura de las capas en el caso de la serpentina de Ni y modulaciones en el caso de la serpentina de Co.

Nuestros resultados sugieren que la presencia de un gran número de vacancias en las posiciones octaédricas es necesaria para estabilizar la estructura de las serpentinas ricas en Al.

REFERENCIAS.

- Auzende, A.L., Devouard, B., Gillot, S., Daniel, I., Baronnet, A. & Lardeaux, J.M., (2002): Serpentinites from Central Cuba: petrology and HRTEM study. *Europ. J. Miner.*, 14, 905-914.
- Bates, T.F. (1959): Morphology and crystal chemistry of 1:1 layer lattice silicates. *Amer. Mineral.*, 44, 78-114.
- Grobety, B. (2003): Polytypes and higher-order structures of antigorite: a TEM study. *Amer. Mineral.*, 88, 27-36.
- Mellini, M., Tromsdorff, V., Compagnoni & R. (1987): Antigorite polysomatism: behaviour during progressive metamorphism. *Cont. Miner. Petrol.*, 97, 147-155.
- Roy, D.M. & Roy, R. (1954): An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *Amer. Mineral.*, 39, 957-975.
- Yada, K. (1967): Study of crysotile asbestos by a high resolution electron microscope. *Acta Crystall.*, A23, 704-707.
- Yada, K. (1971): Study of microstructures of crysotile asbestos by a high resolution electron microscope. *Acta Crystall.*, A27, 659-664.

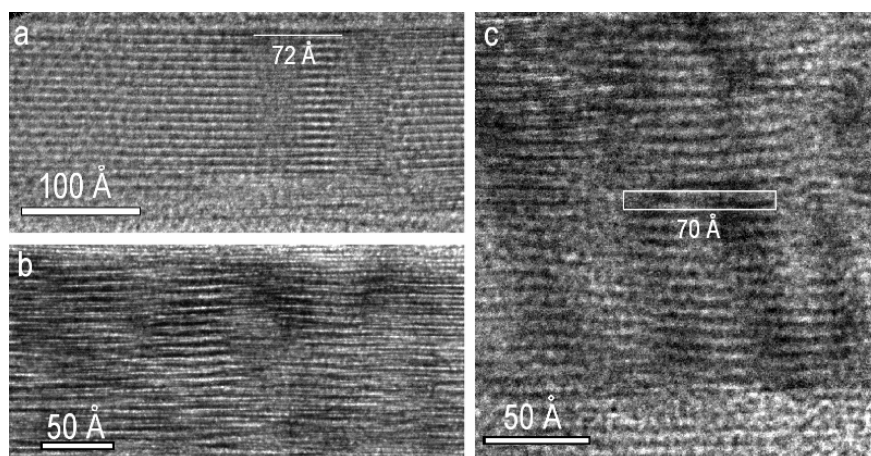


fig. 3. Imágenes de alta resolución mostrando modulaciones varias partículas de serpentina de Al-Co.