

# Solución sólida en micas sintetizadas hidrotermalmente a partir de caolinita a 400°C

María J. Bentabol (1\*), Isabel Abad (2)

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)

(2) Departamento de Geología y CEACTierra. Universidad de Jaén, 23071, Jaén (España)

\* corresponding author: bentabol@uma.es

**Palabras Clave:** caolinita, síntesis hidrotermal, mica blanca, mica intermedia sodo-potásica. | **Key Words:** kaolinite, hydrothermal synthesis, white mica, intermediate Na-K mica.

## INTRODUCCIÓN

La transformación de caolinita en mica dioctaédrica ha sido descrita y sintetizada en diferentes condiciones de temperatura, pH y ambientes químicos (Chermark y Rimstidt, 1990; Huang, 1993; Bauer et al., 1998; Bentabol et al., 2003, 2006a). Sin embargo, la transformación de la caolinita en micas trioctaédricas no ha sido estudiada. No obstante, la biotita se ha sintetizado a partir de geles a altas temperaturas (Hewitt y Wones, 1975; Frank-Kamenetskii et al., 1990; Papin et al., 1997; Boukili et al., 2015).

El objetivo de este trabajo ha sido investigar la sustitución de Al por Mg en la capa octaédrica de las micas sintetizadas a 400°C a partir de caolinita, utilizando soluciones con diferente contenido en Mg<sup>2+</sup> y en Na<sup>+</sup> y/o K<sup>+</sup>.

## METODOLOGÍA

En esta investigación se describe la síntesis de micas a partir de caolinita de Georgia de baja cristalinidad (patrón KGa-2), sometida a una intensa molienda. Para ello se ha trabajado con tres sistemas químicos: Na<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (reacciones RH y R), K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (reacciones PH y P) y K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (reacciones SH, S y OH) en reactores de alta presión Inconel 600 (Parr 4740), a temperatura constante de 400°C y con una relación solución:sólido de 1:15. Las reacciones indicadas para cada sistema químico se diferencian en los tiempos de reacción (entre 30 minutos y 30 días) y las diferentes concentraciones de Mg<sup>2+</sup> (0,27 y 0,40 mol/L) empleadas en la síntesis.

Los productos sólidos de las reacciones han sido caracterizados mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de transmisión, en este último caso, con la fracción < 2µm de las muestras seleccionadas embutidas en resina epoxi.

## RESULTADOS

### Difracción de rayos X

El análisis de los difractogramas de rayos X obtenidos de los productos sólidos formados en las distintas reacciones indican la presencia de la asociación mineral mica + caolinita rica en Mg + serpentina aluminica, junto a cantidades menores de boehmita (reacciones PH y P), natrolita potásica (reacciones SH y S) y sodalita (reacciones RH y SH). La caolinita y la serpentina son muy similares a las sintetizadas en trabajos previos (Bentabol et al., 2006b, 2010).

Las diferencias más importantes entre las reacciones es el contenido en Mg en solución. Este contenido hace que la relación mica/serpentina+caolinita decrezca cuando aumenta el contenido en Mg. Sin embargo, no influye en la composición de la capa octaédrica.

El aumento de tiempo de reacción produce dos cambios evidentes, la mejora en la resolución de las reflexiones y la aparición de clorita. En las reacciones ensayadas con K se observó un estrechamiento del pico a 10.21 Å, acompañado de un aumento del espaciado de la reflexión 060. En las reacciones libres de K se observa una clara evolución de una fase micácea a 12 Å hasta 9.65 Å, correspondiente a una mica tipo preiswerkita (biotita sódica), pasando a paragonita a las 3 horas de reacción.

Se realizó el refinamiento de los parámetros de la celdilla, recogidos en la tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros (Å) de la celdilla unidad de algunas de las micas sintetizadas.

Reacción	a	b	c	β
PH-1 día	5,267	9,169	10,153	99,90
PH-30 días	5,347	9,286	10,264	100,26
RH-1 día	5,220	9,050	9,790	100,21
RH-30 días	5,220	9,043	9,798	100,22

## Microscopía electrónica de transmisión

El estudio realizado mediante microscopía electrónica reveló, en el caso de las reacciones en el sistema con K, la siguiente evolución con el tiempo de reacción: a 30 minutos, flogopita + mica blanca + serpentina + caolinita, a 3 horas, la misma asociación, pero desaparece la caolinita, que se transformó a tiempos largos en biotita+clorita (Tabla 2, 3). La mica blanca se caracteriza por una combinación de sustitución fengítica y biotítica (Tabla 2, 1) y, la biotita, por la presencia de elevados contenidos en <sup>VI</sup>Al (Tabla 2, 2-3).

En las reacciones libres de K se observaron cristales grandes de serpentina y caolinita asociados a partículas de pequeño tamaño de mica sódica. La diferencia fundamental observada con el tiempo de reacción fue en la composición de estas micas. A pocas horas, las micas muestran composiciones sódicas de carácter illítico (Tabla 2, 6-7) y, a 30 días de reacción, las partículas tienen más Mg, como la preiswerkita (Tabla 2, 4-5).

El sistema más complejo fue el de las micas sintetizadas utilizando Na y K, donde se observaron dos poblaciones de micas. La población más abundante mostró que dominaba la sustitución fengítica y una gran variedad de proporciones de Na/K, desde moscovita a mica sódica, pasando por micas intermedias; la segunda población se caracteriza por la sustitución biotítica y una relación Na/K también variable (Tabla 2, 6-8).

## Espectroscopia infrarroja

En los espectros de infrarrojos de los productos sólidos de las reacciones se observan las bandas características de las micas, pero a pocas horas de reacción aparecen asociadas a caolinita y, a tiempos largos, a serpentina.

## DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos mediante DRX y TEM son coherentes y complementarios, ya que el TEM permite, además, discriminar aspectos composicionales y confirma que en la asociación mica+serpentina-Al+caolinita-Mg obtenida a partir de la caolinita a 400 °C, las micas neoformadas se caracterizan por una composición muy variada (Tabla 2).

El incremento del contenido en Mg<sup>2+</sup> en solución causó un incremento de la relación serpentina/mica en los productos de las reacciones, sin embargo, parece que no afecta de manera importante a las composiciones de la mica ni de la serpentina.

El aumento de la relación Na/K en los sistemas ensayados con Na+K causó un relativo descenso en la presencia de los términos ricos en K.

Tabla 2. Composiciones medias de las micas sintetizadas en las distintas reacciones.

	PH			RH		SH	OH	S
	1	2	3	4	5	6	7	8
Si	3.25	2.89	2.69	3.74	3.61	2.93	3.30	3.20
<sup>IV</sup> Al	0.75	1.11	1.31	0.26	0.39	1.07	0.67	0.80
<sup>VI</sup> Al	1.83	1.15	1.05	1.65	1.28	1.81	1.84	1.75
Fe	0.15		0.98	0.04	0.06	0.05	0.02	
Ni		0.29		0.05	0.08	0.07		
Mg	0.12	1.22	0.72	0.28	0.87	0.96	0.13	0.31
∑ <sub>oct</sub>	2.10	2.66	2.75	2.01	2.30	2.89	1.99	2.06
Na				0.57	0.66	0.20	0.48	0.74
K	0.72	0.65	0.77			0.56	0.48	0.20

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha recibido financiación del Proyecto CGL-2012-31872 y los Grupos de Investigación de la Junta de Andalucía RNM-199 y RNM-325.

## BIBLIOGRAFÍA

- Bauer, A.; Velde, B.; Berger, G., 1998. Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Appl. Geochem.*, 5, 619-629.
- Bentabol, M.; Ruiz Cruz, M.D.; Huertas, F.J.; Linares, J., 2003. Hydrothermal transformation of kaolinite to illite at 200 and 300°C. *Clay Miner.*, 38, 161-172.
- , Huertas, F.J.; Linares, J., 2006a. Chemical and structural variability of illitic phases formed from kaolinite in hydrothermal conditions. *Appl. Clay Sci.*, 32, 111-124.
- , Huertas, F.J.; Linares, J., 2006b. Hydrothermal synthesis of Mg- and Mg-Ni-rich kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 54, 667-677.
- , Sobrados, I., 2010. Chemistry, morphology and structural characteristics of synthetic Al-lizardite. *Clay Miner.*, 45, 131-143.
- Boukili, B.; El Moutaouakkil, N.; Robert, J.L.; Meunier, A.; Della Ventura, G., 2015. Experimental investigation of trioctahedral micas in the Na<sub>2</sub>O-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HF system. *J. Mater. Environm. Sci.*, 6, 2917-2928.
- Chermak, J.A. & Rimstidt, J.A., 1990. The hydrothermal transformation rate of kaolinite to muscovite/illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2979-2990.
- Frank-Kamenetskii, V.A.; Goilo, E.A.; Kotov, N.V.; Rieder, M., 1990. Structural transformation of kaolins into (Ni, Al) serpentine-like phases and subsequently into trioctahedral micas under hydrothermal conditions. *Clay Miner.*, 25, 121-125.
- Hewitt, D.A. & Wones, D.R., 1975. Physical properties of some synthetic Fe-Mg-Al trioctahedral biotites. *Am. Mineral.*, 60, 854-862.
- Huang, W.L., 1993. The formation of illitic clays from kaolinite in KOH solution from 225 °C to 350 °C. *Clays Clay Miner.*, 41, 645-654.
- Papin, A.; Sergent, J.; Robert, J.L., 1997. Intersite OH-F distribution in an Al-rich synthetic phlogopite. *Eur. J. Mineral.*, 9, 501-508.