

T 8/31

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha <u>05.02.03</u>
ENTRADA NUM. <u>270</u>

# FORMACIÓN DE MINERALES DE LA ARCILLA EN EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ ENTRE 150 Y 225°C.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento <u>614836919</u>
N.º Copia <u>16022920</u>

UNIVERSIDAD DE GRANADA	
<table border="1"><tr><td>14 ENE. 2003</td></tr></table>	14 ENE. 2003
14 ENE. 2003	
COMISION DE DOCTORADO	

Iñaki Iriarte Lecumberri  
Tesis Doctoral  
2003



FORMACIÓN DE MINERALES DE LA ARCILLA EN  
EL SISTEMA  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$   
ENTRE 150 Y 225°C.

Memoria presentada para optar al grado  
de Doctor en Ciencias, por la Universidad  
de Granada, Sección de Geológicas, por  
D. Iñaki Iriarte Lecumberri.



Granada, 13 de Enero de 2003

Visado en Granada a 13 de Enero de 2003

LOS DIRECTORES

Fdo. Dr. D. José Linares González  
Prof. De Investigación del CSIC

Fdo. Dra. D<sup>a</sup> Sabine Petit  
Chargée de recherche 1ère classe CNRS

Fdo. Dr. D. F. Javier Huertas Puerta  
Investigador del CSIC



## 0. INDICE

MATERIA	PAGINA
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Aspectos generales	1
1.2. Las esmectitas. Estructura cristalina	6
1.3. Clasificación de esmectitas	10
1.4. ¿Por qué la síntesis de esmectitas?	11
1.5. Antecedentes bibliográficos	13
1.5.1. Síntesis de estevensita y hectorita	14
1.5.2. Síntesis de saponita	14
1.5.3. Síntesis de esmectita dioctaédrica alumínica	15
1.5.4. Síntesis de esmectita dioctaédrica férrica	18
1.5.5. Series composicionales	19
2. OBJETIVOS	21
3. MATERIAL Y MÉTODOS	22
3.1. Técnicas instrumentales de análisis	22
3.1.1. Difracción de Rayos-X	22
3.1.2. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	23
3.1.3. Estudio morfológico y microanálisis	24
3.1.4. Análisis químico de los geles	24
3.1.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	24
3.2. El material de partida	26
3.2.1. Composiciones química de los geles	26
3.2.2. Elección del método de preparación de los geles	28
3.2.2.1. Geles tipo I	29
3.2.2.1. Geles tipo II	31
3.2.2.1. Geles tipo III	40
3.2.3. Materiales de partida	49
3.3. El tratamiento hidrotermal	51



3.3.1. La temperatura	49
3.3.2. La presión	52
3.3.3. El tiempo	52
3.3.4. La relación sólido / líquido	52
3.3.5. La solución hidrotermal (el pH)	52
3.3.6. Los reactores	57
3.4. Preparación de las muestras para la caracterización	58
4. LOS MATERIALES NEOFORMADOS	59
4.1. Composiciones dioctaédricas	59
4.1.1. pH < 8	59
4.1.1.A Geles alumínicos con Mg y sin Fe	59
4.1.1.B Geles alumínicos con Fe y sin Mg	65
4.1.2. pH > 8	100
4.1.2.A Geles alumínicos con Mg y sin Fe	100
4.1.2.B Geles alumínicos con Fe y sin Mg	114
4.2. Composiciones trioctaédricas	136
4.2.1. Geles magnésicos sin Al ni Fe	136
4.2.2. Geles magnésicos con Al y sin Fe	145
4.2.3. Geles magnésicos con Fe y sin Al	158
5. CONCLUSIONES GENERALES	185
6. BIBLIOGRAFÍA	186



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Aspectos generales

La definición de **arcilla** fue formalizada por primera vez en 1546 por Agricola. Posteriormente esta definición ha sido revisada en numerosas ocasiones aunque en todas ellas se han considerado una serie de propiedades específicas para definir a este material, plasticidad, tamaño de partícula y endurecimiento de la estructura como respuesta al calor. Recientemente los Comités de Nomenclatura de la AIPEA (Association internationale pour l'étude des argiles) y de la CMS (The Clay Minerals Society) con el fin de estandarizar el término arcilla lo definen como *el material de origen natural compuesto principalmente por minerales de grano fino, generalmente de naturaleza plástica en condiciones de humedad adecuadas (referida como la habilidad del material a ser moldeado de alguna forma) y que se endurece por secado o cocción* (Guggenheim y Martin, 1995). De esta forma se recoge dentro del concepto arcilla no sólo a los minerales del grupo de los filosilicatos (habitualmente fases mayoritarias en la fracción arcilla) sino también a otros minerales que le confieran esas propiedades. Además de estos componentes la arcilla puede poseer otros componentes asociados como fases minoritarias que no le confieran plasticidad (i.e. cuarzo, feldespatos, calcita, oxi-hidroxidos metálicos, fases cristalinas o no cristalinas de naturaleza orgánica...). El término **mineral de la arcilla** se refiere a minerales *filosilicatos y otros minerales que confieran las propiedades de plasticidad y dureza a la arcilla* mientras que el resto de componentes de la arcilla son los denominados fases asociadas a los minerales de la arcilla.

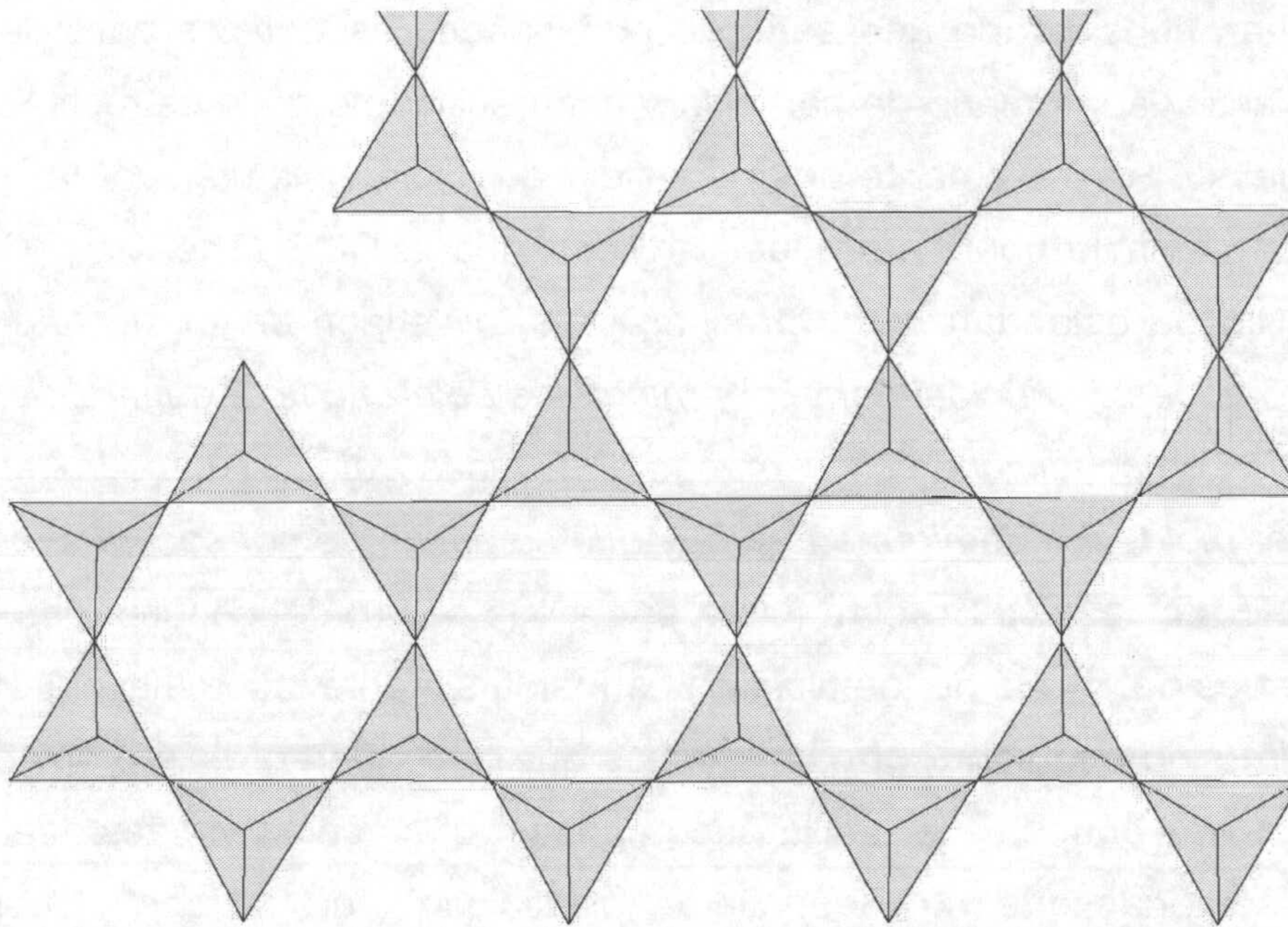
Los minerales de la arcilla constituyen el grupo de minerales secundarios más importante de la corteza terrestre, como productos de procesos de meteorización y alteración de otros minerales. El ambiente, las condiciones de formación y los materiales precursores de su formación son muy diversos, y con ello también la gama de minerales de la arcilla que se pueden formar.

Como se ha mencionado anteriormente, entre los minerales de la arcilla los **filosilicatos** gozan de especial relevancia. La AIPEA establece que un filosilicato es un mineral que contiene láminas tetraédricas bidimensionales continuas de composición  $T_2O_5$  (donde  $T = Si, Al, Be...$ ), en donde los tetraedros se enlazan entre sí compartiendo tres de sus vértices mientras que el cuarto apunta a otra dirección. Las



láminas tetraédricas resultantes están unidas dentro de la unidad estructural a láminas octaédricas, a grupos de cationes coordinados o a cationes individuales (Bailey, 1980).

En la figura 1.1 se muestra un esquema de una lámina tetraédrica bidimensional.



---

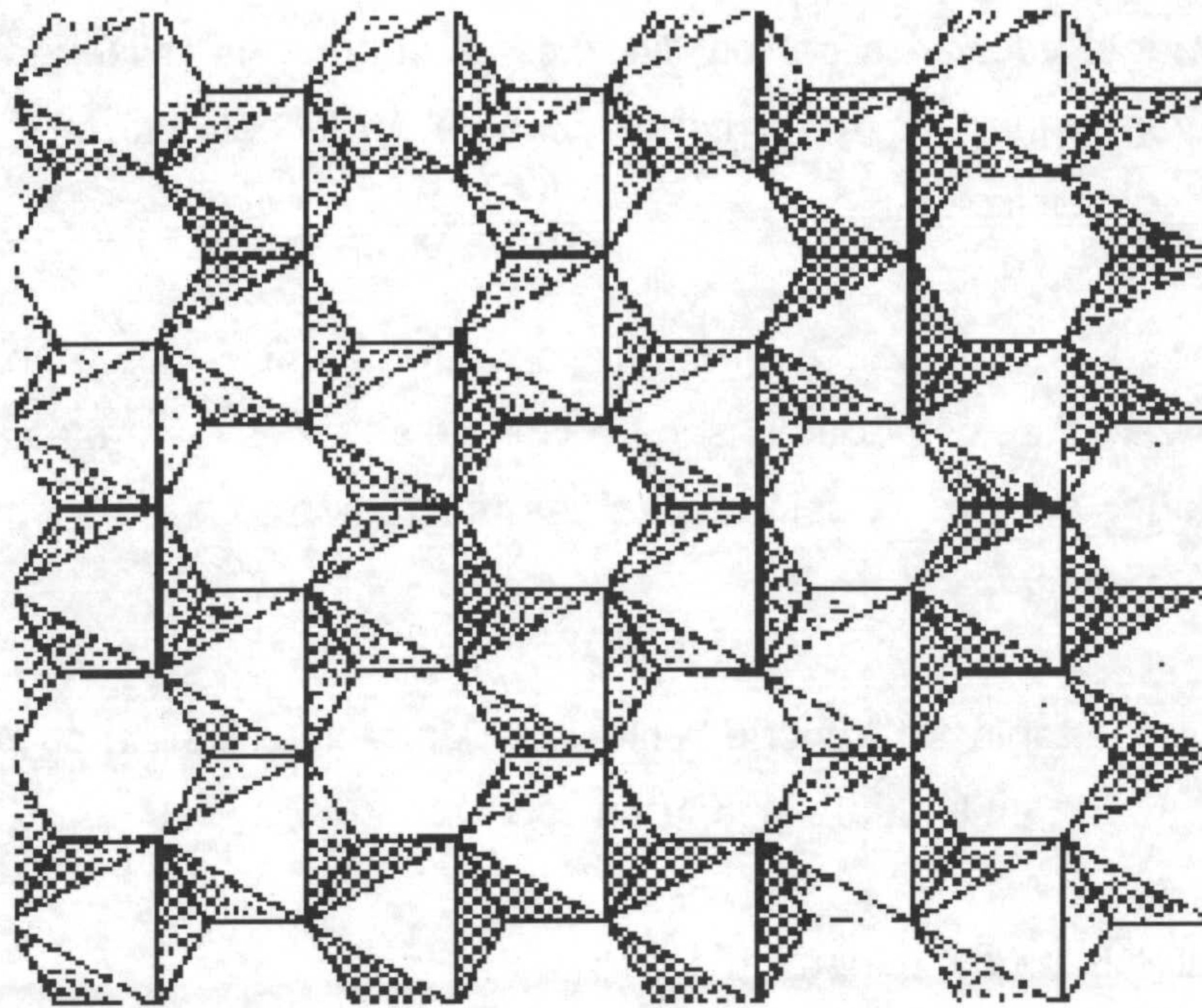
**Figura 1.1:** Representación de una lámina tetraédrica ideal.

---

Por definición, las láminas tetraédricas se enlazan a un catión vecino (normalmente en coordinación octaédrica) por medio de un oxígeno localizado en el vértice no compartido del tetraédro (oxígeno apical).

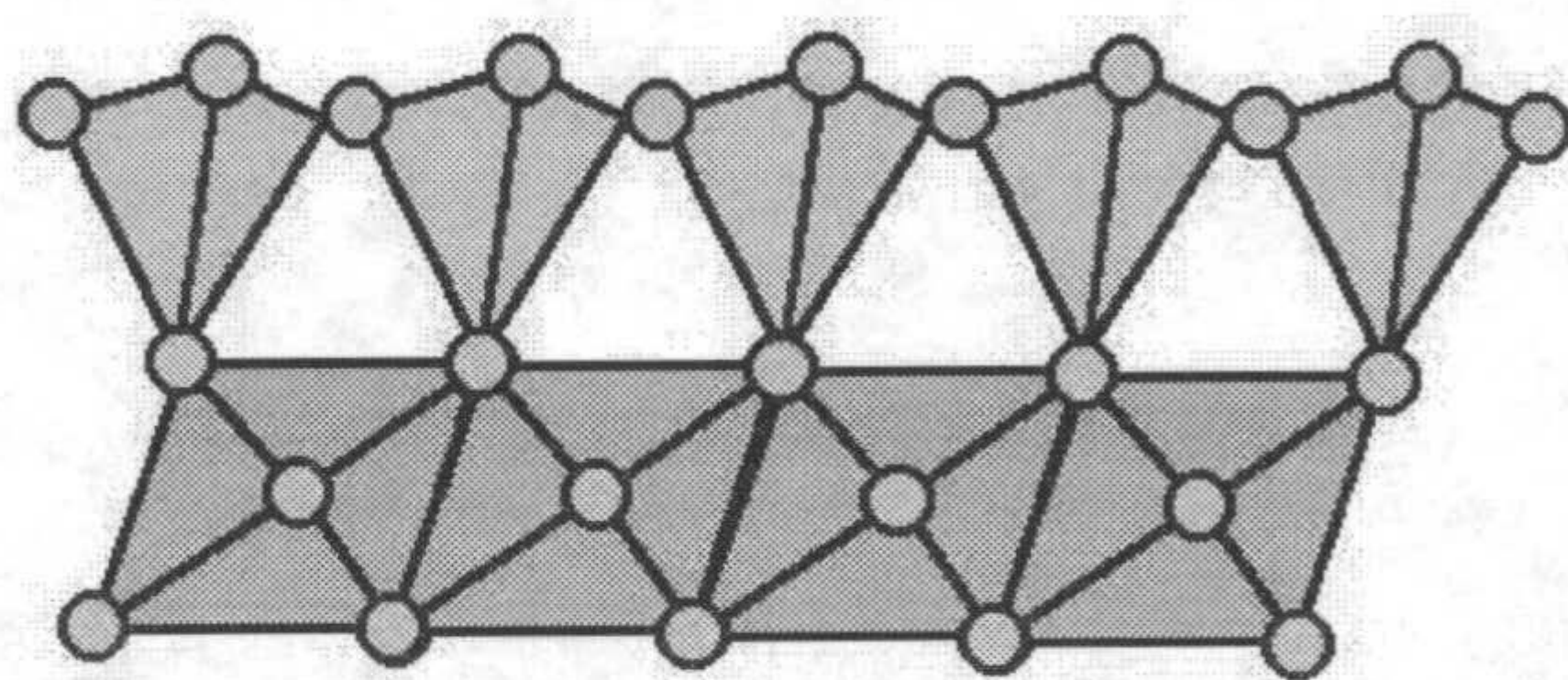
Los cationes vecinos se encuentran coordinados octaédricamente con átomos de oxígeno y grupos  $\text{OH}^-$ . La capa octaédrica consiste en dos planos de aniones (oxígenos y grupos hidroxilos) que forman octaedros unidos lateralmente al compartir aristas (figura 1.2). Los cationes se sitúan en los huecos octaédricos resultantes del empaquetamiento de los aniones. La capa octaédrica se denomina dioctaédrica cuando dos de cada tres huecos octaédricos disponibles están ocupados por cationes trivalentes (i.e.  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ...) y trioctaédrica cuando tres de tres huecos octaédricos están ocupados por cationes divalentes (i.e.  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ..).



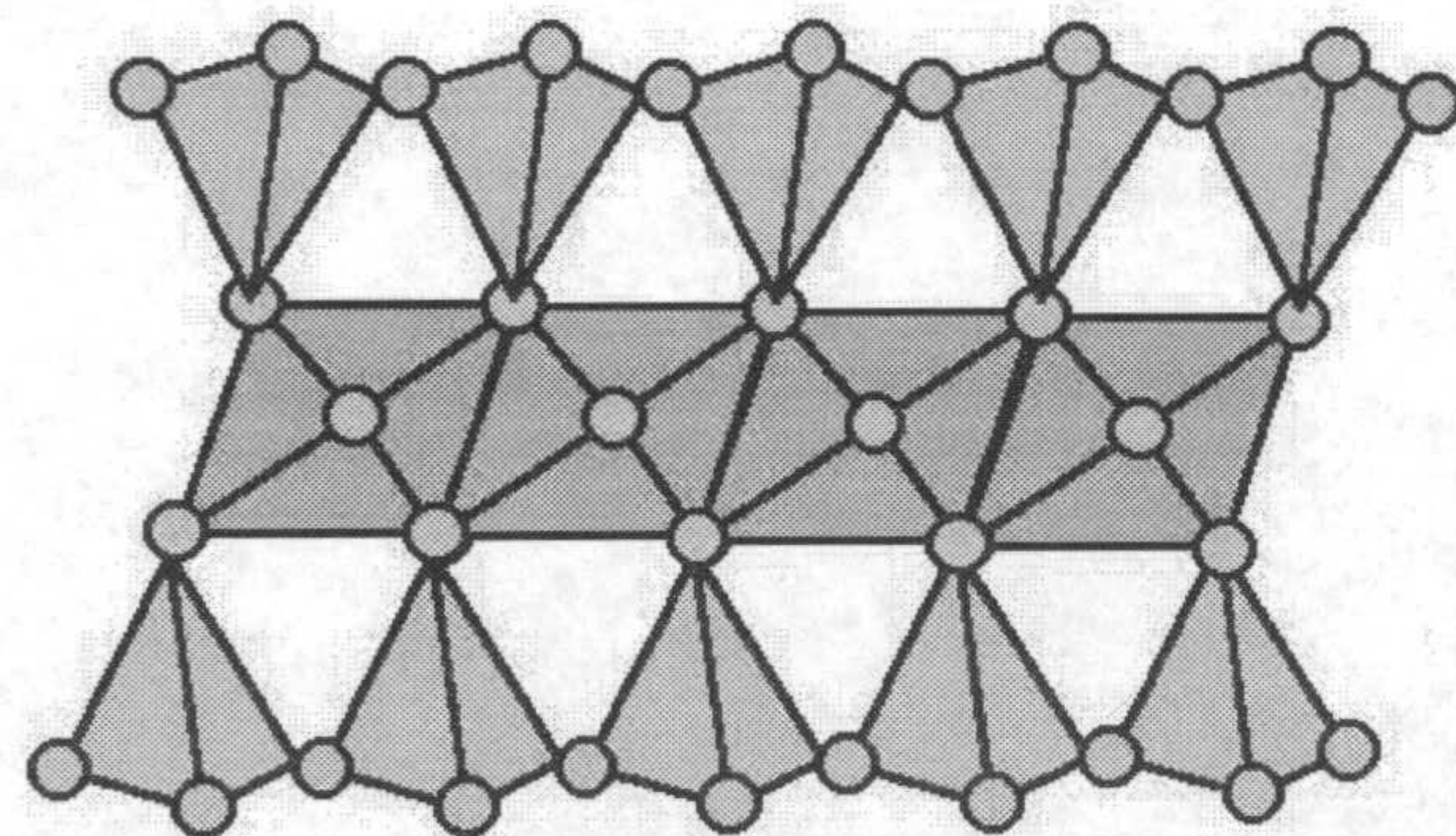


**Figura 1.2:** Representación esquemática de una capa octaédrica.

Los filosilicatos forman una amplia familia de minerales, los cuales se clasifican en función al número de capas tetraédricas que conforman la unidad estructural. De esta forma quedan subdivididos en dos grupos: **minerales 1:1** (los que poseen una capa tetraédrica) y **minerales 2:1** (los que poseen dos capas tetraédricas).



**Mineral 1:1**



**Mineral 2:1**

**Figura 1.2:** Representación esquemática de un mineral 1:1 y de un mineral 2:1



Posteriormente vuelven a ser divididos estos subgrupos (minerales 1:1 o 2:1) en función al catión octaédrico mayoritario presente en la estructura, resultando en dioctaédricos o trioctaédricos.

Las sustituciones isomórficas tanto en capas tetraédricas como en octaédricas y la presencia de vacantes octaédricas son frecuentes en estos minerales. El resultado de ambos fenómenos es la generación de carga que confiere propiedades particulares a los minerales que los sufren.

En resumen, la tabla 1.1. recoge la clasificación de los filosilicatos adoptada por la AIPEA (Bailey, 1980), en la cual se tiene en cuenta:

- El tipo de lámina del mineral, 1:1 o 2:1.
- La ocupación catiónica mayoritaria de la capa octaédrica (dioctaédricos o trioctaédricos)
- La carga permanente presente en el mineral, generada por sustituciones isomórficas o posiciones vacantes.



<b>Tabla 1.1: Clasificación de minerales filosilicatos aceptada por la AIPEA (Bailey, 1980)</b>			
<b>Tipo de lámina</b>	<b>Grupo(X=carga por formula unidad)</b>	<b>Subgrupo</b>	<b>Ejemplos</b>
1:1	Caolinita-Serpentina X≈0	Caolinita	Caolinita, Dickita, haloisita
		Serpentina	Crisotilo, Lizardita, amasita
2:1	Pirofilita – Talco X≈0	Pirofilita	Pirofilita
		Talco	Talco
	Esmectita X≈ 0,2-0,6	Esmectita dioctaédrica	Montmorillonita, beidellita, nontronita
		Esmectita trioctaédrica	Saponita, hectorita, estevensita
	Vermiculita X≈ 0,6-0,9	Vermiculita dioctaédrica	Vermiculita dioctaédrica
		Vermiculita trioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica
	Mica X≈ 1	Mica dioctaédrica	Moscovita, paragonita
		Mica trioctaédrica	Flogopita, biotita, lepidolita
	Brittle Mica X≈ 2	B. Mica dioctaédrica	Margarita
		B. Mica trioctaédrica	Clintonita, anandita
	Clorita X≈ variable	Clorita dioctaédrica	Donbasita
		Clorita di,tri	Sudoita
		Clorita trioctaédrica	Clinocloro, chamosita.

Los filosilicatos poseen un elevado interés para la comunidad debido a sus múltiples usos (industria cerámica: porcelana, reflectantes, aislantes eléctricos; industria farmacéutica: protectores estomacales e intestinales, jabones, pomadas, mascarar faciales; industria química: regeneración de aceites, tamices moleculares, deshidratante, aumento de plasticidad, purificadores; Industria minera: flotación de sulfuros y óxidos de metales pesados, soporte para nitroglicerina; industria petrolífera:



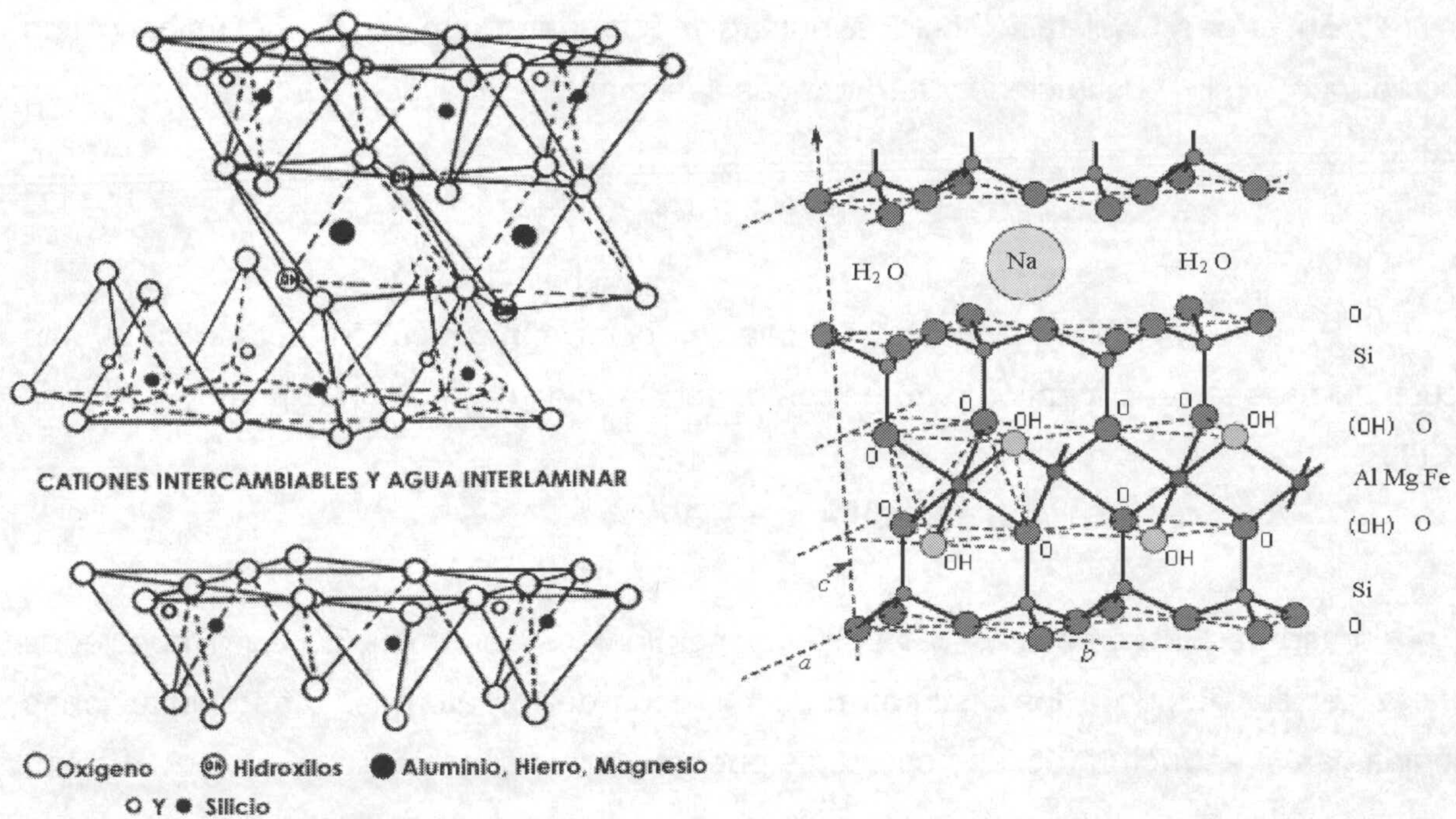
indicadores de búsqueda de petróleo y carbón, generador de capa impermeable, soporte de catalizadores; Industria agroalimentaria: filtración y limpieza de bebidas (agua, vino, cerveza) y aceites, agente de textura; Industria agrícola: intercambiador iónico, regulador del pH del suelo, fijación de fitosanitarios).

## **1.2. Las esmectitas. Estructura cristalina.**

Las esmectitas son minerales de la arcilla pertenecientes a la familia de los filosilicatos 2:1. Su estructura cristalina consta de láminas compuestas por dos capas tetraédricas y entre ellas una octaédrica. Las capas tetraédricas están formadas mayoritariamente de Si y O, donde el silicio se encuentra coordinado tetraédricamente con los oxígenos formando tetraedros. Los tetraedros unen sus bases compartiendo los vértices ocupados por los denominados oxígenos basales configurando anillos de simetría pseudo hexagonal. EL cuarto vértice ocupado por el oxígeno apical se orienta hacia el interior de la lámina de forma que es compartido por el poliedro octaédrico (figura 1.4 izqda). El Si es el cation dominante en las estructuras tetraédricas aunque en algunos casos encontramos sustituciones de Si por Al y más raramente de Si por  $Fe^{3+}$ . La capa octaédrica está constituida principalmente por los cationes Al, Fe ( $Fe^{3+}$  o  $Fe^{2+}$ ) y Mg que se coordinan a los oxígenos apicales de los tetraedros para formar junto a 2 grupos  $OH^-$  octaedros de tipo  $MO_4(OH)_2$ . Otros elementos de transición y Li también pueden estar localizados en los huecos octaédricos.

Debido a las repulsiones electroestáticas e impedimentos de tipo estérico entre los cationes octaédricos, la capa octaédrica presenta una geometría distorsionada provocada por una disminución de la longitud de las aristas compartidas respecto a las no compartidas. La consecuencia de esta distorsión geométrica es otra distorsión en la capa tetraédrica debida a que ésta debe de adaptarse al tamaño de la capa octaédrica. Moore y Reynolds (1989) describen tres maneras de reorganización de la capa tetraédrica para provocar la disminución de sus dimensiones, estas son: i) por rotación de los tetraedros sobre el eje imaginario formado por el oxígeno apical y perpendicular al plano basal, ii) por disminución del espesor de la capa tetraédrica (adelgazamiento) y iii) por inclinación de los tetraedros.





**Figura 1.4:** Representaciones ideales de unidades estructurales de esmectita. Izda: representación basada en los poliedros de coordinación. Dcha: representación basada en los enlaces entre átomos.

La celda elemental se extiende a lo largo del plano XY, donde los parámetros cristalográficos  $a$  y  $b$  representan las dimensiones de la celdilla unidad a lo largo de los ejes X e Y. Puede ser descrita como una red plana ortogonal, en donde los parámetros  $a$  y  $b$  guardan la relación  $b = a \cdot \sqrt{3}$ . Cada celdilla unidad contiene 8 posiciones tetraédricas y 6 octaédricas, esta disposición confiere a esta red TOT una simetría monoclinica. La estructura tridimensional se forma por el empaquetamiento de láminas 2:1 en la dirección del eje Z, definiendo a lo largo de este eje el parámetro  $c$  denominado espaciado basal (figura 1.4. dcha). Las dimensiones de la celdilla unidad a lo largo de cada eje es variable, dependiendo de los cationes que intervengan en la estructura.

La dimensión  $b$  teórica para las capas di y trioctaédrica se obtienen de las estructuras de la gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) respectivamente, siendo 8,64 Å y 9,36 Å. Por otro lado el parámetro  $b$  para una celdilla unidad tetraédrica sin sustituciones es 9,15 Å. Esta diferencia de espaciado en el eje Y de la capa octaédrica y tetraédrica es minimizada al distorsionarse la capa tetraédrica como se ha comentado anteriormente. De esta forma cuando se forma la estructura 2:1 las dimensiones de red de la celdilla unidad que se pueden considerar como ideales corresponderían al talco y pirofilita.



En el caso del talco, celdilla unidad trioctaédrica con Mg como único cation octaédrico y sin sustituciones tetraédricas las dimensiones son (Brindley y Brown, 1980):

$$a = 5,293 \text{ \AA} \quad b = 9,179 \text{ \AA} \quad c = 9,496 \text{ \AA}$$

Para la pirofilita, dioctaédrico con Al como único catión octaédrico y sin sustituciones tetraédricas los parámetros dimensionales de red son (Brindley y Brown, 1980):

$$a = 5,161 \text{ \AA} \quad b = 8,958 \text{ \AA} \quad c = 9,351 \text{ \AA}$$

En el caso de las esmectitas, las sustituciones iónicas determinaran las dimensiones de la celdilla debido a los distintos radios iónicos de los átomos. Las sustituciones iónicas en la estructura de las esmectitas pueden ser de dos tipos:

- Sustituciones iónicas en la capa tetraédrica, normalmente de Si por un catión trivalente (Al o  $\text{Fe}^{3+}$ ).
- Sustituciones iónicas en la capa octaédrica, normalmente de un catión divalente (i.e. Mg) por otro monovalente (i.e. Li), o de un catión trivalente (i.e. Al o  $\text{Fe}^{3+}$ ) por uno divalente (i.e. Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ )

Ambos tipos de sustituciones junto a la posible existencia de posiciones octaédricas vacantes (a menudo denominadas como defectos estructurales) tienen la consecuencia directa de generar un exceso de carga negativa en la superficie basal de las láminas (entre 0,2 y 0,6 por fórmula unidad) y paralelamente una deformación irregular de la celdilla. Para compensar el exceso de carga negativa, entre lámina TOT y lámina TOT se genera un espacio interlaminar ocupado por cationes. El número de cationes interlaminares es estequiométrico con respecto a la carga negativa laminar neta y en condiciones de humedad y temperatura adecuada se encuentran hidratados y son fácilmente intercambiables. Los cationes interlaminares más frecuentes son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ...

La presencia del espacio interlaminar provoca una variación del parámetro  $c$  respecto al talco o pirofilita, variando en esmectitas de 10 a 23  $\text{\AA}$  dependiendo de la naturaleza del cation interlaminar y de su estado de hidratación (Tabla 1.2).

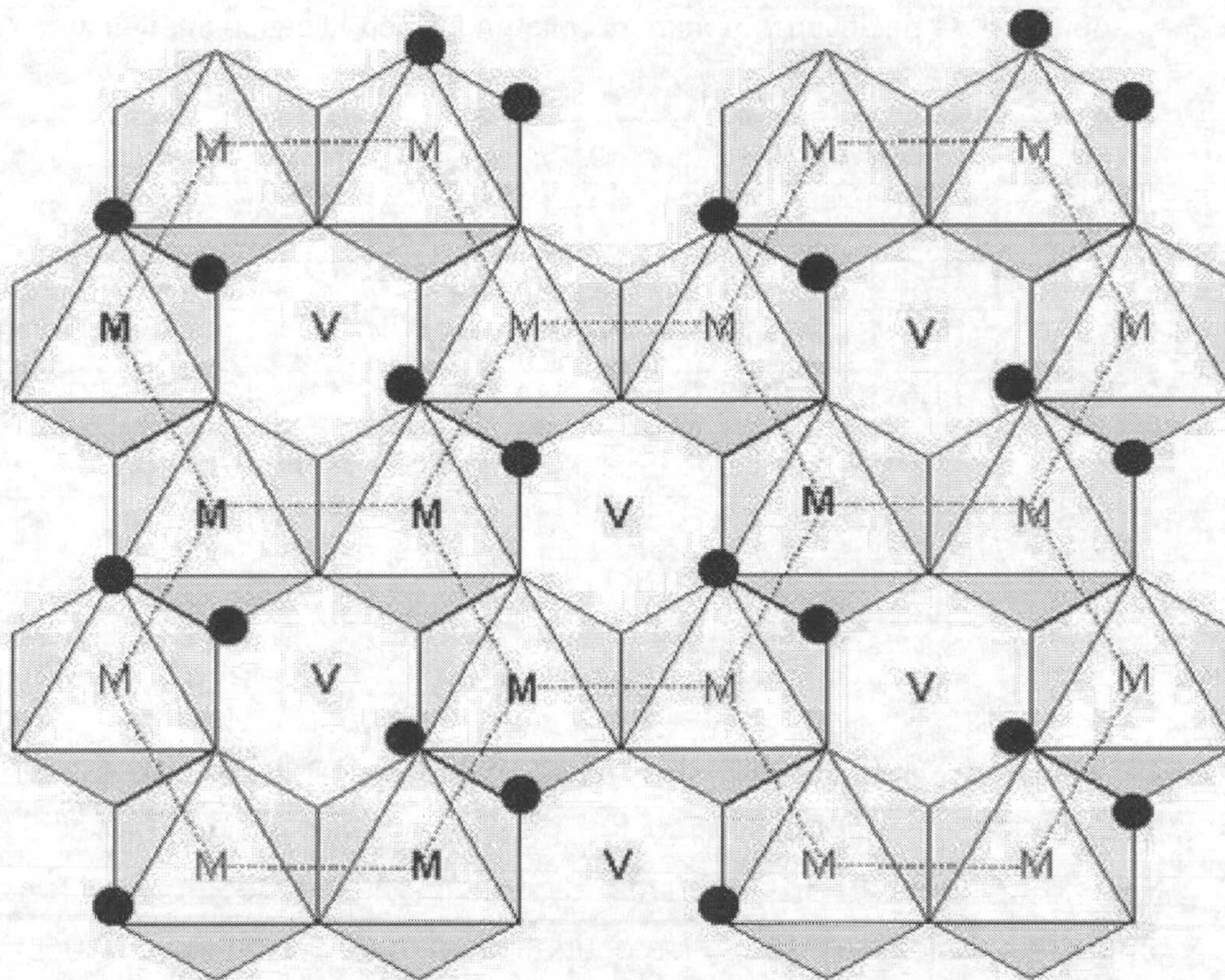


**Tabla 1.2:** Espaciado basal de beidellita y montmorillonita en función al catión interlaminar y al porcentaje de humedad relativa (HR).

%HR	Beidellita			Montmorillonita		
	Na	K	Ca	Na	K	Ca
0	9,8-9,9	10,2-10,6	10,8-11,8	9,8-11,6	10,1-10,4	11,3-13
20	10,2-10,9	10,2-12,1	13,6-14,6	9,8-12,6	10,1-11,5	13,6-14-9
40	12,3-12,6	11,6-12,6	15,1-15,3	11,2-13,4	11,2-12,3	14,9-15,4
60	12,4-14,0	11,9-12,7	15,2-15,5	12,4-15,0	11,9-12,8	15,2-15,6
80	14,0-15,6	11,9-12,7	15,3-15,8	15,5-16,1	12,5-13,0	15,5-15,9
100	15,2-18,7	11,9-12,7	15,5-18,9	18,4-23,2	12,6-15,9	18,6-19,5

En la estructura de esmectita se distinguen dos tipos de ocupaciones octaédricas dependiendo de la posición de los grupos hidroxilos. Las ocupaciones “trans”, donde los OH<sup>-</sup> ocupan los vértices diagonalmente opuestos dentro del octaedro, denominadas posiciones “M1” y las ocupaciones “cis”, donde los OH<sup>-</sup> ocupan dos vértices adyacentes respecto a una arista del octaedro y que se denominan posiciones “M2” (figura 1.5). En el caso de las esmectitas dioctaédricas, la posición octaédrica vacante puede poseer cualquiera de las dos configuraciones cristalográficas, denominadas entonces como trans-vacantes o cis-vacantes. El predominio de una configuración sobre la otra en una estructura esmectítica, confiere a la red tridimensional unas características particulares que son observadas con dificultad por técnicas experimentales como difracción de Rayos X o análisis térmico diferencial.





**Figura 1.5:** Representación en el plano XY de una capa octaédrica de esmectita. Los ● representan las posiciones de los grupos hidroxilo. Las posiciones ocupadas (M) poseen una configuración cristalográfica cis mientras que las posiciones vacantes (V) poseen una configuración trans.

### 1.3 Clasificación de esmectitas

La clasificación de este grupo de minerales se puede realizar atendiendo a cuestiones estructurales o cristaloquímicas. De esta forma, las esmectitas se clasifican en primer lugar en función de su naturaleza dioctaédrica o trioctaédrica, y en segundo lugar por el origen del exceso de carga negativa laminar considerando el catión octaédrico predominante.

En la tabla 1.3. se muestran los términos puros de esmectitas y sus fórmulas estructurales por media celdilla unidad. Se debe considerar la existencia de composiciones intermedias entre todos ellos y que frecuentemente se encuentran citados en la bibliografía (i.e. montmorillonita férrica, beidellita férrica...).



**Tabla 1.3:** Clasificación de esmectitas (Güven, 1988 modificada)

Relación entre carga octaédrica (C <sub>o</sub> ) y tetraédrica (C <sub>t</sub> )	C <sup>op</sup>	Dioctaédricas	C <sup>op</sup>	Trioctaédricas
C <sub>o</sub> > C <sub>t</sub>	Al	Montmorillonita Si <sub>4</sub> (Al <sub>2-y</sub> Mg <sub>y</sub> ) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> C <sup>n+</sup> <sub>y/n</sub>	Mg	Hectorita Si <sub>4</sub> (Mg <sub>3-y</sub> Li <sub>y</sub> ) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Li C <sup>n+</sup> <sub>y/n</sub>
				Estevensita Mg Si <sub>4</sub> (Mg <sub>3-y</sub> ) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> C <sup>n+</sup> <sub>y/n</sub>
C <sub>t</sub> > C <sub>o</sub>	Al  Fe <sup>3+</sup>	Beidellita (Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> C <sup>n+</sup> <sub>x/n</sub>	Mg	Saponita (Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> ) Mg <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> C <sup>n+</sup> <sub>x/n</sub>
		Nontronita (Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> ) Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> C <sup>n+</sup> <sub>x/n</sub>		

C<sup>op</sup> catión octaédrico predominante

#### 1.4 ¿Porqué la síntesis de esmectitas?

Las esmectitas debido a sus propiedades estructurales, físicoquímicas y reológicas como son la alta capacidad de intercambio iónico, elevada superficie específica, alta capacidad de adsorción, elevada viscosidad.., les convierte en minerales apropiados, además de para muchas de las aplicaciones generales de los filosilicatos, para usos más específicos como catalizadores o como material para barreras de ingeniería en el almacenamiento geológico de sustancias potencialmente contaminantes (i.e. residuos radioactivos). Una amplia lista de las tradicionales y recientes aplicaciones de esmectitas puede ser consultada en Murray (2000).

Por otro lado, para la comunidad científica dedicada a ciencias de la tierra y del espacio, éstos minerales de la arcilla suscitan un elevado interés. Su ubicuidad, ya que se encuentran repartidos, en mayor o menor proporción, a lo largo de todo el perfil de un suelo (propagación vertical), les confiere la capacidad de ser utilizados como indicadores de procesos temporales. Su difusión, se encuentran en la mayoría de los suelos y sedimentos (propagación horizontal), les convierte en minerales aptos para



poder ser utilizados como indicadores de procesos en una escala espacial. Sus propiedades físico-químicas, como la adsorción química de iones, hace que actúen de trampas fijadoras de elementos, tanto mayores como trazas, así como de especies elementales (isótopos pesados y ligeros). Es decir, estos minerales pueden ser empleados también como potenciales indicadores de procesos en los que haya intervenido o afecten a algún elemento o isótopo susceptible de ser atrapado en la red del filosilicato. Si a todo esto unimos que existe una correlación directa entre el tipo de mineral, composición química y cristalinidad del mineral de la arcilla y sus condiciones de formación (Keller, 1970; Carretero y col. 2002) se llega a una cada vez más usual aplicación de los minerales de la arcilla, su uso como indicadores paleoambientales (Singer, 1984; Galán, 1986; Chamley, 1989; Carretero y col. 2002). Los avances en las últimas décadas en este campo han permitido interpretar cambios climáticos (Vanderaveroot y col., 2000), reconstruir los cambios topográficos sufridos en zonas particulares desde hace 550 M.A. hasta la actualidad (Callen, 1984), reconstrucciones paleogeográficas (Ortega-Huertas y col. 1991) o determinar evoluciones sedimentológicas en diferentes ambientes, lacustre (Torres-Ruiz y col. 1994; Mayayo y col. 2000), aluvial (Tomadin y col., 1998) y marino (Delgado y col. 1992).

Cuando en un laboratorio se pretende emular las condiciones de un sistema natural geológico, el investigador se enfrenta a dos imposibles, imitar el factor tiempo y limitar todos los procesos, naturales o no, que hayan transcurrido desde la formación del mineral hasta el presente y que hayan podido afectar de alguna medida sobre las propiedades estructurales o fisicoquímicas de la esmectita. Por otro lado, cuando se afronta un estudio en el que se pretende comprender aspectos relacionados con los procesos de formación de una esmectita utilizando como herramientas para el estudio el mineral preciso formado, la composición química y su estructura cristalquímica la más que posible incorporación progresiva de impurezas con el tiempo así como las variaciones estructurales y cristalquímicas que sufra el mineral, hacen que los resultados obtenidos viren en un rango lógico de incertidumbre, siendo precisamente estos factores los que definirán en cierta medida el intervalo de confianza de los resultados. Es por esto que, cuestiones referentes a los procesos de formación de estos minerales (es decir a las condiciones naturales que gobiernan un sistema mientras se producen los primeros estadios de formación del mineral) pueden ser mejor explicadas con muestras de origen sintético (Kloprogge y col., 1999).

Las cada vez más frecuentes variaciones entre los distintos protocolos de síntesis hacen referencia a: 1) Los materiales de partida para la síntesis, normalmente



en estado sólido pero de distinta naturaleza (geles obtenidos en diversas condiciones, vidrios naturales, otros aluminosilicatos), 2) la temperatura de formación, hay estudios realizados a baja temperatura (<100°C), a temperaturas intermedias y a alta temperatura ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) y 3) el tiempo de reacción (variando desde las horas hasta el año).

Es esperable que la variación de estos parámetros determine en gran medida el producto obtenido, y en efecto así es. Por otro lado todas estas variables son las que permiten ampliar los campos de formación de las esmectitas y con ello conocer más en profundidad la cristalogénesis de estos minerales.

## **1.5 Antecedentes bibliográficos**

Un repaso bibliográfico a los ensayos de síntesis de esmectitas muestra que se remontan a antes de mediados del siglo pasado, concretamente Ewell y Insley (1935), ya intentan sintetizar nontronita a alta temperatura mezclando silica gel y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 340-350°C y a 167 bares durante 6 días. Los mismos autores fueron los primeros en sintetizar beidellita por tratamiento hidrotermal a partir de vidrios aluminosilícicos y geles a 350-390°C. Pero no es hasta los años 50, cuando la síntesis de esmectitas se convierte en un tema de investigación abordado por numerosos laboratorios. Es entonces cuando empiezan a surgir diferentes metodologías de síntesis, algunas de ellas patentadas debido al paralelo crecimiento del uso de estos minerales en la industria.

Los mecanismos para sintetizar estos minerales han sido varios, (alteración de minerales de distinta naturaleza, ebullición de soluciones sobre sustratos de naturaleza silícica, brucítica...), pero sin duda, la más empleada es el tratamiento hidrotermal, ya que es la que emula de forma menos complicada un sistema natural y por otro lado las condiciones necesarias de temperatura y presión son menos drásticas. Por ello se pueden encontrar referencias bibliográficas no solo de metodologías de síntesis por tratamiento hidrotermal, sino también algunas referentes a la buena consecución de este proceso, es el caso de Roy (1954) que da una serie de pautas para la elaboración de una síntesis hidrotermal o Roy y Tuttle (1956) que hacen una revisión de los distintos aparatos utilizados para síntesis hidrotermal (todavía en uso).



### **1.5.1 Síntesis de estevensita y Hectorita**

Henin y Robichet (1954): concluyen que para la formación de estevensita se debe formar primero una red tipo brucita, la cual actúa de centro de nucleación para la formación de la red silícica. Esta idea de la silicificación de la red brucítica fue confirmada posteriormente por Caillère y Henin (1962), elaborando a partir de ella un modelo cristalogénico.

Baird y col., (1971,1973) sintetizaron hectorita en varios días de tratamiento, obteniendo un alto rendimiento a partir de gel de sílice y brucita recién precipitada en presencia de LiF o LiOH.

Decarreau y col.(1980,1985) sintetizaron esmectitas magnesianas a partir de geles obtenidos por mezcla estequiométrica de metasilicato sódico y sales metálicas. El tratamiento hidrotermal se realiza con una solución de una acidez apropiada (pH inicial 10, pH final varía según condiciones del proceso) y a baja temperatura (25-75°C). En el precipitado inicial (gel) se encontraron pequeños núcleos esmectíticos que según los autores actúan después de centros de nucleación.

### **1.5.2 Síntesis de saponita**

Koizumi y Roy (1959) y Liayama y Roy (1963) sintetizaron saponita pura y heteropolitipos (mezcla a nivel laminar) de talco y saponita a partir de geles preparados por mezcla de sílice Ludox con una solución de nitratos de Al, Mg y Na. La saponita se formó a una temperatura inferior a 575°C y 1 Kbar. A niveles composicionales de Al y Na menores se formaron interestratificados ordenados al azar de talco y saponita (para iguales valores de temperatura y presión). A presiones superiores se formaron los mismos interestratificados pero con una ordenación regular.

Granquist (1966), patentó un método de síntesis basado en la preparación de un gel con óxidos e hidróxidos de Si, Al, Mg, y Na. El tratamiento hidrotermal es durante varios días a 350°C y a la presión de vapor correspondiente.

Hickson (1974,1975) patentó otro procedimiento de síntesis que consiste en preparar geles usando una solución de sílice hidratada, Al(OH)<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> y NH<sub>4</sub>OH o NH<sub>4</sub>F a pH 9-10 y 300-350°C.



Suquet y col. (1977), sintetizaron saponitas usando un método de preparación de geles similar al de Hamilton y Henderson (1968), que consiste en la coprecipitación de los nitratos metálicos con tetraetil-ortosilicato (TEOS) en medio básico (usando para basificar el medio  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Brat y Rajan (1981), sintetizaron saponita por medio de una metodología similar a la de Decarreau, pero usando  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{NaAlO}_2$  en CIH para la formación del gel de partida. A diferencia de Decarreau ellos hacen hervir el gel en acetato de Mg durante 45 días, posteriormente Booij (1992), tuvo problemas con este método por la presencia de forsterita ( $\text{MgSiO}_4$ ), formada durante la calcinación usada para eliminar los nitratos del gel.

Kloprogge y col. (1993, 1994, 1994) y Vogels y col. (1995,1997) sintetizaron saponita siguiendo el método original descrito por Breukelaar y col. (1989,1990). Este método consiste en la formación de un gel a partir de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{isopropóxido})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{acetato})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4^+$  a  $125\text{-}300^\circ\text{C}$  durante 1-72h. Junto a la sustitución de Si por Al se producen también sustituciones de Mg por Al en capa octaédrica obteniendo mezclas a nivel laminar de saponita/beidellita. También ensayan la síntesis en presencia de distintos cationes divalentes llegando a las conclusiones de que el empaquetamiento laminar aumenta de acuerdo a la siguiente relación  $\text{Ni}=\text{Mg} < \text{Co} < \text{Zn}$  y que el área superficial y volumen de poros sigue una correlación inversa a la anterior.

Li y col. (1993) sintetizaron saponitas desde un gel homogéneo a  $290^\circ\text{C}$  durante 12h en un sistema cerrado. El gel lo prepararon por adición de soluciones de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{MgSO}_4$  a una solución que contenía  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Observaron por espectroscopia MAS-NMR de  $^{27}\text{Al}$  que la mayoría del Al estaba presente con coordinación tetraédrica.

### **1.5.3 Síntesis de esmectita dioctaédrica alumínica**

Ewell y Insley (1935) fueron los primeros en sintetizar beidellita por tratamiento hidrotermal a partir de vidrios aluminicosilicatados y geles a  $350\text{-}390^\circ\text{C}$ .

Sand et al. (1953) concluyen que la temperatura límite para la síntesis de esmectita dioctaédrica es de  $250\text{-}450^\circ\text{C}$ , para presiones de 1 kbar.



Karsulin y Stubican (1954) y Stubican (1959), estudiaron la síntesis en el sistema  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  a  $312^\circ\text{C}$  y 100 bares. Aprecian una relación directa entre la cantidad de sustituciones isomórficas y la capacidad de intercambio de bases. Concentraciones bajas de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  favorecen la formación de caolinita. Altas concentraciones de  $\text{Na}^+$  favorecen la de analcima. Síntesis a menores temperaturas y presiones daban lugar a la formación de sílice amorfa junto a los minerales neoformados.

Sand y Crowlwy (1956), compararon el tratamiento hidrotermal realizado sobre una bentonita Wyoming a 1kbar y un gel de idéntica composición y a la misma presión. Observaron que la obtención de esmectita dioctaédrica como fase única tiene un límite de estabilidad máximo en  $380^\circ\text{C}$ , ya que a mayores temperaturas se obtiene otras fases como cristobalita, mullita y mica.

Según Sand (1957), la influencia de la presión sobre la temperatura de equilibrio es mínima. La temperatura de equilibrio varía solo  $25^\circ\text{C}$  cuando la presión incrementa de 345 a 2068 bares.

Ames y Sand (1958), indican que la temperatura máxima de estabilidad hidrotermal para estas esmectitas se obtiene cuando todas las posiciones catiónicas posibles en las láminas se encuentran ocupadas, el grado de sustituciones tetraédrico y octaédrico es óptimo y la carga laminar resultante de las sustituciones es compensada por cationes interlaminares que no sean  $\text{H}^+$ . Observaron que esta temperatura era de  $420^\circ\text{C}$  para la beidellita y montmorillonita y de  $800^\circ\text{C}$  para la saponita.

Koizumi y Roy (1959), usaron geles de ludox y nitratos metálicos, ajustando el pH con NaOH, prepararon 40 experiencias a temperatura entre  $260\text{-}770^\circ\text{C}$  y 1kbar de presión. Sus resultados muestran que la beidellita puede ser sintetizada en estas condiciones entre  $300\text{-}425^\circ\text{C}$ .

Granquist y Pollack (1967) y Granquist (1972), describieron la síntesis hidrotermal a  $300^\circ\text{C}$  y 86 bares de interstratificados de esmectitas dioctaédricas 2:1 con ordenación al azar, solamente con Al como catión octaédrico y sustitución parcial de Si por Al en la capa tetraédrica (beidellita). El material de partida fue preparado a partir de una solución de silicato-Na y gibbsita. El  $\text{Na}^+$  y  $\text{NH}_4^+$  se usaron como cationes interlaminares. Se observó una rápida cristalización en presencia de  $\text{NH}_4^+$ . La



sustitución de parte de los  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$  tenía un efecto positivo sobre la cristalización de la beidellita ya que ayuda a controlar el pH por medio de la complejación del  $\text{F}^-$ , y con ello se controlan las solubilidades del  $\text{Al}^{3+}$  y de la sílice. Además, el  $\text{F}^-$  entra más fácilmente en la estructura de las arcillas que los  $\text{OH}^-$ .

Harder (1972), sintetizó estos minerales a 3 y 20°C. Preparó un gel por coprecipitación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y sílice, dependiendo de la composición de la solución inicial obtuvo, material amorfo,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y brucita o varios filosilicatos, concluyendo que, para sintetizarlos las condiciones de pH deben de ser neutras o básicas, la concentración de sílice debe de ser inferior a la necesaria, la composición del material de partida debe de ser más o menos estequiométrica respecto a la esmectita dioctaédrica que se pretenda obtener y el contenido total en Mg debe ser al menos del 6%.

Frank-Kamenetskii y col. (1973, 1973) demostró la importancia de la coordinación del Al en el material de partida y del pH en la síntesis de beidellita. Geles con menos cantidad de Al que el estequiométricamente necesario para una beidellita dan lugar a más Al en coordinación tetraédrica. Esto es debido a que favorece un pH mayor y con ello está favorecida la coordinación tetraédrica del Al y en consecuencia la formación de beidellita. Esto también fue observado por Kloprogge y col. (1990) quien delimitaban el pH óptimo para la formación de beidellita en 7.5-10.

Tsunashima y col. (1975) señaló que la adición de  $\text{NH}_4^+$  al sistema favorece la formación de  $\text{NH}_4$ -mica y  $\text{NH}_4$ -analcima.

De Kimpe (1976) sintetizó a 130-175°C y 2.7-8.8 bares esmectitas alumínicas. Obtiene esmectita como única fase a 175°C y a pH de 7-9. En otras experiencias obtuvo también caolinita debido a la gran relación gel/solución usada (900mg/100ml) o zeolitas cuando esta relación era baja.

Kloprogge y col. (1993) determinó el límite mínimo de temperatura para obtener beidellita+amorfo en 200°C. Según el autor, para geles estequiométricos respecto al mineral que se quiera formar en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , la cantidad de Na es determinante, ya que cuando esta aumenta aparecen, caolinita + cuarzo (por debajo de 325°C) o pirofilita (por encima de 325°C), beidellita y a altas concentraciones de  $\text{Na}^+$  paragonita más una fase de Si. El campo de síntesis de la beidellita muestra un mínimo para un contenido en Na de 1.5 iones para  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ .



Yanagisawa y col. (1995) sintetiza beidellita desde un gel preparado con ludox,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{NaNO}_3$  a  $350^\circ\text{C}$ . En condiciones básicas, se producía un proceso de disolución/precipitación en la superficie de las partículas del gel de partida. La adición de  $\text{NaOH}$  a la solución acelera la formación de beidellita debido a que a pH básicos la sílice es más soluble.

#### **1.5.4 Síntesis de esmectita dioctaédrica férrica**

Ewell y Insley (1935) sintetizaron nontronita mezclando silica gel y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $340\text{-}350^\circ\text{C}$  y a 167 bares durante 6 días. Obtuvieron nontronita, hematites y una fase desconocida.

Hamilton y Furtwängler (1951) usaron soluciones muy diluidas de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{FeCl}_3$  a alta temperatura para obtener este mineral.

Decarreau y Bonnin (1986,1987) utilizaron un procedimiento similar al empleado para hectorita y estevensita (Decarreau, 1980) a base de geles coprecipitados de sílice y  $\text{SO}_4\text{Fe}$  bajo condiciones iniciales reductoras a  $75^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$  (diferentes tiempos) y posteriormente condiciones oxidantes. De esta forma consiguen sintetizar esmectitas en primer lugar trioctaédricas y que evolucionan hasta dioctaédricas todas en el término férrico. Comprobaron que una saponita ferrosa en un sistema acuoso y bajo condiciones atmosféricas oxidantes se transforma rápidamente en una esmectita tipo nontronita. Esto corroboraba el modelo de génesis de esmectitas tipo nontronita sugerido por Pedro et al. (1978) para sedimentos lacustres y el proceso cristalogénico sugerido por Bischoff (1972) para sistemas geotermales oceánicos para los mismos minerales.

Mizutani y col. (1991), prepararon filosilicatos 1:1 y 2:1 ricos en Fe por tratamiento hidrotermal a  $100\text{-}200^\circ\text{C}$  durante 50 horas de una mezcla  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{NaOH}$ . La relación Fe/Si determina si se forma un filosilicato 1:1 o 2:1. Cuando la relación es de 0.75-1.5 se forma la nontronita.

Nagase y col. (1999) sintetizó montmorillonita férrica, a  $100$  y  $200^\circ\text{C}$ , por tratamiento hidrotermal durante 24h y a pH 12. Consiguió un material de baja cristalinidad, pero que no estaba acompañado de impurezas. Estima las condiciones de síntesis para este tipo de mineral por medio de la elaboración las curvas de solubilidad de hematites, aegirina y montmorillonita férrica.



### 1.5.5 Series composicionales

Koizumi y Roy (1959) prepararon dos series de geles en la serie saponita-beidellita. Usaron sílice Ludox y nitratos de Al y Mg y NaOH. Secaron el producto y lo calentaron posteriormente a 500°C. Seguidamente realizaron el tratamiento hidrotermal a 1kbar y 200-850°C. Obtuvieron saponita y beidellita como fases únicas desde 260°-550 para las saponitas y 260-450°C para las beidellitas.

Decarreau y col. (1992) sintetizaron varias series de esmectitas tri y dioctaédricas con diferentes composiciones de la capa octaédrica a 100-250°C, Concluyen que la segregación de los cationes octaédricos es normal y los lleva a formar dominios coherentes dentro de la capa octaédrica o a la inmiscibilidad en dos fases diferentes.

Grauby y col. (1993) sintetizaron esmectitas en la serie octaédrica Al-Mg a 200-250°C. Todos los productos neoformados presentaban carga tetraédrica. Los datos de TEM mostraban que a escala de partícula la solución sólida era continua, en cambio los datos de DRX y espectroscopía IR evidenciaban que en la serie beidellita-saponita coexisten tres tipos de dominios coherentes: dioctaédrico (Al), Trioctaédrico (Mg) y uno intermedio. Este último parece ser una fase metaestable compuesta por láminas empaquetadas en las que cada una tiene un quimismo estable, pero distintas unas de otras. En consecuencia el Al y el Mg tienen una fuerte tendencia a la segregación y la solución sólida beidellita-saponita presenta un hueco composicional, como habían descrito otros autores. (Foster 1960; Weaver y Pollard 1975; Newman y Brown 1987, Güven 1988)

Grauby y col. 1994, Sintetizaron esmectitas con sustitución octaédrica en la serie Fe-Mg a 200°C. Todos los productos de síntesis presentaban carga tetraédrica. Los datos de DRX muestran un incremento continuo del parámetro *b* al aumentar el contenido en Mg. Los datos de espectroscopía FTIR evidenciaban una tendencia a la segregación local de los cationes octaédricos, en consecuencia muestran una solución sólida continua entre los términos nontronita-saponita con ordenamiento en clusters dentro de las capas octaédricas.

Huertas y col. 2000, estudiaron la formación hidrotermal de esmectitas en la serie beidellita-saponita. Las únicas fases minerales neoformadas fueron caolinita y



esmectitas. Los estudios realizados de microanálisis sobre partículas individuales de esmectita mostraban que bastantes de ellas tenían composición intermedia entre esmectita di y trioctaédrica. En cambio los estudios por DRX y espectroscopía IR mostraban la segregación de estas estructuras. Los autores concluyeron que la caolinita como las esmectitas trioctaédricas se forman directamente desde el gel (si la composición de éste es la adecuada), aunque en el caso de las esmectitas trioctaédricas parecía necesitar una estructura intermedia tipo brucita. En el caso de la caolinita el contenido en ella disminuía al aumentar el tiempo de reacción favoreciendo la formación de la esmectita dioctaédrica. En consecuencia las fases minerales dioctaédricas necesitan un sustrato apropiado para su crecimiento cristalino (caolinita, esmectita trioctaédrica) así como una adecuada composición del gel. Los autores detallan también un modelo cinético del crecimiento cristalino de estas esmectitas y de la caolinita.

De toda esta revisión bibliográfica se deduce que hay ciertos minerales del grupo de las esmectita cuya formación está más favorecida que la de otros (magnésicos frente a dioctaédricos). Las diversas síntesis de montmorillonita comentadas basaban la caracterización del mineral formado en la presencia de Mg en capa octaédrica. La montmorillonita es un mineral donde la incorporación de Mg en la capa octaédrica debe dar lugar a una deficiencia de carga, es decir, debe sustituir posiciones alumínicas. La síntesis de montmorillonita no parece estar controlada. Se conocen procedimientos para la formación de beidellitas y saponitas con distintos grados de sustitución, así como la formación de esmectitas di-trioctaédricas con ordenaciones en dominios saponíticos y beidellíticos cuya formación a escala laminar están favorecida frente a la de montmorillonita.



## **2 OBJETIVOS**

Después de estudiar la situación en que se encuentran las investigaciones sobre síntesis de esmectitas y la posibilidad de utilizar esta técnica enfocada en el estudio de los procesos de formación, la presente tesis se plantea con el objetivo general de aumentar nuestro estado de conocimiento en estos procesos de formación de minerales del grupo de la esmectita. Por ello se plantea el estudio de los materiales neoformados en un sistema hidrotermal de composición Si-Al-Mg-Fe-Na y como variables la concentración en Al, Mg y Fe además de la temperatura y pH.

Derivado de lo anterior, con la presente tesis se pretenden cubrir los siguientes objetivos:

- Obtención o validación de un método de síntesis que de lugar a un material de partida que sea un compuesto no cristalino, de composición química homogénea y predefinida y que sea apto para la simulación de un proceso hidrotermal natural.
- Caracterización a distintas escalas (mineralógica, particular, laminar) de las fases sólidas obtenidas tras el tratamiento hidrotermal.
- Determinación, si las hay, de evoluciones mineralógicas o cristalquímicas en los sólidos neoformados en función de las variables introducida en el sistema.



### **3 MATERIAL Y MÉTODOS**

#### **3.1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS**

##### **3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Tanto los geles como los productos neoformados han sido estudiados por difracción de Rayos X (DRX), para conocer su composición mineralógica o en el caso de los geles para confirmar o no se tratan de materiales no cristalinos.

Los ensayos realizados consistieron en un estudio de DRX sobre preparación no orientada (metodo polvo), esta se aplicó tanto a los geles como a los productos neoformados. Todos los ensayos fueron preparados con el fin de evitar lo máximo posible la orientación de los cristalitos.

Los productos neoformados que se consideró de interés fueron de nuevo difractados en láminas orientadas preparadas a partir de una dispersión del material en agua desmineralizada bajo tratamiento ultrasónico. Posteriormente fueron analizadas en condiciones de secado al aire y en atmósfera saturada en etilen-glicol con el fin de verificar la presencia de fases expansibles.

La adquisición de los difractogramas se realizó con un difractómetro Siemens D-501 equipado con un detector de fluorescencia de Rayos X (diodo de Si-Li), anticátodo de Cu, 40KV de tensión, 40mA de intensidad. La adquisición de datos numéricos se realizó con el sistema SOCABIM (DACO.-MP). Las condiciones analíticas fueron:

- Para el estudio de mineralogía total, se registró de  $2^{\circ}$  a  $66^{\circ}$   $2\theta$  con un paso de  $0.02^{\circ}$   $2\theta$  y un tiempo de conteo de señal de 4sg.
- Para el estudio de láminas orientadas se registró de  $2^{\circ}$  a  $20^{\circ}$   $2\theta$  con un paso de  $0.02$   $2\theta$  y un tiempo de conteo de señal de 8sg.

El cálculo de la dimensión aparente de los dominios cristalinos (DADC) se realizó sobre las bandas (001) de las esmectitas en la lámina orientada tratada con etilenglicol (DADC a lo largo del eje  $c^*$ ) y sobre la banda (001) de la caolinita en lámina



desorientada y  $b^*$  con la banda 06-33 (DADC en el eje  $b^*$ ), utilizando en todos los casos la fórmula de Scherrer:

$$DADC(\text{Å}) = k \cdot \lambda / D \cdot \cos(\theta)$$

Donde:

$\lambda$ , es la longitud de onda de la radiación utilizada (en nuestro caso  $\text{Cu K}\alpha$  1.541838Å)

D, es la anchura a media altura de la reflexión considerada

$\theta$ , posición de la banda en radianes

k, constante instrumental relacionada con la anchura mínima de pico que puede reconocer el equipo. Tomada como 0.91 (Brindley y Brown 1980).

Para este cálculo, el análisis de las bandas respectivas fue realizado tras sustracción del fondo y simulación de la banda en una o varias funciones gaussianas o lorentzianas. Los valores a media altura y el proceso de análisis gráfico fueron realizados con el programa Microcal Origin 6.0 (© 1991-1999 Microcal Software, Inc.).

En los casos que se han realizado estudios particulares de difracción, o utilización de estándares internos para asegurar la posición precisa de una banda, la metodología empleada se describe en el interior.

### 3.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

Para este análisis se ha empleado un equipo Netzch de análisis térmico simultáneo (STA 409 EP), bajo las siguientes condiciones; cantidad de muestra 15mg, referencia alúmina calcinada, crisoles de platino, rango de temperatura de 25 a 1015°C, velocidad de barrido de 10°C/min, termopar de Pt-Rh/Pt al 10%, sensibilidad de ATD de 0.05 mV y atmósfera de aire.

Sobre los termogramas se han realizado tanto los estudios propios cualitativos, como son la identificación de las distintas fases minerales y se ha realizado también el análisis cuantitativo de la cantidad de mineral neoforado por medio del estudio de los picos de deshidroxilación de la esmectita y caolinita en la curva de TG. Para definir exactamente los límites de estos picos se han empleado las curvas de ATD así como la primera derivada de la curva del TG. La cuantificación fue realizada asociando la pérdida en peso de estas bandas con el contenido de  $\text{OH}^-$  estructurales en esmectita (5%), en los casos en que la caolinita está presente, también se ha realizado el mismo estudio para un porcentaje en peso de  $\text{OH}^-$  estructurales del 14%. El error en la



cuantificación ha sido definido en 2% en peso para la caolinita y 5% para las esmectitas.

### 3.1.3. ESTUDIO MORFOLÓGICO Y MICROANÁLISIS

La morfología y la composición química a escala de partícula fueron estudiadas por microscopía electrónica de transmisión y microanálisis (TEM-AEM). El equipo empleado fue un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución-STEM Philips CM-20 equipado con un sistema de microanálisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDAX).

La preparación de la muestra consistió en suspender las mismas en alcohol y someterlas a un tratamiento de sonificación ultrasónica durante unos segundos. Posteriormente se deja que sedimente la suspensión durante un minuto y se recoge una pequeña fracción (aproximadamente 50  $\mu\text{L}$ ) de la fracción fina sobre una rejilla de Cu cubierta con una película Formvar.

Los microanálisis fueron realizados a 200 kV, en áreas de 200 x 1000  $\text{\AA}^2$  usando un diámetro de spot de 70 $\text{\AA}$ . El tiempo vivo de conteo fue de 30 y 100 sg. En todos los casos el tiempo muerto era inferior al 10%.

### 3.1.4. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS GELES

El análisis químico de los geles se ha llevado a cabo por espectrometría de fluorescencia de rayos-X (FRX), por medio de la elaboración de perlas de polvo de gel prensadas. El equipo utilizado fue un Philips PW 1404.

### 3.1.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Esta técnica se aplica con el fin de determinar la microestructura y tipos de enlace (donde intervengan grupos hidroxilos) dentro de las láminas. Para este cometido se utilizó un espectrómetro por transformada de Fourier Nicolet 510 FTIR. Los espectros se registraron en modo transmisión en el rango espectral de frecuencias comprendidas entre 400 y 4000 $\text{cm}^{-1}$  con una resolución espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . El estudio de los espectrogramas se ha realizado con ayuda del software OMNIC.



Las muestras se prepararon dispersando la muestra por presión en KBr, en relación 1mg muestra/150mg KBr. El KBr es un compuesto transparente a los Infrarrojos y por ello buen sustrato para este fin. Tras la confección de la pastilla, esta se introdujo en una estufa a 110°C durante una noche para asegurar la deshidratación y evitar enmascaramientos de bandas en la zona de las vibraciones de tensión y flexión del agua.

### 3.1.6. ANÁLISIS DE LAS SOLUCIONES

Se midió el pH de las soluciones obtenidas inmediatamente después de la salida de los reactores de las estufas. El pH de las soluciones también fue controlado antes de introducir los reactores en las estufas.

Las soluciones hidrotermales tras ser separadas de los sólidos se llevaron a volumen. A continuación se analizaron químicamente Si, Al, Fe, Mg y Na. Se utilizó para el Si y Al los complejos molibdato amónico y rojo-S de alizarina respectivamente y para su cuantificación un espectrofotómetro Perkin-Elmer  $\lambda$ -3B UV/Vis. El Fe se determinó mediante espectrofotometría (con el mismo equipo que para Si y Al) por el método de formación del complejo con ortofenantrolina tras su reducción con clorhidrato de hidroxilamina. El Mg se determinó por espectroscopía de absorción atómica directamente desde solución empleando un espectrómetro Perkin-Elmer 1100B con llama de aire-acetileno. Finalmente para el Na se empleó la espectrometría de emisión de llama mediante un fotómetro de llama Scharlau-PFP7.



## 3.2 EL MATERIAL DE PARTIDA

### 3.2.1. Composiciones químicas de los geles.

Ante la variabilidad química que presentan las esmectitas, a la hora de desarrollar un método de síntesis se debe de generalizar el método para que éste posea el menor número de variables, lo que facilitará la manipulación de los resultados obtenidos. Dos posibilidades se plantearon al comienzo de este trabajo, o sintetizar un material para un quimismo de mineral 2:1 sin carga, o sintetizarlo para un quimismo con carga (déficit y excesos controlados en las concentraciones de los cationes). El partir desde un gel con quimismo de minerales 2:1 sin carga nos permite eliminar la variable del sistema "concentración inicial de Si", ya que en este caso la concentración en Si para todos los geles, sería la que diese lugar teóricamente a minerales 2:1 con capa tetraédrica completamente ocupada por este catión.

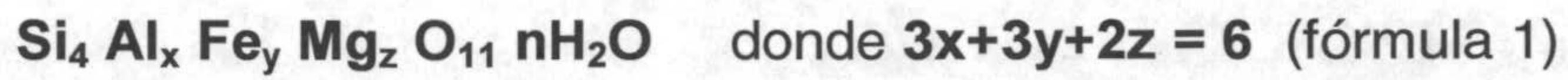
Síntesis descritas previamente en la literatura, muestran que partiendo de geles de composición en relación estequiométrica con la de un mineral 2:1 sin carga, dan lugar a esmectitas con cargas localizadas en la capa octaédrica o tetraédrica dependiendo de las condiciones de síntesis. En la tabla 3.1. se describen las composiciones de los geles de algunas experiencias así como el tipo de esmectita sintetizada.

**Tabla 3.1.:** Composición del gel y del producto sintetizado (expresados como fórmula estructural de esmectita), recogidas en la literatura.

Quimismo de partida	Esmectita obtenida	Referencia
$\text{Si}_4 \text{Fe}^{3+}_2 \text{O}_{11} n \text{H}_2\text{O}$	$\text{Si}_4 \text{Fe}^{3+}_{1.83} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{Ca}_{0.26}$	Decarreau y col. 1987
$\text{Si}_4 \text{Al}_{1.94} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{11} n \text{H}_2\text{O}$	$(\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x)(\text{Al}_y \text{Mg}_z) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{M}^{+}_{0.4}$	Grauby 1993
$\text{Si}_4 \text{Mg}_3 \text{O}_{11} n \text{H}_2\text{O}$	$\text{Si}_4 \text{Mg}_{3-x} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{M}^{+}_{2x} (x \approx 0,3)$	Grauby 1993
$\text{Si}_4 \text{Al}_{2-x} \text{Fe}^{3+}_x \text{O}_{11} n \text{H}_2\text{O}$	$(\text{Si}_{3.6} \text{Al}_{0.4})(\text{Al}_{2-x} \text{Fe}^{3+}_x) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{M}^{+}_{0.4}$ ( $x \approx 0,5-1.2$ )	Grauby 1993
$\text{Si}_4 \text{Al}_{2-2x/3} \text{Mg}_x \text{O}_{11} n \text{H}_2\text{O}$	Beidellitas y saponitas	Grauby y col.1993
$\text{Si}_4 \text{Fe}_{2-2x/3} \text{Mg}_x \text{O}_{11} n \text{H}_2\text{O}$	Solución sólida nontronita-saponita	Grauby y col.1994

Basándonos en estos resultados, los quimismos de los geles se hicieron coincidir con aquellos que se ajustasen a la fórmula estructural de un mineral 2:1 sin carga, tipo talco o pirofilita o minerales equivalentes con sustituciones isomórficas. La fórmula general es la siguiente:





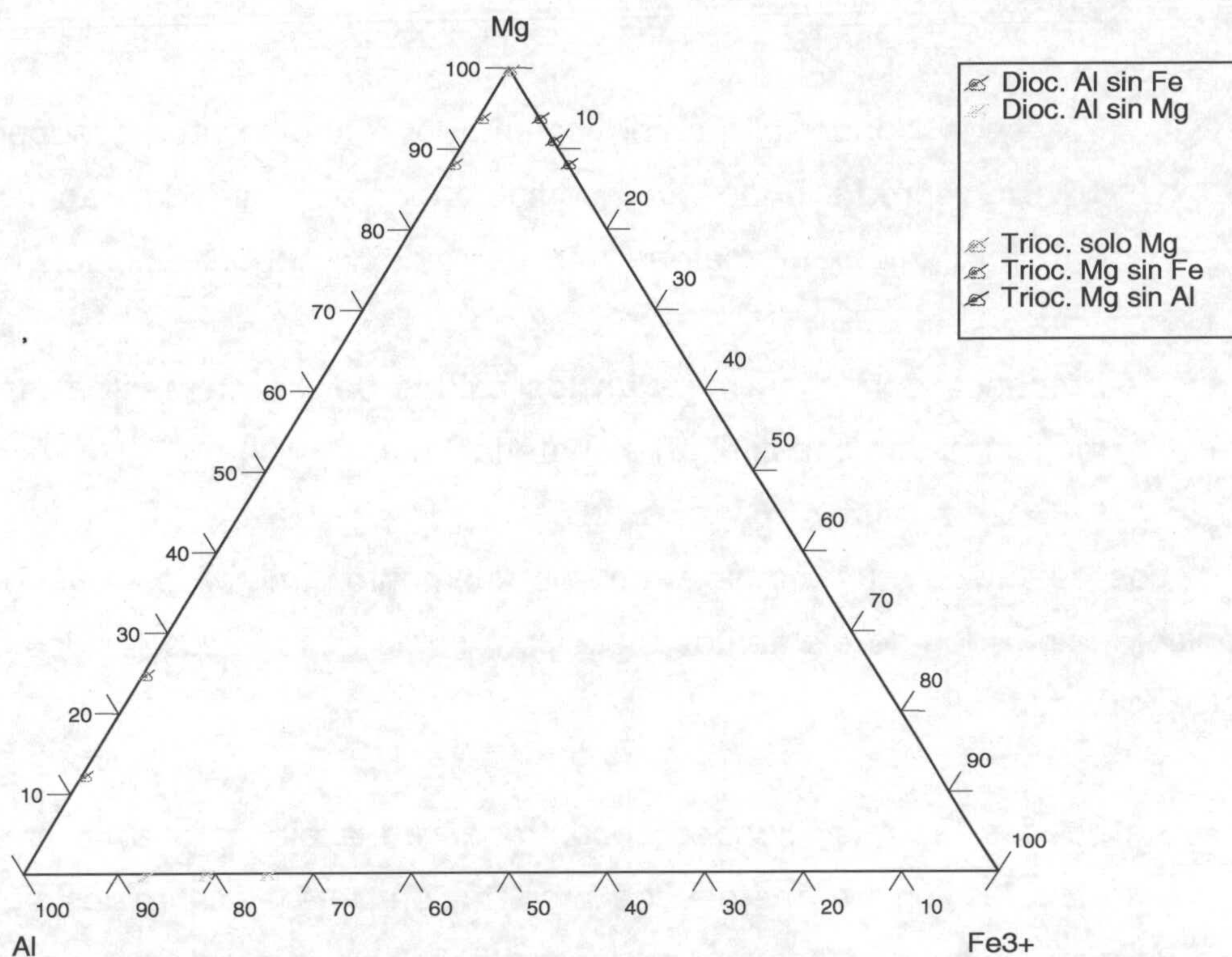
Las composiciones de los geles seleccionadas corresponden tanto a esmectitas naturales como a términos no naturales. No se intenta cubrir el amplio espectro de estos minerales, sino seleccionar una serie de quimismos que nos permitan estudiar como afectan pequeños cambios de composición al producto obtenido. En la tabla 3.2. se exponen las fórmulas composicionales de los materiales de partida que se pretenden preparar (de acuerdo a la fórmula 1) y en la figura 3.1. estas mismas composiciones sobre un diagrama triangular.

**Tabla 3.2.:** Composición inicial de los geles de partida. Para rápida interpretación se incluye un campo con el tipo de gel expresado como las distintas clases de esmectitas

Tipo de gel		GEL	Fórmula
Dioctaédrico	Predominante Al	G11	$\text{Si}_4 \text{Al}_{1.83} \text{Fe}_0 \text{Mg}_{0.25} \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$
	Con Mg y sin Fe	G12	$\text{Si}_4 \text{Al}_{1.665} \text{Fe}_0 \text{Mg}_{0.50} \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$
	Predominante Al	G21	$\text{Si}_4 \text{Al}_{1.75} \text{Fe}_{0.25} \text{Mg}_0 \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$
	Con Fe y sin Mg	G23	$\text{Si}_4 \text{Al}_{1.625} \text{Fe}_{0.375} \text{Mg}_0 \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$
		G22	$\text{Si}_4 \text{Al}_{1.50} \text{Fe}_{0.50} \text{Mg}_0 \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$
Trioctaédrico	Solo Mg	G13	$\text{Si}_4 \text{Al}_0 \text{Fe}_0 \text{Mg}_3 \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$
	Predominante Mg	G14	$\text{Si}_4 \text{Al}_{0.165} \text{Fe}_0 \text{Mg}_{2.75} \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$
	Con Al y sin Fe	G15	$\text{Si}_4 \text{Al}_{0.33} \text{Fe}_0 \text{Mg}_{2.50} \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$
	Predominante Mg	G31	$\text{Si}_4 \text{Al}_0 \text{Fe}_{0.165} \text{Mg}_{2.75} \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$
	Con Fe y sin Al	G32	$\text{Si}_4 \text{Al}_0 \text{Fe}_{0.25} \text{Mg}_{2.625} \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$
		G33	$\text{Si}_4 \text{Al}_0 \text{Fe}_{0.33} \text{Mg}_{2.50} \text{O}_{11} n\text{H}_2\text{O}$



**Figura 3.1.:** Representación triangular de las composiciones químicas de los geles a sintetizar.



### 3.2.2. Elección del método de preparación de los geles.

Las propiedades esenciales para que un material sea apropiado como material de partida en un proceso de síntesis son: **i)** homogeneidad química y **ii)** composición química conocida (Hamilton y Henderson, 1968). Los métodos de preparación de los materiales de partida se pueden dividir en varios grupos, en función del tipo de material obtenido;

- Coprecipitación de un gel hidratado que tras ser desecado a temperaturas no superiores a los 100°C, se empleará directamente como material de partida.



- Proceso similar al anterior, pero donde el gel es calentado a temperaturas entre 500 y 1000° C, obteniéndose un gel deshidratado de alta reactividad e higroscopicidad.
- Procesos donde el gel es calentado a temperaturas superiores a los 1500°C, produciendo un fundido que es enfriado rápidamente para transformarlo en un material vítreo lo más homogéneo posible (vidrios).
- Procesos donde se mezclan los óxidos de los elementos metálicos y no metálicos que constituirán el material final.

Los reactivos que suministran los elementos metálicos pueden ser tanto orgánicos ( alcóxidos de elementos metálicos) como inorgánicos (óxidos e hidróxidos, nitratos, cloruros, etc).

Ante todas las posibilidades encontradas en la bibliografía, lo primero que se abordó fue la elección del método de preparación de los materiales de partida. Se busca un coprecipitado químicamente homogéneo, amorfo y de composición química conocida.

De esta forma fueron tres los métodos ensayados, dos de ellos basados en el empleo directo de geles hidratados (uno partía de compuestos orgánicos y otro inorgánicos) y un tercero basado en el empleo de un gel deshidratado.

#### 3.2.2.1 Geles tipo I.

Los primeros geles usados en el presente trabajo se prepararon a partir de sustancias de carácter orgánico. Las sustancias empleadas deben ser fácilmente hidrolizables, de forma que la hidrólisis simultánea permita la formación de un coprecipitado amorfo. Se seleccionaron alcóxidos de silicio, aluminio y magnesio, y un complejo de hierro. Éstos se usan en síntesis orgánica habitualmente, habiendo sido también empleados en la preparación de geles inorgánicos (De Kimpe y col., 1981; Breukelaar y col., 1989, 1990). Los reactivos utilizados fueron:

Tetraetil ortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$
Triisopropilato de Al (TIPA)	$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$



Acetilacetato de Fe <sup>3+</sup> (AAF)	Fe (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
Etilato de Mg (EM)	Mg (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )

Una vez calculada la cantidad necesaria de cada una de las sustancias para obtener material suficiente de cada gel se realizaron una serie de ensayos para determinar la adecuación o no de los productos escogidos.

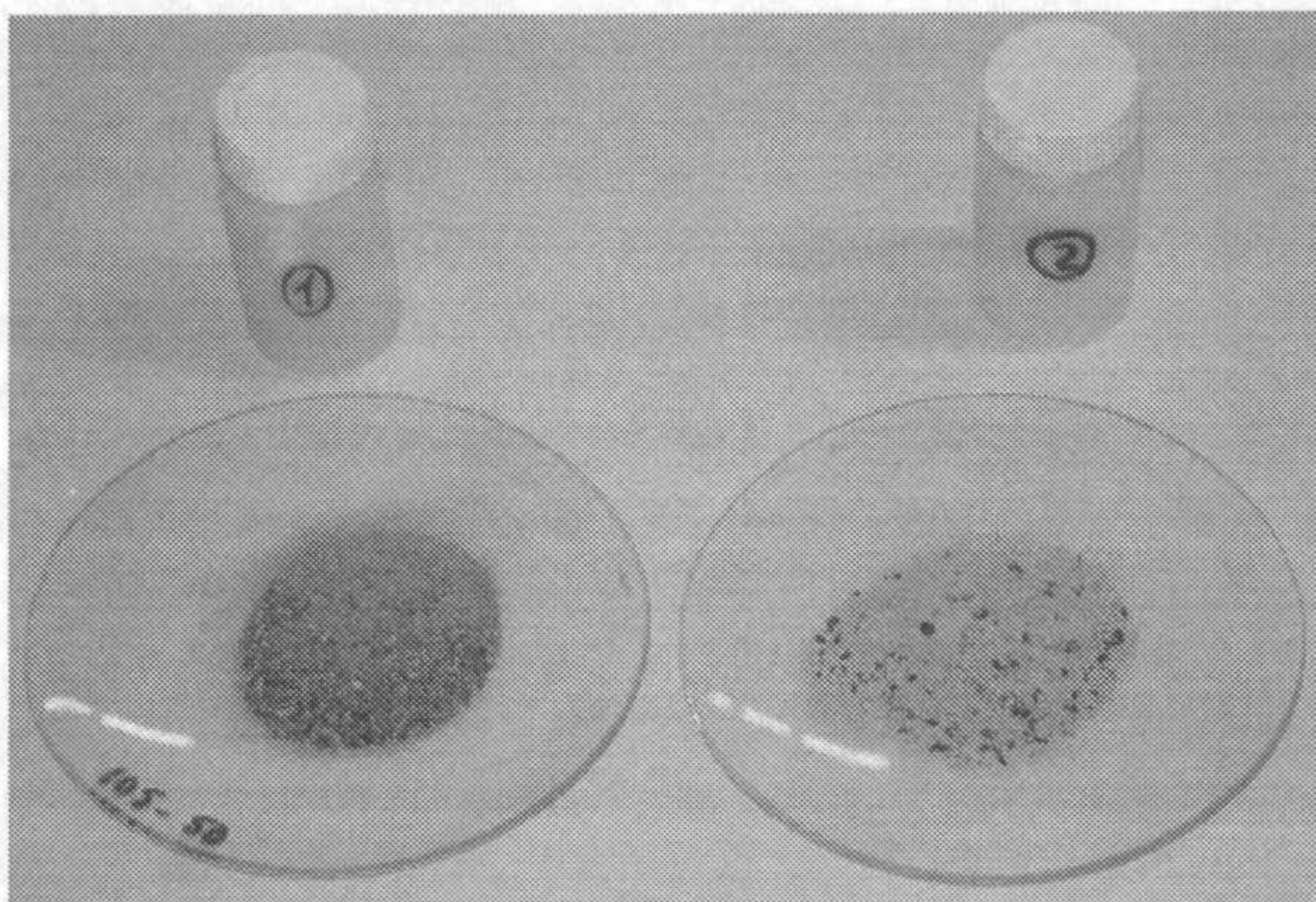
Cuando los productos sólidos (TIPA, AAF y EM) se mezclaron con los volúmenes previamente calculados de etanol (para obtener las soluciones de concentración deseada) se observaron distintos comportamientos. El AAF se disolvió totalmente sin necesidad de someter la solución a agitación y de forma espontánea. El TIPA requirió para disolución completa seis horas sometido a agitación. El EM no se disolvió totalmente trascurridas las seis horas en agitación continua. Posteriormente, se mezclaron las tres soluciones, y se observó la total disolución del compuesto de magnesio. A esta solución se le añadió la cantidad necesaria de TEOS. De la solución resultante se hicieron seis fracciones de igual volumen. Cada una de estas fracciones se sometió a distintos ensayos, en los que se variaba el pH de la solución, la temperatura y el tiempo del proceso de coprecipitación y desecación del producto. En todos los casos el proceso iba acompañado de agitación durante la formación del gel. En la tabla 3.3, se esquematiza las condiciones aplicadas sobre cada alícuota, así como el tipo de material obtenido en cada caso.

**Tabla 3.3 :** Condiciones de los procesos de desecación de las alícuotas tras la preparación de un gel por el método 1. En todos los caso se obtuvieron materiales heterogéneos. \* Razón solución : NH<sub>3</sub> \*\* Razón solución : H<sub>2</sub>O.

Alícuota	pH (± 0.05)	Temperatura (° C ± 1)	Tiempo hasta sequedad (hr. ± 1)	Condiciones particulares	Resultado
1	4.13	30	480	HCl (400:1)	Segregación de fases
2	4.40	60	48	-	Segregación de fases
3	9.22	30	432	NH <sub>3</sub> (400:1)*	Segregación de fases
4	9.60	30	432	NH <sub>3</sub> (80:1)*	Segregación de fases
5	8.87	60	48	NH <sub>3</sub> (400:1)*	Segregación de fases
6	8.13	30	480	H <sub>2</sub> O (2:1)**	Segregación de fases



En la figura 3.2. se puede observar la desmezcla de fases de estos geles. El silicio y aluminio precipitaban más lentamente que el hierro y magnesio, dando lugar a un gel heterogéneo. Por este motivo, el método fue descartado.



**Figura 3.2.:** Imagen de geles precipitados del tipo I. El hierro y magnesio (nódulos negros) se encuentran segregados.

### 3.2.2.2 Geles tipo II.

El segundo método empleado consistió en la preparación de geles y posterior calentamiento hasta 800°C para obtener materiales deshidratados. Los geles se prepararon a partir de TEOS y los nitratos correspondientes de Mg, Al y Fe(III), basándose en la metodología utilizada por numerosos autores (Roy, 1956; Koizumi y Roy, 1959; Liyama y Roy, 1963; Hamilton y Henderson, 1968; Suquet y col., 1977,1981; Kloprogge y col., 1990,1993; Booij,1992; Kloprogge y Vogels, 1995).

Las soluciones de nitratos empleadas se prepararon a partir de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , y  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

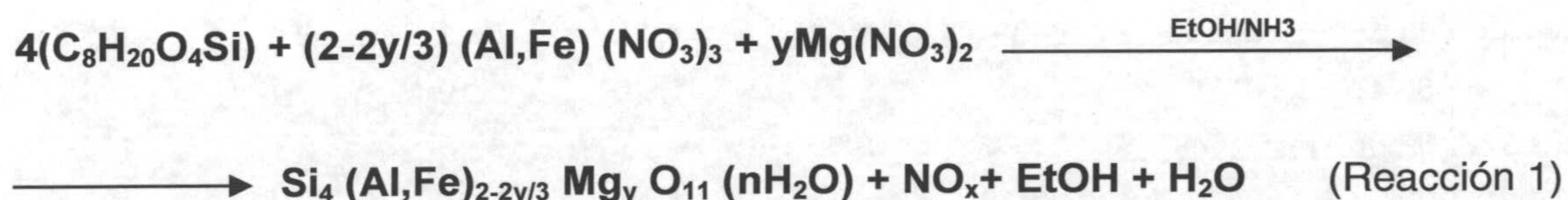
Las etapas de la preparación de estos geles fueron:

- a) Preparación de disoluciones concentradas de los distintos nitratos (aproximadamente al 30%).
- b) Titulación de las mismas.
- c) Mezcla de las disoluciones de nitratos correspondientes a cada gel en un solo vaso y posteriormente añadir el TEOS.
- d) Adición de alcohol etílico en cantidad similar al volumen total de las soluciones de nitratos y TEOS.

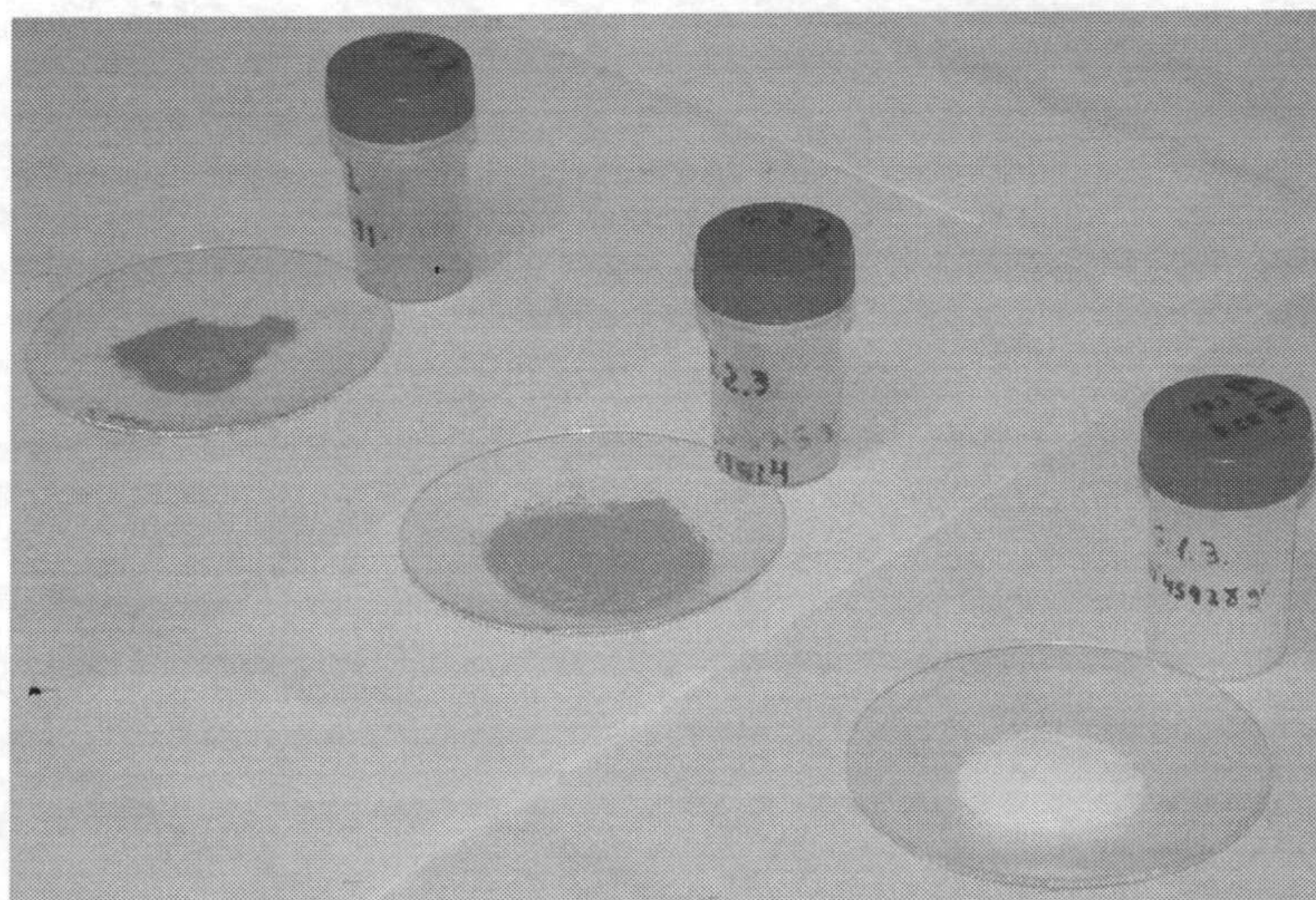


- e) Añadir  $\text{NH}_4\text{OH}$  lentamente a la solución colocada sobre un agitador magnético, hasta formación de un estado gel.
- f) Dejar reposar una noche
- g) Calentar en placa calefactora progresivamente desde  $30^\circ\text{C}$  hasta  $50^\circ\text{C}$  y mantener a esta temperatura hasta ligera compactación del gel (eliminación del etanol).
- h) Aumentar progresivamente la temperatura de la placa hasta  $200^\circ\text{C}$  y mantener hasta que se detenga la emisión de gases de tipo  $\text{NO}_x$ .
- i) Traspasar a un horno y elevar progresivamente la temperatura hasta  $800^\circ\text{C}$  y mantener a esta temperatura una noche.
- j) Enfriar y moler.

La reacción de formación del gel se puede describir como un proceso exotérmico de hidrólisis en medio básico del TEOS con los nitratos de Mg, Al y Fe(III) que favorece una coprecipitación, atendiendo a la reacción 1:



La apariencia de estos geles, a escala visual, era la de compuestos homogéneos, no apreciándose durante el proceso de coprecipitación indicios de segregación de ninguno de sus componentes, ni tampoco tras la molienda de los geles ya desecados (Fig. 3.3.).



**Figura 3.3.:** Imagen de geles precipitados de tipo II. visualmente no se aprecia segregación de ninguno de los componentes que conforman el gel. De izquierda a derecha: gel magnésico-férrico, gel alumínico-férrico y gel alumínico-magnésico.

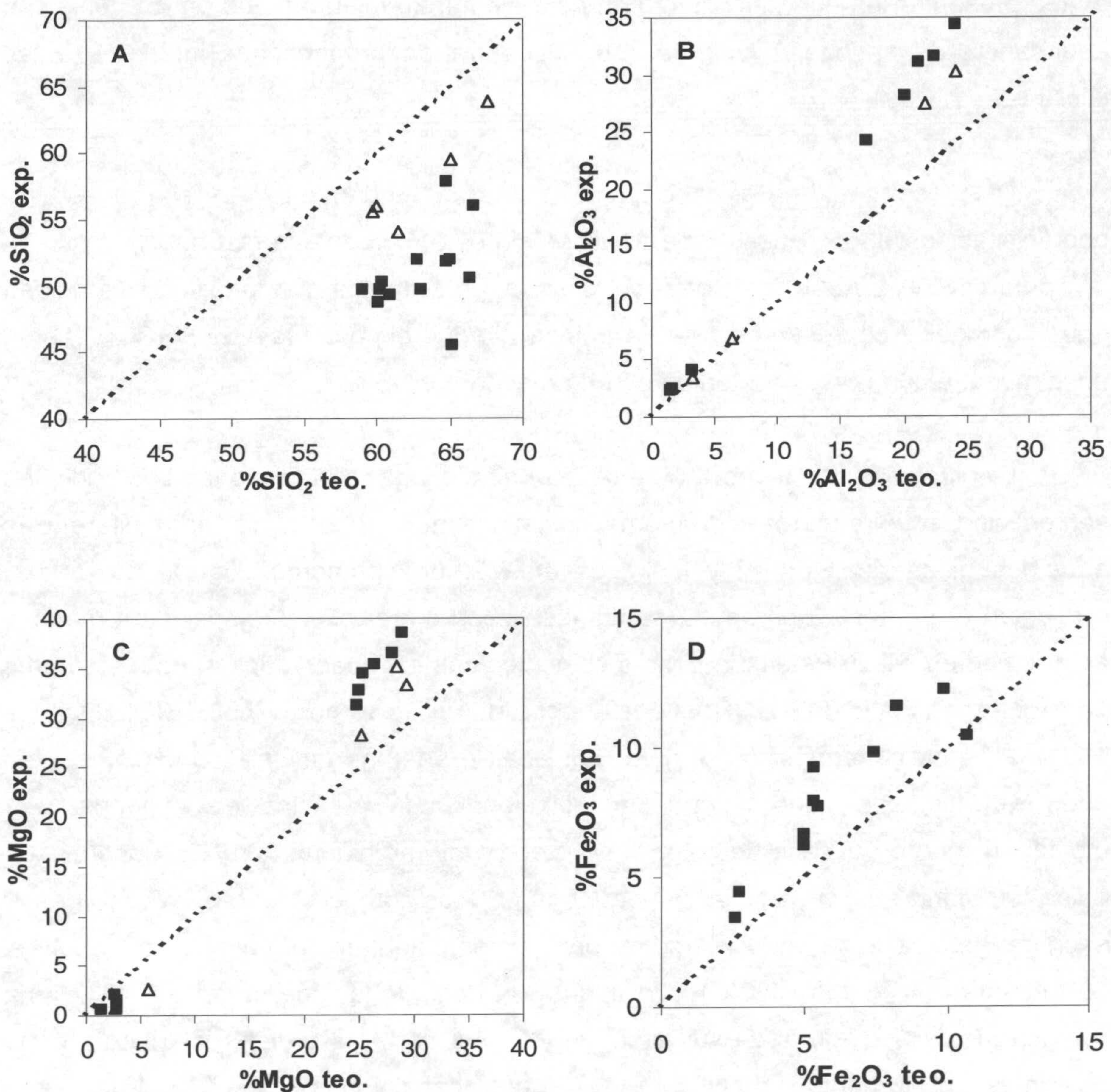
Los geles fueron analizados químicamente por Fluorescencia de Rayos-X (tabla 3.4.)



**Tabla 3.4. :** Composición química de los geles tipo II. Teórica: concentración calculada a partir de las titulaciones de las soluciones de partida y recalculadas al 100% considerando los porcentajes en Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y LOI experimentales en cada muestra; Experimental: concentración obtenida a partir de análisis de FRX. %LOI pérdida por calcinación a 1000°C. n.d. no detectado. MnO, CaO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 0.03%.

TEÓRICOS								
GEL	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%MgO	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%LOI	TOTAL
11	65,03	24,04	2,73	-	1,60	0,21	6,4	100
12	67,58	21,57	5,66	-	1,52	0,28	3,4	100
13	59,70	-	29,40	-	1,11	0,19	9,6	100
14	61,53	3,22	28,46	-	1,39	0,21	5,2	100
15	59,99	6,40	25,31	-	0,89	0,11	7,3	100
21	65,04	24,18	-	5,37	2,34	0,36	2,7	100
22	63,02	20,06	-	10,42	1,88	0,52	4,1	100
23	64,83	22,37	-	8,20	1,83	0,27	2,5	100
31	60,43	-	28,00	4,98	0,44	0,06	6,1	100
32	60,17	-	26,47	7,45	0,67	0,07	5,1	100
33	59,10	-	24,97	9,83	0,22	n.d.	5,9	100
41	66,70	21,18	2,82	5,50	0,18	1,52	2,1	100
42	64,86	17,14	2,72	10,69	0,75	n.d.	3,8	100
43	65,14	22,49	1,39	5,37	1,49	0,91	3,2	100
44	66,42	22,87	2,81	2,71	1,91	1,19	2,1	100
51	62,84	1,70	28,96	2,61	0,18	1,12	2,6	100
52	60,96	3,24	25,48	5,01	1,02	0,18	4,1	100
53	60,31	1,57	25,15	7,47	0,10	1,40	4,0	100
EXPERIMENTALES								
11	59,55	30,32	0,83	n.d.	1,60	0,21	6,4	98,91
12	63,84	27,41	2,67	n.d.	1,52	0,28	3,4	99,13
13	55,50	n.d.	33,20	n.d.	1,11	0,19	9,6	99,60
14	54,05	3,41	35,10	n.d.	1,39	0,21	5,2	99,37
15	56,03	6,83	28,26	n.d.	0,89	0,11	7,3	99,42
21	51,85	34,38	n.d.	7,96	2,34	0,36	2,7	99,58
22	49,69	28,11	n.d.	15,07	1,88	0,52	4,1	99,38
23	51,74	31,60	n.d.	11,56	1,83	0,27	2,5	99,51
31	50,24	n.d.	36,52	6,23	0,44	0,06	6,1	99,59
32	48,72	n.d.	35,29	9,76	0,67	0,07	5,1	99,67
33	49,71	n.d.	31,28	12,24	0,22	n.d.	5,9	99,33
41	55,92	31,05	1,49	7,68	0,18	1,52	2,1	99,94
42	57,76	24,17	2,12	10,40	0,75	n.d.	3,8	99,06
43	45,52	37,87	0,55	9,24	1,49	0,91	3,2	98,79
44	50,51	38,20	0,84	4,43	1,91	1,19	2,1	99,18
51	51,96	2,38	38,42	3,45	0,18	1,12	2,6	100,11
52	49,23	4,07	34,44	6,63	1,02	0,18	4,1	99,67
53	49,69	2,33	32,75	9,76	0,10	1,40	4,0	100,03





**Figura 3.4.** ∴ Relaciones entre el porcentaje teórico y experimental de óxidos en los geles del tipo II. A) para el  $\text{SiO}_2$ , B)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , C)  $\text{MgO}$  y D)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La línea discontinua representa la coincidencia entre la proporción teórica y experimental. ■ geles con  $\text{Fe(III)}$  △ geles sin  $\text{Fe(III)}$ .

En las figuras 3.4. se muestran las relaciones entre las concentraciones obtenidas de cada uno de los elementos que componen los geles y las composiciones teóricas. Sobre la línea diagonal estarían aquellos geles en los que la concentración en un elemento sería igual a la concentración añadida inicialmente, es decir, total incorporación del elemento en la estructura del gel. Todos los geles presentan un empobrecimiento en  $\text{SiO}_2$  y un enriquecimiento en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  independientemente de la concentración en la que se encuentren. Por otro lado, el comportamiento del Mg varía en función a la proporción de este elemento en el gel. Geles con altos contenidos

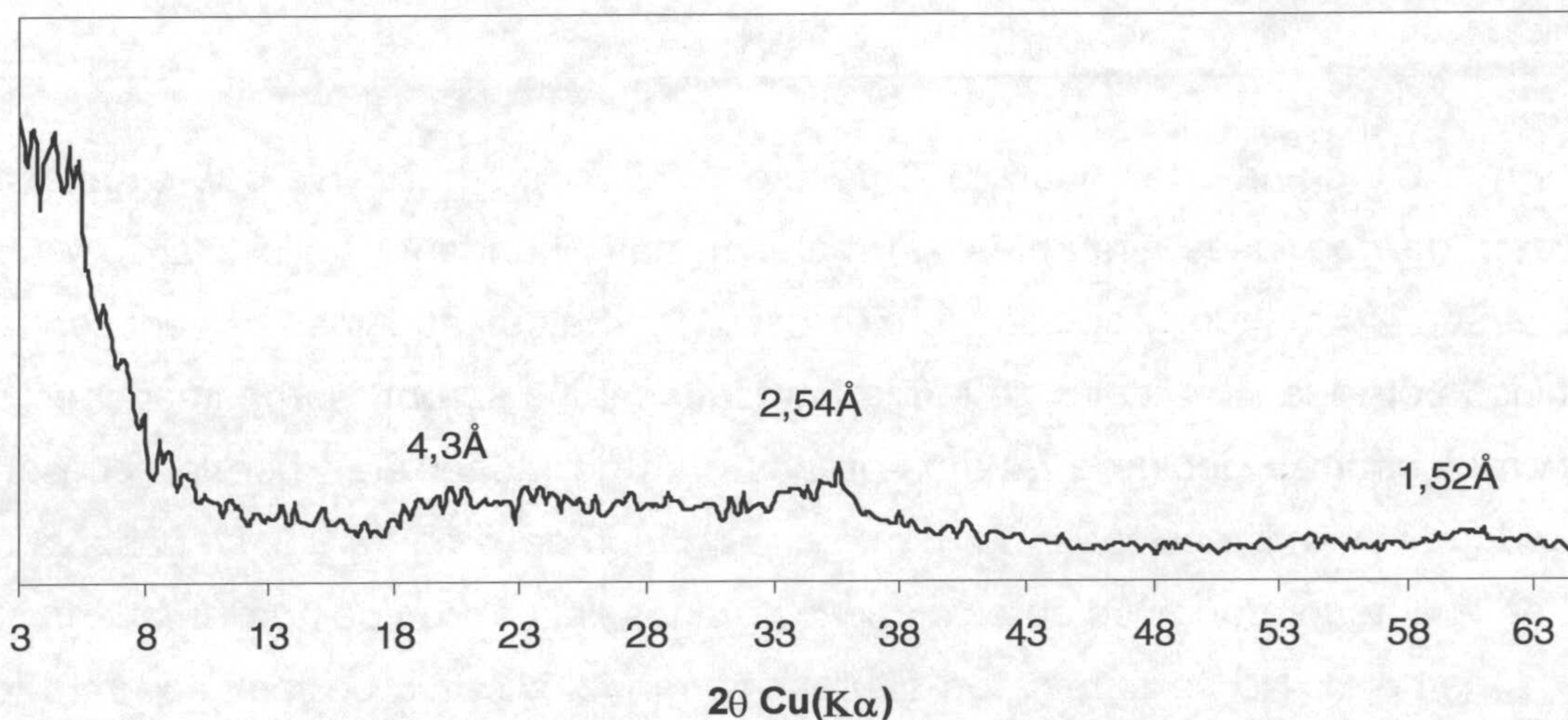
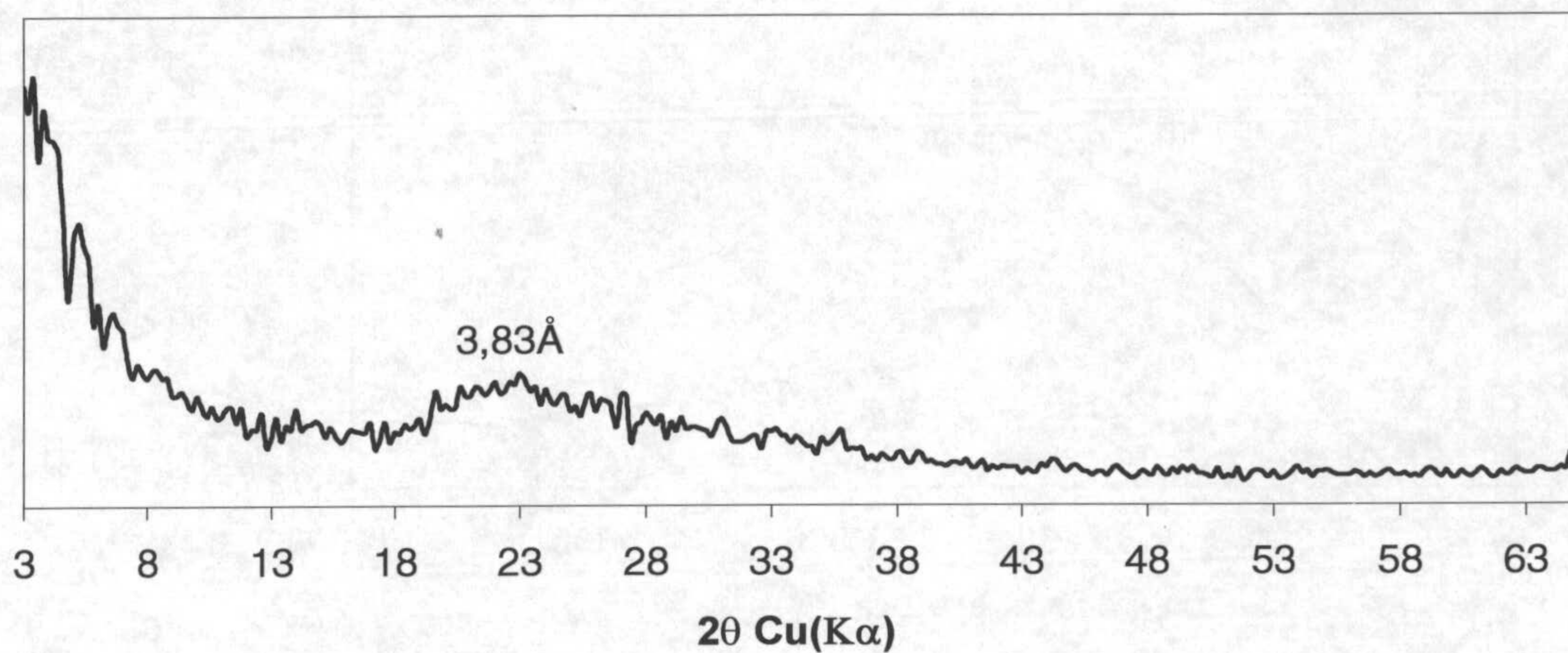


en Mg presentan un enriquecimiento en este elemento, mientras que en los geles con abundancia de cationes trivalentes se encuentra en proporciones inferiores a las iniciales.

La presencia de Fe debe jugar un papel fundamental en el proceso de coprecipitación del gel, puesto que en geles sin este elemento la razón  $\%_{\text{experimental}} / \%_{\text{inicial}}$  para el  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (así como en los ricos en Mg) está más próxima a la unidad que en los geles con presencia de Fe a pesar de que el porcentaje de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente en la muestra con mayor contenido en Fe no supera el 15%.

La difracción de Rayos-X (Figura 3.5.) no dio lugar a difracciones que pudiesen ser asociadas fielmente a estructuras cristalinas aunque se apreciaron diferencias entre los geles ricos en Al y los ricos en Mg. Los primeros, (figura 3.5. arriba) presentan únicamente una ancha banda localizada entre 3,5-4 Å, asociada a material amorfo rico en sílice. Estos diagramas coinciden con los observados por otros autores para geles silicoalumínicos (Rodrique y col., 1973; De Kimpe y col., 1981; Huertas 1991) Los geles magnésicos (Figura 3.5. abajo), además de esta banda presentan otras a espaciados que se pueden relacionar con aquellos de minerales 2:1 trioctaédricos o en el caso de geles con Fe con protoferrihidrita, (también denominada 2-line ferrihidrita). La presencia de pequeños núcleos esmectíticos trioctaédricos en el seno del gel puede ser inducida por el proceso de calentamiento al que se somete el gel durante una noche (800°C), provocando la deshidratación del gel así como una reorganización estructural de sus átomos. Por otra parte, la protoferrihidrita se forma por un rápido aumento del pH del medio desde condiciones ácidas a pH neutros o ligeramente básicos, se considerada un material amorfo, ya que por DRX produce sólo dos bandas anchas centradas a 2.55 y 1.51 Å. Se transforma fácilmente en goetita o hematites en medio acuoso (Chukhrov y col. 1973, Schwertmann y Fischer, 1973). A pesar de la coincidencia de los espaciados de las bandas con las de protoferrihidrita, así como de las condiciones de formación de ésta, la presencia de estas bandas en geles magnésicos sin hierro sugiere la presencia de núcleos con estructura de mineral 2:1.

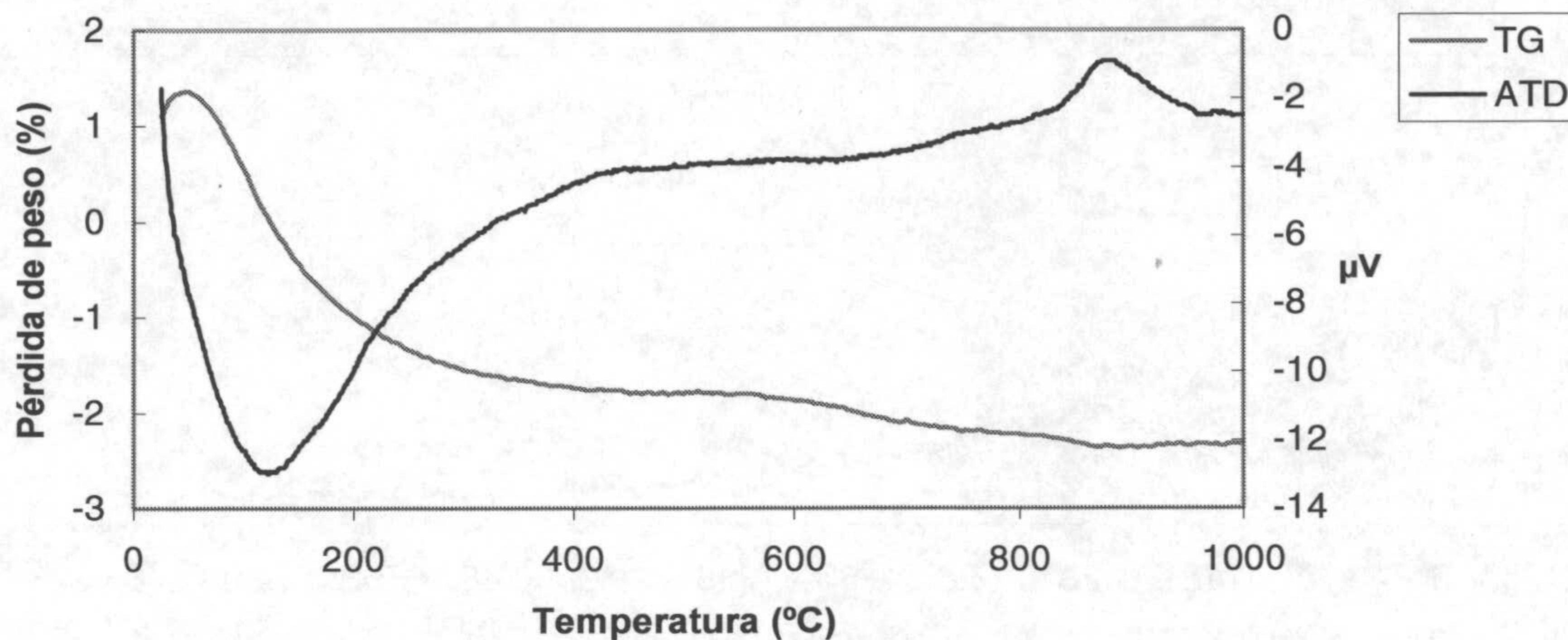




**Figura 3.5.:** Diagrama de polvo de difracción de Rayos-X de un gel aluminico-férrico (arriba) y de un gel magnésico-férrico (abajo).

El estudio por análisis térmico (figura 3.6.) de los geles muestra en todos los casos una banda ancha endotérmica centrada a  $130^\circ\text{C}$ . En la curva termogravimétrica se observa una pérdida progresiva de masa desde temperatura ambiente hasta los  $350^\circ\text{C}$ , correspondiente a agua adsorbida y  $\text{OH}^-$  estructurales del gel. En los geles con magnesio, se observan ligeras pérdidas de peso a temperaturas entre los  $650$  y  $850^\circ\text{C}$ , que pueden ser atribuidos a los núcleos esmectíticos identificados por DRX. A temperaturas superiores a los  $850^\circ\text{C}$  están presentes otros picos exotérmicos relacionados con formación de fases de alta temperatura.





**Figura 3.6.** : Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) de un gel magnésico-alumínico.

En la fotografía de la figura 3.7. (imagen de TEM), se observa que el gel está compuesto de dos fases diferentes: un material mas abundante (color claro), y otro que aparece formando nódulos (color oscuro). Estos nódulos se encuentran distribuidos por toda la muestra de forma homogénea. No se obtuvieron imágenes de difracción electrónica debido a que los granos eran de menor área que la necesaria para producir estas difracciones (0,5 µm). En la imagen de la figura 3.8. se observa un detalle de la anterior donde se aprecia que los granos del gel son de aproximadamente 5 nm de diámetro. No se apreciaron diferencias morfológicas o de tamaño entre los granos claros y oscuros. En los análisis de AEM (tabla 3.5.) realizados sobre zonas con mayor densidad de nódulos negros (análisis 8) el porcentaje de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es superior al resto, indicando segregación parcial del hierro a escala microscópica.

**Tabla 3.5.** : Análisis químicos por AEM realizados en los granos de un gel alumínico-férrico. Los óxidos vienen expresados en %.

Análisis	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	45,15	20,76	5,24
2	43,30	24,98	3,55
3	44,68	20,96	5,46
4	42,20	21,82	6,80
5	44,67	20,88	5,54
6	45,04	22,77	3,82
7	42,43	23,97	5,00
8	36,9	24,57	8,94

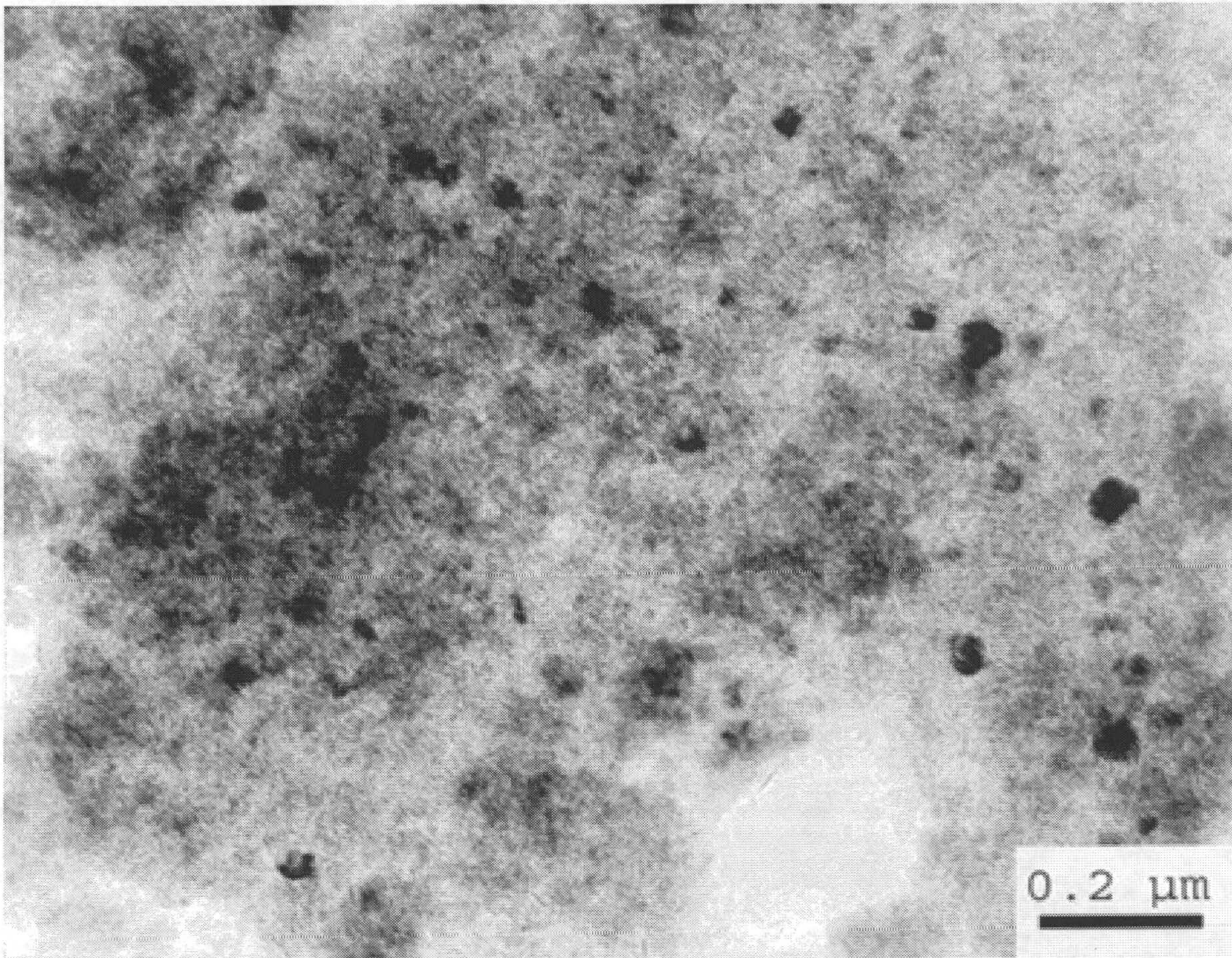


La segregación en el materia de partida de uno de los cationes constituyentes puede condicionar el tipo y estructura del material obtenido tras el tratamiento hidrotermal. Por otro lado, si estos nódulos son de formas estables de oxi-hidróxidos de hierro (ej. hematites) es difícil que durante el tratamiento hidrotermal se disuelvan y permitan la incorporación del Fe a la estructura de la arcilla. Se puede concluir que los geles obtenidos por este método son amorfos pero presentan una ligera segregación del hierro, que los convierte en materiales no adecuados para la síntesis.

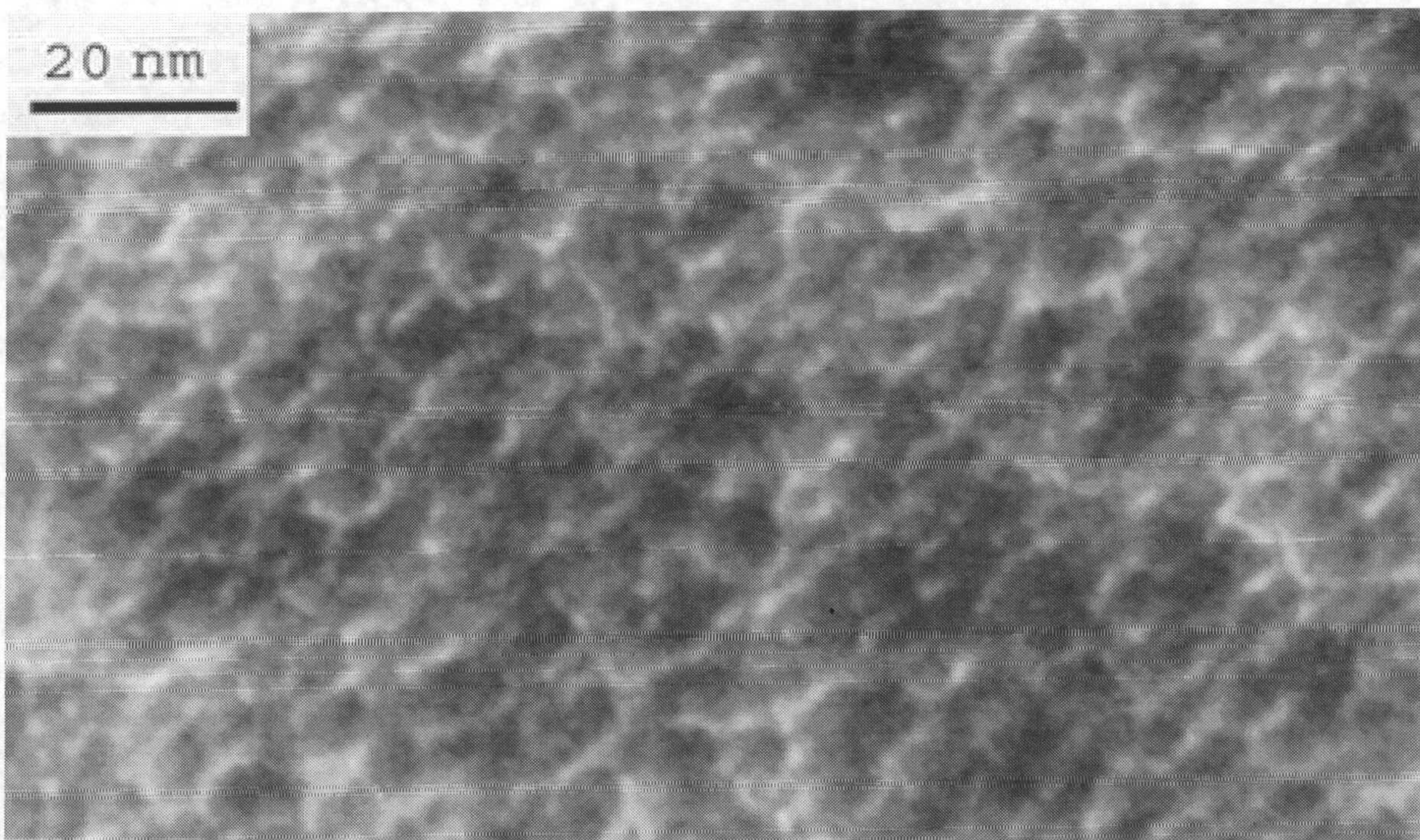








**figura 3.7.:** Fotomicrografía de un gel alumínico-férrico tipo II. Se distinguen dos fases, el material amorfo de fondo y nódulos oscuros enriquecidos en Fe.



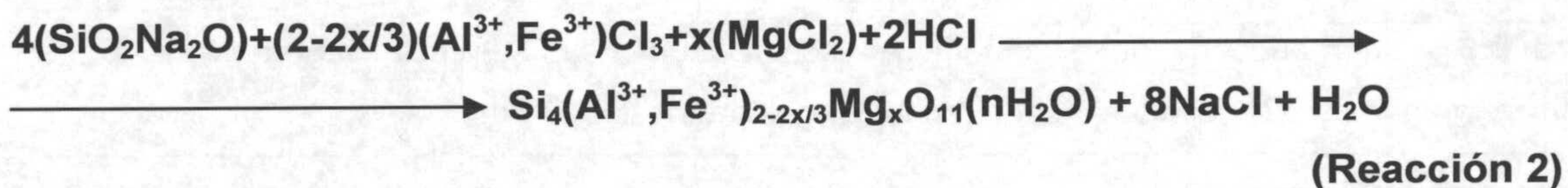
**Figura 3.8.:** Detalle de la anterior. El Fe aunque segregado forma parte de granos de gel.



### 3.2.2.3 Geles tipo III.

Se prepararon geles de los mismos quimismos que los anteriores pero usando como compuestos para su preparación el metasilicato de Na y los cloruros de Mg, Al y Fe, según la metodología de Decarreau (1980).

El proceso de coprecipitación se produce como consecuencia de la neutralización de la solución alcalina de silicato sódico y la solución de cloruros acidificada con ácido clorhídrico, de acuerdo con la reacción 2.

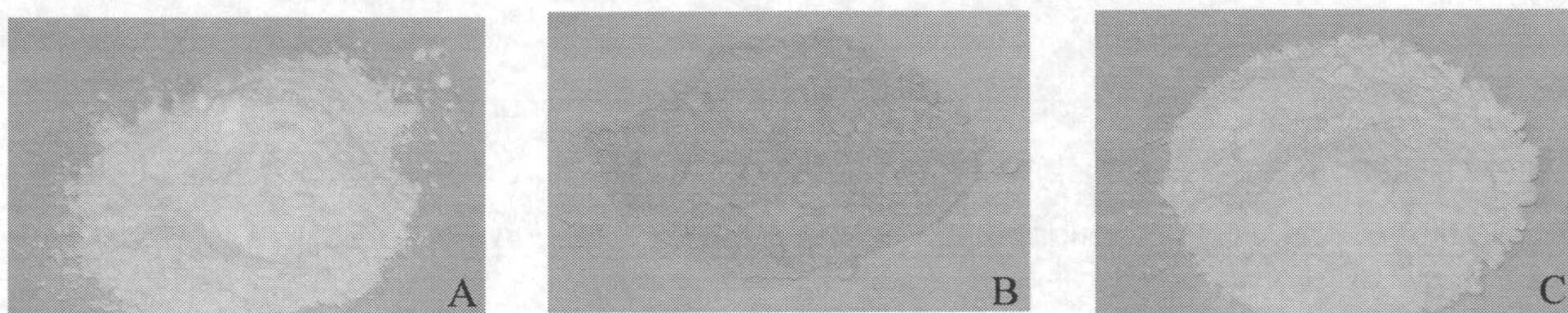


El procedimiento es el siguiente:

- a) Se preparan las soluciones de partida en concentración aproximada de 0,2 mol·L<sup>-1</sup>. Las soluciones de cloruros se prepararon a partir de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.
- b) Una vez calculadas las cantidades necesarias de cada una de las soluciones, se mezclan por un lado las soluciones de cloruros y la de ClH. Posteriormente esta solución de cloruros se adiciona al vaso de precipitado que contiene la solución de metasilicato sódico y que se encuentra en constante agitación magnética. En este momento se aprecia la formación de un gel.
- c) Aunque el proceso de coprecipitación es casi inmediato, es conveniente esperar 24 h. para asegurar que la reacción se produce en su totalidad. Todo el proceso de coprecipitación se desarrolla a temperatura ambiente.
- d) Al día siguiente, se elimina el sobrenadante por centrifugación durante 10 minutos a 5000 rpm y posteriormente se lava el gel con 100 mL de H<sub>2</sub>O destilada. Se elimina de nuevo el sobrenadante por centrifugación (en iguales condiciones).
- e) El material obtenido se lleva a sequedad en estufa a 40°C.
- f) Una vez seco, se pulveriza en un mortero de ágata, y se guarda en un desecador.



Como en el caso de los geles tipo II, visualmente los geles resultaban homogéneos, sin presencia de distintas fases ni durante el proceso de coprecipitación ni tras obtener el material polvoriento (figura 3.9.).



**Figura 3.9.** : Imágenes de geles tipo III. A escala visual no se aprecia segregación. A) gel alumínico- magnésico B) gel alumínico- férrico y C) gel magnésico-férrico.

El análisis químico de los geles se efectuó por fluorescencia de Rayos-X, obteniéndose los resultados expuestos en la tabla 3.6.

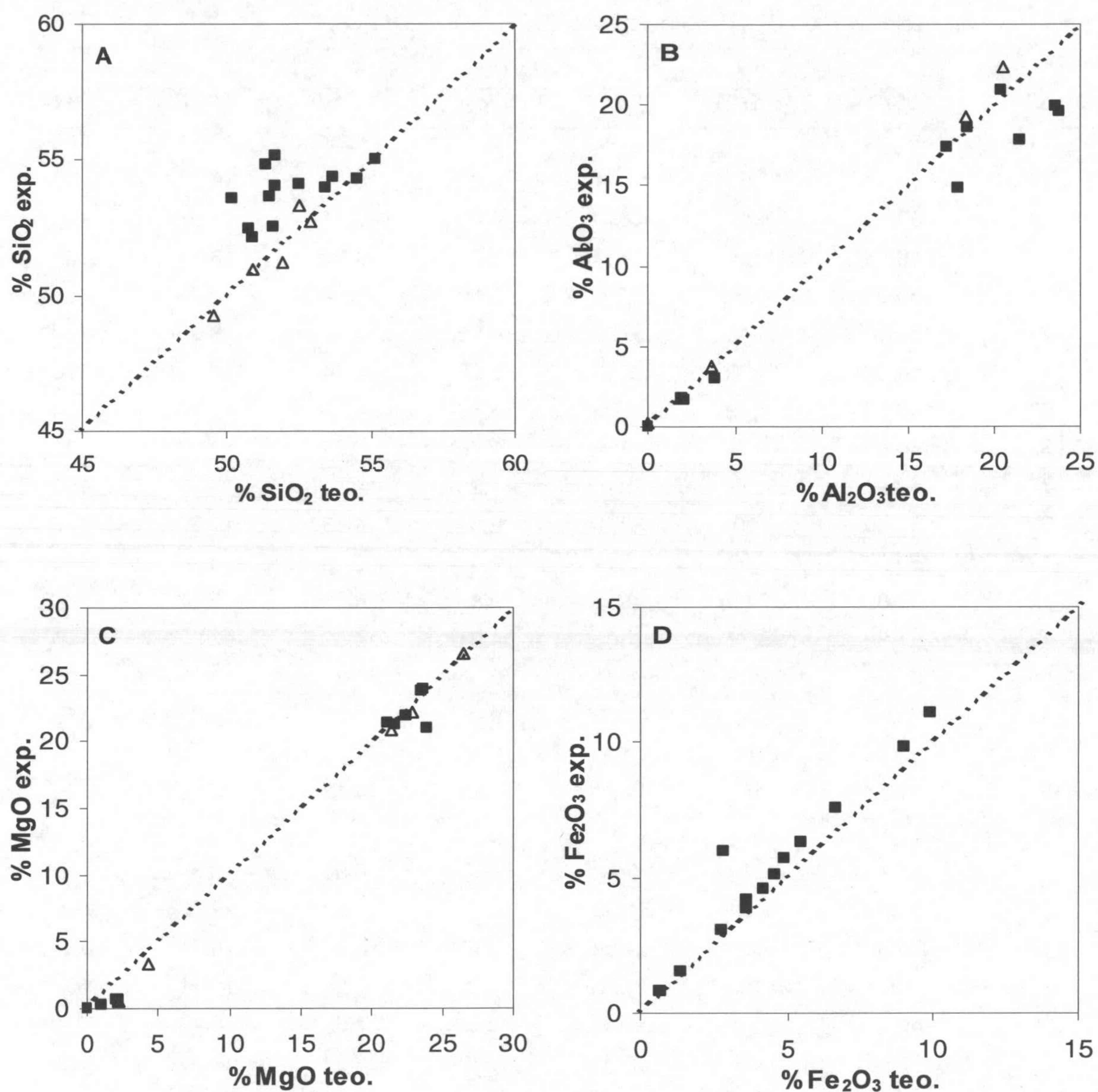


**Tabla 3.6.:** Composición química de geles tipo III. Teórica: concentración calculada a partir de las titulaciones de las soluciones de partida y recalculadas al 100% considerando los porcentajes de Na<sub>2</sub>O, y LOI reales en cada muestra; Experimental: concentración obtenida a partir de análisis de FRX. %LOI pérdida por calcinación a 1000°C. n.d. no detectado. K<sub>2</sub>O, MnO, CaO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 0.05%.

<b>INICIALES</b>							
<b>GEL</b>	<b>%SiO<sub>2</sub></b>	<b>%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>%MgO</b>	<b>%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>%Na<sub>2</sub>O</b>	<b>%PPC</b>	<b>TOTAL</b>
11	52,90	20,53	2,22	0,00	6,90	17,34	100
12	50,91	17,58	4,11	0,00	8,37	19,30	100
13	52,49	0,00	26,43	0,00	3,33	16,97	100
14	49,53	1,73	22,86	0,00	7,98	18,11	100
15	50,93	3,56	21,37	0,00	7,54	16,43	100
21	55,14	20,46	0,00	4,55	3,97	15,09	100
22	54,47	17,33	0,00	8,98	4,04	14,42	100
23	53,64	18,49	0,00	6,63	4,77	15,50	100
31	50,80	0,00	23,45	2,76	4,64	17,30	100
32	50,92	0,00	22,43	4,20	4,90	16,43	100
33	51,60	0,00	23,81	2,81	4,65	15,79	100
41	50,22	21,57	2,11	5,47	7,42	13,80	100
42	51,69	17,89	2,17	9,89	6,15	12,44	100
43	51,36	23,77	1,08	4,91	5,58	13,82	100
44	51,66	23,63	2,17	3,58	6,21	13,19	100
51	53,42	1,90	23,57	0,67	4,03	16,03	100
52	52,47	3,76	21,15	1,33	4,62	16,13	100
53	51,50	1,91	21,61	3,57	4,42	15,93	100
<b>EXPERIMENTALES</b>							
11	52,70	22,33	0,49	n.d.	6,90	17,34	99,76
12	51,19	19,24	1,33	n.d.	8,37	19,30	99,43
13	53,35	n.d.	26,58	n.d.	3,33	16,97	100,23
14	49,27	1,80	22,21	n.d.	7,98	18,11	99,37
15	50,93	3,72	20,81	n.d.	7,54	16,43	99,43
21	55,00	20,87	n.d.	5,10	3,97	15,09	100,03
22	54,28	17,41	n.d.	9,81	4,04	14,42	99,96
23	54,38	18,62	n.d.	7,55	4,77	15,50	100,82
31	52,48	n.d.	23,79	3,02	4,64	17,30	101,23
32	52,11	n.d.	21,92	4,58	4,90	16,43	99,94
33	52,52	n.d.	20,99	5,98	4,65	15,79	99,93
41	53,57	17,79	0,60	6,30	7,42	13,80	99,48
42	54,07	14,87	0,65	11,07	6,15	12,44	99,25
43	54,81	19,54	0,33	5,72	5,58	13,82	99,80
44	55,14	19,95	0,53	4,16	6,21	13,19	99,18
51	54,00	1,78	23,93	0,78	4,03	16,03	100,55
52	54,09	3,03	21,40	1,51	4,62	16,13	100,78
53	53,62	1,69	21,30	3,84	4,42	15,93	100,80



En la figura 3.10. se representan las relaciones entre los porcentajes experimentales y teóricos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.10.** : Relaciones entre el porcentaje teórico y experimental de óxidos en los geles del tipo III. A) para el  $\text{SiO}_2$ , B)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , C)  $\text{MgO}$  y D)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La línea discontinua representa la coincidencia entre la proporción teórica y experimental. ■ geles con Fe(III) △ geles sin Fe(III).

La composición de los geles tipo III, presenta menor desviación respecto a la composición teórica que los geles tipo II. En este caso, el hierro no parece tener un papel significativo en el proceso de coprecipitación del gel, ya que no hay diferencias significativas entre los geles con este elemento y sin él.

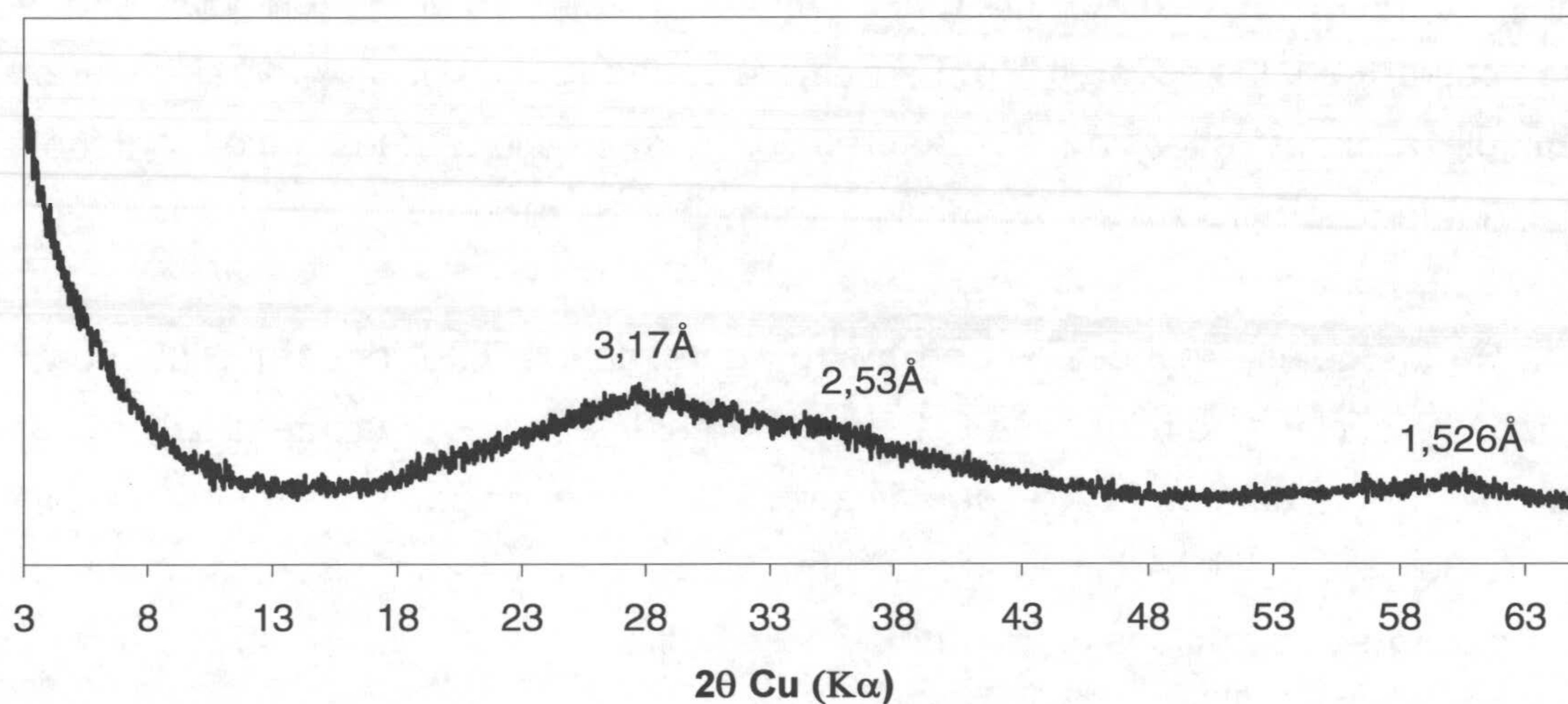
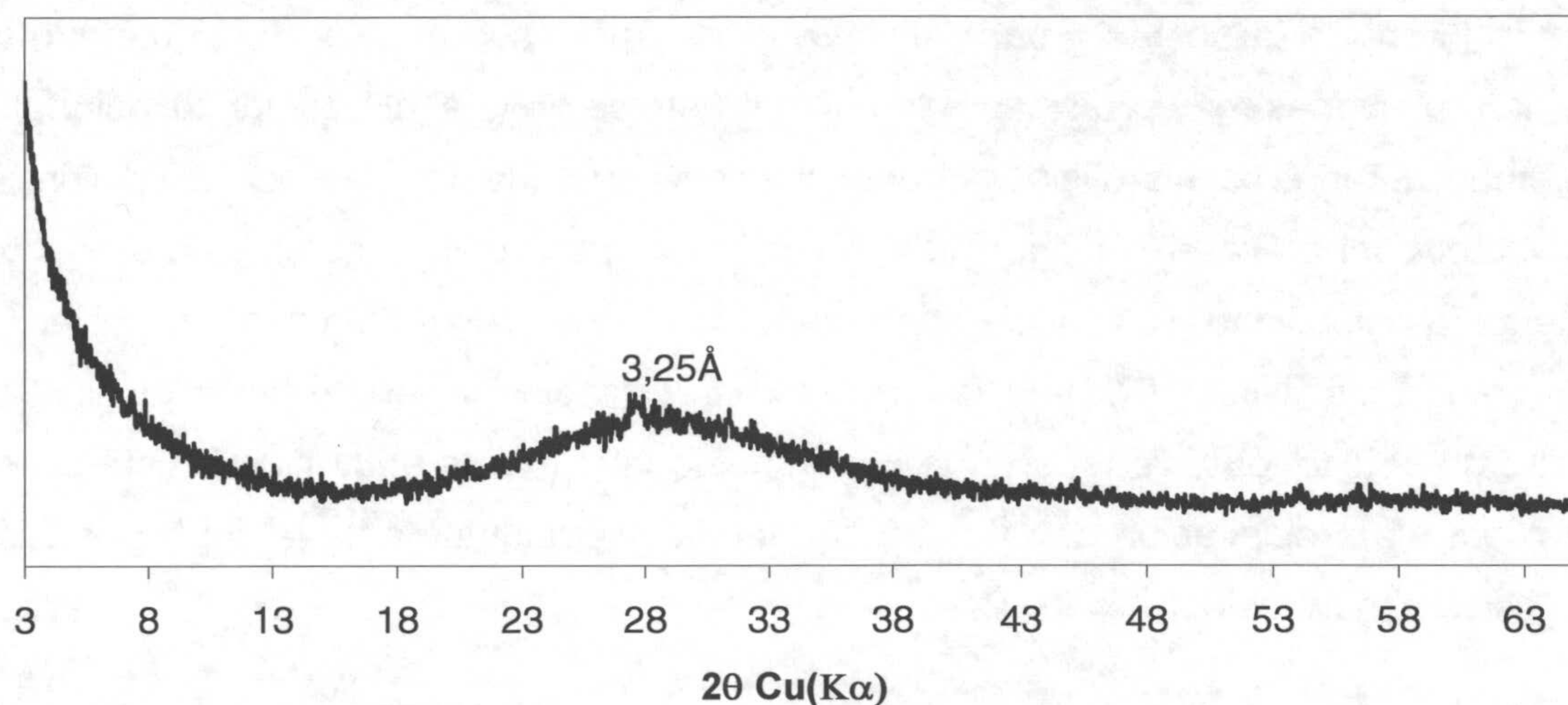


A diferencia del método anterior, donde la relación  $\%SiO_2_{exp.} / \%SiO_2_{teo.}$  era siempre inferior a la unidad y para el  $Al_2O_3$  era siempre superior, por este método se obtienen relaciones más próximas a la unidad. Esto se debe al pH de precipitación. En el método anterior, la hidrólisis y coprecipitación están favorecidas por la adición de  $NH_4OH$ , el cual eleva el pH del medio hasta valores básicos. A estos valores de pH aumenta la solubilidad de la sílice mientras que la solubilidad del aluminio es baja. En este método, se utiliza HCl para favorecer la precipitación y neutralizar la alcalinidad del silicato sódico, obteniéndose un pH del medio inferior a la neutralidad. Este pH va a favorecer la precipitación del aluminio (y del Fe) y conjuntamente la coprecipitación de la sílice y magnesio.

Los diagramas de polvo de DRX (figura 3.11.) sólo presentan algunas bandas, similares a las observadas en los geles anteriores. Se observan diferencias entre los geles ricos en Al y los ricos en Mg. La primera banda (3.25 y 3.17 Å) de sílice amorfa, se desplaza hacia espaciados menores en comparación a los geles anteriores, indicando una estructura más ordenada y compacta.

En los geles magnésicos con hierro aparecen las reflexiones que pueden ser asignadas a núcleos de minerales 2:1 o protoferrihidrita. La escasa intensidad de estas reflexiones no permite una clara identificación. Como en los geles del método anterior, en los geles magnésicos sin Fe estas bandas también están presentes, por lo que debe de tratarse de núcleos de minerales de la arcilla.





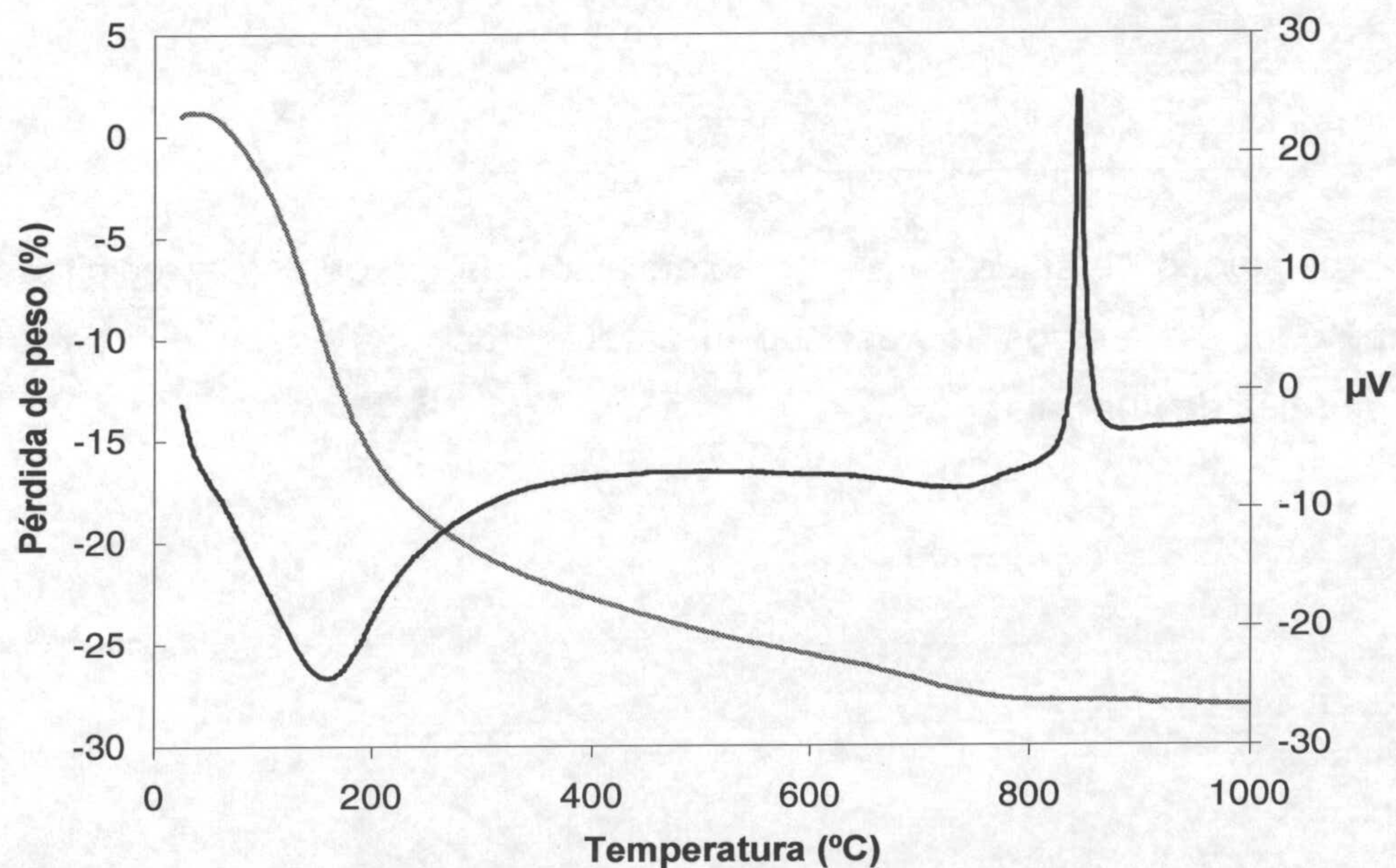
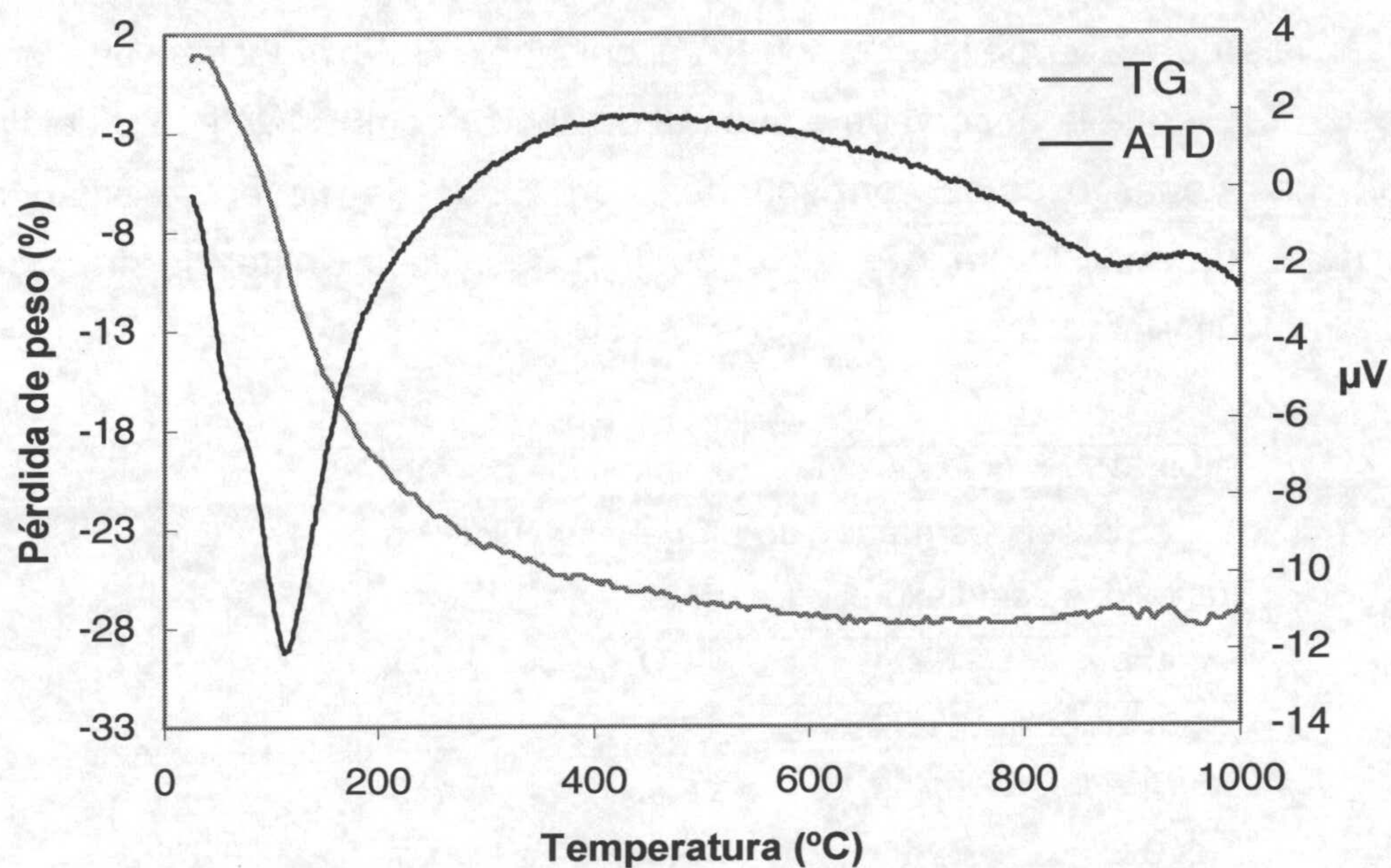
**Figura 3.11.** : Diagramas de polvo de difracción de Rayos-X de un gel aluminico férrico (arriba) y de un gel magnésico-férrico (abajo).

El análisis por ATD-TG muestra diferencias entre los geles dependiendo de su naturaleza. Los geles con predominio de cationes trivalentes (figura 3.12. arriba), poseen la temperatura de pico de deshidratación del gel separado en dos eventos distintos, con mínimos a  $61$  y  $118^\circ\text{C}$ . El proceso de deshidroxilación del gel continúa hasta alcanzar casi los  $600^\circ\text{C}$  como indica la pérdida de peso continua que sufre el gel. La transformación a fases de alta temperatura presenta un pico a  $950^\circ\text{C}$  asociado a la formación de mullita y gamma-alúmina (Paterson y Swaffield, 1987) y otras fases equivalentes de hierro, lo que explicaría la asimetría de este evento.

Los geles magnésicos (figura 3.12. abajo) presenta un comportamiento térmico diferente. A bajas temperaturas la banda de deshidratación del gel es más ancha, no distinguiéndose entre los diferentes procesos que se den lugar. Se produce una



pérdida de peso progresiva hasta temperaturas cercanas a los 750°C, observándose en la curva de ATD una pequeña banda endotérmica centrada en 740°C. La transformación de alta temperatura posee la temperatura de pico a 844°C tratándose de una banda más aguda y simétrica que en los geles alumínicos.



**Figura X12:** Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) de un gel alumínico-férrico (arriba) y de un gel magnésico-férrico (abajo)



Las observaciones realizadas por TEM (figuras 3.13. y 3.14.) de estos geles no manifiestan zonas de segregación de ninguno de los elementos que lo constituyen. Éstos están constituidos por granos o masas de material amorfo más o menos compactas de tamaño que varía desde de décima de micra de diámetro hasta pocos nanómetros.

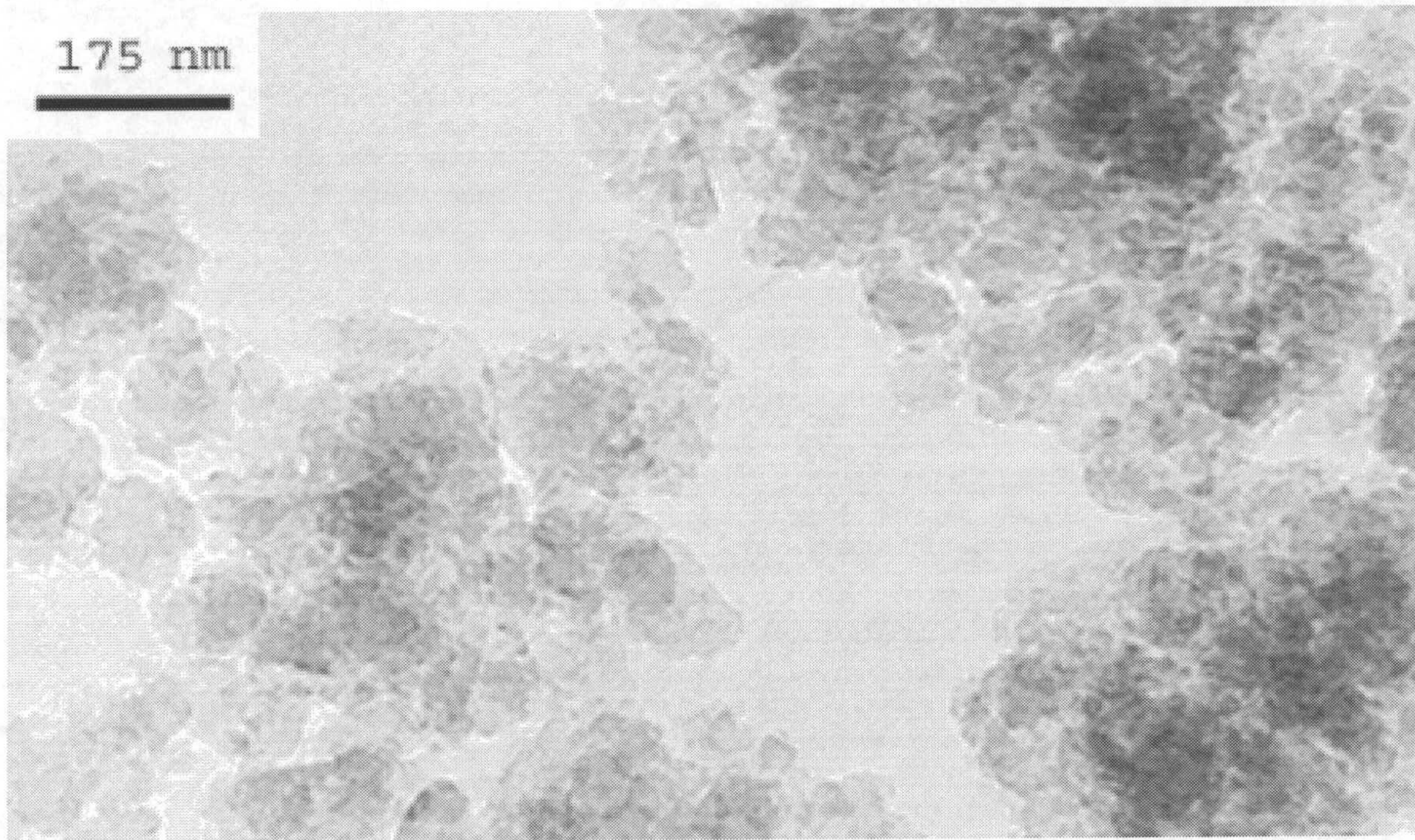
Los análisis de AEM realizados sobre un gel (tabla 3.7.) muestran una gran homogeneidad, mayor que la observada en un gel de similar composición pero del tipo II (tabla 3.5.). Las zonas oscuras corresponden con zonas de mayor densidad de granos. Los datos de análisis por AEM, no permiten deducir la existencia de zonas enriquecidas en algún elemento.

**Tabla 3.7.** : Análisis químicos obtenidos por AEM y realizados en los granos de un gel aluminico-férrico. Los óxidos están expresados en %.

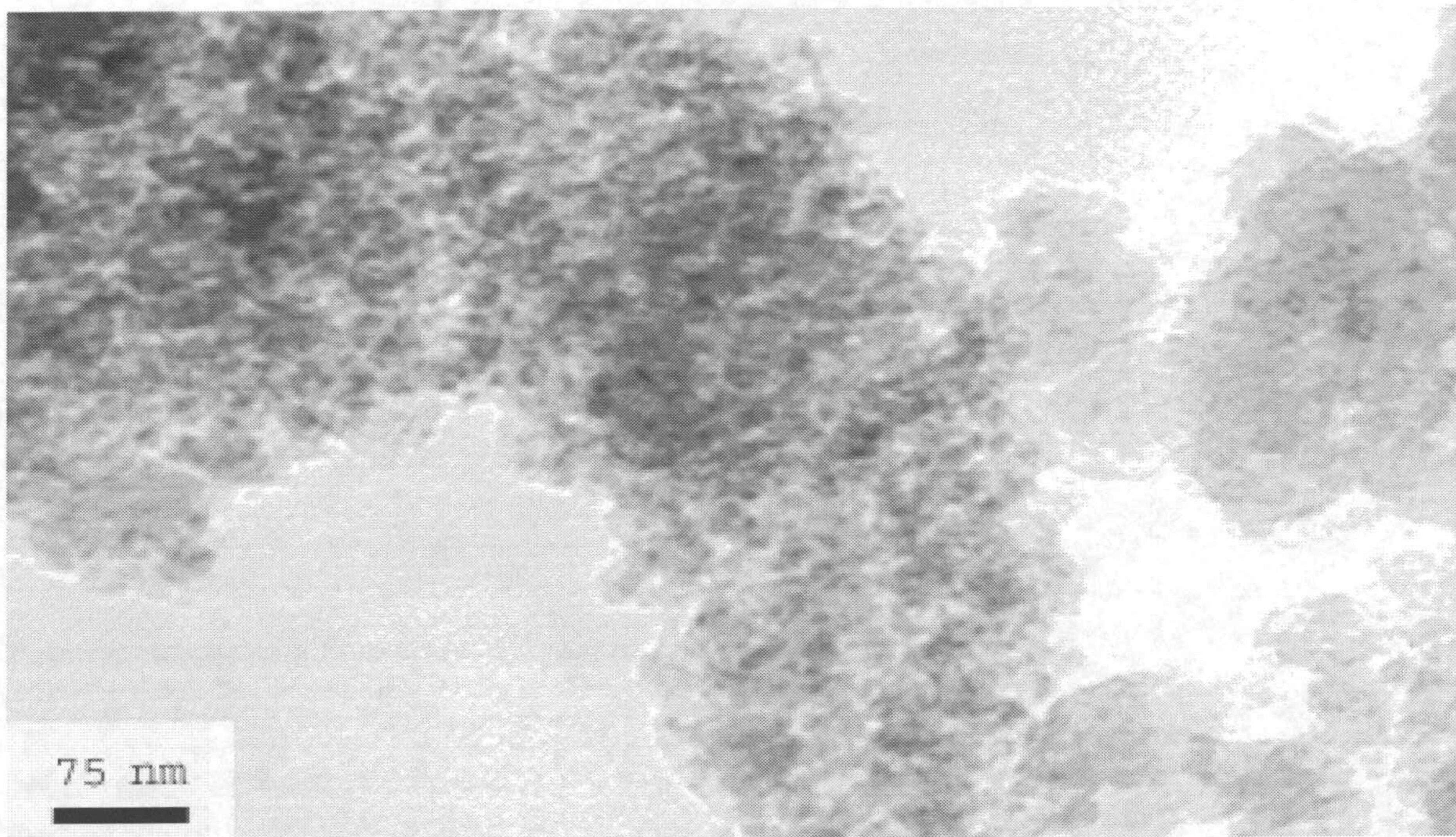
Análisis	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	51,97	16,36	3,13
2	50,19	16,43	4,49
3	52,57	15,88	3,01
4	48,40	18,84	4,11
5	51,08	15,86	4,21
6	49,06	16,28	5,51
7	50,46	15,78	4,77
8	50,13	16,13	4,76

De los resultados obtenidos en la caracterización de los geles coprecipitados por los tres métodos ensayados, los del tipo III parecen los más adecuados para la síntesis de minerales de la arcilla.





**figura 3.13.:** Imagen de TEM de un gel aluminico-férrico sintetizado por el método III. El gel está formado por granos de distintos tamaños. No hay indicios de segregación.



**Figura 3.14. :** Imagen de TEM de un gel aluminico-férrico (mismo que el de la foto anterior). Se aprecian distintos tamaños de granos del gel, indicativos de distintos grados de compactación.







### 3.2.3. Materiales de partida.

Una vez seleccionado el método de preparación (geles tipo III) y realizada la su coprecipitación, la composición química calculada por FRX de los geles que se someterán a tratamiento hidrotérmal son las expuestas en la tabla 3.8.

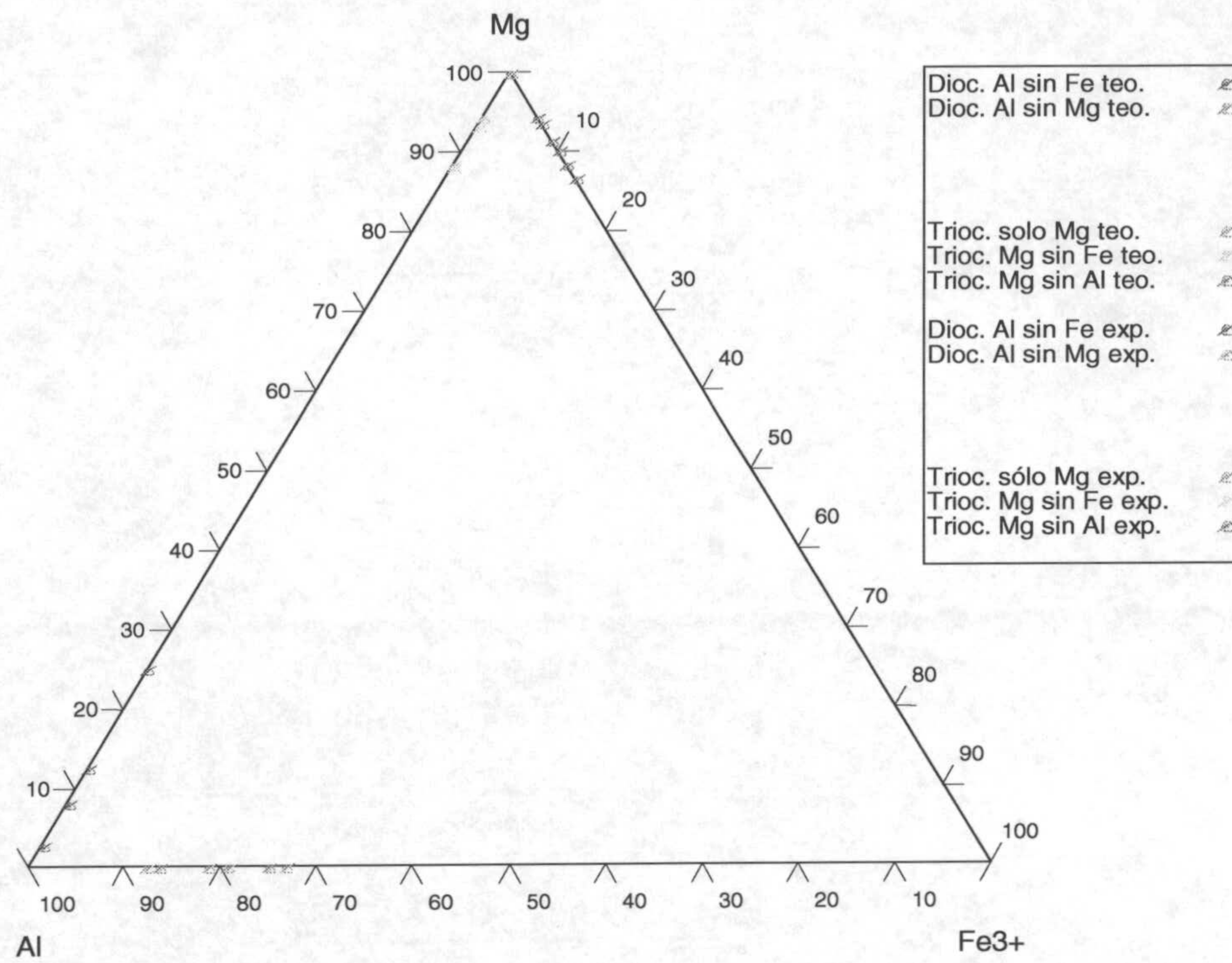
**Tabla 3.8.** : Composición química de los geles usados para posterior tratamiento hidrotérmal a partir de análisis de fluorescencia de rayos-X. LOI: pérdidas por calcinación a 1000°C. n.d. no detectado

Gel	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	MnO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	TOTAL
11	52,70	22,33	n.d.	0,49	6,90	0,04	0,00	0,02	0,00	0,01	17,34	99,84
12	51,19	19,24	n.d.	1,33	8,37	0,03	0,00	0,03	0,00	0,01	19,30	99,51
21	55,00	20,87	5,10	n.d.	3,97	0,03	0,00	0,01	0,00	0,02	15,09	100,09
23	54,38	18,62	7,55	n.d.	4,77	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	15,50	100,87
22	54,28	17,41	9,81	n.d.	4,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,02	14,42	100,03
13	53,35	n.d.	n.d.	26,58	3,33	0,03	0,00	0,01	0,00	0,02	16,97	100,29
14	49,27	1,80	n.d.	22,21	7,98	0,17	0,00	0,06	0,00	0,01	18,11	99,61
15	50,93	3,72	n.d.	20,81	7,54	0,08	0,00	0,03	0,00	0,02	16,43	99,56
31	52,48	n.d.	3,02	23,79	4,64	0,04	0,01	0,02	0,00	0,01	17,30	101,31
32	52,11	n.d.	4,58	21,92	4,90	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	16,43	100,01
33	52,52	n.d.	5,98	20,99	4,65	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	15,79	100,02

En el diagrama triangular de la figura 3.15. se representan la composición teórica y experimental de los geles (Proporciones en Al, Fe(III) y Mg). La composición teórica es la cuantificada a partir de las titulaciones de las soluciones de los cloruros metálicos desde las que se parte para la preparación de los geles (las cuales coinciden con las concentraciones inicialmente previstas). La composición experimental es la del gel ya coprecipitado medida por FRX. Sólo se observan variaciones considerables en la proporción de Mg en aquellos geles con contenidos inferiores al 15% en este elemento. Éste se pierde disuelto en los distintos lavados que sufre el gel tras el proceso de coprecipitación. El resto de componentes del gel mantienen proporciones similares a las inicialmente previstas.



**Figura 3.15. :** Diagrama triangular con la composición química en Al, Fe y Mg de los materiales de partida. ○ composición teórica de los geles. ● composición experimental de los geles medida por FRX. Se mantiene la nomenclatura de la tabla 3.2.





### 3.2 EL TRATAMIENTO HIDROTERMAL

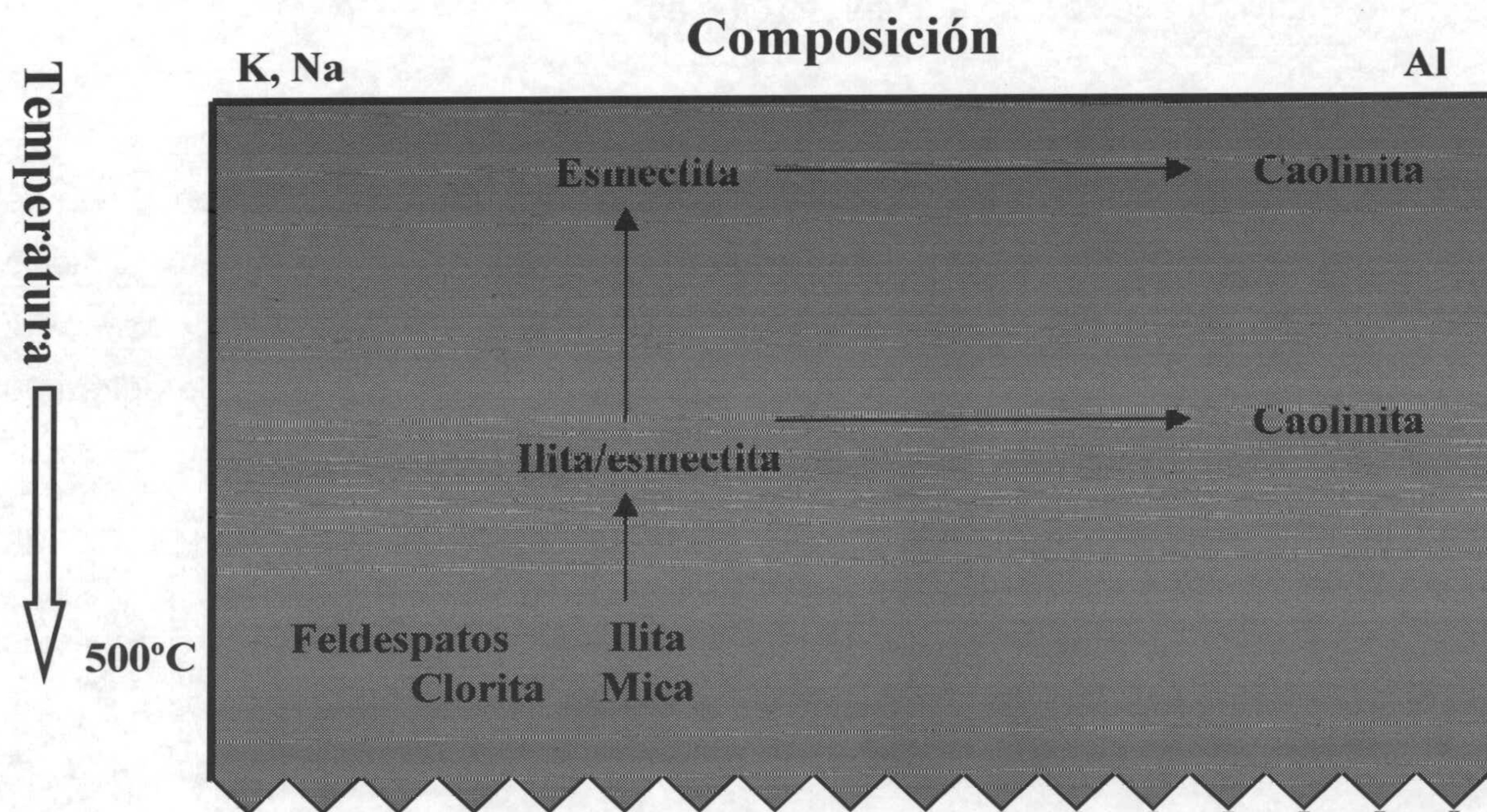
El tratamiento hidrotermal (o envejecimiento) es el proceso por el cual se modifica la estructura del material de partida por acción de la temperatura, la presión, el tiempo y una solución en contacto con el gel. El resultado del envejecimiento es la formación de otros compuestos, en este caso sintéticos.

Atendiendo a la definición anterior, los nuevos parámetros a controlar dentro de nuestro sistema serán : temperatura, presión, tiempo, relación sólido / líquido y naturaleza de la solución hidrotermal (pH).

#### 3.2.1. La temperatura

La temperatura de síntesis debe corresponder a condiciones de formación de esmectita, teniendo en cuenta la temperatura de uso de los reactores (< 250°C).

En la figura 3.16. se muestra de forma muy simplificada las fases resultantes de la alteración hidrotermal de rocas ácidas, intermedias y gran parte de las básicas (Velde, 1992). A altas temperaturas (300-500°C) las fases alteradas incluyen a micas, feldespatos y cloritas. A medida que la temperatura disminuye se encuentra illita, illita / esmectita y caolinita (dependiendo de la composición). A temperaturas más bajas son las esmectitas y caolinita las fases presentes.



**Figura 3.16.** : Relación entre la temperatura y la composición en la formación de minerales de la arcilla en fases de alteración hidrotermal de un sistema natural. Datos extraídos de Velde 1992.



Atendiendo a la figura 3.16., nuestro sistema debe de ajustarse al de un sistema hidrotermal de baja temperatura. Las temperaturas seleccionadas para los experimentos fueron 150-175-200-225°C.

### 3.2.2. La presión

La presión en el interior de los reactores se considera igual que la presión de vapor de agua a la temperatura dada. En la tabla 3.9. se recogen estos valores.

**Tabla 3.9. :** Presión en el interior de cada reactor a la temperatura correspondiente.

TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN (atm.)
150	4,7
175	8,7
200	15,1
225	25,0

### 3.2.3. El tiempo

El tiempo de todas las experiencias se considerará constante. Previas experiencias de síntesis han mostrado que es posible sintetizar esmectita en periodos de tiempo relativamente cortos (ej. 24 h. Nagase y col., 1999). Por otro lado, estas experiencias dieron lugar a esmectita de muy baja cristalinidad. En este caso, con el fin de obtener fases minerales estables y de alta cristalinidad, el tiempo de los procesos hidrotermales se fijó en 1440 h (60 días).

### 3.2.4. La relación sólido / líquido

Debe de ser baja para acelerar la reacción y asegurar que la concentración de sílice se mantiene en niveles lo suficientemente bajos y de esta forma el ácido silícico estará presente en su forma polimérica más simple. La relación inicial aquí seleccionada es de 1 / 136 (peso / volumen) que corresponde a 220 mg de gel en 30 mL de solución hidrotermal.

### 3.2.5. La solución hidrotermal (el pH)

El pH del medio, dependerá de las especies en solución. Estas especies provendrán, por un lado de la solución hidrotermal empleada y por otro de las liberadas desde el gel. El gel posee una capacidad tampón que puede provocar variaciones de pH en las primera horas del tratamiento. Esto se tendrá en cuenta a la hora de ajustar el pH final del tratamiento, diferenciándose entre pH inicial y pH final. Para ello se pueden utilizar soluciones hidrotermales a distintas concentraciones de

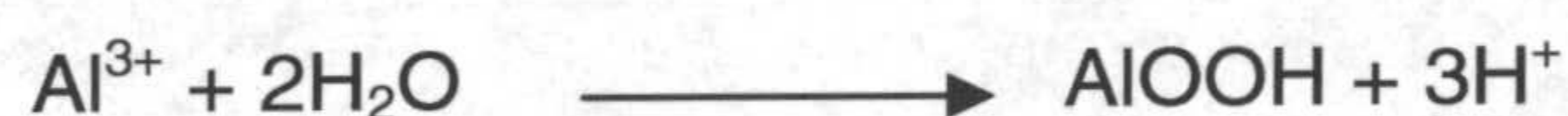


especies capaces de modificar el pH (NaOH, HCl) o tampones (Borax-borato;  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ ).

El pH óptimo para la síntesis de esmectitas, depende del mineral que se quiera sintetizar y a la temperatura a la que se someterá el proceso. Pero de forma general se requiere un pH básico para la obtención de esmectitas. Frank-Kamenestskii y col. (1973a, 1973b) y Klopogge y col. (1990) concluyeron que para una óptima cristalización de la beidellita desde geles con composición estequiométrica respecto a este mineral, el pH del medio debe de estar entre 7,5-10.

En el caso de geles ricos en magnesio (naturaleza trioctaédrica), las especies estarán en solución como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgOH}^+$  o  $\text{Mg(OH)}_2$  dependiendo del pH. El  $\text{Mg}^{2+}$  es un catión poco ácido y el  $\text{Mg(OH)}_2$  se considera una base fuerte (su reacción con el agua está totalmente desplazada, se disocia completamente). En consecuencia, el aporte a la solución de iones  $\text{OH}^-$  por parte de este elemento es suficiente para obtener un pH básico.

Los geles de carácter dioctaédrico, ricos en aluminio presentan una problemática distinta. El acusado carácter ácido del  $\text{Al}^{3+}$  hace que la disolución de sus sales en agua de origen a la formación de precipitados de sales básicas e incluso del hidróxido, según la reacción siguiente:



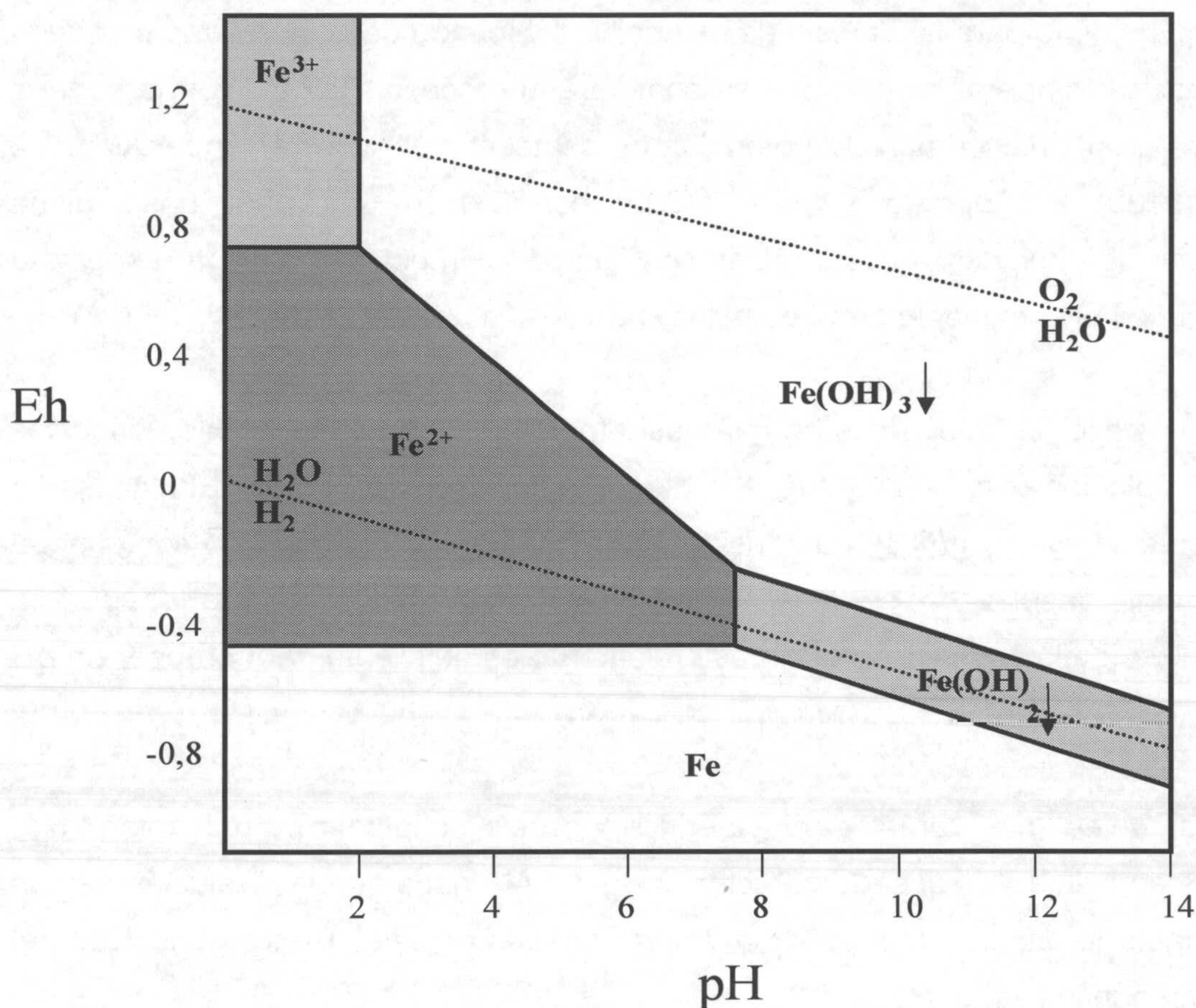
También pueden formarse otras especies dependiendo de la concentración y del pH del medio como  $\text{Al(OH)}_4^-$ . Consecuentemente, la presencia de aluminio disuelto en el medio tiende a acidificarlo, por ello para alcanzar un pH básico se requerirá la adición de alguna base fuerte (ej. NaOH) o el uso de un tampón.

En el caso del hierro, se deben de tener en cuenta dos aspectos, el carácter redox de este elemento y las distintas especies en solución que se pueden formar.

En la figura 3.17., se representa un diagrama Eh-pH del hierro. Este diagrama será utilizado de forma aproximativa, pues la concentración a la que hace referencia es más elevada que los rangos de nuestro sistema. Podemos observar que las especies iónicas del hierro,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  son estables solamente a pH muy ácidos. Por otro lado, en nuestro sistema, agua-atmósfera de oxígeno, las únicas fases estables



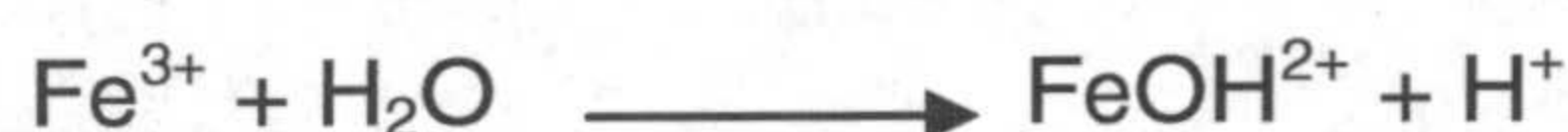
serán las oxidadas (aunque como en todo equilibrio tendremos concentraciones prácticamente despreciables de las formas reducidas).



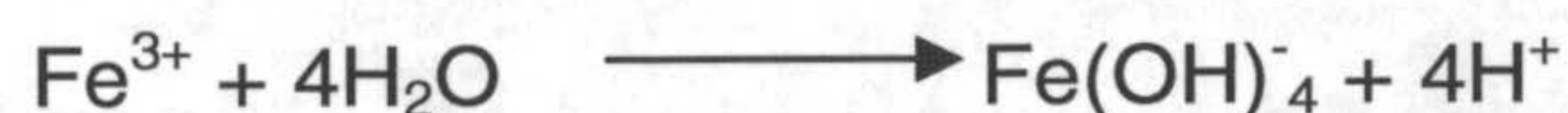
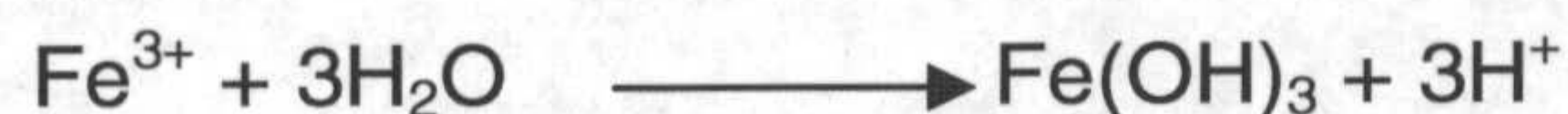
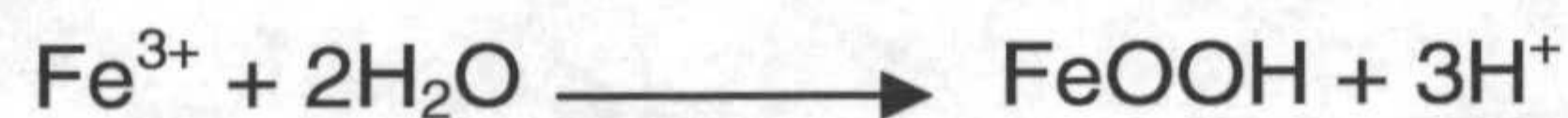
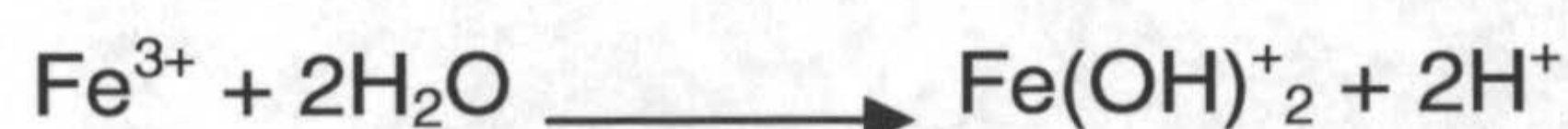
**Figura 3.17.** : Diagrama Eh-pH del hierro para una concentración de  $10^{-2}$  M. Datos de Burriel 1985.

En solución acuosa el  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra hexacoordinado con seis moléculas de agua, en la forma  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Cuando el pH aumenta se liberan  $\text{H}^+$  desde las moléculas de agua coordinadas con el Fe,

A pH muy bajos (<1) el  $\text{Fe}^{3+}$  está presente como ion hexahidratado  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . La hidrólisis, que está favorecida por la elevación de la temperatura, por el aumento de la dilución y por la adición de bases, conlleva la eliminación de protones que provienen de las moléculas de agua que envuelven al ion, dando lugar a los productos de hidrólisis definidos por las siguientes reacciones,







Estas especies mono y binucleares interaccionan formando otras especies de mayor tamaño (Sylva, 1972). Estas especies poliméricas pueden precipitar.

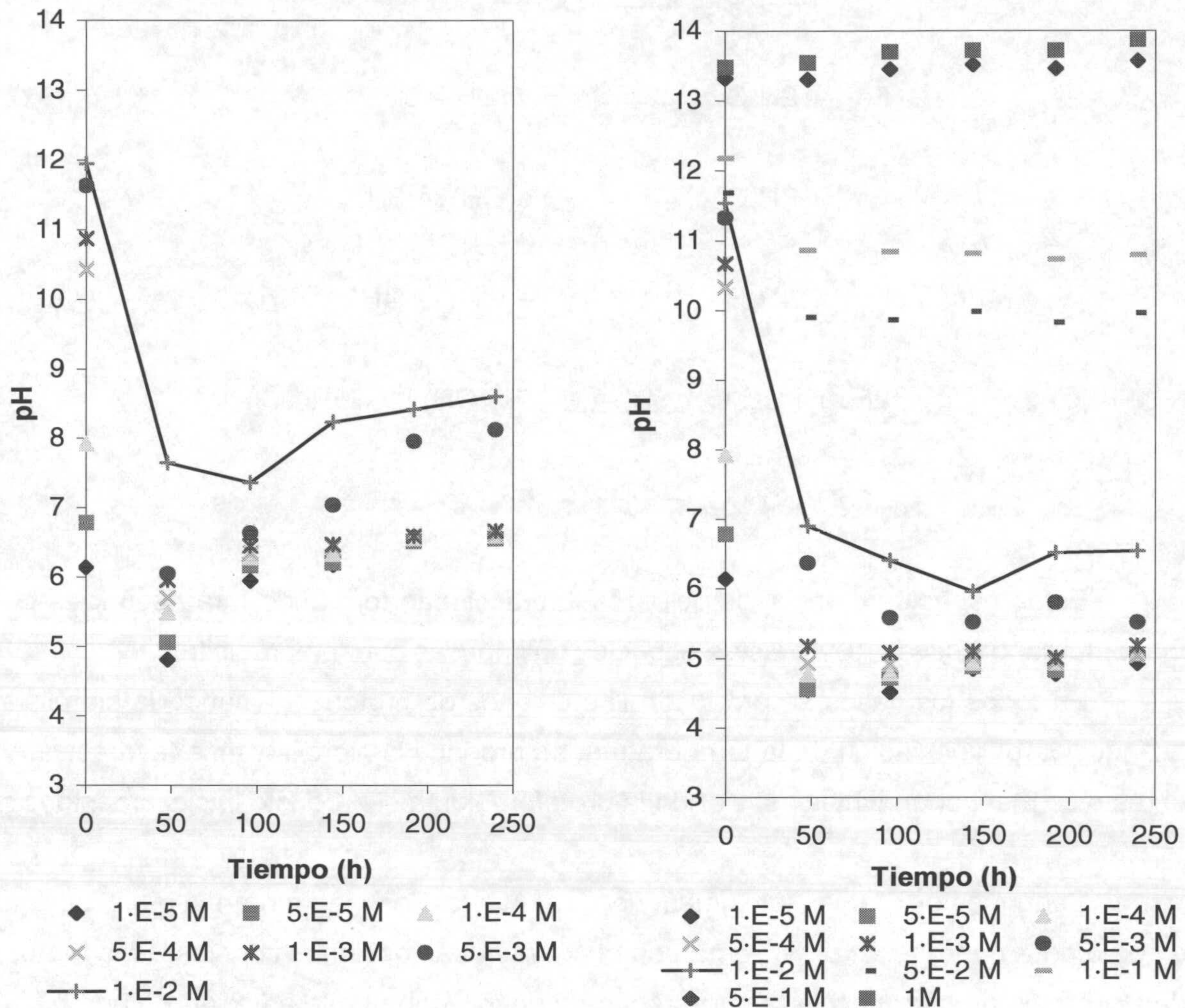
En todos los casos se producen liberaciones de protones. Cuando la hidrólisis es inducida por elevación de la temperatura, se produce la hidrólisis más favorecida, y el resto se mantienen inhibidas, siendo la protoferrihidrita el producto inicial obtenido.

Según estos datos, los geles rico en Al y/o  $\text{Fe}^{3+}$  requerirán alguna acción externa para poder tener un sistema con pH básico. Las opciones consideradas fueron dos, adicción de una mezcla tampón o control del pH con una la adicción de una base que neutralice parcialmente al gel.

La primera aunque más sencilla, incorpora dentro del sistema especies que pueden reaccionar con las del gel, complicando posteriormente la interpretación de los resultados obtenidos.

La segunda, se asemeja más a las condiciones naturales, pero requiere un estudio previo para ajustar la cantidad exacta de base a adicionar. Estas pruebas se realizaron con dos geles, uno de ellos aluminio-férrico (G22) y otro que posee los tres cationes, pero mayoritariamente alumínico (G42). El estudio efectuado consistió en preparar reactores con la relación sólido / líquido que se empleará en las experiencias de síntesis (1 / 136) y añadir soluciones de diferente concentración en NaOH. Para el gel G42 se prepararon 7 experiencias. Para el gel G22 fueron necesarias 11 experiencias. Estos reactores se sometieron a temperatura de 200°C. Cada 24 horas los reactores se sacaban de las estufas y se efectuaba la medida del pH (una vez enfriados por ventilación). En las figuras 3.18. se muestra la evolución del pH con el tiempo para cada gel y para cada solución.





**Figura 3.18. :** Evolución del pH de la solución hidrotermal con el tiempo para los geles G42 (izda.) y G22 (dcha.), a distintas concentraciones de NaOH.

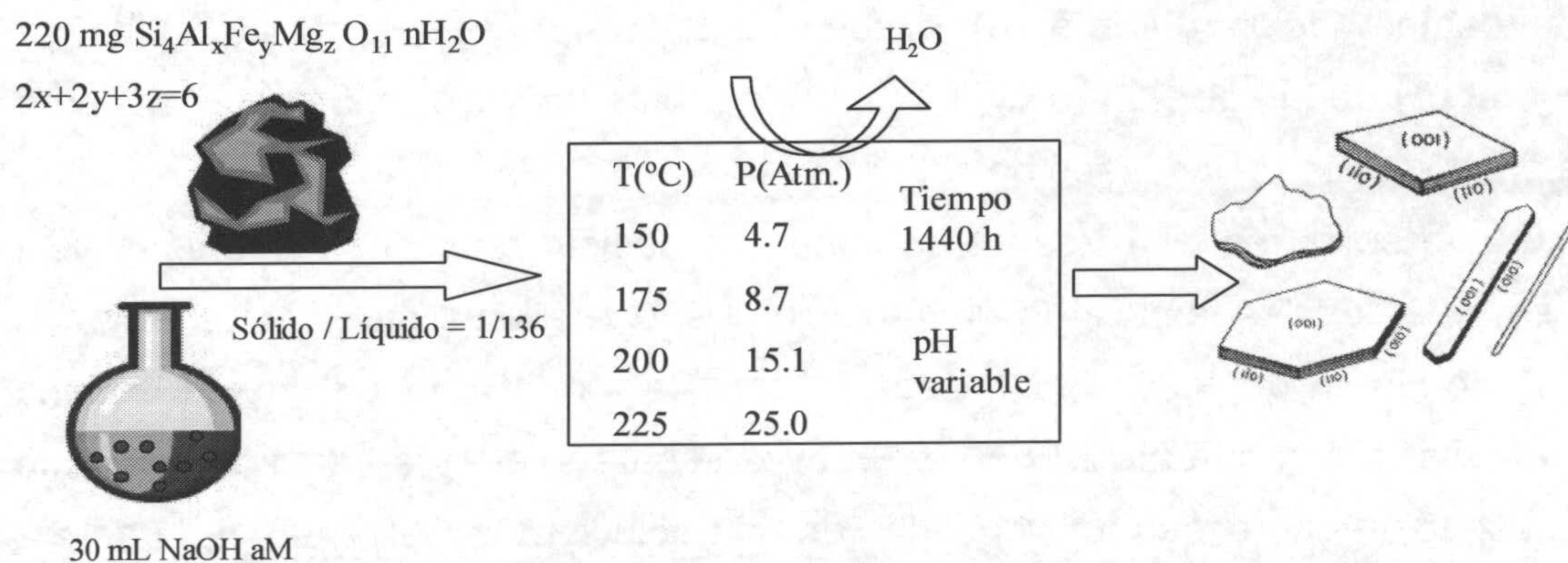
Según muestran los gráficos, se produce una caída del pH en las primeras horas de tratamiento, causada por la liberación de protones que provienen del gel (Huertas y col., 1999).

Para el gel con Mg (G42), las soluciones de concentración en NaOH de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  como  $10^{-2} \cdot \text{mol L}^{-1}$  producen un pH dentro del rango óptimo para la síntesis de esmectitas descrito por Klopogge y col (1990). Debido a que la menos concentrada se encuentra más cerca del valor límite dado por esos autores, se decidió emplear la solución de  $10^{-2} \cdot \text{mol L}^{-1}$  para estos geles.

En el caso del gel aluminico-férrico, se aprecia un salto de pH entre las soluciones de  $10^{-2} \cdot \text{mol L}^{-1}$  y  $5 \cdot 10^{-2} \cdot \text{mol L}^{-1}$ , el pH final es 6,5 y 10,2 respectivamente.



Ambos valores de pH se encuentran fuera del rango definido como óptimo para la síntesis de esmectitas(7-10). La utilización de una solución de concentración intermedia, nos aseguraría obtener la solución adecuada para este gel y para la temperatura utilizada en estos ensayos, pero no sería apropiada para otros geles de composición similar (G21 y G23) ni para otras temperaturas, ya que el pH es dependiente de la concentración de cada especie en solución y de la temperatura. La opción adoptada consistió en partir de una solución  $10^{-2}\cdot\text{mol L}^{-1}$  y dejar que el pH evolucionase hasta un valor estable (96 h). Posteriormente se adicionarón  $\approx 75 \mu\text{L}$  de  $\text{NaOH } 10^{-1}\cdot\text{mol L}^{-1}$ , con lo que el pH aumentó hasta los valores deseados.



**Figura 3.19.:** Esquema general del sistema de síntesis empleado en éstas experiencias.

### 3.2.6. Los reactores

El proceso hidrotermal se realiza en reactores de teflón Parr 4744, de 45 mL de capacidad capaces de soportar hasta temperaturas de 250°C. Los reactores están recubiertos por una carcasa de acero inoxidable con cierre a presión (figura 3.20.). El sistema de seguridad, incluye dos discos, anticorrosión y antioxidación.



**Figura 3.20. :** Vista de reactores hidrotermales, (incluidos discos de seguridad y carcasa de acero)



En cada reactor se introdujeron 220 mg de gel y 30 mL de solución. Posteriormente los reactores se introducen en estufas a la temperatura deseada ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ).

### 3.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LA CARACTERIZACIÓN

Transcurrido el proceso de reacción hidrotermal de cada experimento, los reactores se sacan de la estufa y se dejan enfriar (por ventilación) hasta temperatura ambiente. Inmediatamente se procede a la separación de las fases sólida y líquida para evitar precipitaciones de sílice u otras fases. La separación se llevó a cabo mediante centrifugación durante 10 minutos a 5000 rpm. En la fase líquida se determinó el pH de la solución ( $\text{pH}_{\text{final}}$ ) y posteriormente fue acidificada a  $\text{pH} \approx 3$  para evitar la precipitación de las fases en solución.

La fase sólida se lava tres veces con agua desionizada y se centrifuga hasta que no se detectó la presencia de cloruros en el sobrenadante mediante el test con  $\text{AgNO}_3$ . A continuación, el sólido se saturó con  $\text{Ca}^{2+}$  mediante dispersión en una solución de  $\text{CaCl}_2$  1 N durante 24 horas. Una vez separado el sólido del sobrenadante por centrifugación el proceso fue repetido con una solución de  $\text{CaCl}_2$  0,5 N durante 2 horas y posteriormente lavado con  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada tres veces hasta ausencia de cloruros (test con  $\text{AgNO}_3$ ). El intercambio con  $\text{Ca}^{2+}$  se realizó para homogenizar la carga de la interlámina de los filosilicatos sintetizados. Esto facilita la comparación de los resultados obtenidos durante la caracterización e identificación de las fases neoformadas, que se pueden ver afectadas por la naturaleza del catión compensador (ej. ATD-TG, DRX, FTIR).

Finalmente el sólido se seca en estufa a  $40^\circ\text{C}$  y se disgrega moliendo delicadamente en mortero de ágata.



## 4. Los materiales neoformados

Para facilitar la interpretación de los resultados, se han agrupado las muestras en función a dos parámetros, su carácter dioctaédrico o trioctaédrico y el pH final del tratamiento hidrotermal.

### 4.1. Composiciones Dioctaédricas

#### 4.1.1. pH < 8

##### 4.1.1.A. Geles aluminicos, con Mg y sin Fe:

Dentro de este grupo se encuentran las muestras 15011,17511,20011 y 22511. Las condiciones de síntesis de estas muestras se dan en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** : Condiciones de síntesis y análisis de las soluciones hidrotermales de las muestras.

Muestra	Comp. Gel (Si/Al/Mg/Na)	Temp. (°C)	S.H.	pH <sub>final</sub>	Solución hidrotermal (ppm)				Mineralogía
					Si	Al	Mg	Na	
15011	4/2/0,06/0,87	150	H <sub>2</sub> O	6,10	41,3	7,2	0,1	259,1	Sm/Caol
17511	4/2/0,06/0,87	175	H <sub>2</sub> O	7,73	33,6	2,8	0,1	266,3	Sm/Caol
20011	4/2/0,06/0,87	200	H <sub>2</sub> O	7,93	27,3	6,0	<l.d.	304,2	Sm/Caol
22511	4/2/0,06/0,87	225	H <sub>2</sub> O	8,03	27,8	3,8	<l.d.	355,3	Sm/Caol

S.H. solución hidrotermal. <l.d. menor del límite de detección. Sm. Esmeclita

El diagrama de DRX (figura 4.1.), presenta a bajos ángulos tres reflexiones a 14.5, 7.2 y 4.98 Å. La banda a 7.2 Å está presente en las cuatro muestras, mientras que la reflexión a 14.5 Å sólo se aprecia en la última y débilmente en la muestra sintetizada a 200°C. El resto de reflexiones observadas en el diagrama de polvo se corresponden con las descritas en la literatura para minerales de la arcilla de tipo 1:1 y 2:1.

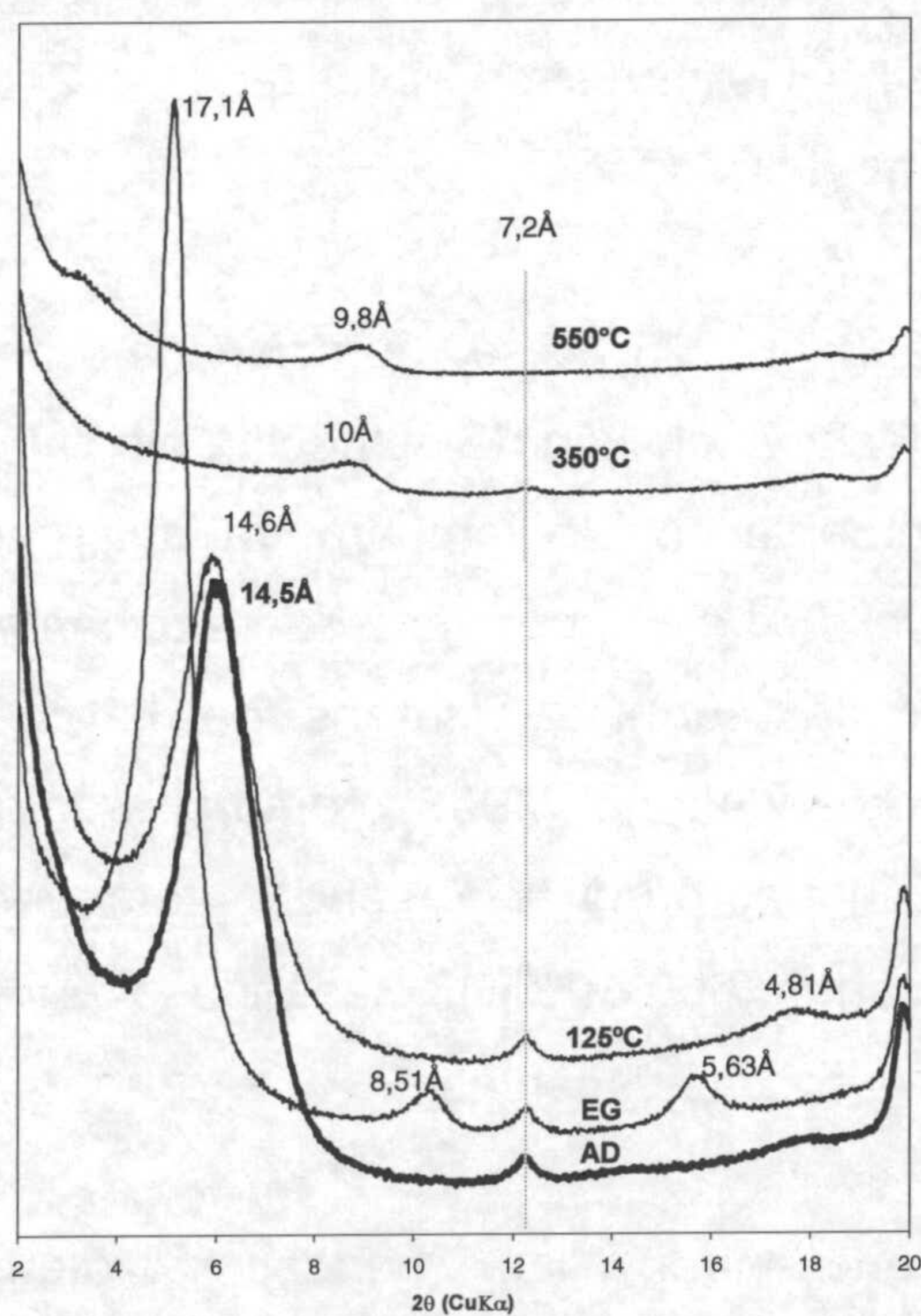
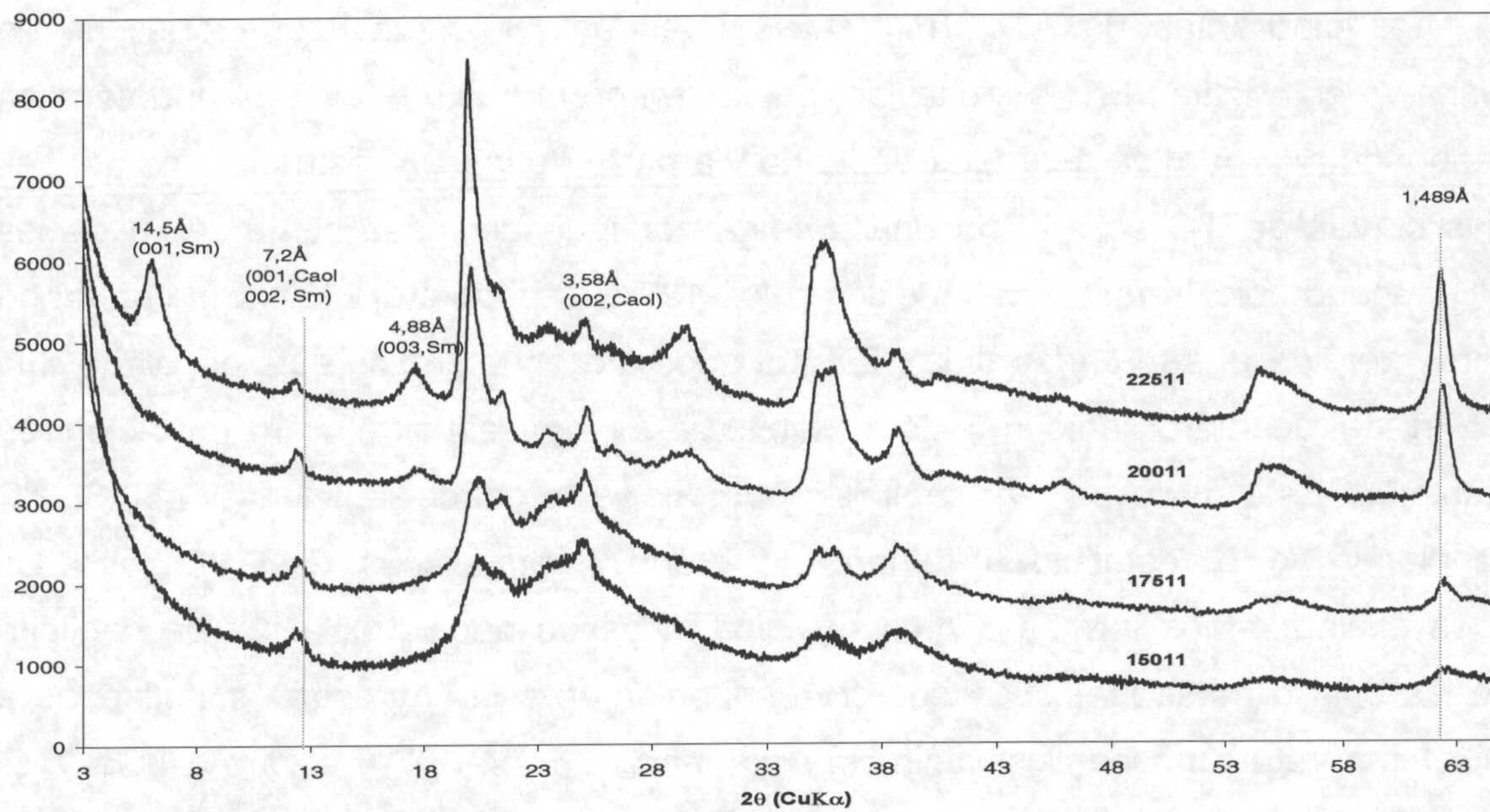
El estudio sobre agregados orientados se efectuó sobre la muestra de alta temperatura. Se analizó la muestra secada al aire (AD), en atmósfera de etilenglicol (EG) y tras someter la muestra durante una noche a temperaturas de 125, 350 y 550°C (Figura 4.2). La muestra saturada en etilenglicol expande el espaciado de la reflexión a 14.5 Å a 17.1 Å, propia de un mineral 2:1 del tipo esmeclita con dos capas de etilenglicol. En la muestra glicolada se aprecian además dos bandas localizadas a



8.51 y 5.63 Å que corresponden a los armónicos de la función de interferencia de la banda anterior, (002) y (003) respectivamente. La reflexión a 7.2 Å observada en la lámina orientada y en el diagrama polvo es una reflexión combinada, ya que en el difractograma de la muestra glicolada se observa que parte de la reflexión se mantiene inalterada y otra parte expande como (002) de la esmectita. En consecuencia, en parte está asociada a un mineral sin capacidad de absorción de moléculas polares. La reflexión a 3.58 Å en el diagrama polvo puede corresponder al armónico (002) de la banda a 7.2 Å, y en este caso tratarse de caolinita o corresponder al armónico (004) de una clorita, en donde la banda (001) localizada aproximadamente a 14.4 Å estuviese enmascarada por la (001) del mineral 2:1. El tratamiento térmico de la lámina orientada a 125°C no provocó diferencias respecto a la muestra orientada secada al aire debido a que el mineral 2:1 se hidrató rápidamente, recuperando su espaciado sobre el eje  $c^*$ . A mayores temperaturas se observó una disminución en la intensidad de las reflexiones. La reflexión (001) del mineral 2:1 se desplaza a espaciados menores próximos a 10 Å, indicando que ha perdido las capas de hidratación, cerrándose la estructura. La banda a 14.5 Å desaparece a la temperatura de 350 °C, y a 550°C lo hace la banda a 7.2 Å. Si se tratase de una clorita, a 550°C se destruye la capa hidroxílica variando el espaciado de la (001) y las reflexiones (002), (003) y (004) se hacen más débiles pero no desaparecen (Moore y Reynolds, 1989). En consecuencia, la mineralogía de esta muestra corresponde a una mezcla de caolinita y esmectita. No se observan indicios de interestratificación de ambos minerales.

La reflexión (060) observada en el diagrama de polvo se encuentra a espaciados característicos de minerales de la arcilla dioctaédricos con alto contenido en aluminio, aunque ningún estudio preciso puede ser realizado sobre ella debido al solapamiento de las bandas de la caolinita y de la esmectita.





**Figura 4.1. (arriba):** Difractogramas de rayos-X de las muestras estudiadas. **Figura 4.2. (abajo)** Difractogramas de la muestra 22511 secada al aire (AD), en atmósfera de etilenglicol (EG), y tratadas térmicamente a 125, 350 y 550°C.

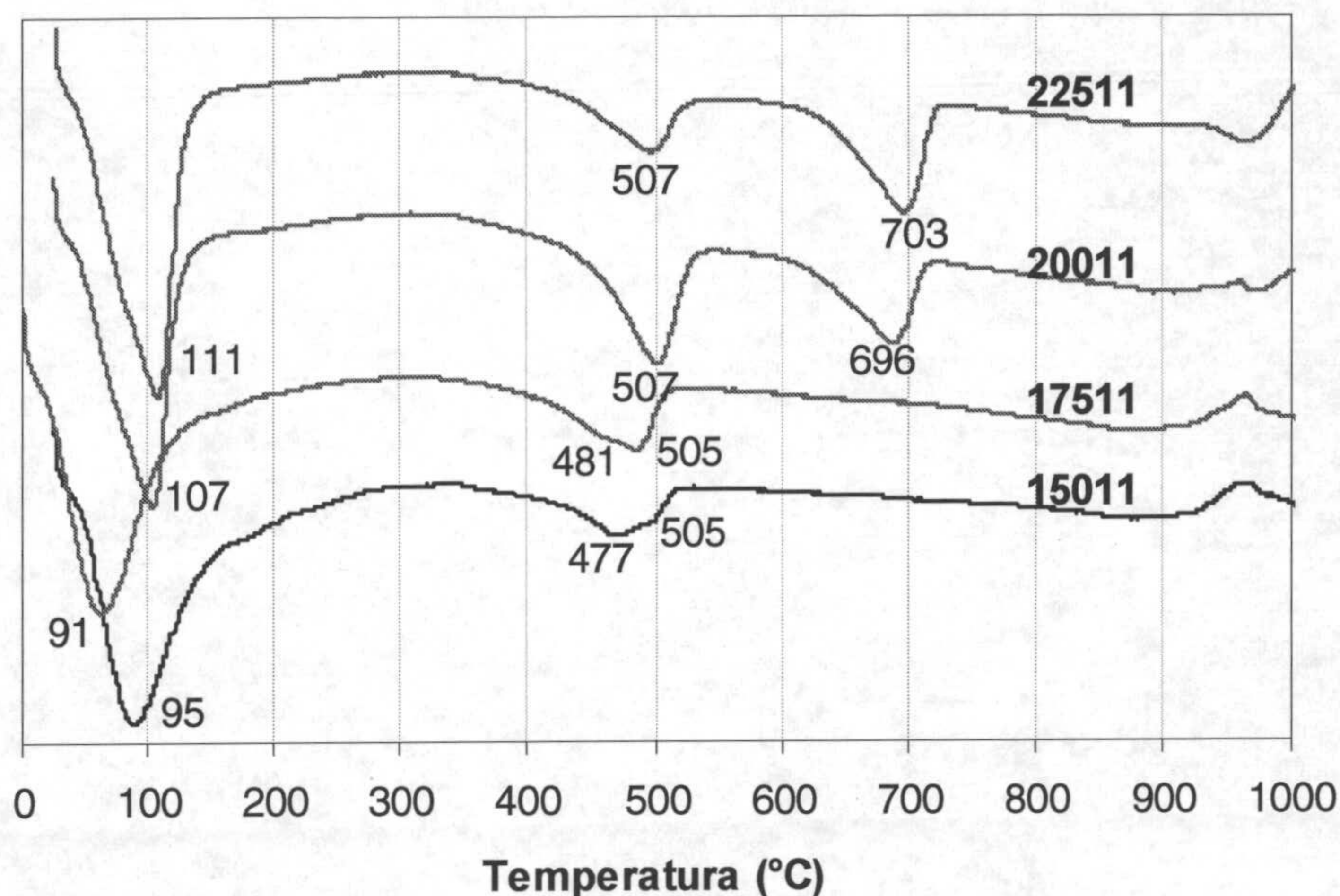


Los diagramas de ATD (Fig. 4.3.) muestran las curvas características de caolinita y esmectita. En la zona de bajas temperaturas, el evento endotérmico corresponde a la pérdida de agua adsorbida y a parte de los OH<sup>-</sup> estructurales del gel. En las curvas de TG se aprecia una pérdida continua de masa hasta cerca de los 400°C aunque con un punto de inflexión a los 127°C (temperatura hasta la cual debe haberse perdido el agua adsorbida). El segundo pico endotérmico está asociado a la reacción de deshidroxilación de la caolinita y su consecuente transformación en metacaolín. Este proceso en caolinita natural se produce entre los 480-550°C dependiendo de la cristalinidad, tamaño del grano y composición de la muestra. Se pueden distinguir dos formas distintas en los picos de deshidroxilación de caolinita entre las cuatro mostradas. Las dos correspondientes a las muestras sintetizadas a menor temperatura posee dos mínimos, uno entre 477 y 481°C y el otro a 505°C. El primero puede corresponder a agregados esféricos de caolinita (Huertas y col. 1997) mientras que el segundo corresponde a los agregados más estables de caolinita. Los agregados esféricos de caolinita son estructuras metaestables formadas por pequeños cristales de caolinita (Huertas y col. 2002). En las muestras sintetizadas a 200°C y 225°C se observa un pico con un único mínimo a 507°C.

En las muestras sintetizadas a 200 y 225°C se aprecian las bandas endotérmicas causadas por la reacción de deshidroxilación de esmectita dioctaédrica. La temperatura de pico de esta banda aumenta con la temperatura del proceso, indicando una mayor estabilidad de la reacción. La temperatura de esta banda, en esmectitas dioctaédricas se relaciona con la isomería cis/trans de la posición octaédrica vacante. Drits y col. (1995) y Cuadros y Altaner (1998), comprobaron que la deshidroxilación de una estructura trans-vacante se produce a menores temperaturas ( $\approx 550^{\circ}\text{C}$ ) que en el caso de una cis-vacante (650-700°C). Basándose en estas observaciones, las muestras aquí presentadas son cis-vacantes.

A mayores temperaturas se encuentran las bandas exotérmicas correspondientes a las transformaciones a fases de alta temperatura. La irregularidad en la forma y simetría así como en la temperatura de pico complica la asignación de la fase formada.





**Figura 4.3. :** Análisis térmico diferencial de las muestras en estudio.

La estimación porcentual de cada una de estas fases minerales se realizó considerando que el área de pico de deshidroxilación es directamente proporcional a la cantidad de mineral presente (Sand y Bates, 1953). Para ello se tuvo en cuenta el porcentaje de  $\text{OH}^-$  por celdilla unidad en caolinita (14%) y en esmectita (5%). (Tabla 4.2.) :

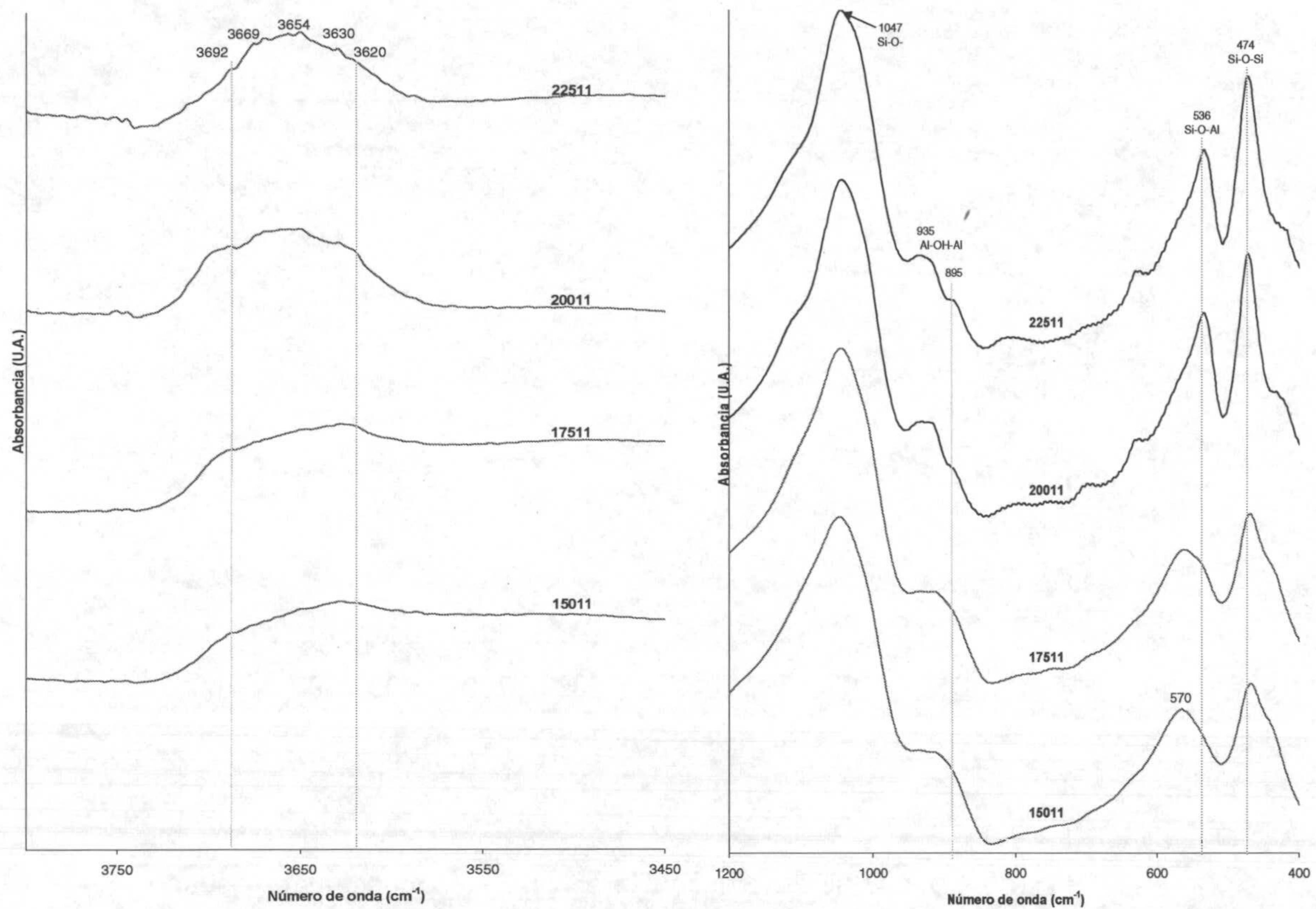
**Tabla 4.2. :** Estimación del porcentaje de cada una de las fases minerales presente en las muestras.

MUESTRA	%Agregados esféricos de caolinita	%total de caolinita	% esmectita
15011	9	15	n.d.
17511	19	30	n.d.
20011	n.d.	25	63
22511	n.d.	12	40

**n.d.** no detectado.

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier en la región del infrarrojo medio dio lugar a los espectros de la figura 4.4.





**Figura 4.4.** : Espectros de FTIR en la región del infrarrojo medio de las muestras 15011, 17511, 20011 y 22511. A la izquierda zona de los estados vibracionales y rotacionales de tensión de los enlaces MO-H. A la derecha estados de tensión del grupo Si-O y de flexión de los enlaces MO-H y Si-O.

Las muestras sintetizadas a baja temperatura contienen una cantidad elevada de material sin transformar, como indica la banda localizada entre  $20-28^\circ$  en los diagramas de difracción (asociada a material amorfo rico en sílice), o como muestran las estimaciones de la cantidad de material cristalino realizadas a partir de los datos de ATD. Este hecho complica la interpretación de los espectros de FTIR, sensibles a los enlaces polares, independientemente de que estén dentro de estructuras cristalinas o amorfas.

En la región de tensión, la caolinita de alta cristalinidad (Ej. KGa-1) muestra unas bandas localizadas a  $3695$ ,  $3669$  y  $3653\text{ cm}^{-1}$  (tensión de los  $\text{OH}^-$  superficiales) y a  $3620\text{ cm}^{-1}$  (tensión del  $\text{OH}^-$  interno) (Farmer, 2000). Cuando la caolinita posee altos defectos cristalinos (Ej. caolinita KGa-2) las dos bandas intermedias se presentan mal resueltas como una sola banda ancha. Por otro lado, la vibración de tensión del enlace Al-OH-Al en esmectitas dioctaédricas está localizada entre  $3620$  y  $3640\text{ cm}^{-1}$  (Farmer, 1974), dependiendo de la existencia o no de sustitución tetraédrica de Si por Al.



Recientemente Madejová y col. (2002) han mostrado que en mezclas de caolinita y esmectita dioctaédrica los análisis por FTIR son más sensibles para la caolinita (llegando a distinguirse en mezclas con porcentajes de caolinita del 0.5% en masa). Esto se debe a que el coeficiente de absorción de las vibraciones de los enlaces de los OH<sup>-</sup> en las caolinitas es superior al de las esmectitas (Joussein y col., 2001).

En las muestras estudiadas, las dos sintetizadas a baja temperatura poseen una gran cantidad de material amorfo que enmascara la bandas del material cristalino. En las de alta temperatura (200 y 225°C), aunque se aprecian máximos de absorbancia que se corresponden con caolinita, no se puede precisar debido a la influencia del material esmectítico, presente en el espectro por la banda localizada a 3630 cm<sup>-1</sup>. No hay evidencias de si el magnesio se ha incorporado en la estructura o no.

La banda de más intensa (1049 cm<sup>-1</sup>) corresponde a la vibración de tensión del enlace Si-O. Esta vibración en caolinitas de alta cristalinidad está formada por tres componentes bien resueltas, localizadas entre 1105 y 1010 cm<sup>-1</sup>. En esmectitas es una banda ancha cuya frecuencia varía según la composición.

En la zona de vibraciones de flexión de los hidroxilos, una banda a 915 cm<sup>-1</sup> está asociada a la vibración del enlace del grupo AlOHAl en esmectita, mientras que en caolinita esta vibración se presenta en dos componentes, una a 936 cm<sup>-1</sup> (OH<sup>-</sup> superficiales) y otra a 914 cm<sup>-1</sup> (OH<sup>-</sup> interno). En nuestro caso la mala resolución y los desplazamientos en estas bandas indican una baja cristalinidad de las muestras. La banda localizada a 535 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de flexión del grupo Si-O-Al<sup>VI</sup> y la de 474 cm<sup>-1</sup> es la correspondiente al Si-O-Si.

#### 4.1.1.B. Geles aluminicos con Fe y sin Mg:

##### 4.1.1.B.1. **Caracterización de las muestras**

En este grupo se encuentran las muestras: 15021, 17521, 20021, 22521, 15023, 17523, 20023, 22523, 15022, 17522, 20022 y 22522.

En la tabla 4.3. se recogen las condiciones de síntesis de las muestras ordenadas de menor a mayor contenido en Fe.



**Tabla 4.3.** : Condiciones de síntesis y análisis de las soluciones hidrotermales de las muestras.

Muestra	Comp. Gel (Si/Al/Fe/ Na)	Temp. (°C)	S.H.	pH <sub>final</sub>	Solución hidrotermal (ppm)				Mineralogía
					Si	Al	Fe	Na	
15021	4/1,79/0,28/0,56	150	H <sub>2</sub> O	5,31	28,4	<l.d.	2,3	203,4	Caolinita
17521	4/1,79/0,28/0,56	175	H <sub>2</sub> O	5,26	34,6	<l.d.	2,5	193,1	Caolinita
20021	4/1,79/0,28/0,56	200	H <sub>2</sub> O	5,06	40,5	<l.d.	6,3	207,0	Caolinita
22521	4/1,79/0,28/0,56	225	H <sub>2</sub> O	5,09	42,4	0,6	2,9	219,2	Caolinita
15023	4/1,61/0,42/0,68	150	H <sub>2</sub> O	5,23	29,6	<l.d.	1,5	254,6	Caolinita
17523	4/1,61/0,42/0,68	175	H <sub>2</sub> O	5,00	32,6	<l.d.	1,9	261,5	Caolinita
20023	4/1,61/0,42/0,68	200	H <sub>2</sub> O	5,09	50,8	1,4	4,6	270,7	Caolinita
22523	4/1,61/0,42/0,68	225	H <sub>2</sub> O	4,97	43,2	0,4	3,2	284,6	Caolinita
15022	4/1,51/0,55/0,58	150	H <sub>2</sub> O	5,21	31,2	<l.d.	2,4	197,4	Caolinita
17522	4/1,51/0,55/0,58	175	H <sub>2</sub> O	5,30	27,8	<l.d.	2,3	226,2	Caolinita
20022	4/1,51/0,55/0,58	200	H <sub>2</sub> O	5,11	32,4	1,7	12,2	237,4	Caolinita
22522	4/1,51/0,55/0,58	225	H <sub>2</sub> O	5,02	39,9	2,3	3,4	244,7	Caolinita

**S.H.** solución hidrotermal. <l.d. menor del límite de detección.

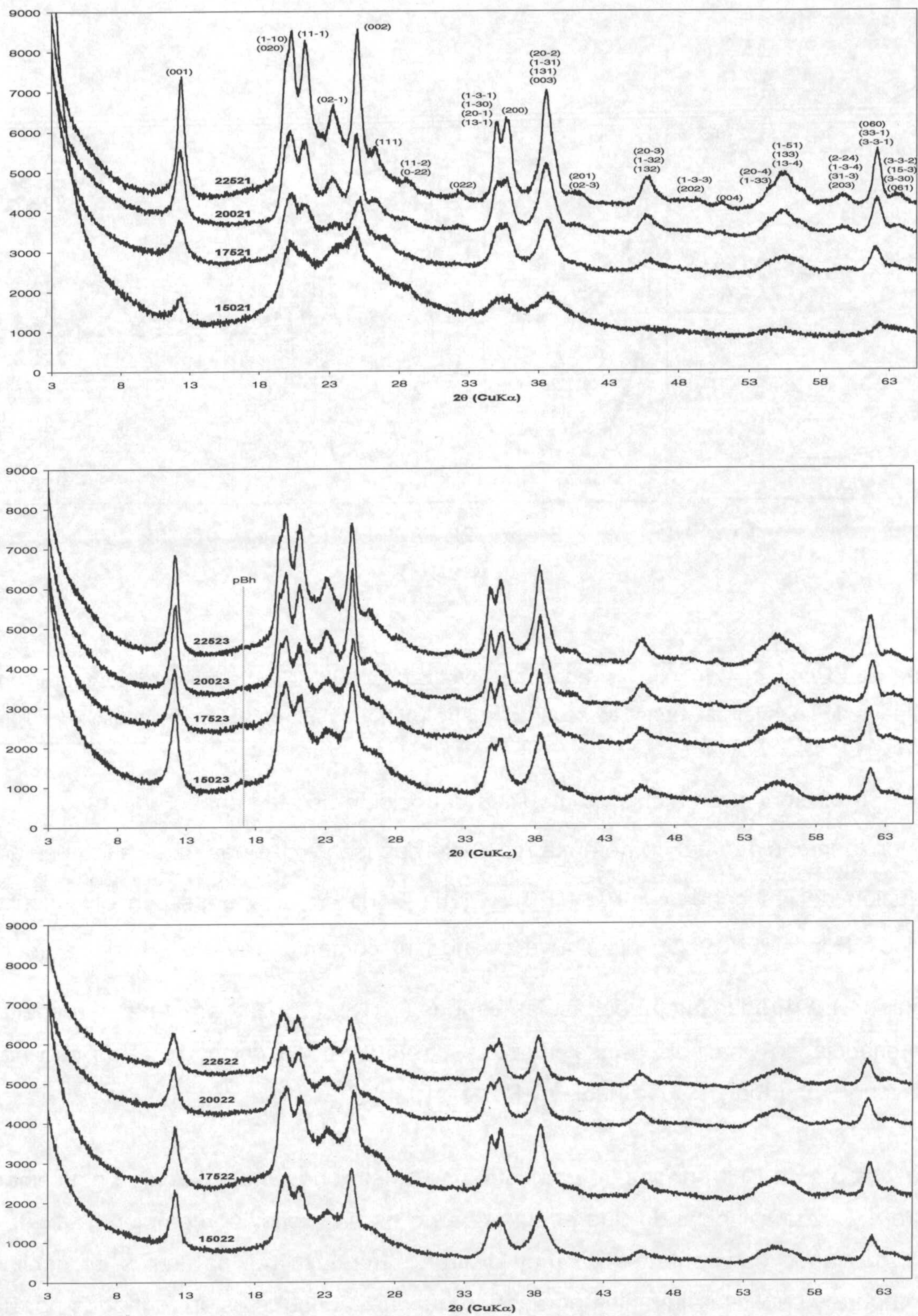
Los diagramas de DRX cada una de las muestras corresponden a caolinita (figura 4.5.). Salvo en algunas muestras sintetizadas a baja temperatura, donde parece haber presencia de pequeñas cantidades de pseudoboehemita no se detectó ninguna otra fase cristalina. La indexación de las reflexiones basales así como las  $(hkl)$  para caolinita se realizó por comparación con las citadas en la bibliografía (Bayley, 1980).

La intensidad y resolución de las bandas aumenta con la temperatura del tratamiento hidrotermal en el caso de las muestras del grupo 21 y 23 (muestras con bajo y medio contenido en Fe). En las muestras de baja temperatura se observa una banda ancha centrada a  $23^{\circ}2\theta$  que indica material amorfo rico en sílice.

Con el fin de comprobar si el contenido en Fe en el gel de partida afecta a la estructura de la caolinita formada, se realizó un estudio por DRX más preciso sobre las muestras de mayor cristalinidad, es decir en las tres muestras de alta temperatura (22521, 22523 y 22522). La DRX fue entonces repetida, introduciendo patrones internos que permitiesen ajustar exactamente la posición de los picos. La reflexión (200) del NaF se utilizó para el rango de  $2-57^{\circ}2\theta$ , y la (220) del LiF para la banda (060) de la caolinita (figura 4.6.).

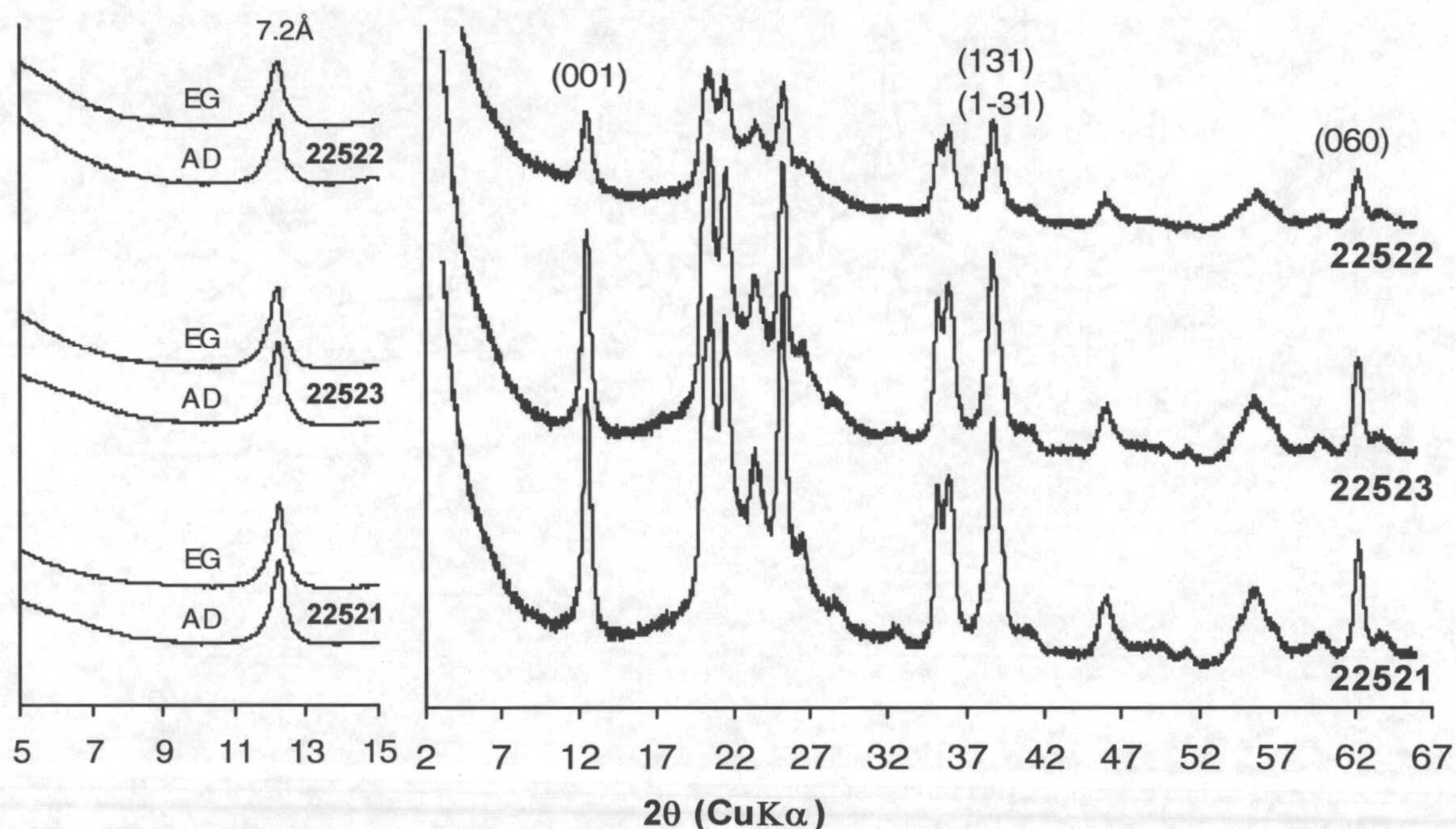
Las preparaciones orientadas secadas al aire, así como en atmósfera saturada en etilenglicol revelaron la no presencia de fases expandibles tipo esmectita (figura 4.6. izquierda).





**Figura 4.5.** : Difractogramas de las muestras aluminico-férricas sintetizadas a  $\text{pH} < 8$ . En el diagrama superior se indican los índices de Miller correspondientes para cada reflexión y para caolinita natural según datos de Bayley 1980. pBh: pseudoboheimita.





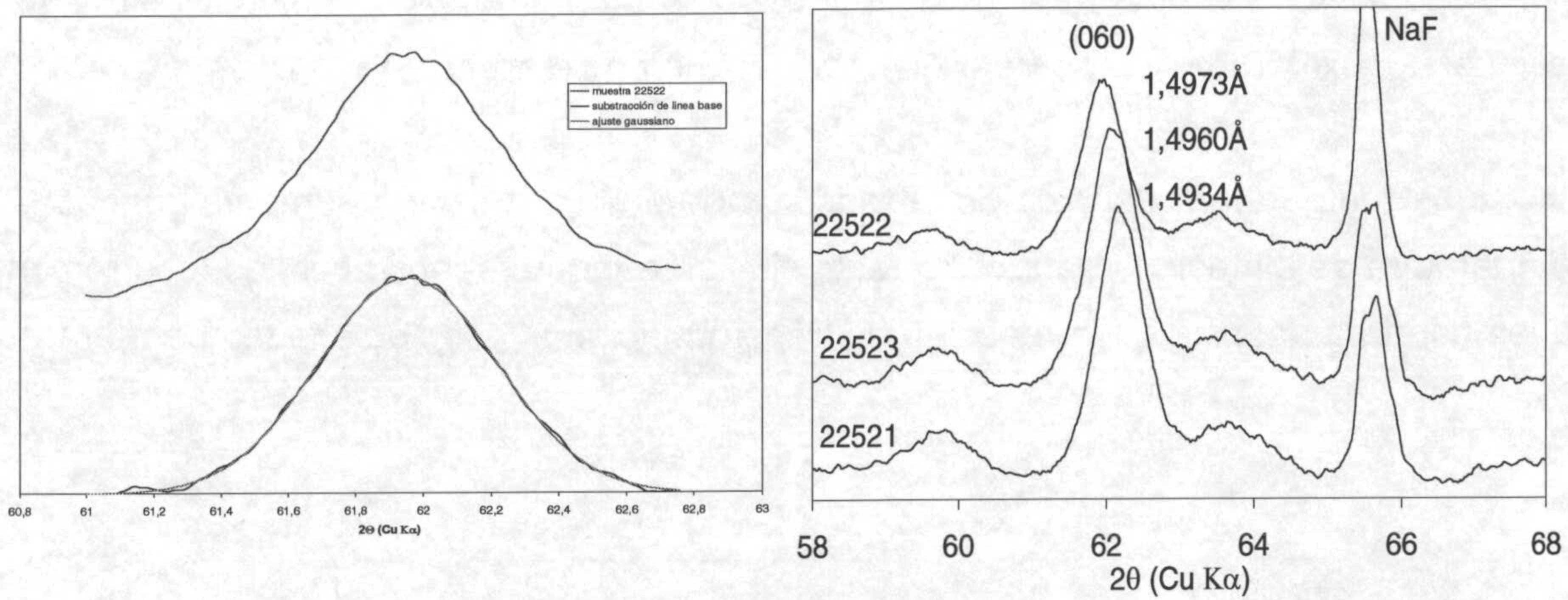
**Figura 4.6.:** Difractogramas de las muestras sintetizadas a 225°C. A la izquierda preparaciones orientadas de las mismas muestras secadas al aire (AD) y en atmósfera de etilenglicol (EG)

La presencia de hierro no modifica la posición de las bandas  $00l$  aunque si lo hace en la intensidad así como en la resolución de las reflexiones  $hkl$ . La intensidad y resolución de las bandas  $(110) - (\bar{1}\bar{1}0)$  y  $(\bar{1}\bar{1}1) - (1\bar{1}\bar{1})$ , relacionadas con el índice de Hinckley (Hinckley, 1963), disminuye cuando el contenido en Fe del gel aumenta (Tabla 4.4.). En todas las muestras, las bandas  $(131)$  y  $(1\bar{3}1)$  aparecen mal resueltas. La presencia de una sola banda indica el carácter monoclinico de estas caolinitas (Plançon y Tchoubar, 1977; Brindley y Porter, 1978).

La banda  $(060)$  de las tres muestras se ajustaron a una sola curva gaussinana (figura 4.7. izda.), indicando que esta banda no es una reflexión compleja fruto de la suma de varios componentes de muy distinta naturaleza (ej. partículas de caolinita férrica pura y caolinita alumínica pura), sino que las muestras están formadas por una población de partículas que aunque posiblemente difieran composicionalmente su distribución es coherente con lo observado en muestras consideradas como homocomposicionales. Por otro lado, los valores del espaciado de estos picos son superiores al de una caolinita pura, lo que demuestra que al menos parte del hierro se



ha incorporado dentro de la estructura cristalina (figura 4.7.dcha.). El valor del parámetro  $b^*$  aumenta cuando lo hace la cantidad de Fe en el gel de partida.



**Figura 4.7. :** Izquierda, ajuste de la banda (060) de la muestra 22522 a una curva gaussiana. Derecha, detalle de las bandas (060) de las tres muestras sintetizadas a 225°C, el NaF es usado como patrón interno.

En la tabla 4.4. se resumen los parámetros cristalográficos medidos sobre los diagramas de DRX de las caolinitas sintetizadas a mayor temperatura. La dimensión coherente del dominio cristalino (ACSD) se estimó sobre los ejes  $b^*$  y  $c^*$  usando las reflexiones (060) y (001) respectivamente, según a la ecuación de Scherrer (Guinier, 1956).

**Tabla 4.4. :** Parámetros cristalográficos de las caolinitas sintéticas sustituidas con Fe.

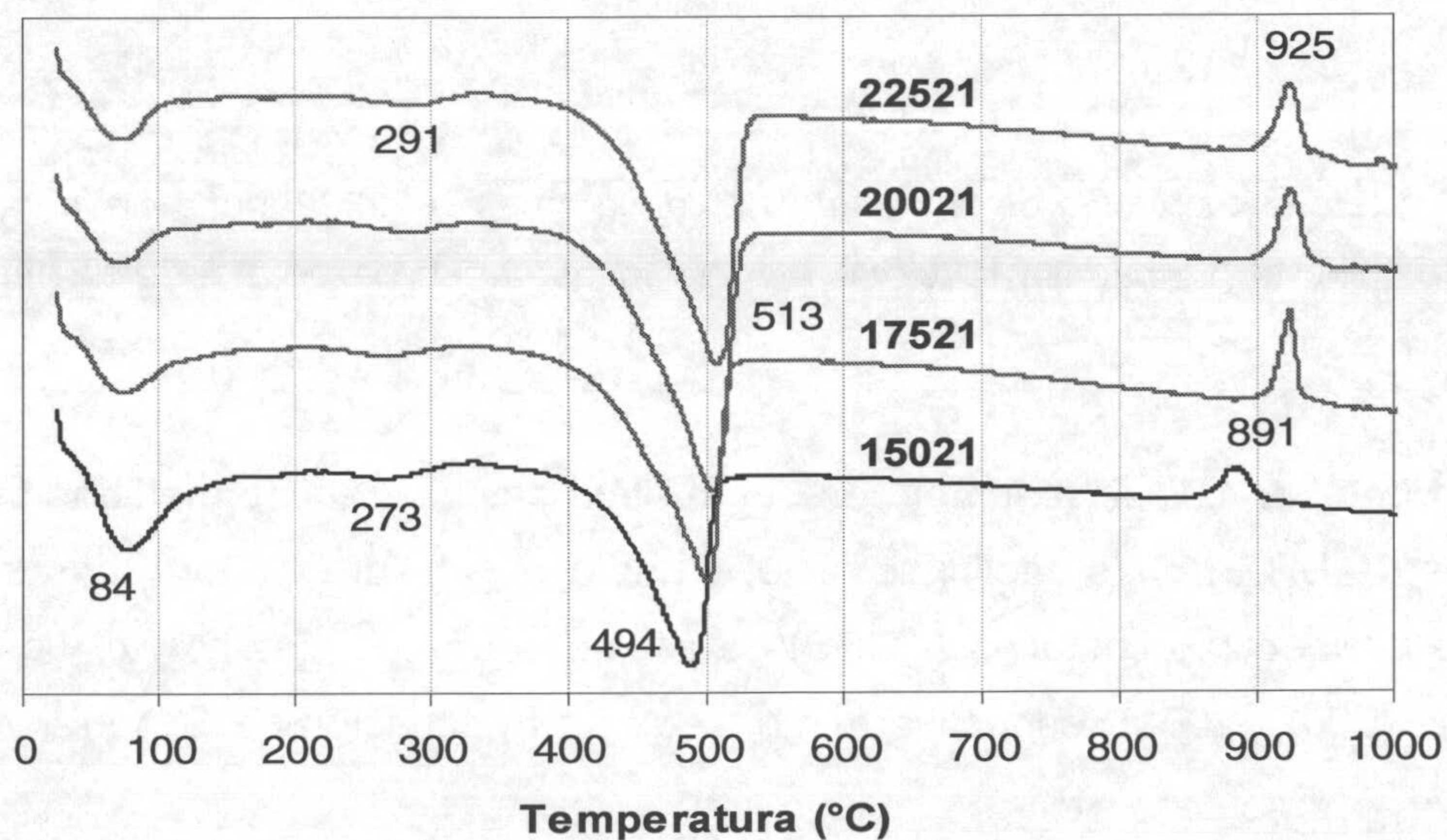
Muestra	$d$ (060) (Å)	$b^*$ (Å)	Índice de Hinckley	ACSD <sup>1</sup> (en Å) (N° celdas)	
				(001)	(060)
22521	1,4934	8,960	0,75	196 (28)	304 (34)
22523	1,4960	8,976	0,70	187 (27)	312 (35)
22522	1,4973	8,984	0,54	179 (26)	324 (36)
Natural <sup>2</sup>	1,490	8,946			

<sup>1</sup>ACSD: Dimensión coherente del dominio cristalino. <sup>2</sup> Bailey (1980).



En las curvas de análisis térmico diferencial (figura 4.8.) se aprecia a baja temperatura la pérdida de agua adsorbida. Entre 270-300°C se distingue una pequeña banda de difícil asignación cuya temperatura aumenta a medida que la temperatura de síntesis lo hace. Podría corresponder a agua fuertemente retenida, a hidroxilos del gel residual o a oxi-hidróxidos de Fe o Al amorfos, que no se aprecian por DRX .

La temperatura del pico de la reacción de deshidroxilación aumenta cuando la temperatura de síntesis lo hace. Un efecto similar, aunque menos acusado, ocurre con la temperatura del pico de la reacción de transformación a fases de alta temperatura.



**Figura 4.8.** : Curvas del análisis térmico diferencial de las muestras con menor contenido en Fe.

La estimación de caolinita formada en cada muestra se realizó a partir de las curvas de TG considerando el 14% en peso de hidroxilos estructurales (Tabla 4.5.).

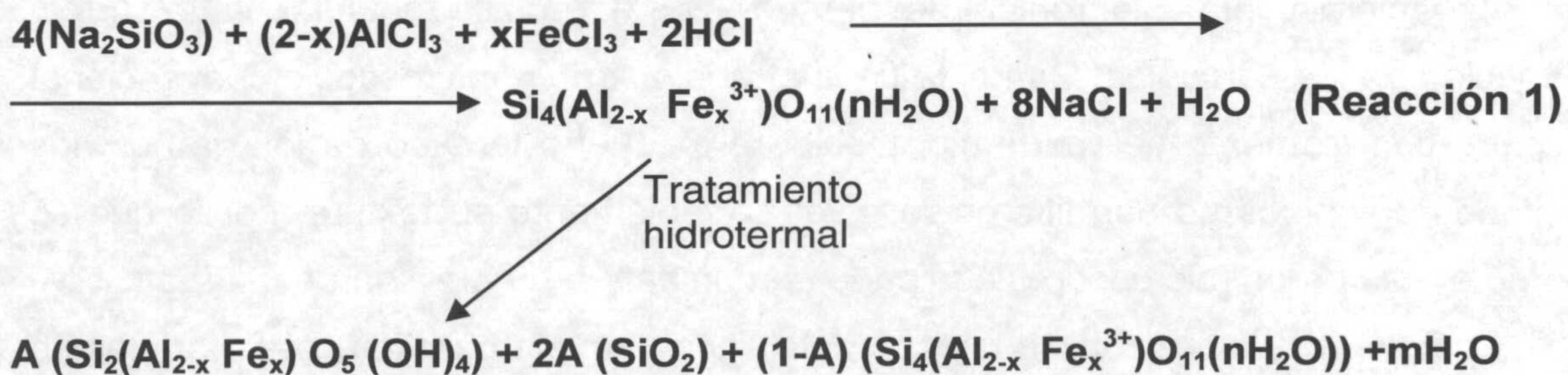


**Tabla 4.5.** : Estimación del porcentaje de caolinita presente en las muestras a partir de los datos de ATD.

Muestra	% de caolinita
15021	44
17521	51
20021	55
22521	48
15023	41
17523	49
20023	52
22523	45
15022	38
17522	40
20022	44
22522	41

En los 3 grupos de muestras, la cantidad de caolinita neoformada aumenta con la temperatura hasta los 200°C, posteriormente a 225°C el porcentaje estimado disminuye respecto a la muestra de 200°C.

Considerando que se parte de un gel cuya composición química corresponde a la de una esmectita, al formarse caolinita queda un exceso de sílice. La reacción que tendría lugar (supuesta la total incorporación de Al y Fe a la caolinita o que éstos permanezcan en el gel) sería:

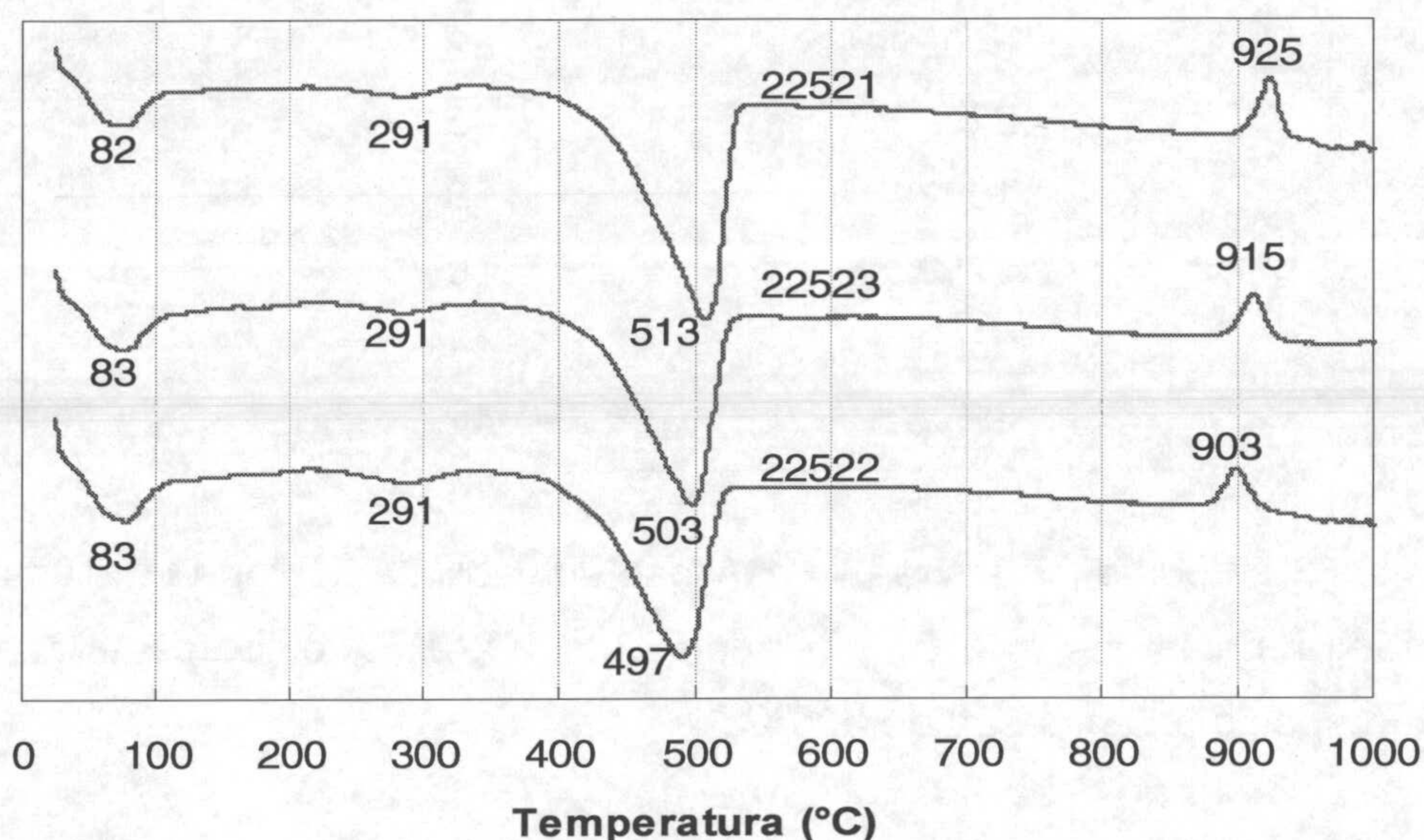


Un valor promedio de la cantidad de sílice que se forma calculado a partir de la reacción anterior es el 30%. Si consideramos que la cantidad de caolinita formada está entre el 40-55% y que la proporción media de agua en el sólido transformado es del 5% (a partir de los datos de TG) podemos calcular el rendimiento ( $\eta$ ) de la reacción,



variando este entre 0.61-0.85 para un valor máximo de  $\eta = 1$ . El resto hasta 1 hace referencia a la cantidad de gel sin transformar.

Comparando los análisis térmicos de las tres muestras de alta temperatura (figura 4.9.), se observa que cuando el contenido en Fe en el gel de partida aumenta, da lugar a estructuras con temperaturas de la reacción de deshidroxilación cada vez más bajas. Efecto similar se aprecia en la cantidad de caolinita formada (tabla 4.5.).



**Figura 4.9.** : Curvas de ATD de las caolinitas férricas sintetizadas a mayor temperatura (225°C).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite estudiar la textura y ordenación de las partículas. Con este fin, se trabajó con un microscopio convencional equipado con filamento de wolframio. Debido al pequeño tamaño de los granos, los resultados obtenidos no permitieron resolver correctamente su textura, por lo que se recurrió al uso de un microscopio equipado con un cañón de emisión de campo (SEM-FEG). Las observaciones realizadas con este equipo revelaron diferentes morfologías y texturas a nivel de agregados. Todas las muestras contienen masas de gel residual rico en sílice.

La muestra con menor cantidad de hierro, 22521, (Figura 4.10.) presenta un aspecto tipo panel de abejas de alta porosidad. La mayor parte de las partículas que forman los agregados son formas planas (plaquitas) conectadas entre sí por finas



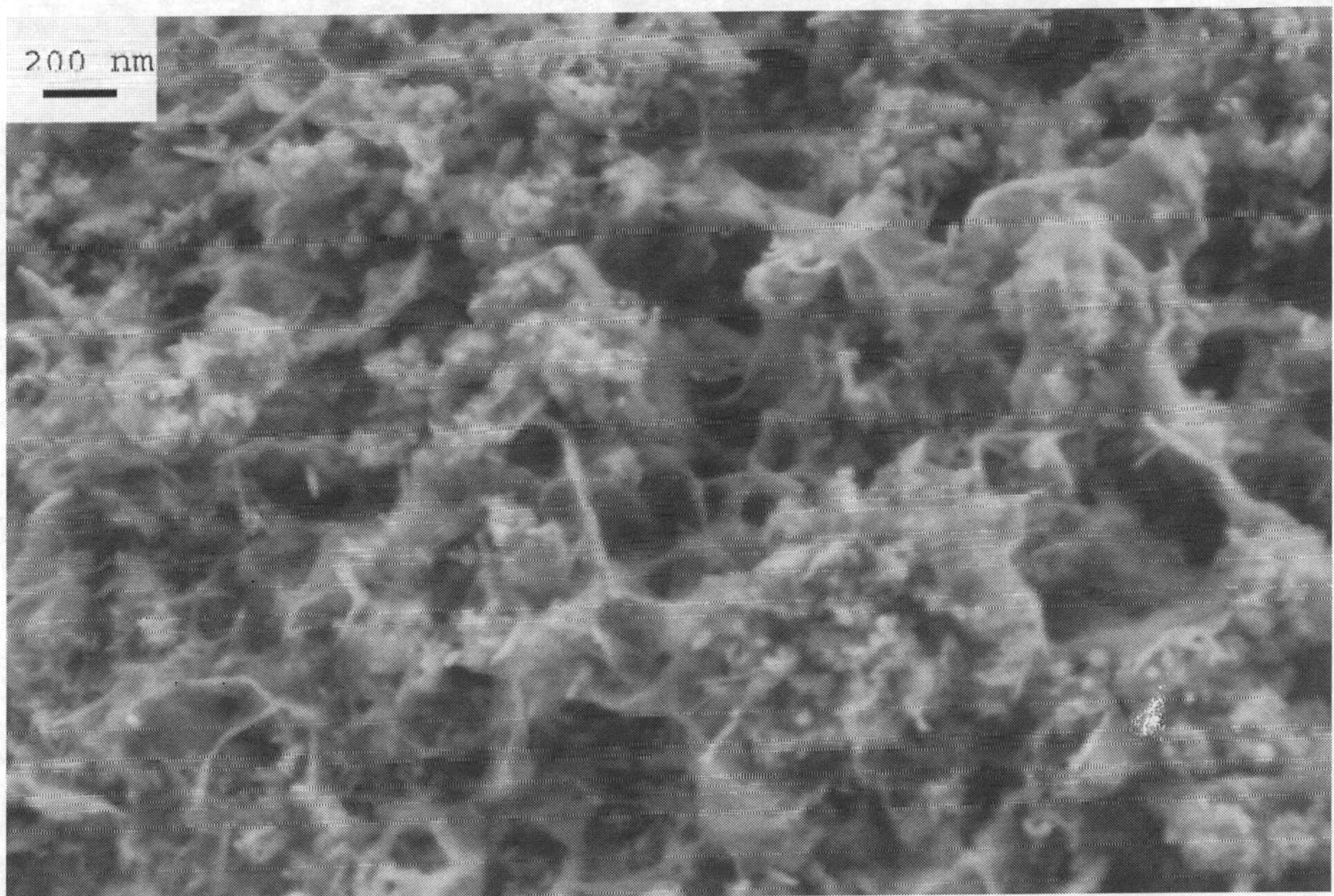
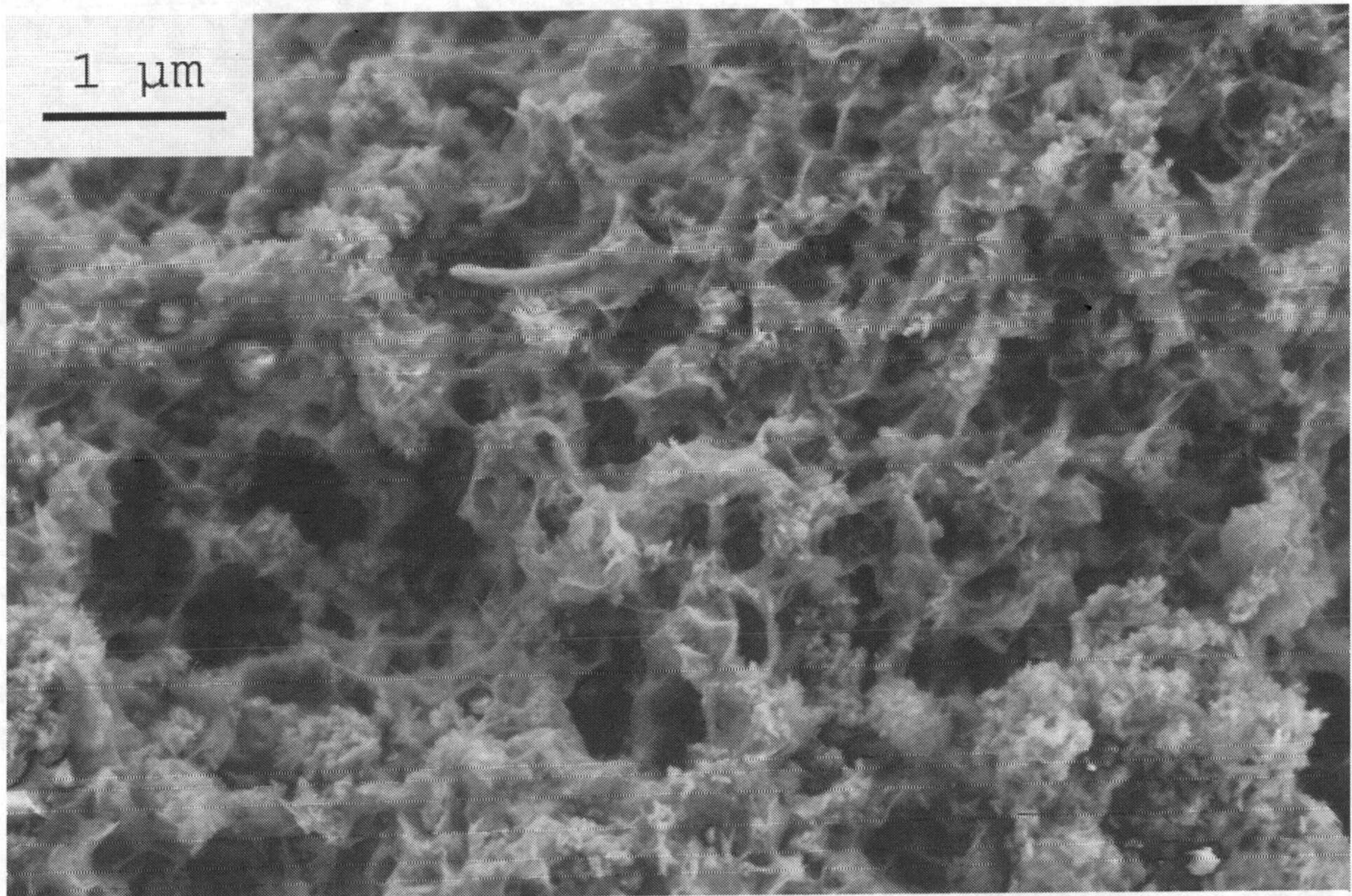
“membranas”. También están presentes algunos cristales con forma tabular. En la muestra 22523 (Figura 4.11.) han sido observadas mayor cantidad de partículas tabulares, tanto aisladas como formando agregados. Las partículas tabulares aisladas están localizadas principalmente sobre granos de gel sin transformar o en estado de transformación (presente en las muestras como granos compactos con morfología que recuerda a un empaquetamiento de hojas). Los agregados en esta muestra son más compactos y desordenados que en la muestra anterior. La textura es menos porosa. Las plaquitas aparecen también unidas por finas membranas algo más gruesas que en la muestra anterior.

La muestra más rica en Fe (22522) es la más compacta (Figura 4.12.). La superficie de las partículas está formada por placas plegadas y enlazadas, de mayor grosor que en las muestras anteriores. La textura en panel de abejas recuerda más un papel o un tejido arrugado. El aspecto general es más propio de esmectita que de caolinita. Sin embargo, y como en las muestras 22521 y 22523 los análisis por EDS corresponden a un mineral 1:1, y en ningún caso a esmectita.



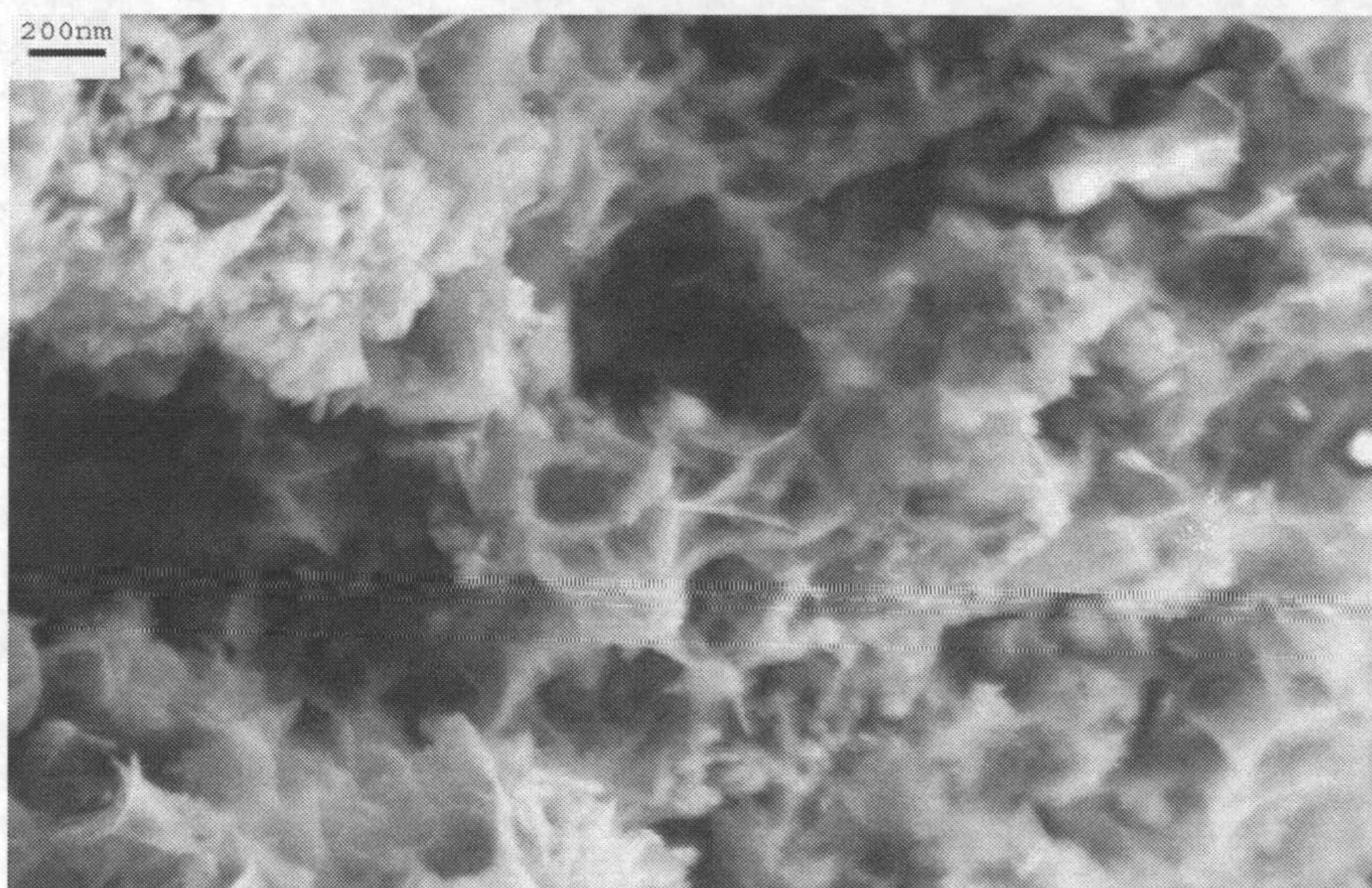
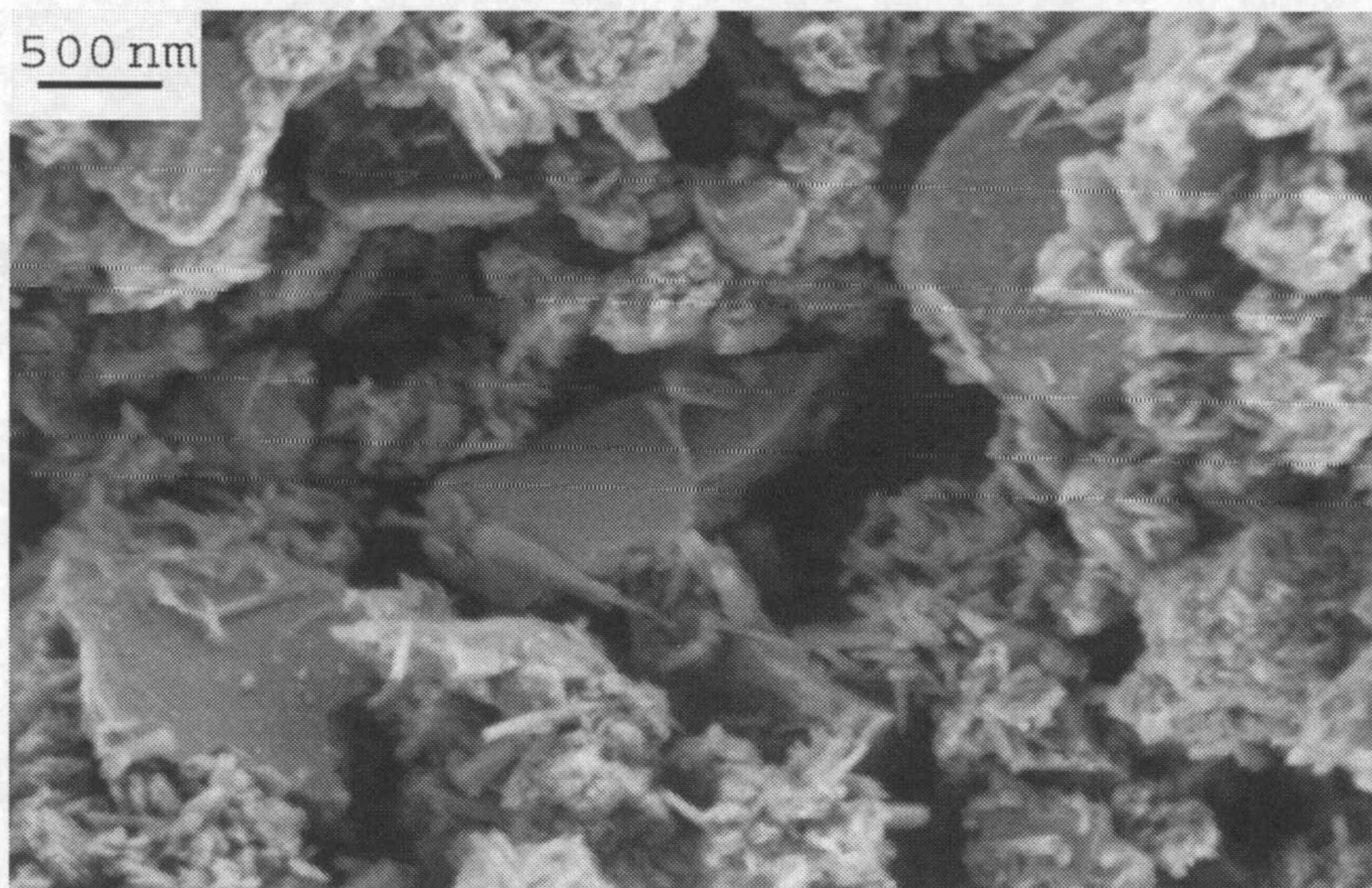
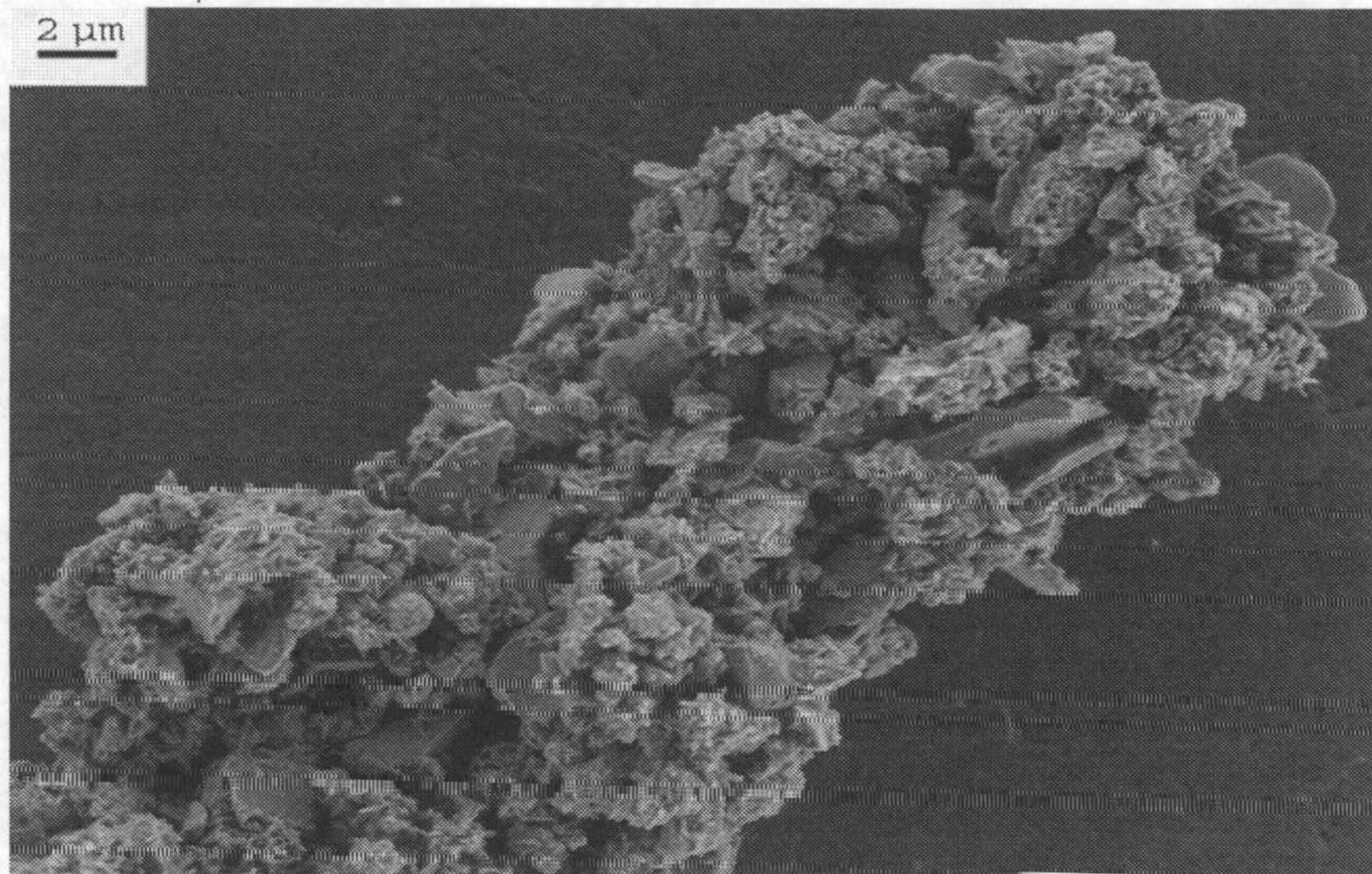






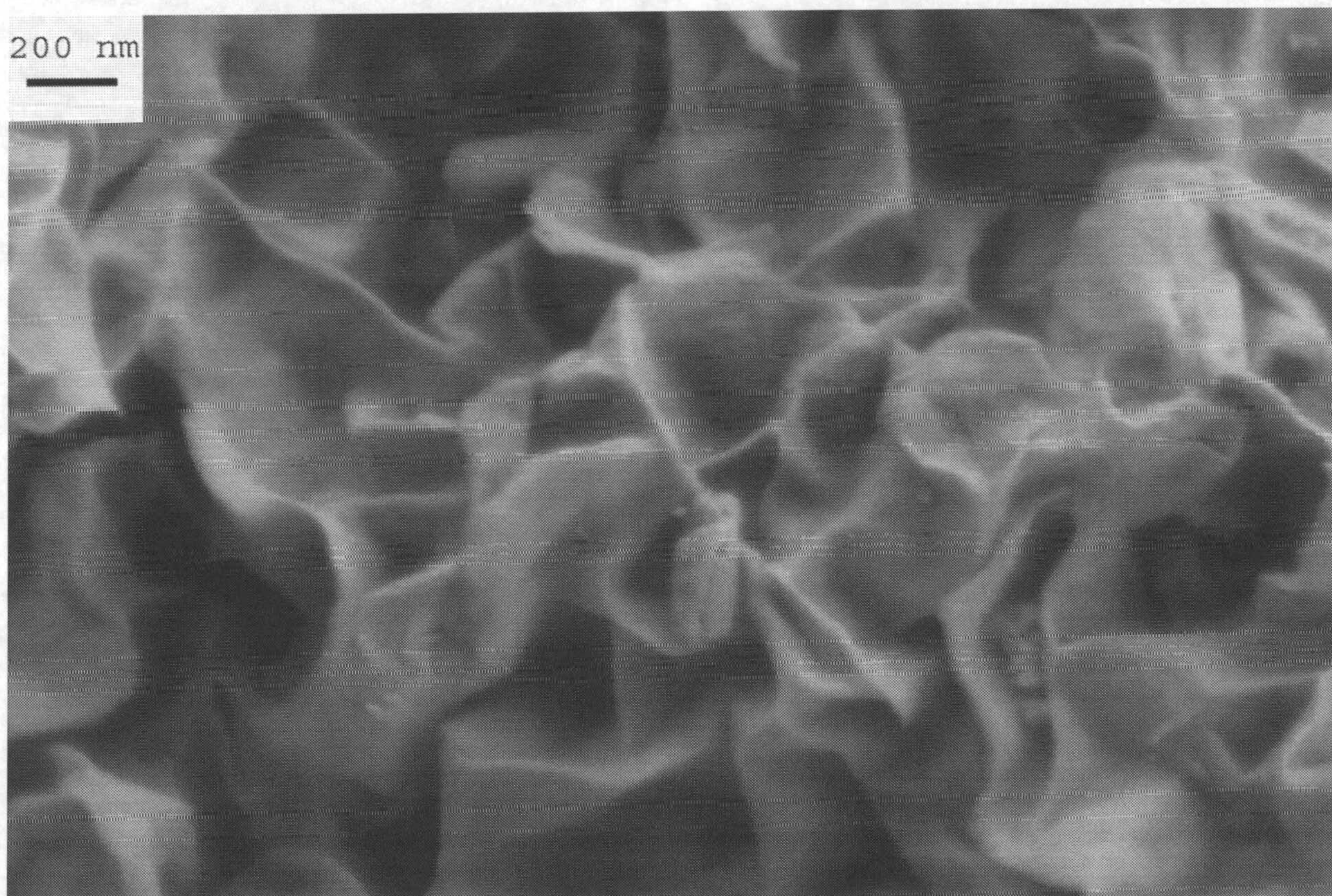
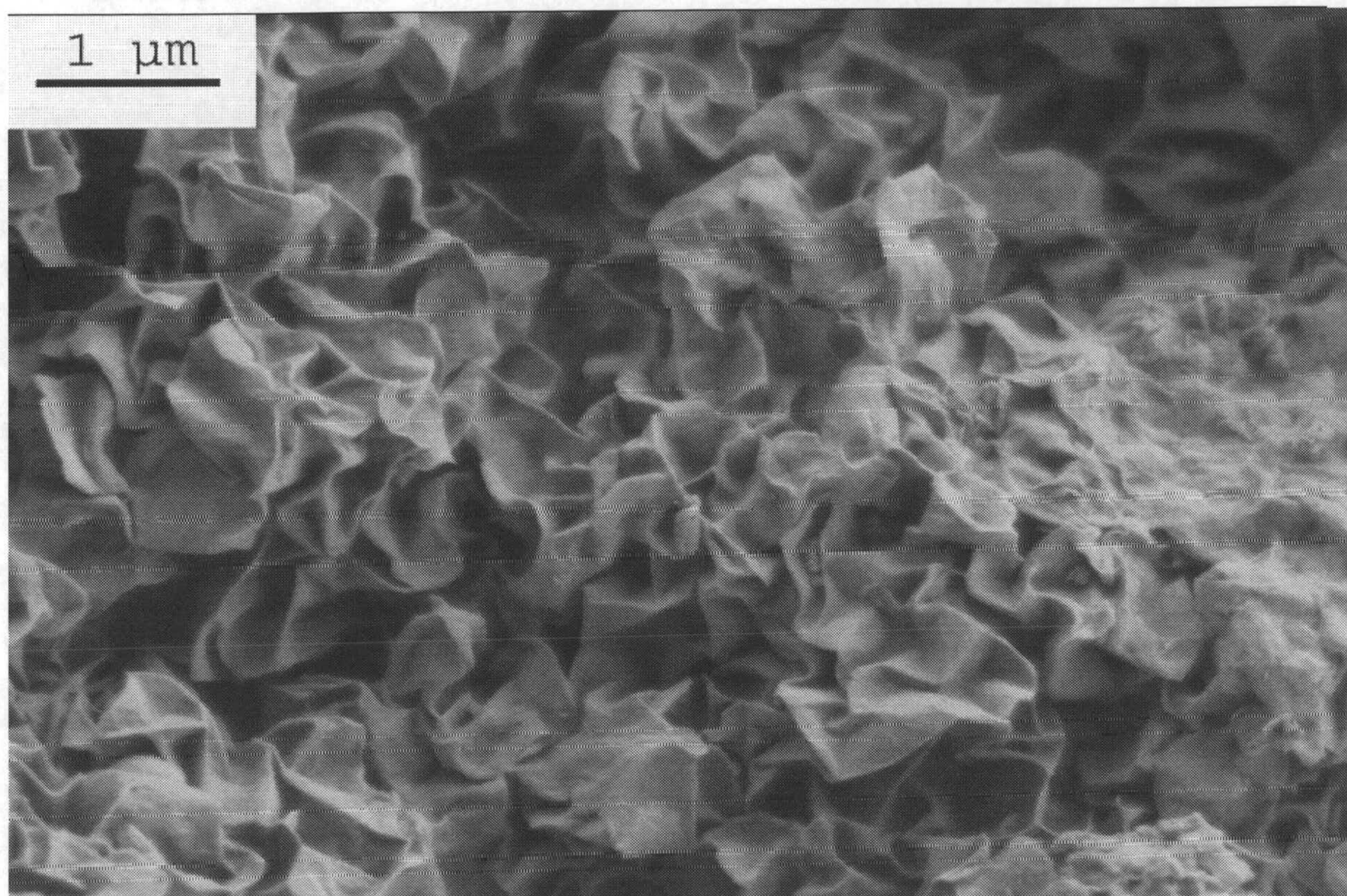
**Figura 4.10.** : Imágenes por SEM-FEG de la muestra 22521, donde se aprecia la textura tipo panel de abejas de alta porosidad.





**Figura 4.11.** : Imágenes por SEM-FEG de la muestra 22523, las partículas con forma tabular son más numerosas y los agregados más compactos y desordenados.





**Figura 4.12.** : Imágenes por SEM-FEG de la muestra 22522.



La morfología y composición química de las partículas individuales se determinó por TEM-AEM, centrándose el estudio sobre una muestra sintetizada a 175°C con la mayor proporción de hierro (17522) y sobre las tres de alta temperatura (22521, 22523 y 22522).

La muestra 17522 se presenta como homogénea, no diferenciándose distintas fases minerales, ni nódulos enriquecidos en hierro. Las numerosas partículas de caolinita, en algunos casos entremezcladas con gel, son de pequeño tamaño y de diferentes morfologías. Se observan plaquitas de unos 30 nm que constituyen la mayor parte de la muestra. De forma menos abundante se observan partículas con morfología tabular así como finas placas curvadas de aproximadamente 200x10 nm.

Los análisis químicos realizados sobre partículas aisladas se recogieron a 15 y 30 segundos, para reducir la amorfización de los cristales bajo el haz de electrones y la volatilización de los elementos más ligeros.

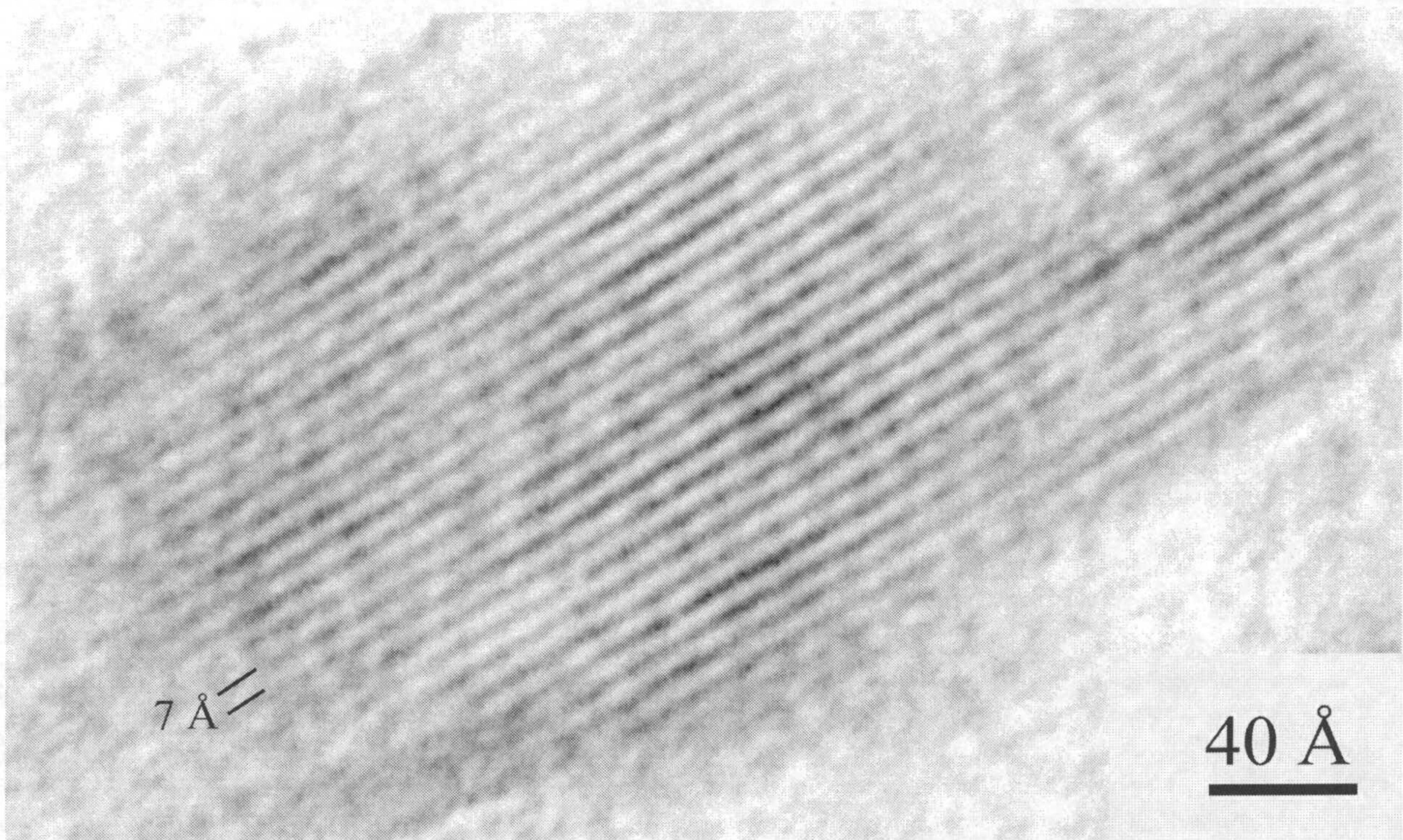
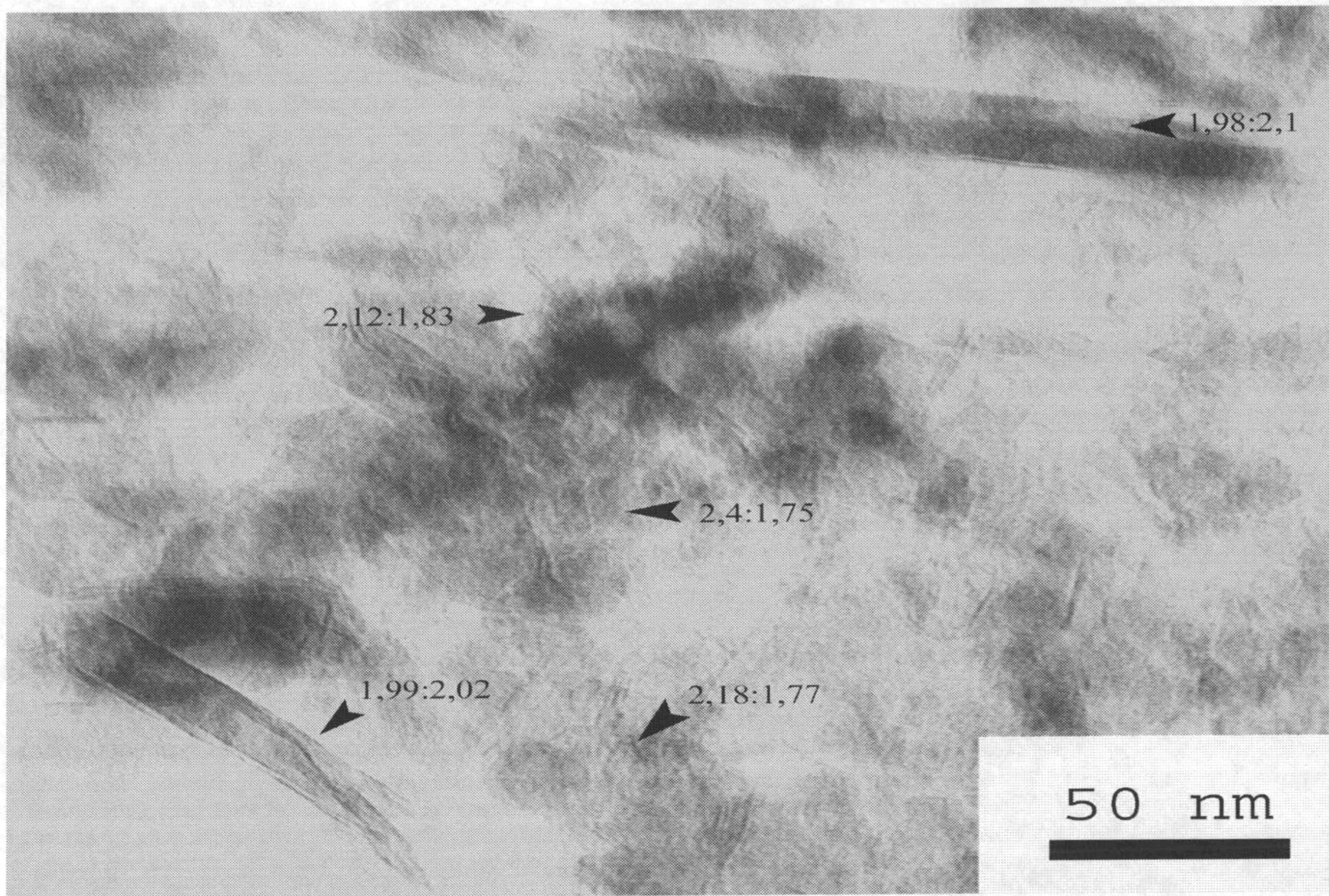
Sobre la figura 4.13. arriba se han marcado la relación Si : (Al+Fe) medida en distintas partículas. Las partículas tabulares, mantienen la relación estequiométrica con una caolinita con sustituciones octaédricas de Al por Fe. El material de base, sin embargo, muestra un exceso de Si respecto a la composición teórica de caolinita. La imagen a alta resolución corresponde a material basal, en ella se observa que es un empaquetamiento laminar a 7 Å formado por aproximadamente 25 láminas, indicando que el material de base no sólo está compuesto de plaquitas de caolinita sino también de lath de menor tamaño que los observados en la imagen superior. El exceso de Si, corresponde a sílice depositada sobre las partículas de caolinita.

La relación Al:Fe varía en función al tipo de partícula. Los análisis realizados sobre el material de base, poseen una composición media para una capa dioctaédrica de Al:Fe de 1,58:0,42. En cambio las partículas con morfología tabular presentan menor proporción de Fe<sup>3+</sup>, siendo esta relación de 1,73:0,27. Considerando que se parte de un gel cuya relación Al:Fe es de 1,46:0,54, se puede concluir que a 175°C no todo el Fe se incorpora dentro de la estructura caolinítica y posiblemente la sílice en exceso depositada sobre las partículas planas, vaya acompañada de Fe<sup>3+</sup> que tampoco se ha incorporado dentro de la estructura de la caolinita.









**Figura 4.13.** : Imágenes de la muestra 17522 obtenidas por TEM. **Arriba**, vista general de la muestra y relaciones Si : (Al+Fe) analizadas por AEM. **Abajo**, imagen a alta resolución de un empaquetamiento a 7 Å correspondiente a un cristal de caolinita depositado en la base de la muestra formado por aproximadamente 25 láminas.



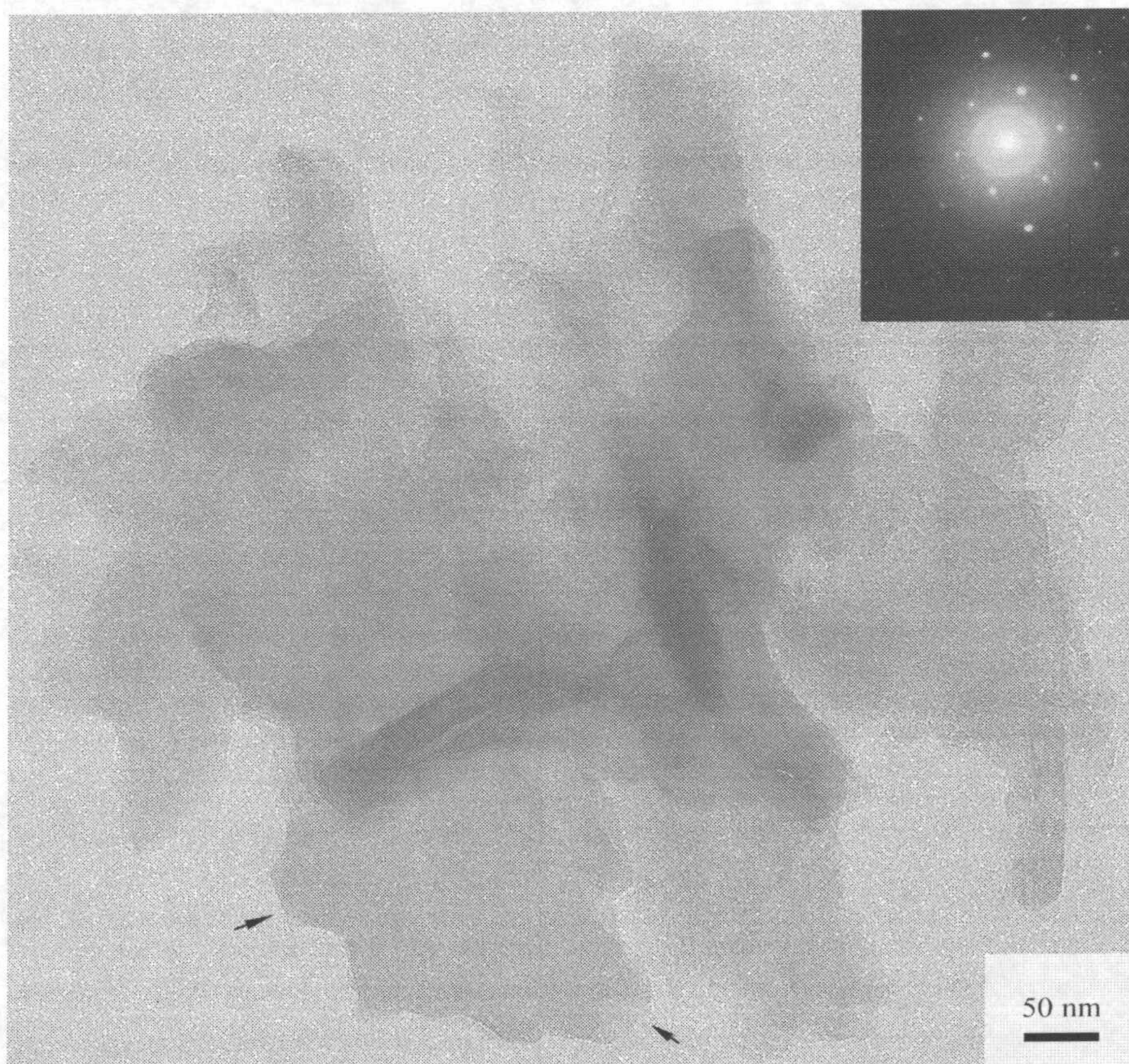
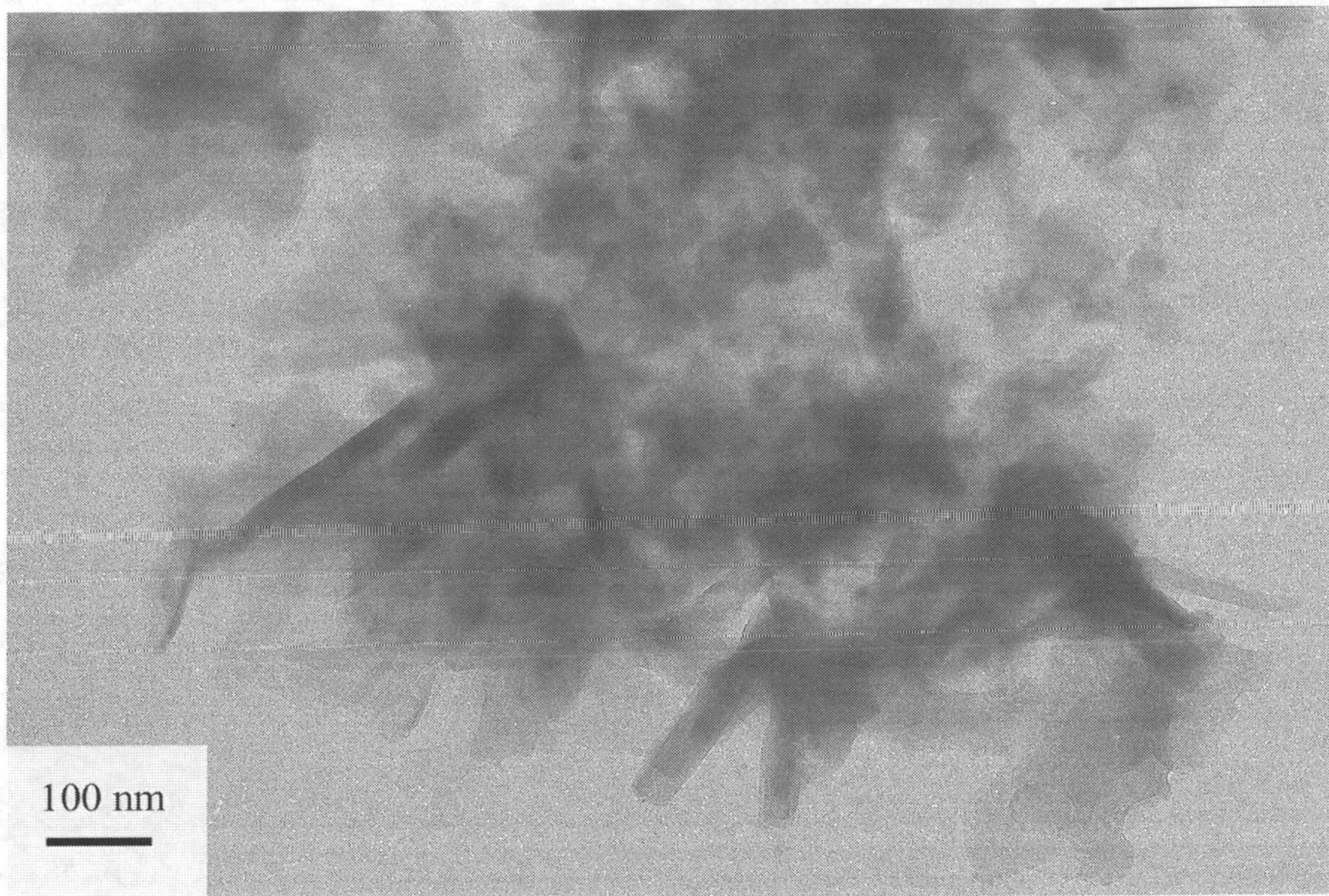
Las muestras de alta temperatura presentan partículas con morfologías similares a la de la muestra anterior (plana y tabular). La figura 4.14. corresponde a la muestra de alta temperatura con menor cantidad de hierro en el gel de partida, (22521). En la imagen superior se aprecia como ambos tipos de morfología se entremezclan en los mismos agregados. Los listones alcanzan dimensiones de 350x15 nm. En algunos casos se observan terminaciones hexagonales. La imagen inferior corresponde a un agregado de plaquitas. Sobre la fotografía se han marcado partículas con hábito pseudo-hexagonal. La imagen de difracción electrónica se corresponde con la difracción típica en el plano ab de un filosilicato.

La muestra de alta temperatura con mayor contenido en  $\text{Fe}^{3+}$  (22522) presenta las mismas morfologías, pero en este caso la proporción de listones parece ser superior. Además se observan placas finas curvadas y finos filamentos también curvados. En la figura 4.15. arriba, se muestra una zona de predominancia de filamentos curvados, algunos de los cuales forman prácticamente círculos (partículas señaladas en la imagen). En la figura 4.15. abajo, se muestra la difracción electrónica de partículas con morfología tabular. En la imagen de microdifracción se comprueba que estas partículas están sobre el plano ac o bc. En otra imagen obtenida sobre partículas ligeramente curvadas (Figura 4.16. arriba), sobre su difracción se vuelve a observar el eje  $c^*$  de caolinita. En esta imagen SAED también se obtienen difracciones electrónicas de partículas de base apoyadas sobre los planos ab sin ningún tipo de ordenación dentro del agregado. La última imagen correspondiente de esta muestra es de plaquitas localizadas en la base. Estas están agrupadas en agregados y su imagen SAED pone de manifiesto que se tratan de agregados cristalinos.



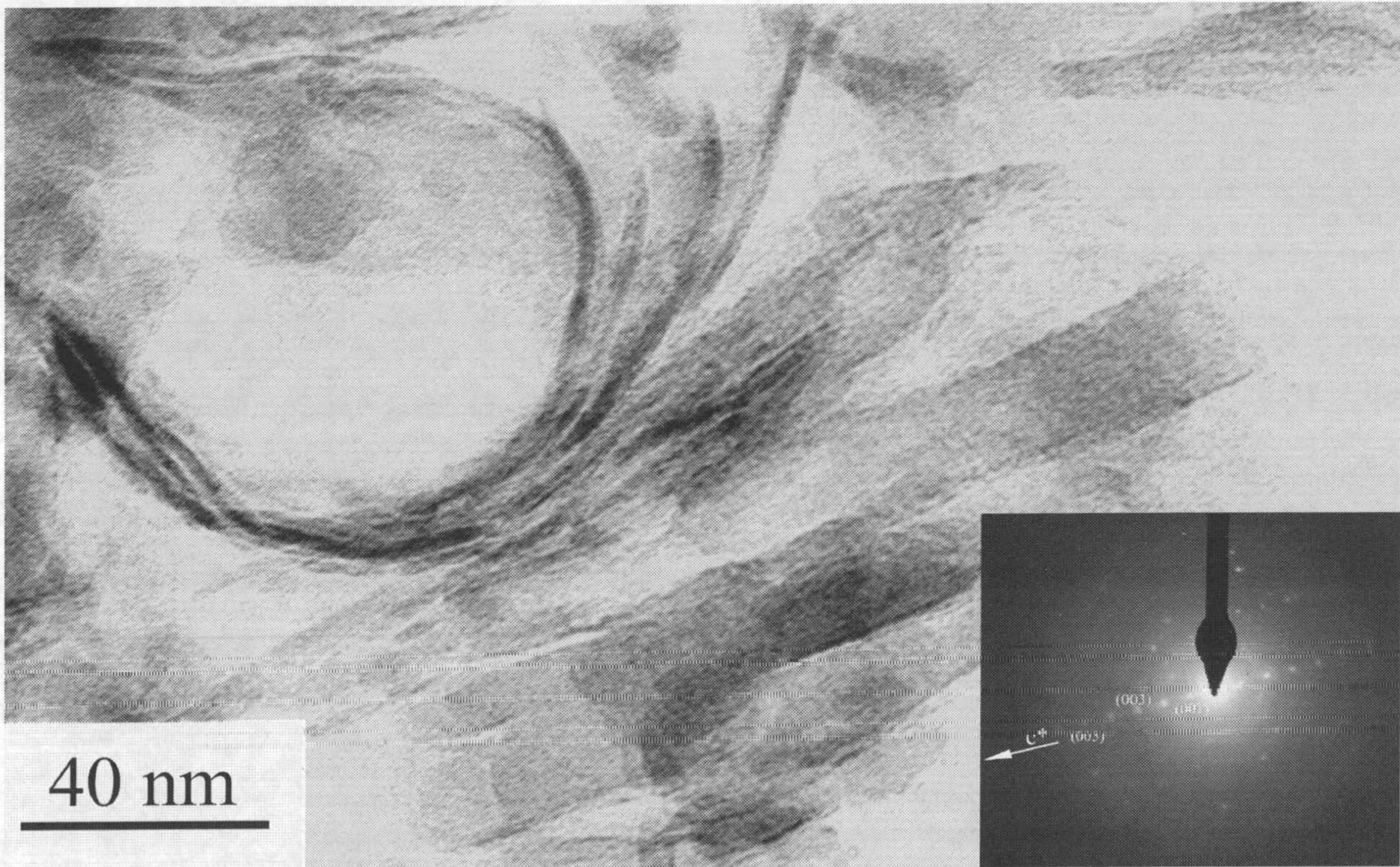
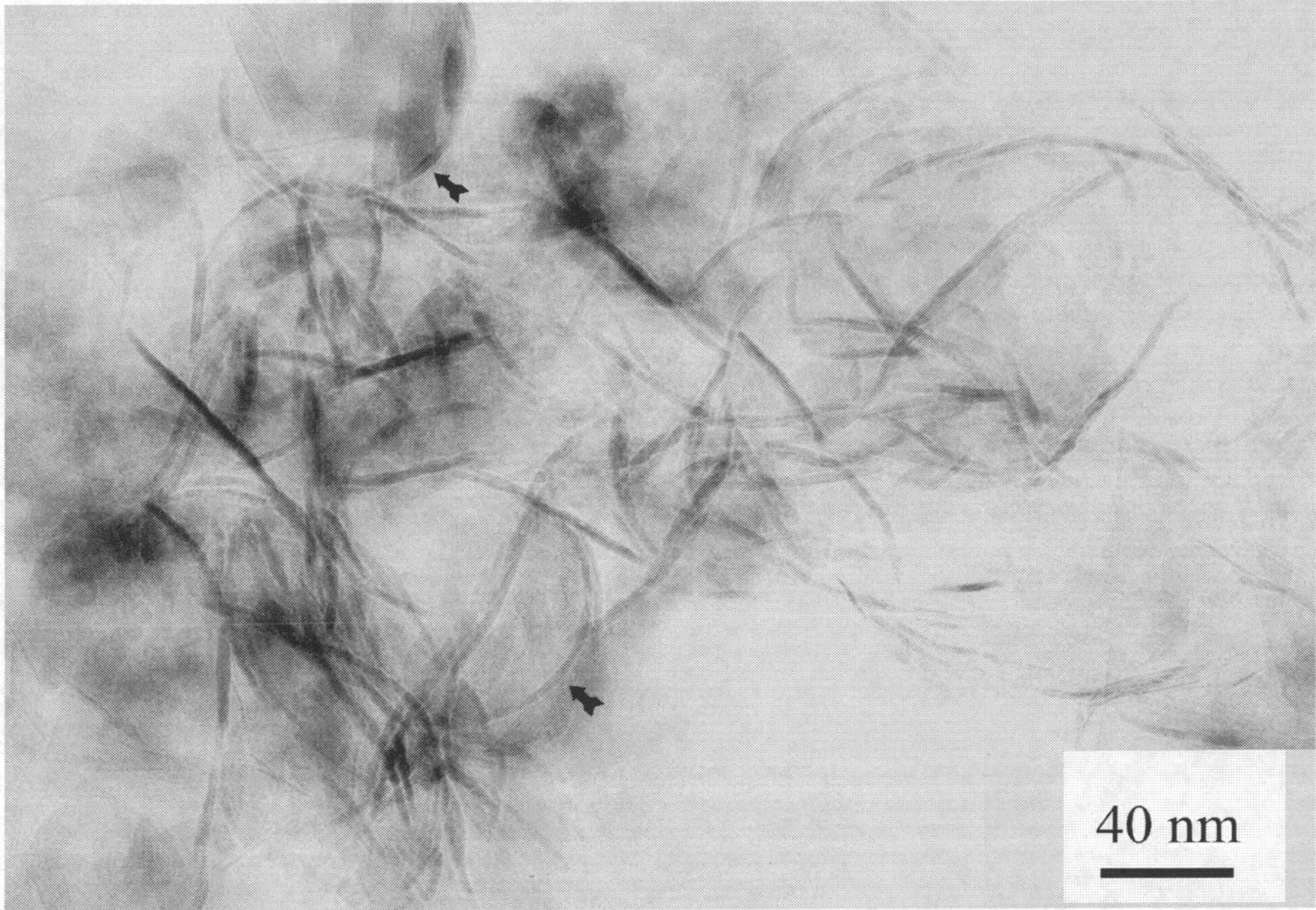






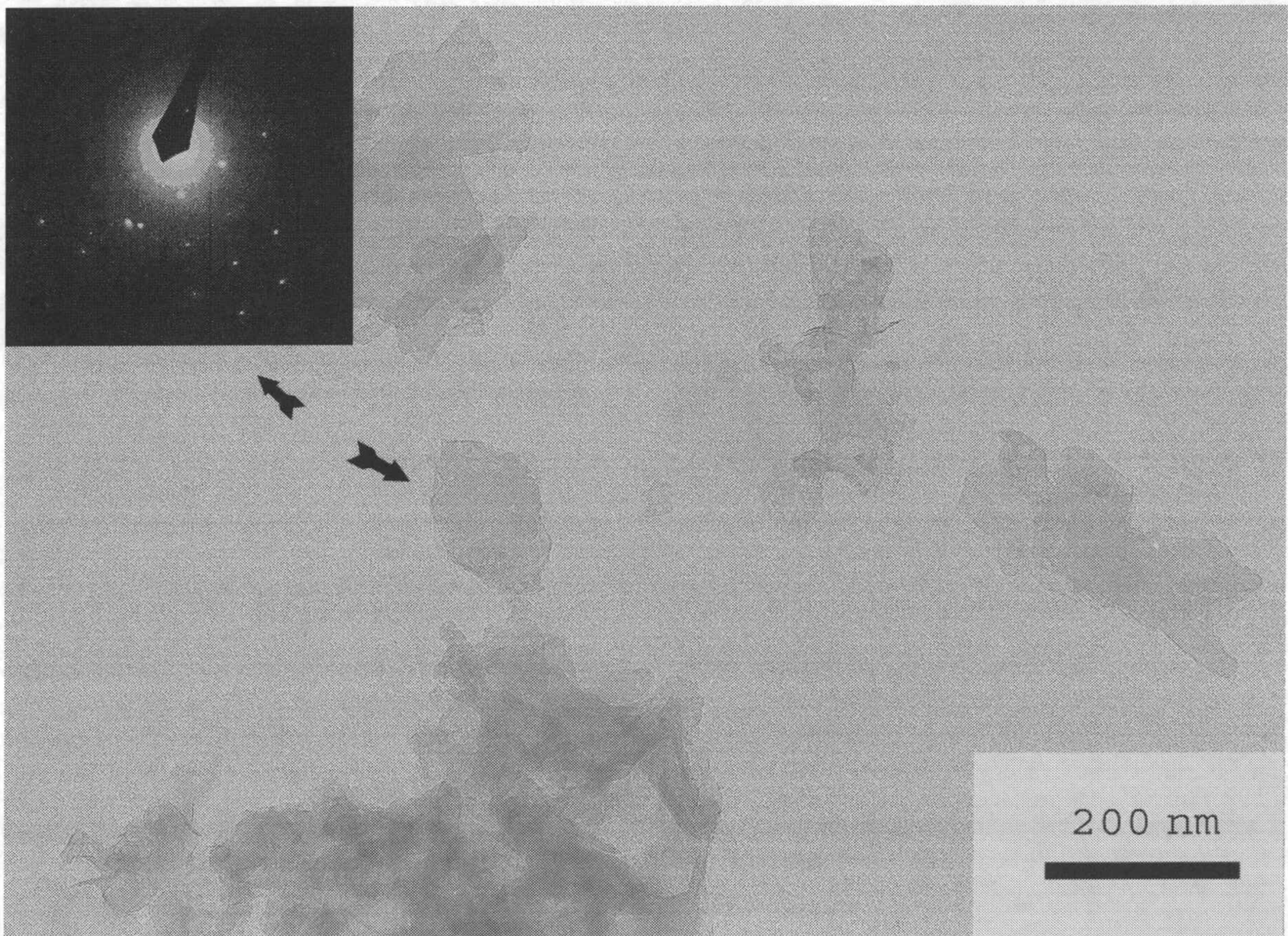
**Figura 4.14.** : Fotografías por TEM de agregados de partículas de la muestra 22521. En la imagen superior se muestran distintos tipos de morfología de las partículas de caolinita. En la imagen inferior se señalan plaquitas identificadas con hábito hexagonal. La imagen de difracción electrónica corresponde a este tipo de partículas.





**Figura 4.15.** : Imágenes de TEM de la muestra 22522. **Arriba** se observa una zona de predominancia de finos filamentos, las flechas señalan algunos filamentos cuya curvatura es tal que aparentan formar círculos. **Abajo** imagen de difracción de listones rígidos ligados a partículas curvas.





**Figura 4.16.:** Imágenes obtenidas por TEM de la muestra 22522. **Arriba**, imagen de partículas de caolinita con morfología de listón ligeramente curvados, la imagen SAED corresponde a una de estas partículas aunque también se aprecia la difracción de otras partículas con orientaciones diferentes o de otra morfología. **Abajo**, Plaquetas observadas en la base de toda la muestra e imagen SAED de un agregado de dichas partículas.



Con el fin de saber en que posiciones (octaédrica, tetraédrica) se ha incorporado el hierro dentro de la caolinita, las muestras se estudiaron por espectroscopia IR.

En la región de tensión del espectro de IR medio se observan cinco bandas de absorción (fig 4.17.). Las cuatro primeras son equivalentes a las descritas para caolinita en las muestras caracterizadas anteriormente y que corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces  $\text{Al}_2\text{OH}$ . La quinta banda localizada a  $3598\text{ cm}^{-1}$  fue atribuida por Mendelovici y col. (1979), y confirmada por Petit y col. (1990), a la vibración de tensión del enlace  $\text{AlOHFe}^{3+}$ . Cuando se comparan los espectros de esta región de las muestras sintetizadas a distinta temperatura pero a partir del mismo material de partida (Figura 4.17. arriba izda.), se observa como con el aumento de la temperatura la banda a  $3654\text{ cm}^{-1}$  se hace más nítida, efecto que puede ser atribuido a un aumento de cristalinidad de las muestras.

Cuando se compara las muestras sintetizadas a la misma temperatura pero con cantidades crecientes en Fe(III), las diferencias en el espectro son más acusadas (Figura 4.17. abajo izda). Al aumentar la cantidad de Fe(III) la banda localizada a  $3665\text{ cm}^{-1}$  se hace cada vez menos visible. Liétard, (1977) y Brindley y col. (1986) observaron que cuando la relación de intensidades entre las bandas a  $3669$  y  $3654\text{ cm}^{-1}$  ( $I_{3665}/I_{3654}$ ) disminuye, el carácter monoclinico de la caolinita aumenta.

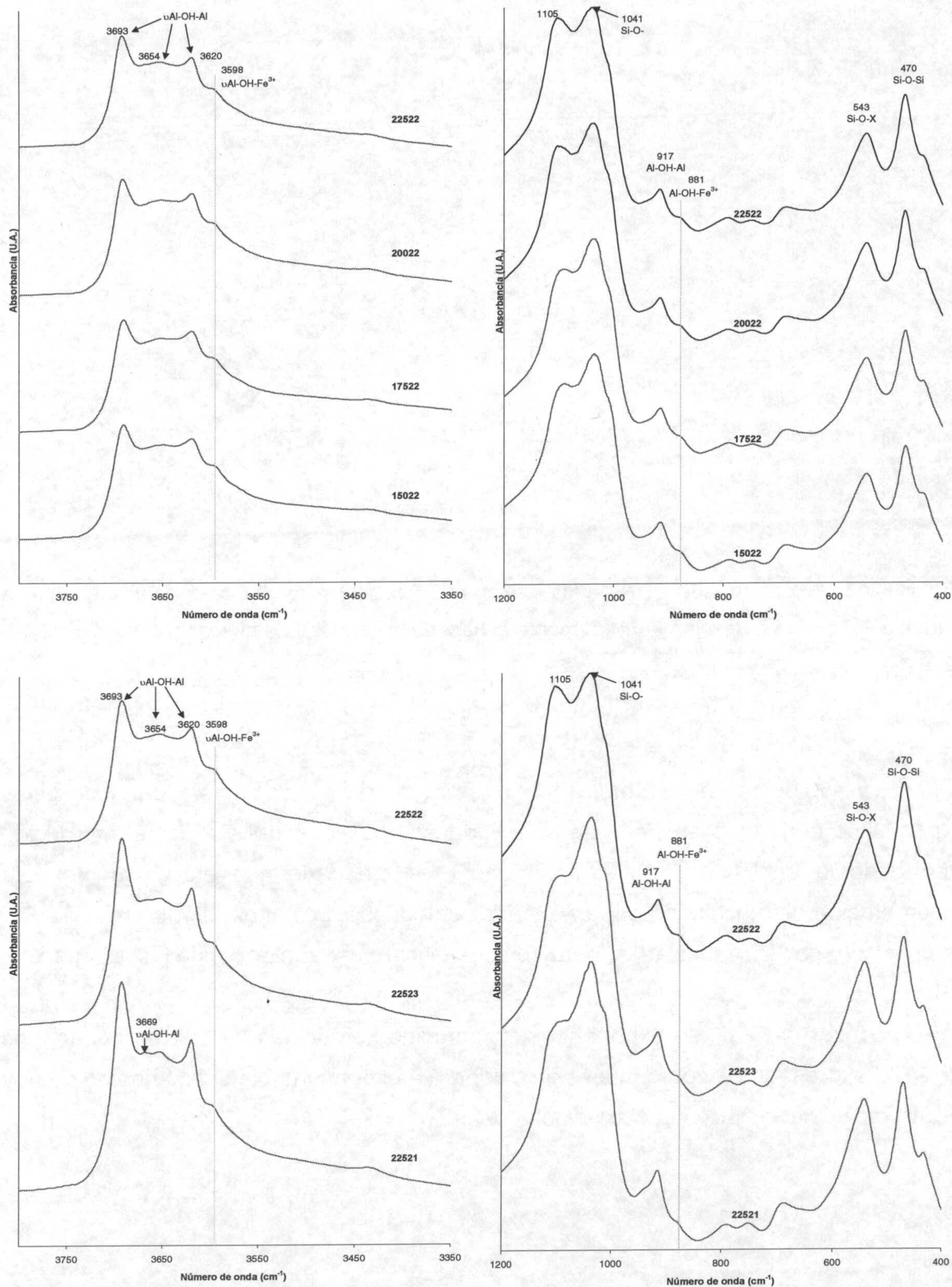
En la zona de flexión del espectro de IR están presentes todas las bandas características de caolinita descritas anteriormente (figura 4.17). Además aparecen dos nuevas bandas. En la zona de vibración de tensión del enlace SiO se observa que tanto al aumentar la temperatura de síntesis (figura 4.19. arriba dcha) como al aumentar el contenido en Fe(III) en el gel de partida (figura 4.19. abajo dcha) la banda localizada a  $1105\text{ cm}^{-1}$  aumenta en intensidad en relación a la banda a  $1041\text{ cm}^{-1}$ . Una caolinita natural de buena cristalinidad, posee tres bandas bien resueltas debidas a la vibración de tensión del enlace SiO localizadas aproximadamente a  $1104$ ,  $1033$  y  $1011\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de la banda a  $1104\text{ cm}^{-1}$  suele ser del orden de tres veces menor que las otras dos, que son prácticamente iguales en intensidad de absorbancia. En cambio, en muestras sintéticas, estas bandas suelen estar mal resueltas observándose sólo una banda ancha. Por otro lado, la sílice posee la banda de máxima absorbancia localizada a  $1104\text{ cm}^{-1}$  (base de datos FDM FTIR spectra, 2000). Si esta última banda se atribuye a la sílice en exceso se explica el porqué aumenta esta banda cuando aumenta la cantidad de Fe(III), ya que los porcentajes de caolinita



formada disminuyen a medida que hay más Fe en el gel de partida (tabla 4.5.) y consecuentemente la cantidad de sílice puede ser mayor. En cambio, para el caso de las muestras obtenidas a temperatura creciente, el aumento de la intensidad de la banda a  $1105\text{ cm}^{-1}$  no se puede atribuir únicamente a la sílice en exceso, puesto que la cantidad de caolinita formada aumenta ligeramente con la temperatura del proceso hidrotermal, por lo que es lógico atribuirlo a un efecto combinado por la presencia de sílice y el aumento en la cristalinidad del material formado.

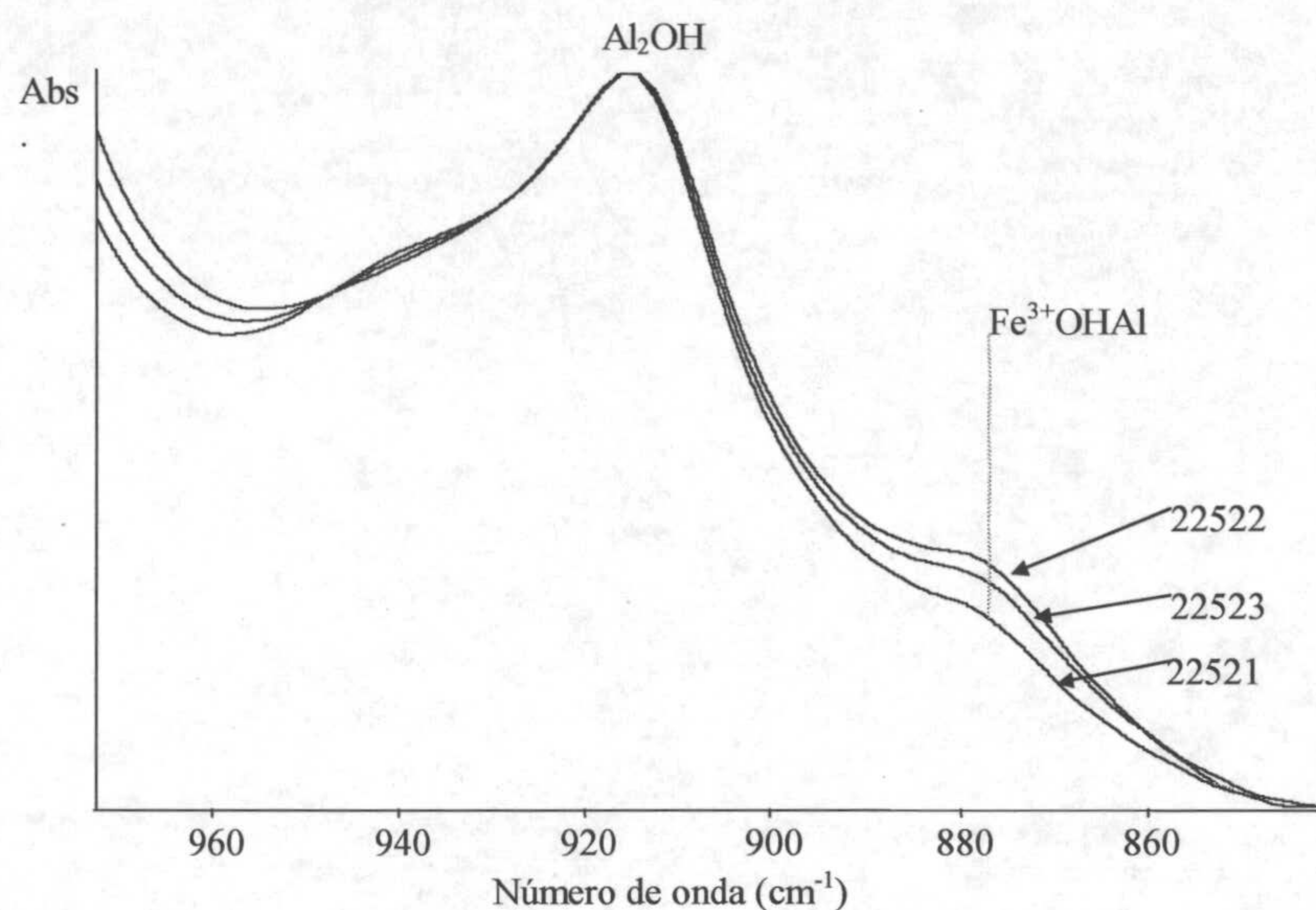
La banda a  $881\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de flexión del enlace Al-OH-Fe<sup>3+</sup> en caolinita (Mendelovici y col., 1979). La presencia de esta banda junto con la de  $3598\text{ cm}^{-1}$  permite asegurar que el hierro se ha incorporado dentro de la estructura de la caolinita. En la figura 4.18. se muestran los espectros en la región entre  $1000\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  de las tres muestras sintetizadas a  $225^{\circ}\text{C}$ . La banda de mayor intensidad ( $917\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponde a la vibración de flexión del enlace Al<sub>2</sub>OH se utilizó para normalizar los espectros en esta región. La intensidad de la banda del enlace AlOHFe<sup>3+</sup> incrementa su intensidad cuando la cantidad de hierro en el gel aumenta, consecuentemente la relación Fe/Al incrementa de acuerdo a la composición química del gel. Este aumento en la absorbancia de la banda AlOHFe<sup>3+</sup> en la región de tensión respecto a la banda de Al<sub>2</sub>OH no puede ser contrastado. Si se considera que en la región de tensión la vibración de los enlaces Al<sub>2</sub>OH presentan cuatro bandas distintas, que como se citó anteriormente corresponden a los enlaces del Al octaédrico con los distintos OH<sup>-</sup> estructurales en la caolinita, en el caso de incorporación de Fe<sup>3+</sup> en posiciones octaédricas es esperable otras bandas similares correspondientes a los enlaces en los que intervenga el Fe<sup>3+</sup> (bandas de vibración de los enlaces Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>OH y/o Fe<sup>3+</sup>OHAI). Estas bandas estarían localizadas a distinto número de onda que las anteriores puesto que la frecuencia de vibración de un enlace depende de la constante de fuerza del enlace, de las masas atómicas de los elementos que conformen el enlace y de la geometría molecular que posea (Farmer, 1974). Por esta razón, para poder observar si la banda de AlOHFe<sup>3+</sup> localizada a  $3598\text{ cm}^{-1}$  aumenta cuando la de Al<sub>2</sub>OH disminuye, es necesario saber a que OH<sup>-</sup> está asociado esta vibración de enlace, y en ese caso compararla con la respectiva banda de Al<sub>2</sub>OH correspondiente a la vibración de enlace en la que participe el mismo grupo hidroxilo.





**Figura 4.17.:** Espectros de FTIR en la región del infrarrojo medio de: arriba izda., región de tensión de las muestras sintetizadas a distinta temperatura a partir del gel con mayor contenido en Fe(III). Arriba a la dcha., mismas muestras que las anteriores pero espectro en la región de flexión. Abajo izda., región de tensión de las tres muestras de alta temperatura. Abajo dcha., región de flexión de las mismas muestras que las anteriores.





**Figura 4.18.** : Espectros de FTIR de las muestras 22521, 22523 y 22522 normalizados con la banda a  $917\text{cm}^{-1}$ . La relación Fe/Al aumenta al hacerlo la cantidad de hierro en el gel.

La evolución del parámetro  $b^*$  de las muestras sintetizadas a partir de geles con distinto contenido en  $\text{Fe}^{3+}$ , permite suponer que parte del Fe se ha introducido dentro de la caolinita, y el estudio por IR ha mostrado que efectivamente esta incorporación es real siendo en posiciones octaédricas. Los análisis químicos de AEM realizados a partículas aisladas, permiten cuantificar cuánto hierro está incorporado.

En la tabla 4.7. se exponen las proporciones obtenidas a partir de los análisis de AEM expresados en porcentajes en óxidos. Se expone también el contenido en Al y Fe(III) recalculado para una capa dioctaédrica.



**Tabla 4.7.:** Composición química de las partículas de caolinita analizadas por AEM. \*  
Proporciones atómicas de Al y Fe<sup>3+</sup> recalculadas para una composición octaédrica tipo  
(Al + Fe<sup>3+</sup>) = 2.

<b>Muestra</b>	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%CaO	%Na <sub>2</sub> O	Al <sup>VI*</sup>	Fe <sup>VI*</sup>
<b>22522</b>	62,7	21,9	14,5	-	-	1,41	0,59
	58,2	21,6	15,4	-	-	1,38	0,62
	54,2	21,9	13,9	-	-	1,42	0,58
	50,8	27,6	13,7	-	-	1,52	0,48
	55,6	25,7	10,9	-	-	1,57	0,43
	55,1	29,7	10,9	-	-	1,62	0,38
	57,2	24,9	13,0	-	-	1,50	0,50
	55,8	27,7	14,6	-	-	1,50	0,50
Media						1,49	0,51
Dev. Std.						0,08	0,08
<b>22523</b>	59,3	28,2	10,8	-	-	1,61	0,39
	57,7	27,9	12,6	-	-	1,55	0,45
	56,4	24,2	9,9	-	-	1,59	0,41
	56,9	27,1	9,7	-	-	1,63	0,37
	68,6	23,0	10,0	-	-	1,57	0,43
	57,1	22,7	8,8	-	-	1,60	0,40
	66,6	19,3	8,2	-	-	1,57	0,43
	Media						1,59
Dev. Std.						0,03	0,03
<b>22521</b>	58,1	21,6	4,8	-	-	1,75	0,25
	64,2	28,9	7,3	-	-	1,72	0,28
	67,8	29,5	8,8	-	-	1,68	0,32
	60,5	28,4	7,6	-	-	1,71	0,29
	62,2	26,4	9,1	-	-	1,64	0,36
	61,5	24,4	8,8	-	-	1,63	0,37
	59,4	27,5	10,3	-	-	1,61	0,39
	Media						1,68
Dev. Std.						0,05	0,05

Los resultados de los análisis por AEM muestran en todos los casos exceso en Si respecto a la estequiometría de una caolinita de acuerdo al proceso mostrado en la reacción 1. En consecuencia los porcentajes atómicos obtenidos no fueron



directamente convertidos en fórmula estructural. A diferencia de los análisis realizados en la muestra 17522, en donde los listones analizados si poseían estequiometría de mineral 1:1, en estas muestras los análisis de las partículas aisladas muestran deposiciones de sílice localizadas sobre las partículas. Este hecho se atribuye a la diferencia en la preparación de las muestras para su observación y análisis. La primera muestra observada, muestra de baja temperatura y parcialmente la muestra 22522, se preparó añadiendo una pequeña cantidad de muestra (5-10 mg) en alcohol etílico. Posteriormente se introdujo durante 1-2 minutos en un baño con emisión de ondas ultrasónicas. De la suspensión resultante, se tomó una pequeña cantidad del sólido flotante directamente sobre la rejilla portamuestras. En la siguiente sesión de observación y análisis por TEM-AEM (muestras de alta temperatura), una cantidad similar de muestra fue añadida a H<sub>2</sub>O destilada. Se sonificó de manera similar a la anterior, y una alícuota de la suspensión se recogió con una jeringa descontaminada. En este caso la alícuota era representativa de toda la muestra, sin diferenciarse entre la muestra sólida flotante o depositada en el fondo del vaso tras la sonificación. Posteriormente se depositó parte de la muestra en la rejilla de Cu.

La muestra 22522, fue analizada tras ser preparada por ambos métodos. Los resultados de los análisis cuantitativos de partículas no muestran diferencias significativas en el contenido de Al e Fe, pero si en el caso del Si. Este hecho indica, que la preparación con alcohol da lugar a muestras más limpias, donde materiales ricos en Si depositados sobre otras partículas son separados. Las observaciones realizadas también ponen de manifiesto este hecho. Las imágenes presentadas en las figuras 4.15 y 4.16 arriba, fueron obtenidas tras la preparación de las muestras con alcohol, la imagen de la figura 4.14 y 4.16 abajo fue obtenida tras la preparación con agua. Las observaciones de la muestra preparada con agua muestran que las partículas se encuentran formando mayores agregados y por los resultados de los análisis, tanto en los agregados como en las partículas aisladas, la sílice depositada permanece entremezclada o depositada en las partículas.

Los porcentajes atómicos de Al e Fe, fueron recalculados para una relación atómica de  $(Fe+Al) = 2$  (correspondiente a la capa octaédrica). La comparación del valor medio de los análisis con el contenido en el gel inicial no muestra diferencias significativas. Tampoco se observa relación entre la desviación estándar de los análisis y el contenido en Fe en el gel. Ninguna de las partículas analizadas resultó ser caolinita pura alumínica ni tampoco pura férrica.



En todos los análisis, la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  es inferior al límite de detección de la técnica analítica. Los cationes que componen el gel son Si, Al, Fe y Na (Tabla 4.3.), tras el proceso hidrotermal, los sólidos fueron saturados con Ca. Tanto el Na como el Ca son elementos que se incorporarían en la estructura del filosilicato, en el caso de que éste presentase déficit de carga positiva. La ausencia de estos elementos en las partículas de caolinita analizadas, permite asegurar la no existencia de sustituciones heterovalentes en los cristales (como serían Al o Fe por Si en posiciones tetraédricas). En consecuencia, todo el Al y Fe analizado debe de estar formando parte de las capas octaédricas o bien como material residual o nanofases de oxihidróxidos de Al o Fe asociadas a los cristales de caolinita.

Con el fin de asegurar que el  $\text{Fe}^{3+}$  se ha incorporado dentro de la estructura de la caolinita, o si en otro caso está fuera de ésta formando parte del gel sin transformar o en forma de nanofases de oxihidróxidos de Fe asociadas a los cristales de caolinita, a la muestra de alta temperatura con mayor contenido en hierro (22522) se le efectuó un proceso de extracción secuencial de material amorfo, material de baja cristalinidad y de oxi-hidróxidos de Fe. Para ello se utilizó como extractantes el TAMM (ácido oxálico / oxalato de  $\text{NH}_4$ ) y posteriormente una solución de citrato-bicarbonato-ditionito (CBD), según el método descrito por Jeanroy, 1983 y modificado por Dahlgren, 1994. El TAMM es una solución tamponada a pH 3.2 fotosensible por lo que debe de ser utilizada en oscuridad para evitar su descomposición. El CBD es una solución tamponada a pH 7.3. EN la tabla 4.8. se muestran las formas del  $\text{Fe}^{3+}$  extraíbles por los dos reactivos (modificado después de Jeanroy, 1983)

**Tabla 4.8.:** Formas de Fe(III) extraíble por las soluciones extractantes TAMM y CBD

FORMA DEL Fe			
NO CRISTALINAS		CRISTALINAS	
Amorfo (gel)	Óxidos de Fe(III)		Silicatos de Fe
	baja cristalinidad	cristalinos	
TAMM		$\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeOOH}$	
CBD			

Para asegurar una total extracción de las diferentes fases, los ataques se repitieron en el caso de la solución TAMM 6 veces ( $T_1$ - $T_6$ ) y con la solución de CBD 5 veces ( $T_7$ - $T_{11}$ ). El tiempo de espera entre cada repetición fue en todos los casos de 15 minutos. Posterior a cada ataque, la solución resultante fue analizada por



espectrometría de absorción atómica de llama (AAS) en un espectrómetro Perkin-Elmer 2380.

En la tabla 4.9. se dan las concentraciones de Si, Al y Fe determinadas en los extractos en cada una de las etapas de extracción.

**Tabla 4.9.:** Concentraciones de Si, Al y Fe(III) en solución tras la extracción secuencial con solución de TAMM (T<sub>1</sub>-T<sub>6</sub>) y con solución de CBD (T<sub>7</sub>-T<sub>11</sub>).

	<b>Etapas</b>	<b>Si (mmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Al (mmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fe (mmol L<sup>-1</sup>)</b>
<b>Ácido Oxálico</b>	T <sub>1</sub>	0,04	0,19	0,01
	T <sub>2</sub>	0,04	0,03	<l.d.
	T <sub>3</sub>	0,04	0,01	<l.d.
	T <sub>4</sub>	0,03	<l.d.	<l.d.
	T <sub>5</sub>	0,04	<l.d.	<l.d.
	T <sub>6</sub>	0,04	<l.d.	<l.d.
	<b>Total (T<sub>1</sub>-T<sub>6</sub>)</b>	<b>0,23</b>	<b>0,23</b>	<b>0,01</b>
<b>CBD</b>	T <sub>7</sub>	0,19	0,28	2,29
	T <sub>8</sub>	0,13	0,19	0,59
	T <sub>9</sub>	0,16	0,15	0,18
	T <sub>10</sub>	0,14	0,10	0,04
	T <sub>11</sub>	0,13	0,10	0,01
	<b>Total (T<sub>7</sub>-T<sub>11</sub>)</b>	<b>0,75</b>	<b>0,82</b>	<b>3,11</b>

l.d. límite de detección.

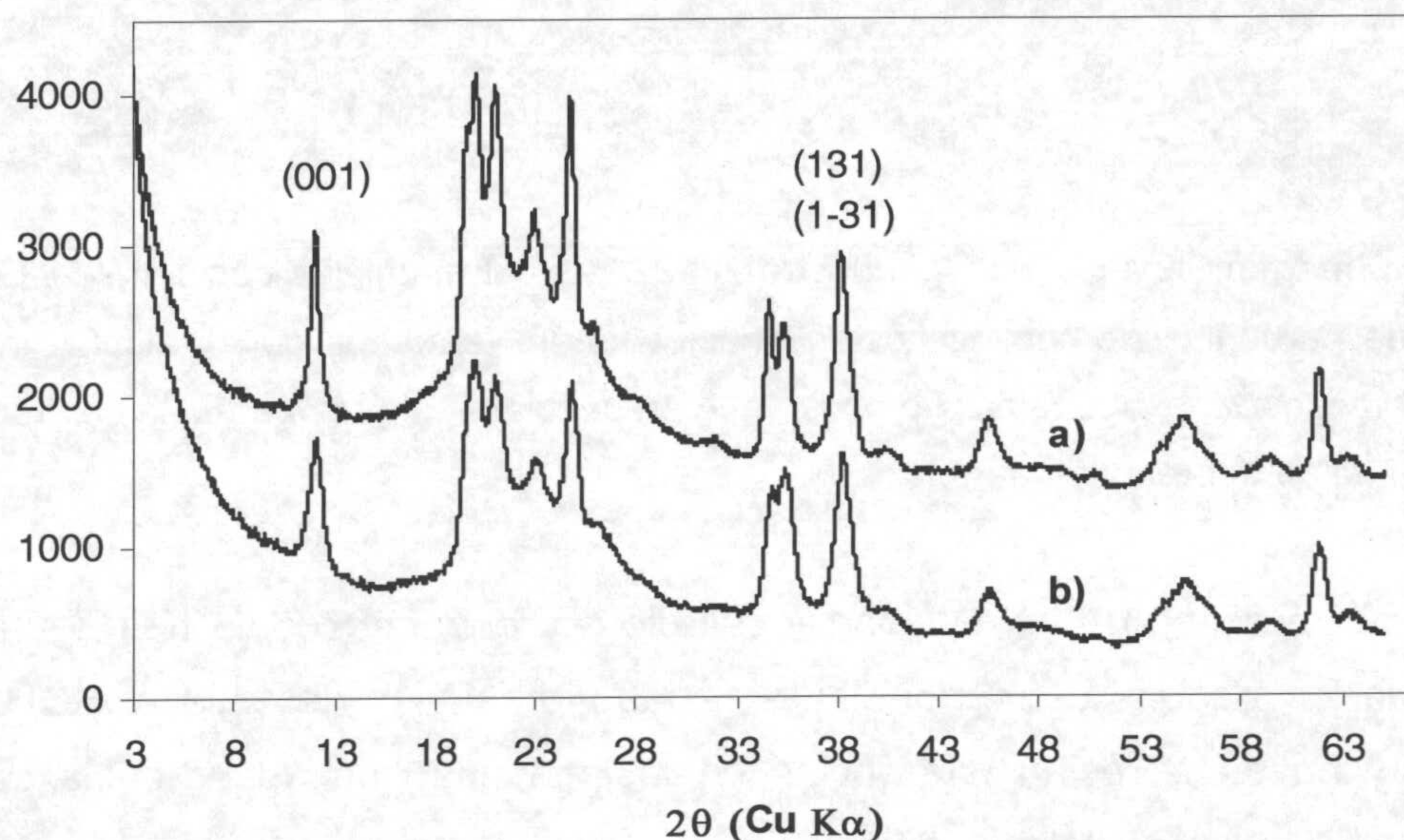
La cantidad total de sólido disuelto es despreciable frente a la inicial. Por ejemplo para el caso del Fe<sup>3+</sup> los 3,12 mmol L<sup>-1</sup> corresponden al 0,2 % del hierro total en el gel. La relación Si:(Al+Fe) en cada una de las etapas de extracción no se corresponde con la relación estequiométrica de las caolinitas sintetizadas, indicando que los cationes Al y Fe extraídos forman parte del material residual amorfo o de formas de hierro cristalizadas en forma de nanocompuestos que no se han observado por TEM.

Tras el proceso de extracción secuencial, el sólido recuperado se analizó por DRX, FTIR y SEM-FEG. El diagrama de difracción de rayos-X (figura 4.19.) demuestra que la caolinita no se atacó, y que incluso la resolución de las reflexiones *hkl* mejora notablemente respecto a la muestra original.



El carácter monoclinico de las muestras se preserva, como muestra la presencia de una sola banda para las reflexiones (131) y  $(1\bar{3}1)$ .

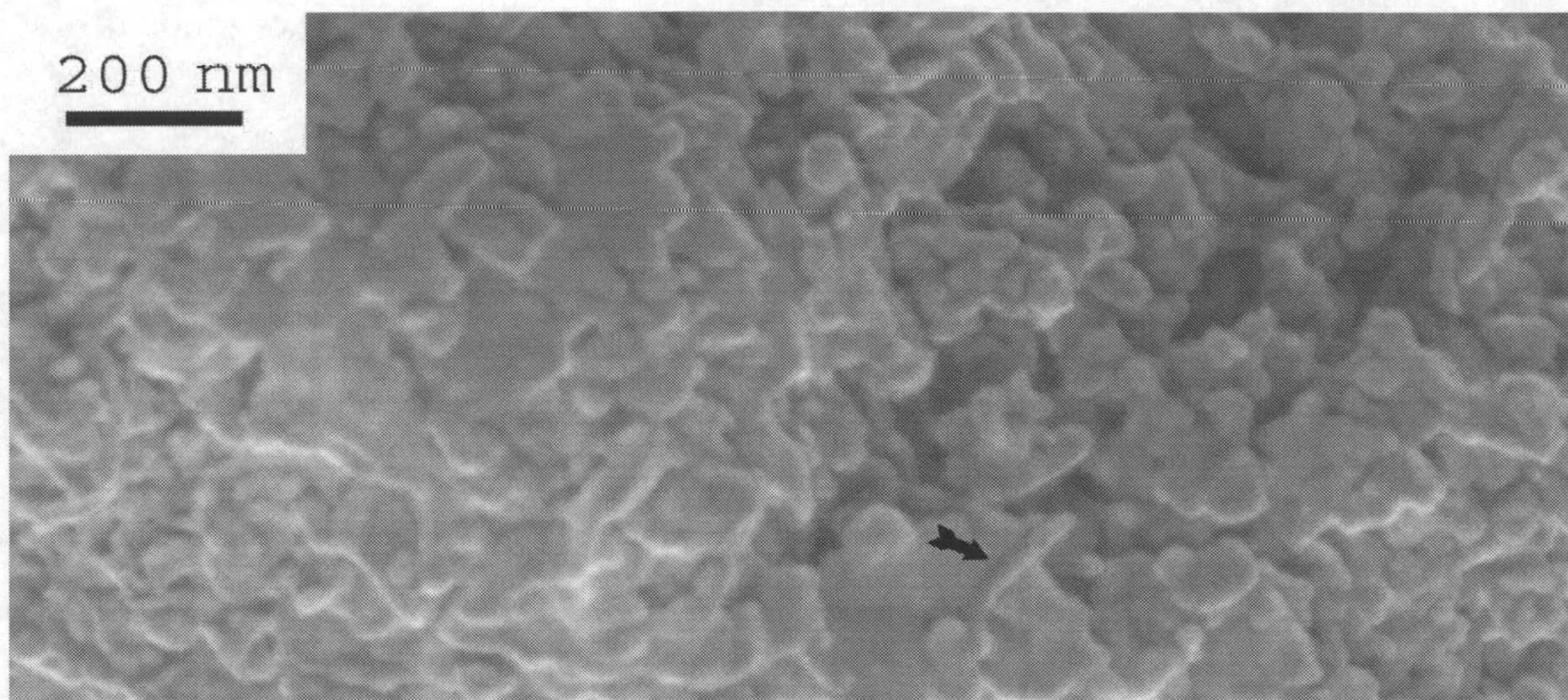
En general, se observa una mejora en la cristalinidad y en el orden de apilamiento de la caolinita, debido a la disolución de amorfos, oxi-hidróxidos de Fe(III) y/o caolinita muy desordenada que posiblemente estuviesen dificultando el apilamiento de los cristales.



**Figura 4.19.** : Difractogramas de la muestra 22522, a) tras el tratamiento de extracción secuencial con TAMM y CBD, b) antes del tratamiento.

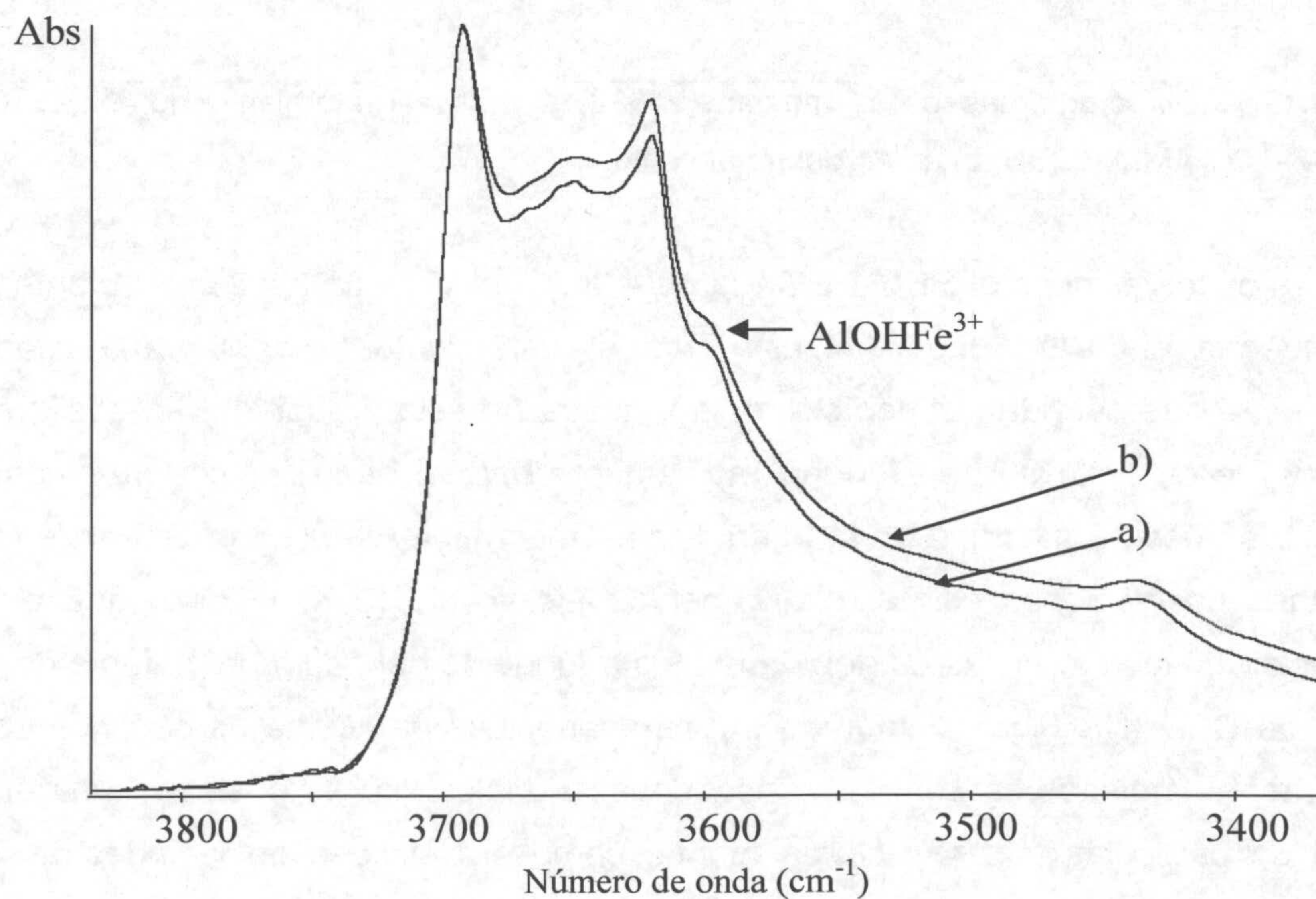
Las observaciones al SEM-FEG (figura 4.20.) muestran un aspecto diferente al de la muestra sin tratar (figura 4.12). Tras el tratamiento, la membrana citada anteriormente que cubría la superficie de la muestra no está presente y se observan agregados de caolinita que se funden rápidamente bajo el haz de electrones como manifiesta la poca angularidad de las partículas. La corriente de electrones empleada para estas observaciones es de relativamente bajo voltaje (2 KV) por lo que esta amorfización de las partículas es debida al efecto fundente del sodio procedente de la solución de CBD (Dr. Fiore, comunicación personal). Las partículas de caolinita son principalmente láminas con contornos pseudo hexagonales. No se observan una alta cantidad de partículas con morfología tabular como era el caso de la muestra sin tratar, aunque alguna de ellas si persiste tras el tratamiento (señalada en la imagen).





**Figura 4.20.:** Imagen SEM-FEG de la muestra 22522 tras el tratamiento con TAMM y CBD. Los agregados de partículas de caolinita están principalmente formados por partículas laminares con contornos pseudo-hexagonales. Se observa la presencia de alguna partícula con morfología de listón (señalada sobre la imagen).

Tras el proceso de extracción, el estudio por espectroscopía IR (Figura 4.21.) muestra que las bandas correspondientes a las vibraciones del enlace  $\text{AlOHFe}^{3+}$  se conservan y no se aprecian diferencias en la intensidad de absorbancia de estas bandas antes y después del tratamiento.



**Figura 4.21. :** Espectros de FTIR de la muestra 22522, a) antes del tratamiento con ácido oxálico y CBD b) después del tratamiento.



#### 4.1.1.B.2. Discusión y conclusiones

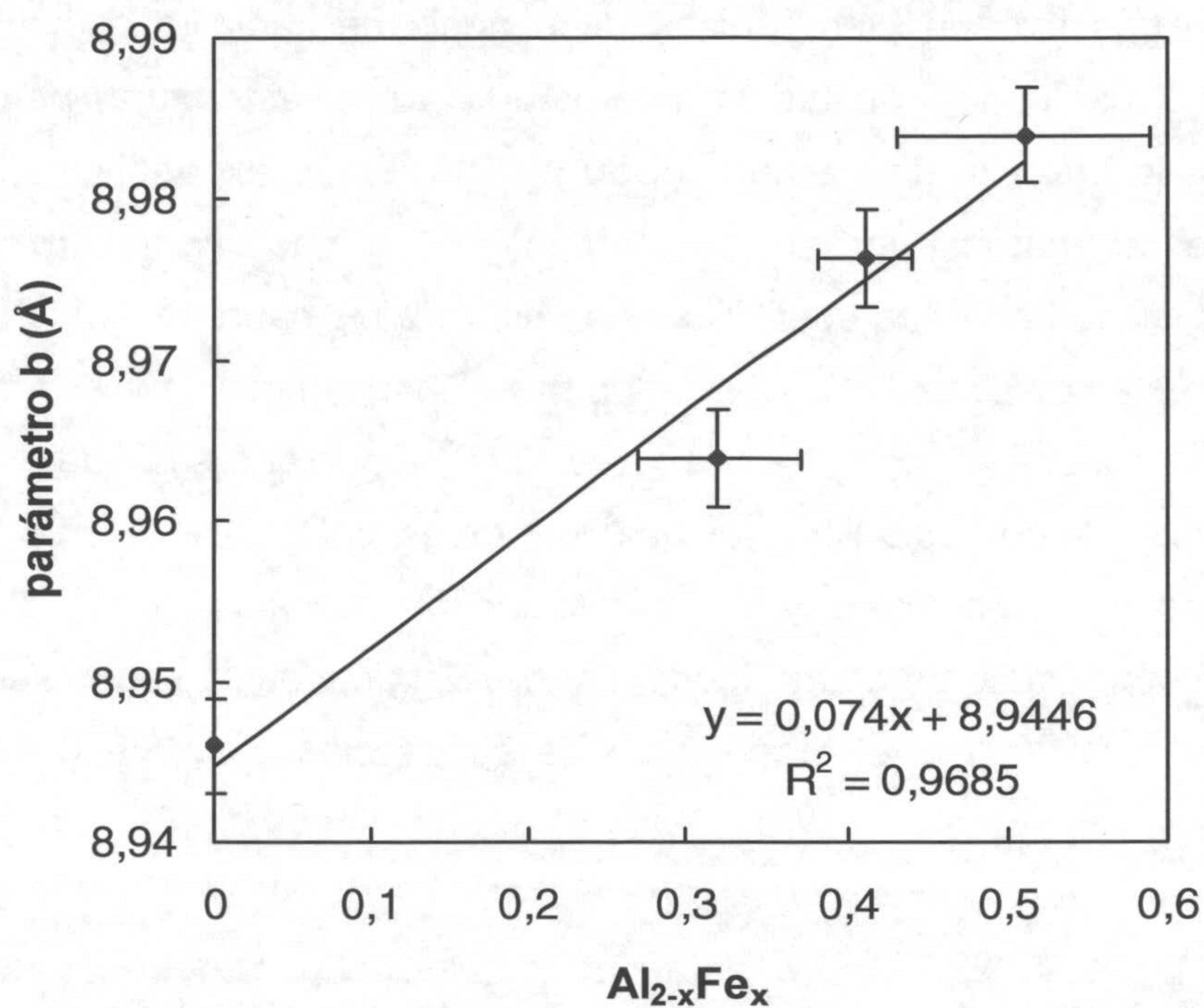
Las experiencias previas de síntesis de caolinita sustituida con  $\text{Fe}^{3+}$  dieron lugar a caolinitas con hierro incorporado en su estructura, pero con menor cantidad que la que poseía el material de partida. Estas experiencias se realizaron partiendo desde material inicial con composiciones que mantenían una relación estequiométrica con caolinita sustituidas con hierro en la capa octaédrica ( $\text{Si}_2\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ ). En este estudio, los análisis realizados por AEM demuestran que la proporción de hierro que se ha incorporado en la red de caolinita es cercana a la que posee el gel de partida. De acuerdo con estudios previos (De Kimpe y col., 1981; Huertas y col., 1999), la cristalinidad y el rendimiento de la reacción de formación de caolinita mejoran notablemente con el uso de geles ricos en sílice. Esta conducta es consecuente con la formación de caolinita por el mecanismo de sustracción de sílice (Rodrique y col., 1972).

En la figura 4.22. se representan los valores del parámetro  $b^*$  medidos en las muestras por DRX frente al contenido en hierro medido en las partículas analizadas por AEM. El error sobre el eje X corresponde a la desviación estándar de las medidas, y en eje Y el error asumido en la medida de la posición de la banda (060). A partir del gráfico de la figura 4.22., se obtiene un valor de 0.074 Å de variación en el parámetro  $b^*$  por átomo de hierro sustituido. Este valor es próximo a los 0.075 Å medidos por Russell y Clark (1978) para el  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones octaédricas para nontronita. En función a estos valores, se obtiene una ecuación que determina la variación del parámetro en función al contenido en hierro (ecuación 1).

$$b^* = 0.074\text{Fe}^{\text{VI}} + 8.9446 \quad (\text{ecuación 1})$$

A partir de esta ecuación se puede estimar el valor de  $b^*$  para una supuesta caolinita férrica pura con un valor de 9.09 Å considerando una evolución lineal del parámetro  $b^*$  a lo largo de toda la solución sólida. Este valor aunque superior al de una caolinita (8.932 Å, Bailey, 1980) es inferior al de un mineral 1:1 trioctaédrico (ej. crisotilo, 9.25 Å, Bailey, 1980). Considerando que los diagramas de DRX no muestran variaciones del parámetro  $c^*$  con el contenido en Fe, se puede considerar que no hay impedimentos de tipo estructural para la existencia de una caolinita férrica pura.





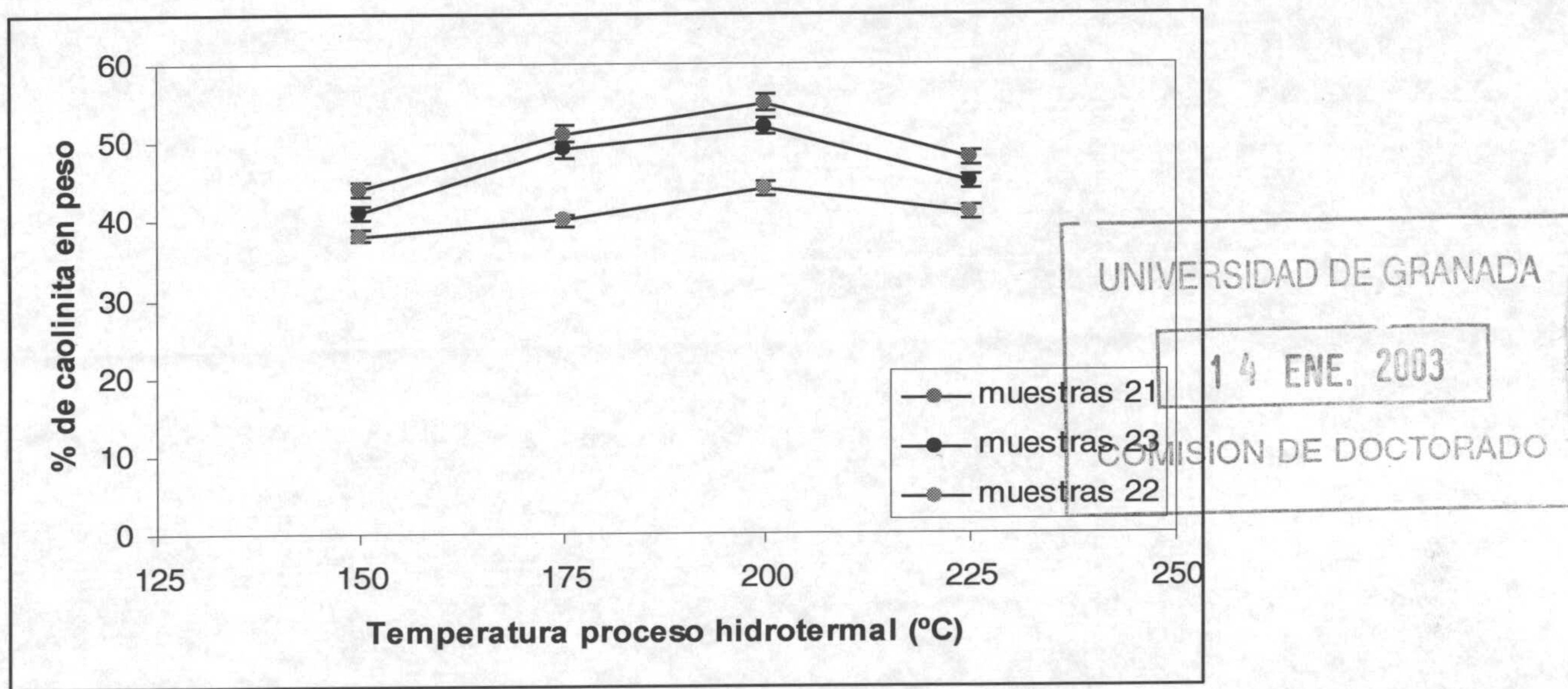
**Figura 4.22.:** Representación de la cantidad de hierro medida en las partículas por AEM frente al valor del parámetro b\* medido por DRX en las muestras de alta temperatura.

Las curvas de ATD muestran como la posición de la temperatura de pico de la reacción de deshidroxilación disminuye a medida que aumenta la cantidad de hierro. Si comparamos con estudios realizados en la serie nontronita-beidellita para esmectitas sintéticas a partir de geles con composición igual a los aquí utilizados, observamos una tendencia similar, al aumentar la cantidad de hierro, disminuye la temperatura de pico (Iriarte y col., 2001). En cuanto a la dependencia con la temperatura el efecto es contrario, a mayor temperatura del tratamiento la temperatura del pico es mayor.

En cuanto al porcentaje de caolinita formada (figura 4.23.), en todos los casos, a mayor contenido en  $Fe^{3+}$  menor es la cantidad de caolinita neoformada. En cambio, respecto a la dependencia con la temperatura, el porcentaje de caolinita aumenta hasta los 200°C, posteriormente se observa una disminución entre 200-225°C. Considerando los análisis por AEM realizados a las muestras 17522 y 22522 donde se observaba que con el aumento de la temperatura del proceso hidrotermal, la cantidad de Fe que se incorpora dentro de la estructura de caolinita aumenta, hay que tener en cuenta que los equilibrios entre el gel de partida y el producto obtenido son diferentes



a cada temperatura. Por ello, no se pueden extraer conclusiones considerando únicamente la temperatura como variable. Para explicar esta variación en la cantidad de producto formado serían necesarios profundizar en aspectos que considerasen los equilibrios que entran a formar parte a cada temperatura, así como otros aspectos como son las variaciones en la cantidad de centros de nucleación formados a cada temperatura o la posibilidad de procesos de disolución y su dependencia con la temperatura.



**Figura 4.23.** : Variaciones del % en peso de caolinita neoformada con la temperatura del proceso hidrotermal.

En lo referente a la textura y morfología de las muestras. Las observaciones por SEM muestran la formación de una membrana que cubre a los granos, la cual se hace más compacta a medida que la cantidad de hierro aumenta. Esta membrana desaparece tras el ataque con TAMM/CBD lo que indica que se trata de un material amorfo o poco cristalino, posiblemente un producto precipitado desde la solución dada su ubicación (material depositado sobre los agregados a lo largo de toda la muestra).

La morfología de las partículas de caolinita es de tres tipos, tabular pseudo-hexagonal y láminas curvadas. Las partículas tabulares y láminas curvadas se encuentran aisladas o en agregados, pero normalmente junto a granos de gel sin transformar o en estado de transformación.

Por otro lado, han sido identificados finos filamentos curvados de los que no se tiene evidencia si se trata de caolinita. Estudios previos al presente, han mostrado



partículas de morfología similar localizados en ambientes naturales ricos en hierro. Singer y Stoffers (1987), describieron estas partículas como partículas de esmectita curva, Badaut y col. (1990) las denominaron hisinguerita, para Schwertmann y col. (1998), se trataban de mezclas de esmectita y hematite íntimamente asociadas y recientemente, Taitel-Goodman y col. (1999, 2002) han investigado partículas de este tipo que se encuentran en la Atlantis II Deep, una cuenca alargada situada a lo largo de dos placas divergentes activas en el mar Rojo. El hidrotermalismo en la zona superior a la columna sedimentaria es intenso (Hartmann, 1985) y la actividad de deposición de materiales en la columna durante el pasado ha fluctuado considerablemente (Bäcker y Richter, 1973) dando lugar a distintas asociaciones minerales. La cantidad de material amorfo y fases de baja ordenación cristalina es elevada en los estratos superiores de esta columna sedimentaria, y entre este tipo de material se describen estas partículas. El material cristalino asociado a estas partículas fue caracterizado por Bischoff (1972) como compuesto en un 75% por nontronita autogénica acompañada de óxidos de Fe amorfos. Posteriormente Butuzova y Lisitsyna (1984) sugirieron que las fases pobremente cristalizadas encontradas en la parte superior de la columna sedimentaria (goethita, sphalerita, siderita-Mn y esmectita férrica) eran los primeros productos de cristalización desde geles sílico-férricos. El estudio de estas fases metaestables curvas que prácticamente forman círculos llevado a cabo por Taitel-Goodman y col. (1999) sugirió a los autores que las partículas curvas poseían una morfología de disco compuesta por un núcleo policristalino y posteriormente, observaciones estereoscópicas realizadas por TEM (Taitel-Goodman y col., 2002) confirmaban este tipo de morfología, compuesta de un aro de alta densidad electrónica y el núcleo policristalino compuesto de una lámina extremadamente fina. Estos autores, llevaron a cabo experiencias de síntesis en un sistema de Si-Fe (Taitel-Goodman y col., 2002) para estudiar las condiciones de precipitación de estas partículas. Para ello, partieron de soluciones de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaSiO}_3$ , tamponando la solución hidrotermal a pH 7 y calentando a  $40^\circ\text{C}$  previa anaerobización del sistema con  $\text{N}_2$  (según metodología de Cornell y Schwertmann, 1996). Las partículas cuasicirculares se obtuvieron únicamente tras burbujear una corriente de aire en caliente durante 24 horas, lo que indica la necesidad de un ambiente oxidante para la formación de tales partículas. Para estos autores, estas partículas deben de servir como fases de transición en la cristalización de filosilicatos en sistemas hidrotermales submarinos por medio de procesos de desintegración de material amorfo y posterior recristalización. En este estudio, los filamentos curvados no parecen presentar ningún tipo de lamina fina policristalina en el interior, posiblemente debido a que el proceso de transformación en filosilicato se encuentre en una etapa



más evolucionada que las observadas por Taitel-Goldman y col. en material natural y en material sintético (los estudios se desarrollaron después de 24 horas de precipitación). Resulta interesante resaltar, que estas partículas se han observado en medios de formación de esmectitas, este estudio demuestra su vinculación en la formación (o transformación de material residual) a caolinita.

Los análisis de partículas realizados sobre la muestra sintetizada a 175°C muestran en todos los casos que no todo el hierro se ha incorporado en la estructura de la caolinita. Las partículas planas pseudo hexagonales localizadas sobre la base de la rejilla, posee una relación de 1,58:0,42 (Al:Fe) pero la relación Si:(Al+Fe) no se corresponde con la de una caolinita, por lo que al estar entremezclado con material residual no es posible asegurar que todo el Fe cuantificado pertenezca a la estructura de la caolinita. Las partículas tabulares, sin embargo, si presentan relaciones Si:(Al+Fe) propias de caolinita (próximas a 2:2). La relación Al:Fe media en estas partículas es de 1,73:0,27. Considerando que se parte de un gel cuya relación Al:Fe es de 1,46:0,54 se concluye que a 175°C no todo el Fe(III) se incorpora dentro de la estructura de la caolinita. Si comparamos estos valores, con la relación media cuantificada en la muestra a 225°C, Al:Fe de 1,49:0,51 y tenemos en cuenta que tras el proceso de extracción con TAMM y CBD el porcentaje de Fe fuera de la estructura de la caolinita es del 0,2% del total, se observa una dependencia entre la incorporación de hierro en la estructura de la caolinita y la temperatura del proceso hidrotermal.

Para definir cristalográficamente una solución sólida deben existir dos especies minerales (ej. especie I, constituida por átomos A y especie II constituida por átomos B) que se denominan términos puros y que serán los que delimiten la solución. Estas especies minerales deben de ser isomorfas, es decir, además de poseer distinta composición química pero igual formula estructural (isotipos) deben de estar constituidos por cationes y aniones de radios iónicos lo suficientemente próximos como para que la evolución de una especie a otra se produzca por medio de sustituciones isomórficas. De esta forma, la introducción de átomos B en la red cristalina de la especie I no modificará la naturaleza de la red, aunque si variaran sus parámetros en función a la diferencia de volumen entre los átomos A y B (Guinier, 1956). Végard (1928) enunció la siguiente ley que se verifica en la mayoría de las soluciones sólidas, "los parámetros de red son función lineal de la concentración atómica en átomos disueltos en la red".



Para caracterizar como miembro de una solución sólida a una especie de composición intermedia, es necesario demostrar que no resulta de la mezcla mecánica de los dos términos puros.

Por otro lado, se requiere definir la escala de la solución sólida. En el caso que nos ocupa "escala de partícula". Para ello, es necesario estudiar la muestra a nivel de partícula y profundizar a nivel de lámina de forma que se asegure que no estamos frente a un interestratificado entre los dos términos.

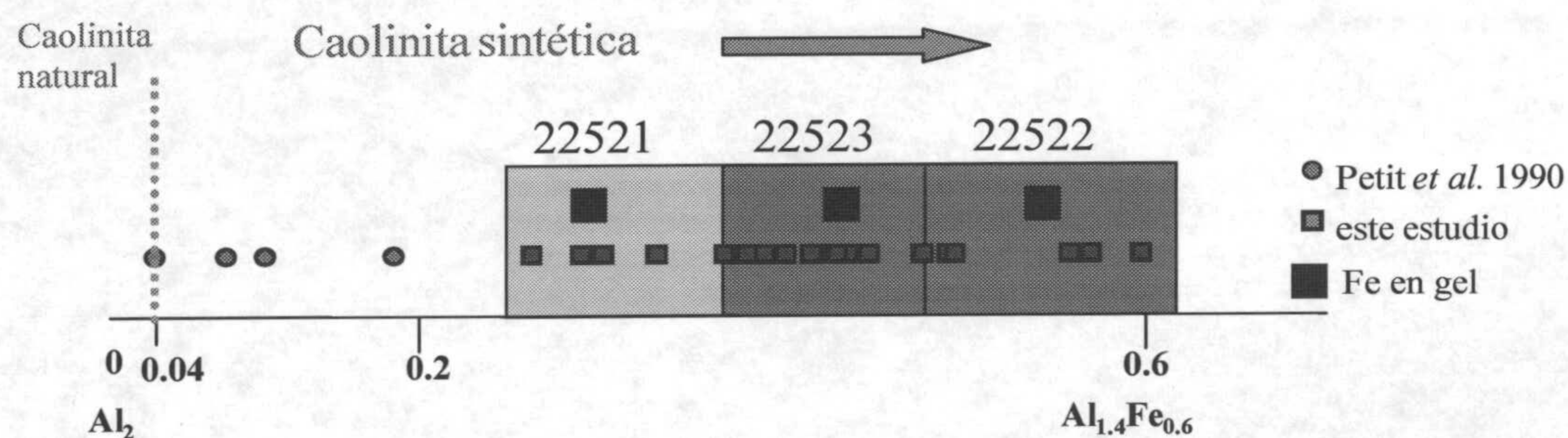
Estudios realizados sobre la continuidad o discontinuidad de soluciones sólidas a escala de partícula en distintas series de minerales de la arcilla, muestran que hay una serie de evidencias que ayudan a la hora de describirlas como continuas o discontinuas. Estas son, i) mostrar un gradiente composicional entre los dos términos de la solución en los análisis químicos realizados a escala de partícula; ii) Evolución de un parámetro de red (ej. parámetro  $b^*$ ) de forma que se cumpla la ley de Vegard, y iii) Confirmación, normalmente por técnicas espectroscópicas, de una distribución homogénea (Petit y col. 1995) a escala de apilamiento de láminas, es decir, que los átomos A y B no estén segregados en distintas láminas (formando interestratificado I/II).

En el caso de los estudios realizados en la serie beidellita-saponita, Grauby y col (1993) y Huertas y col (2000), observaron por DRX y FTIR segregaciones de los cationes Mg y Al. Esta segregación se manifestaba en la banda (06,33) donde se observan dos dominios coherentes, y por espectroscopia IR por la presencia de las bandas  $Al_2OH$  y  $Mg_3OH$  (pero sin presencia de banda  $MgOHAl$ ). Se trataban de muestras con segregaciones del Mg y Al, o lo que es lo mismo, con dominios beidelliticos y saponíticos. La serie nontronita-beidellita se describe como discontinua en arcillas naturales (Güven, 1988), pero experiencias de síntesis de esmectita sobre esta serie demuestran que no hay limitaciones de tipo estructural que impidan la formación de esmectita con composiciones intermedias (Grauby 1993) y que sin embargo, entrarían dentro del hueco composicional en la solución sólida discontinua descrita para muestras naturales (Güven, 1988). Respecto a soluciones sólidas octaédricas en minerales 1:1, Jasmund y col., (1975), estudiaron para muestras sintéticas que la solución sólida entre crisotilo (Mg) y greenalita ( $Fe^{2+}$ ) era real a escala de partícula. Aunque la banda (060) en todos los casos poseía dos dominios coherentes, uno de ellos pertenecía a crisotilo (formado en todas las muestras) y el otro a fases intermedias entre ambos minerales .

Tras ser sustraído el 0,2% (máximo contenido en  $Fe^{3+}$  cuantificado en el proceso de extracción) a la cantidad de  $Fe^{3+}$  en las partículas analizadas por AEM, se



ha representado la composición de las capas octaédricas (figura 4.24). Se han incluido la composición octaédrica de muestras naturales con  $\text{Fe}^{3+}$  estructural (máximo 3% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Petit y col. 1990) y las composiciones medidas a partir de AEM en muestras de la misma naturaleza y de origen sintético citadas en la bibliografía (Petit y col. 1990). Los trabajos de síntesis precedentes a este, habían conseguido incorporar  $\text{Fe}^{3+}$  en capa octaédrica hasta un valor máximo de  $x \approx 0,2$  (para  $\text{Al}_{2-x}\text{Fe}^{3+}_x$ ). En este estudio las medidas están en el rango de  $0,25 < x < 0,60$ .



**Figura 4.24.:** composición octaédrica de las partículas en la serie Al-Caolinita/Fe-Caolinita. La línea vertical discontinua representa el límite composicional de caolinita natural a partir de datos de la literatura.

Por otro lado, se ve una dependencia directa entre un parámetro cristalográfico (parámetro  $b^*$ ) y la cantidad de Fe presente en la partícula (figura 4.22.), consecuentemente la ley de Vegard se cumple a esta escala. Por espectroscopía IR se observa la presencia de la banda  $\text{AlOHFe}^{3+}$  en los espectros de FTIR, es decir una distribución homogénea en el apilamiento de láminas. Este estudio demuestra que entre el término alumínico de la caolinita y, al menos, caolinita con una capa octaédrica de composición  $\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}$  la solución sólida a nivel de partícula existe, y dadas las evidencias no hay razón para pensar que la solución sólida completa (Al-caolinita-Fe-caolinita) no pueda existir por razones estructurales como fue ya pronosticado por Petit y Decarreau en 1990.



## 4.1.2. pH > 8

### 4.1.2.A. Geles aluminicos con Mg y sin Fe:

#### 4.1.2.A.1. Caracterización de las muestras

Dentro de este grupo se encuentran las muestras del grupo 11bis: 15011bis, 17511bis, 20011bis, 22511bis, y las del grupo 12: 15012, 17512, 20012 y 22512.

Las condiciones de síntesis de estas muestras se dan en la tabla 4.9.

**Tabla 4.10.** : Condiciones de síntesis y análisis de las soluciones hidrotermales de las muestras.

Muestra	Comp. Gel (Si/Al/Mg/Na)	Temp. (°C)	S.H.	pH <sub>final</sub>	Solución hidrotermal (ppm)				Mineralogía
					Si	Al	Mg	Na	
15011bis	4/2/0,06/0,87	150	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	9,38	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	Filosilicato
17511bis	4/2/0,06/0,87	175	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	8,60	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	Filosilicato
20011bis	4/2/0,06/0,87	200	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	9,31	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	Filosilicato
22511bis	4/2/0,06/0,87	225	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	9,66	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	Filosilicato
15012	4/1,77/0,15/1,12	150	H <sub>2</sub> O	7,72	41,6	4,7	0,3	281,0	Filosilicato
17512	4/1,77/0,15/1,12	175	H <sub>2</sub> O	8,74	33,3	6,2	0,1	295,5	Filosilicato
20012	4/1,77/0,15/1,12	200	H <sub>2</sub> O	9,32	36,9	3,6	0,2	318,9	Esmectita.
22512	4/1,77/0,15/1,12	225	H <sub>2</sub> O	9,33	36,0	2,7	<l.d	354,1	Esmectita

S.H. solución hidrotermal. s.d. sin determinar. <l.d. menor del limite de detección de la técnica.

Los diagramas de difracción se muestran en la figura 4.25. Como fase mineral neoformada estrictamente se ha identificado esmectita y caolinita. En las muestras del grupo 11bis aparecen reflexiones de NaCl, debido a un lavado incompleto de las muestras tras su síntesis. El espaciado de algunas reflexiones varía con la temperatura (i.e. (02,11), (13,20)) disminuyendo a medida que la temperatura de síntesis aumenta.

Las muestras que se han sintetizado a bajas temperaturas (150 y 175°C) poseen alta cantidad de material amorfo y se observan reflexiones características de minerales de la arcilla del tipo de filosilicatos. La intensidad y resolución de sus bandas es baja. En las muestras 15012 y 17512 se observa una pequeña banda a 7.2 Å que corresponde a caolinita y cuya presencia coincide con los pH de tratamiento más bajos.



A medida que la temperatura del tratamiento es mayor (200 y 225°C), se observan exclusivamente reflexiones de esmectita. La reflexión basal a 14,8-14,9 Å corresponde a una esmectita cálcica con dos capas de agua, el resto de reflexiones se identifican como los armónicos de la función de interferencia de la reflexión basal o a las reflexiones  $hkl$  identificadas por comparación con las citadas en la bibliografía (Brindley, 1980). En los dos grupos, las reflexiones  $hkl$  de las muestras a 200°C están mejor resueltas que las presentes a 225°C (exceptuando la 001 de la muestra 20011bis que no se aprecia).

El efecto de la variación en el cociente Al/Mg es manifiesta al observar las muestras sintetizadas a 200°C. El pH final de ambas experiencias es el mismo (9.3). Cuando se comparan sus reflexiones basales así como las bandas (00 $l$ ) se observa diferencia en el orden de apilamiento entre los minerales. La diferencia en composición de la muestras también repercute en la posición de la banda (06,33) aumentando su espaciado a medida que en el gel de partida la cantidad de Mg es mayor.

En la figura 4.26 se muestran las preparaciones orientadas de las muestras de alta temperatura. Los espaciados de las muestras tras saturarla en etilen-glicol se corresponden con aquellos de esmectita dioctaédrica cálcica (Sato y col. 1992). Tras someter a la muestra al test de Hoffmann-Klemen (Hoffmann y Klemen, 1950) para determinar el origen de la carga, la reflexión (001) se desplaza a 16,9-17 Å, espaciado de una esmectita con el 50% al menos de la carga de origen tetraédrico. Estos minerales pueden ser entonces clasificados como de naturaleza parcialmente beidellítica.



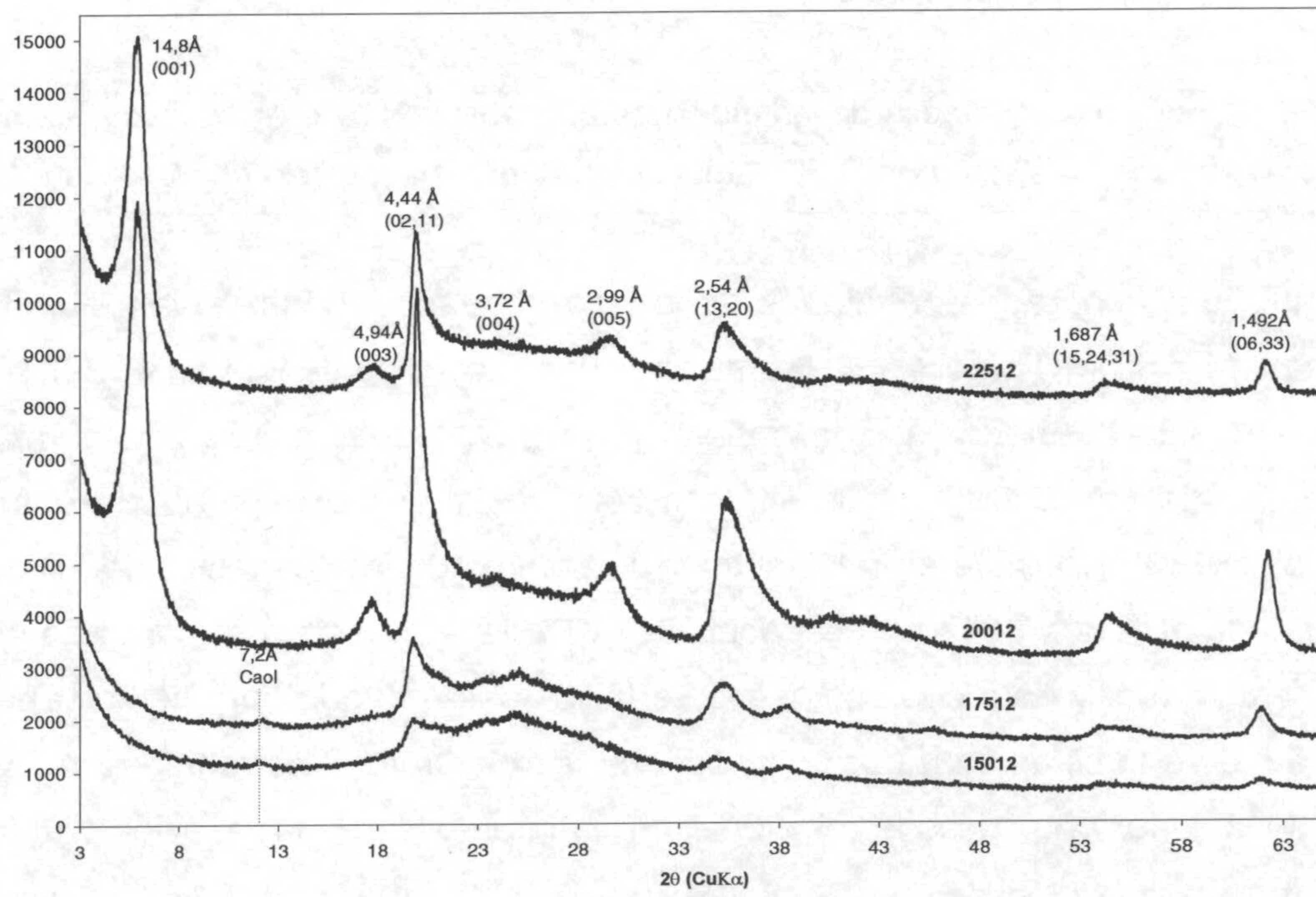
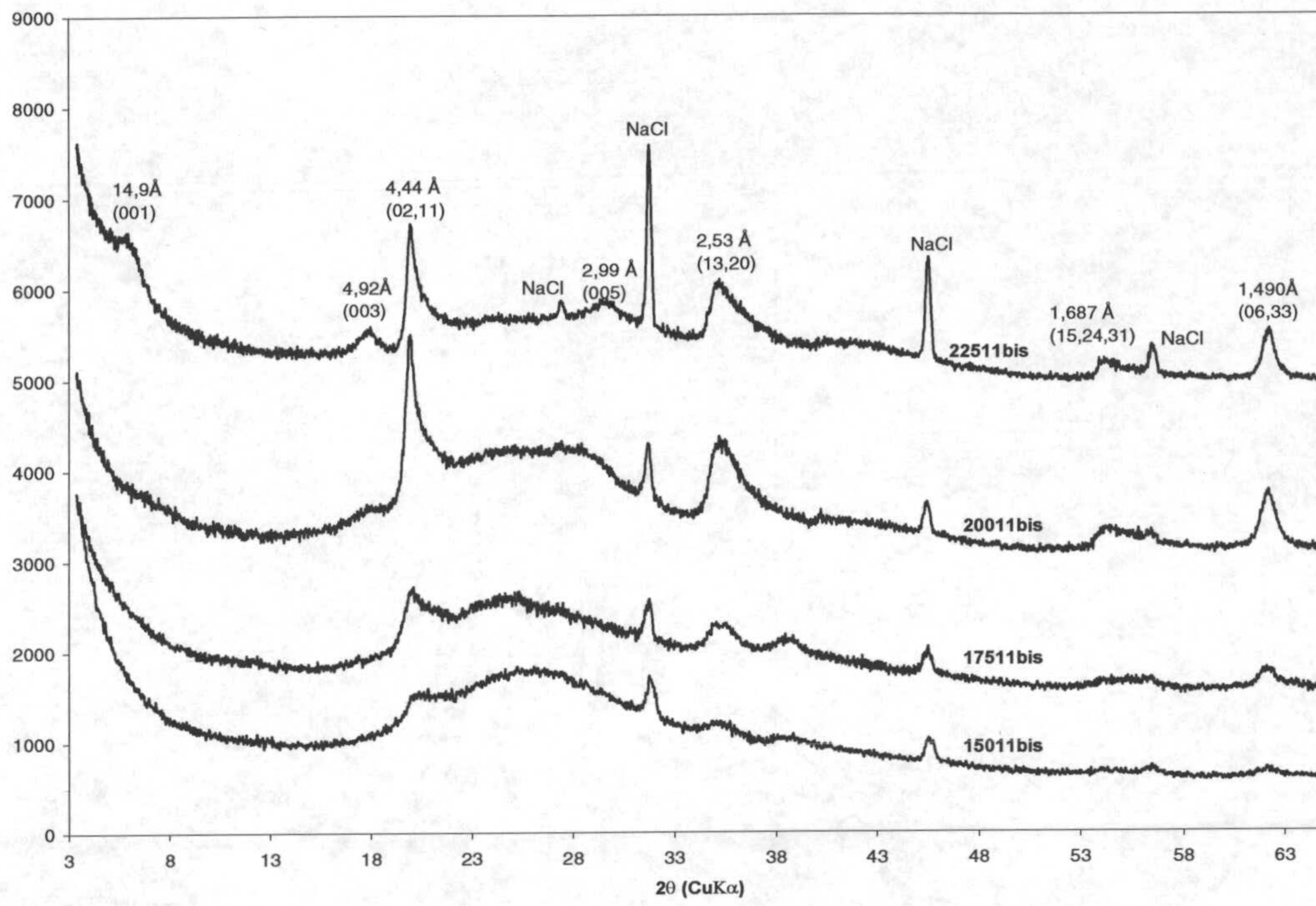
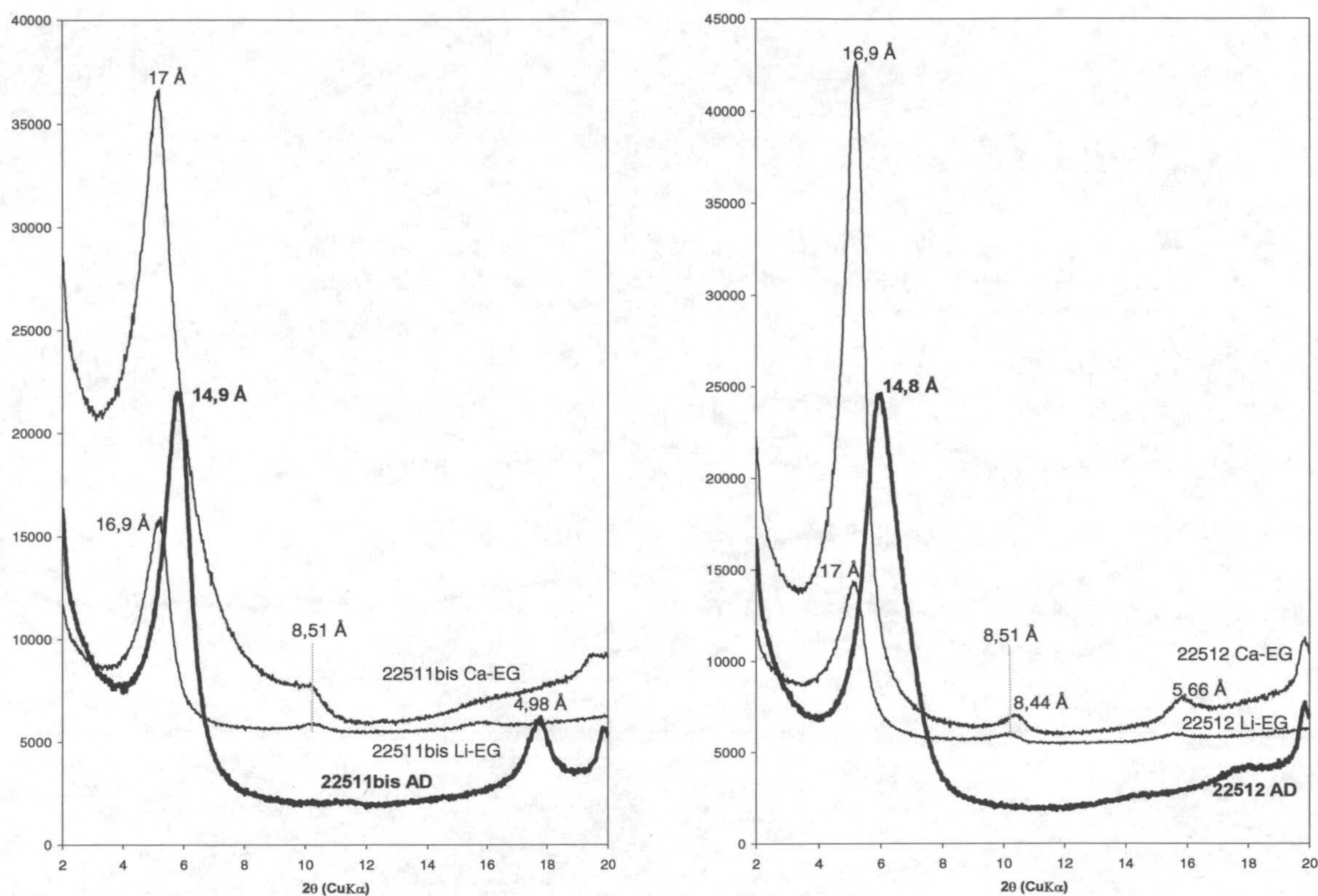


Figura 4.25. : Difractogramas de polvo de las muestras enunciadas en la tabla 4.9.

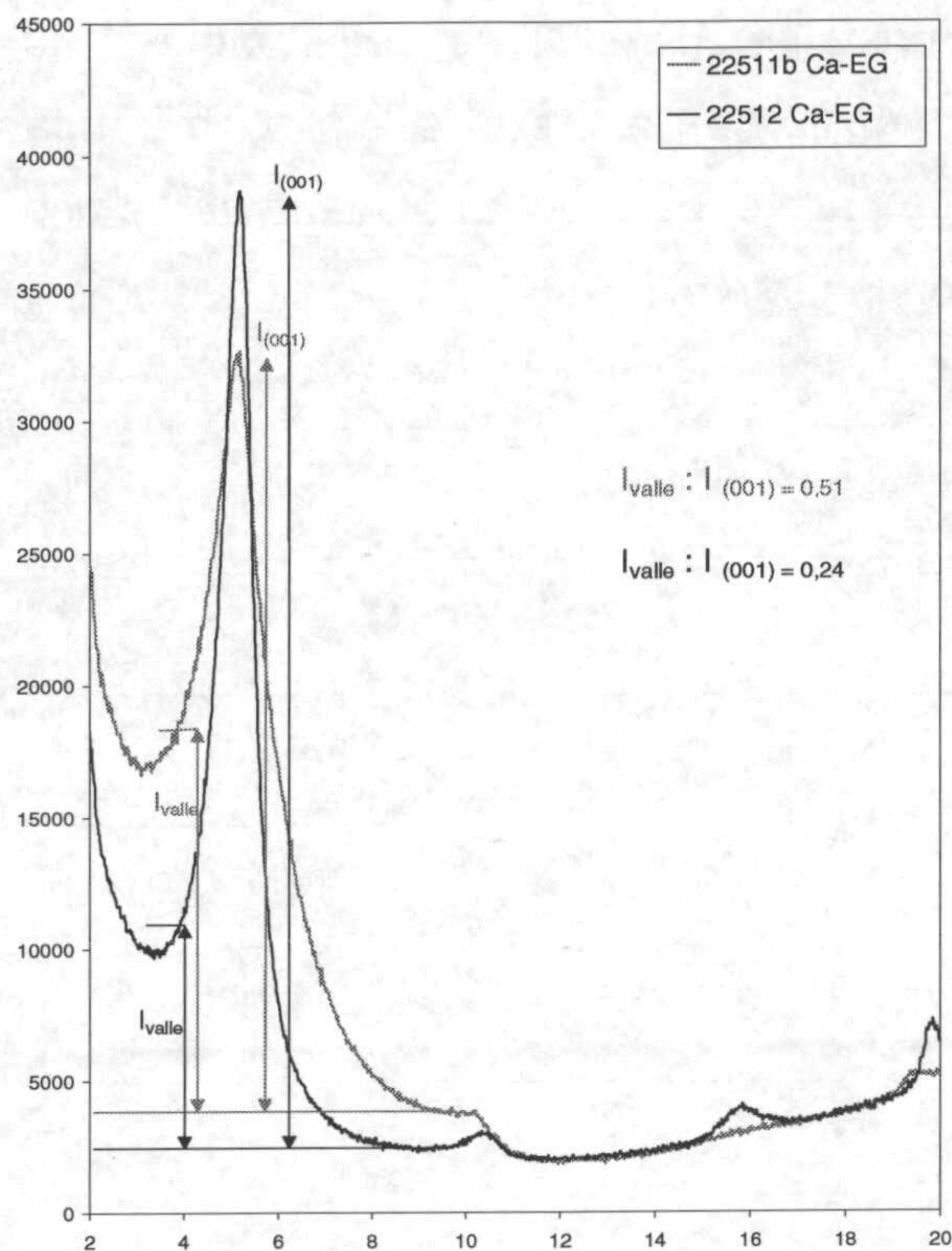




**Figura 4.26 :** Agregados orientados de las muestras 22511bis y 22512. AD, secadas al aire. Ca-EG, muestra saturada en etilen-glicol. Li-EG, muestra tratada según el test de Hoffmann-Klemen.

Entre los preparados orientados de las dos muestras, se observan diferencias en la relación  $I_{\text{valle}}:I_{(001)}$  (figura 4.27). La muestra con mayor contenido en Al(22511bis), posee una relación superior que la muestra con más Mg. Esta relación permite la cuantificación de interstratificados illita/esmectita (I/S) por el método descrito por Inoue y col. (1989). Consiste en relacionar el porcentaje de interstratificado I/S con la asimetría de la reflexión 001 en el espectro de DRX de la muestra solvatada en etilen-glicol. En este caso, y de modo estimativo se utiliza este método para ver la variación en la cantidad de láminas cerradas que poseen las muestras. El parámetro que evalúa la forma de la reflexión 001 es la relación entre la intensidad de la reflexión y el fondo del espectro en la región en torno a  $4^\circ 2\theta$  (relación de intensidades valle:pico 001). Este método ha sido utilizado para cuantificar el porcentaje de I/S en la bentonita FEBEX (Ramírez y col???) obteniéndose un contenido de interstratificado que coincide con el obtenido por Cuadros y Linares (1995) y Cuadros y Altaner (1998) sobre la misma muestra. La relación  $I_{\text{valle}}:I_{(001)}$  aumenta a medida que aumenta el contenido en Al, indicando una mayor presencia de láminas cerradas.





**Figura 4.27. :** Cálculo de la relación  $I_{\text{valle}}:I_{(001)}$  en los agregados orientados de las muestras 22511bis y 22512 saturados en atmósfera de etilen-glicol

Los datos de DRX de las láminas orientadas de la muestra 22511bis sugieren la presencia de una fase expansible con carga tetraédrica (tipo beidellita), cuyas reflexiones características son las observadas en el diagrama de polvo, y otra fase laminar interestratificada, no expansible (de la que no se han apreciado evidencias en el diagrama de polvo).

La capacidad de intercambio catiónico (CEC), medida por saturación de la muestra con  $\text{NH}_4^+$  (acetato amónico) es de 88 meq/100gr para la muestra 22511bis y 127 meq/100gr para la muestra 22512. La CEC medida sobre las dos muestras de alta temperatura, aunque sólo puede ser considerada de forma estimativa (debido al material residual presente en la muestra), manifiesta la presencia en la muestra 22511bis de una fase de menor carga que la de la muestra 22512, cuyo valor de CEC está comprendido entre 100-150 meq/100gr, rango característico para esmectitas naturales (Nadeau y Bain, 1986).

A partir de estos resultados, la caracterización mineralógica de la muestra 22511bis es la de interestratificado entre láminas de beidellita y láminas de filosilicato de baja carga.



La dimensión aparente del dominio cristalino (DADC) se determinó en las muestras de alta temperatura. Para la determinación en el eje  $c^*$  se utilizó la banda (001) de la muestra saturada con etilen-glicol y para el dominio en el plano  $ab$  se usó la banda (06,33). Los resultados se exponen en la tabla 4.11.

**Tabla 4.11.** : Parámetros cristalográficos de las muestras 22511bis y 22512.

Muestra	$d$ (06,33) (Å)	$d$ (001) (Å)	ACSD <sup>1</sup> (en Å)	
			(001)	(06,33)
22511bis	1.490	14,9	108	301
22512	1.492	14,8	118	303

<sup>1</sup>ACSD: Dimensión coherente del dominio cristalino.

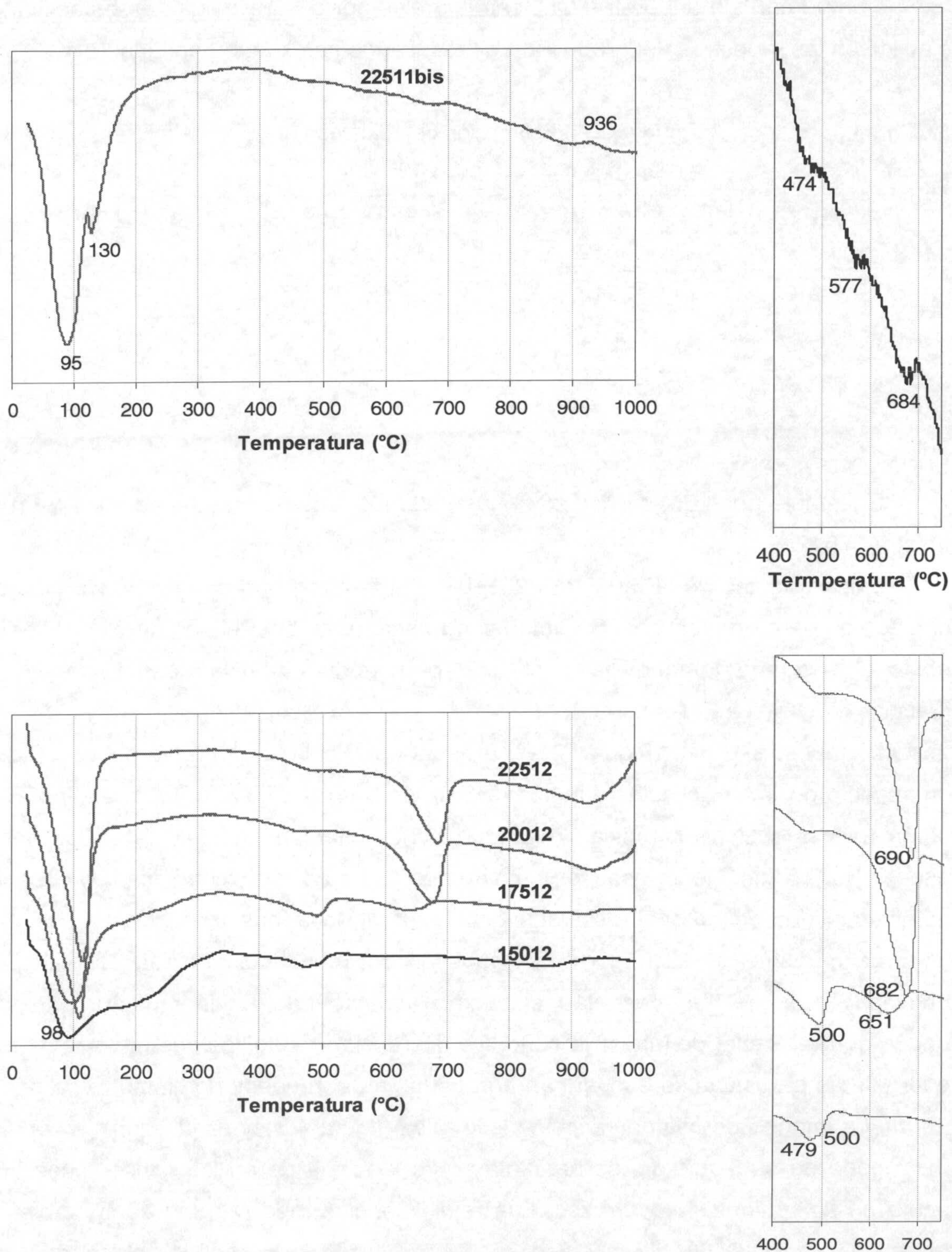
Las dimensiones aparentes no han sido recalculadas directamente en número de celdas ( $n$ ), puesto que como se observa en el gráfico de la figura 4.27. los apilamientos son mixtos entre láminas cerradas y láminas que expanden de 14-15 Å.

El análisis térmico diferencial (figura 4.28.) de la muestra 22511bis presenta a bajas temperaturas (<150°C) dos picos endotérmicos, 95°C y 130°C correspondientes a agua absorbida. Posteriormente se observan tres bandas endotérmicas de poca intensidad a 474, 577 y 684°C. Para la correcta asignación de la temperatura de pico de estas bandas se requirió un aumento de la escala de observación. Al ser la escala de observación en el eje de ordenadas global para todo el termograma, la alta cantidad de agua (próxima al 22% en masa) origina un gran pico endotérmico que impide una buena resolución de las bandas de poca intensidad. Debido a la pequeña cantidad de material de partida con la que se realizan las síntesis (220mg) y al ser esta técnica destructiva, los análisis no fueron repetidos tras desecar la muestra, lo que hubiera permitido una mayor resolución de estas bandas. Ninguna asignación precisa puede ser realizada debido a que la relación señal/ruido no es lo suficientemente elevada.

En las muestras del grupo 12 se observa la existencia de caolinita en las muestras de baja temperatura. Como en las muestras del apartado 4.1.1.A, en la muestra de más baja temperatura se diferencia entre dos fases caolíniticas, agregados esféricos de caolinita y caolinita. No se observa banda de deshidroxilación de



esmectita en la muestra de baja temperatura. La temperatura de pico de esta reacción aumenta con la temperatura de síntesis del proceso hidrotermal.



**Figura 4.28. :** (Arriba) Análisis térmico diferencial de las muestra 22511bis. A la derecha se muestra una ampliación de la zona de deshidroxilación. (Abajo) Análisis térmico diferencial de las muestras del grupo 12, a la derecha ampliación de la región de deshidroxilación de las estructuras neoformadas.



Las estimación de la cantidad de esmectita neoformada se realizó sobre la base de un porcentaje del 5% de OH<sup>-</sup> estructurales por celdilla unidad en esmectita, y se aplicó en las muestras del grupo 12. Los resultados se exponen en la tabla 4.12.

**Tabla 4.12.** :: Estimación del % de esmectita en las muestras del grupo 12.

<b>Muestra</b>	<b>% esmectita</b>
15012	0
17512	21
20012	60
22512	76

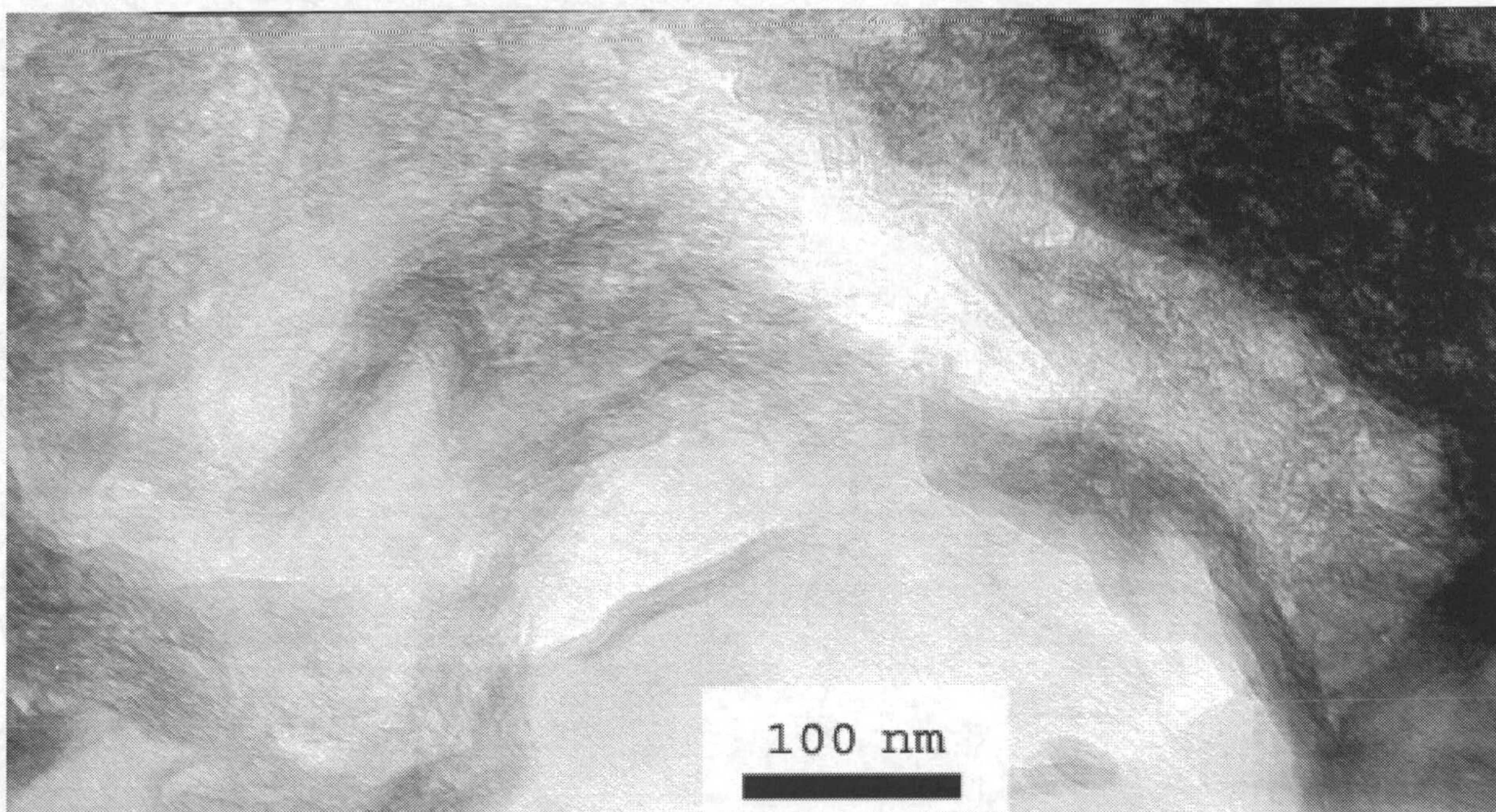
El estudio por TEM se realizó en las dos muestras de alta temperatura y en la muestra 17512.

Las partículas de la muestra 22511bis (figura 4.29) son de cristales laminares curvados de pequeño tamaño. Se amorfizan rápidamente bajo el haz de electrones, y debido al pequeño tamaño del cristal no permite la obtención de imágenes de difracción electrónica.

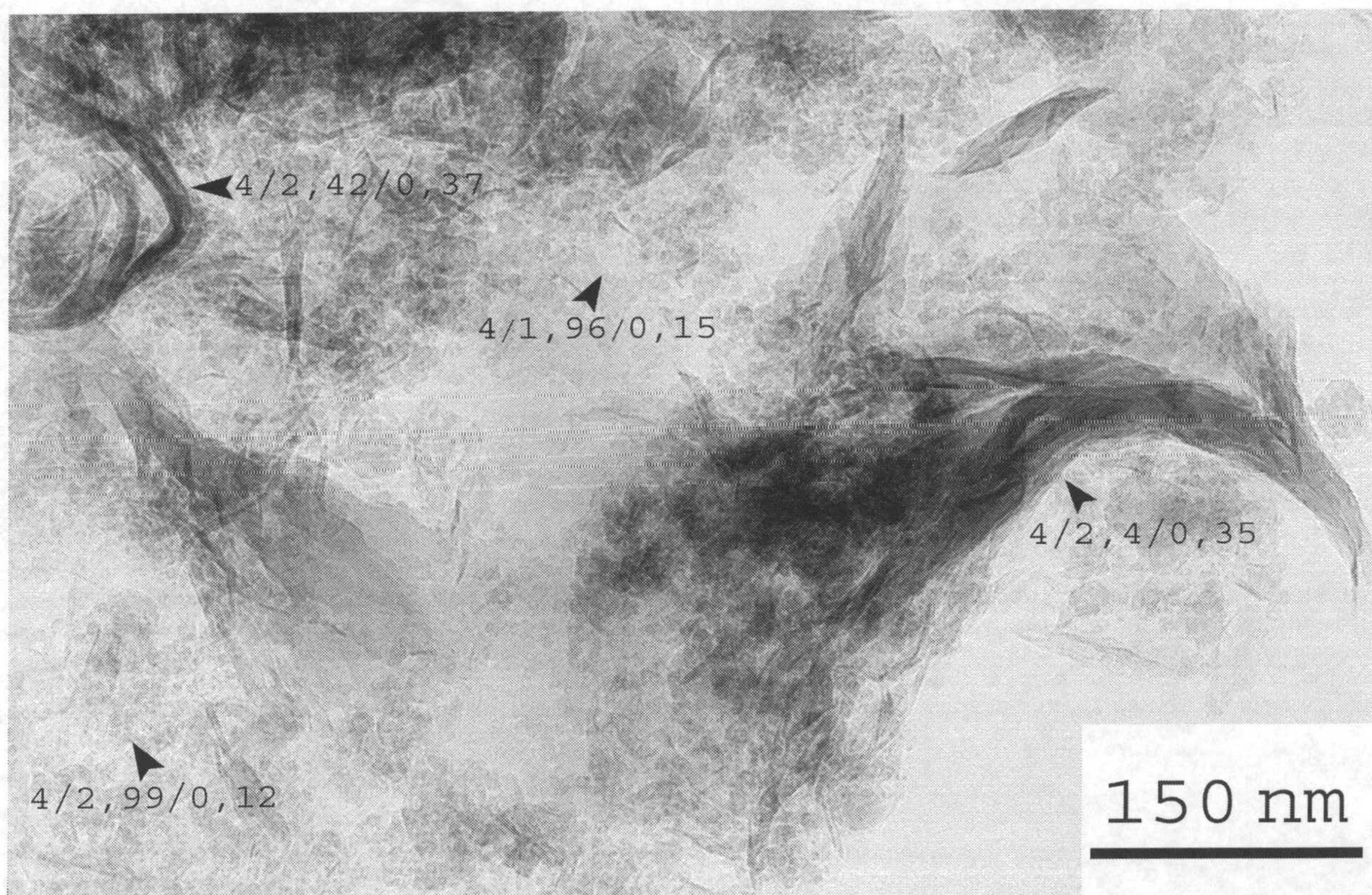
La muestra 17512 (Figura 4.30), presenta partículas agrupadas en agregados con aspecto de finas películas curvadas y con los bordes difusos. Esta morfología es común en esmectitas alumínicas (Güven 1988). El tamaño de las partículas varía desde 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ . No se obtuvieron imágenes de difracción electrónica. Se observa una alta cantidad de material residual extendido por toda la muestra.

La muestra 22512 (Figura 4.31) posee poca cantidad material residual. Las partículas de esmectita presentan el mismo aspecto que en la muestra anterior, aunque generalmente de mayor tamaño. Se diferencian partículas que alcanzan 1  $\mu\text{m}$  de largo. Las partículas se encuentran agrupadas en agregados de diámetro de hasta 0,5  $\mu\text{m}$ . La imagen de microdifracción electrónica (figura 4.31 y ampliación) pertenece al agregado de su izquierda, se presenta sobre la forma de anillos concéntricos que denota un apilamiento turbostrático. Las equidistancias medidas son comparables a las obtenidas por DRX, diferenciándose además reflexiones no obtenidas por esa técnica. Sobre la imagen de microdifracción se indican los espaciados medidos y el índice de Miller asociado a cada anillo de difracción. En la muestra se observó la presencia de unas masas esféricas de diámetro superior a 0,5  $\mu\text{m}$  cuya relación Si : Al es de 6:1.



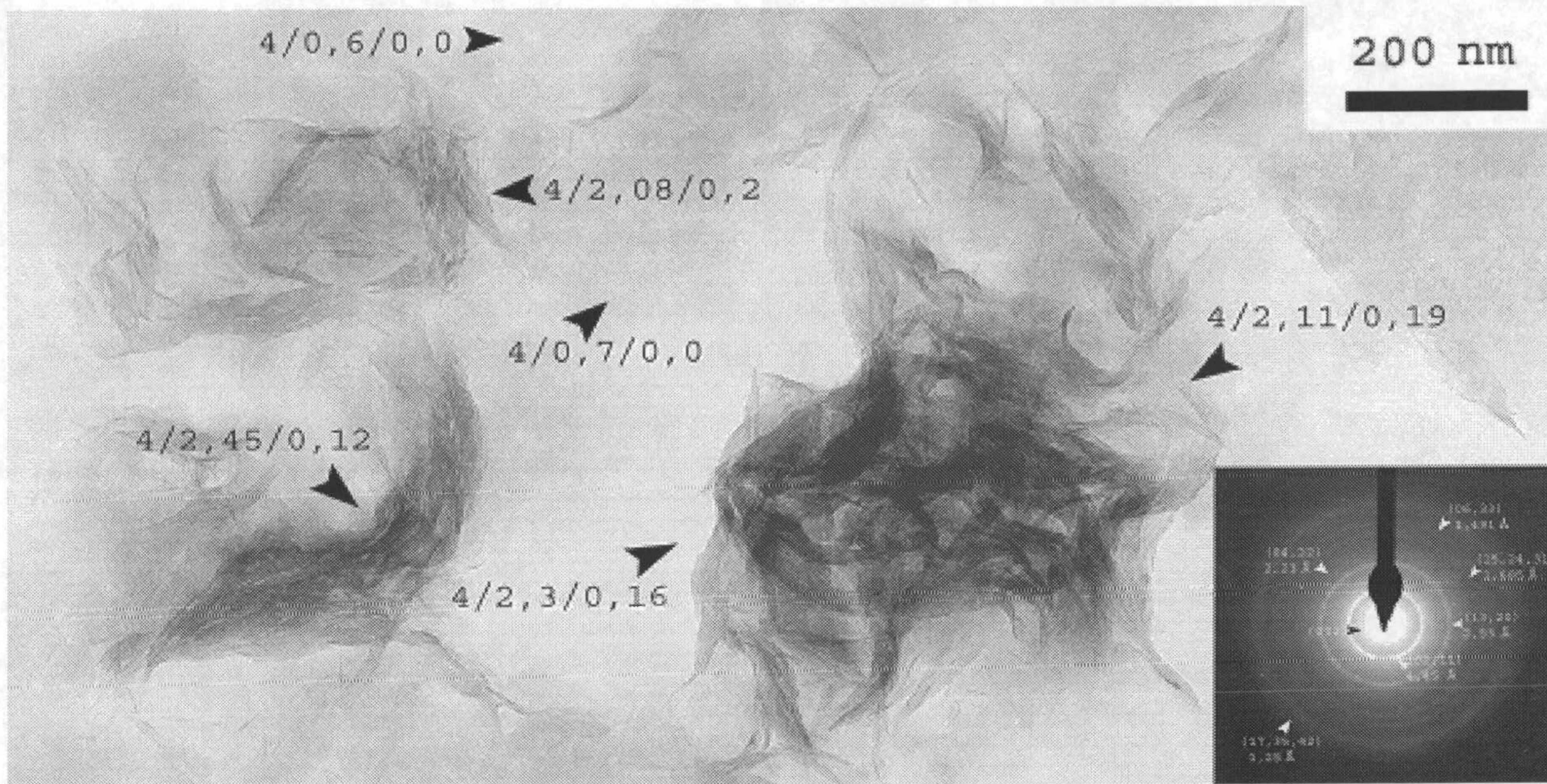


**Figura 4.29.** : Imágenes de TEM de la muestra 22511bis. Vista general de la muestra.

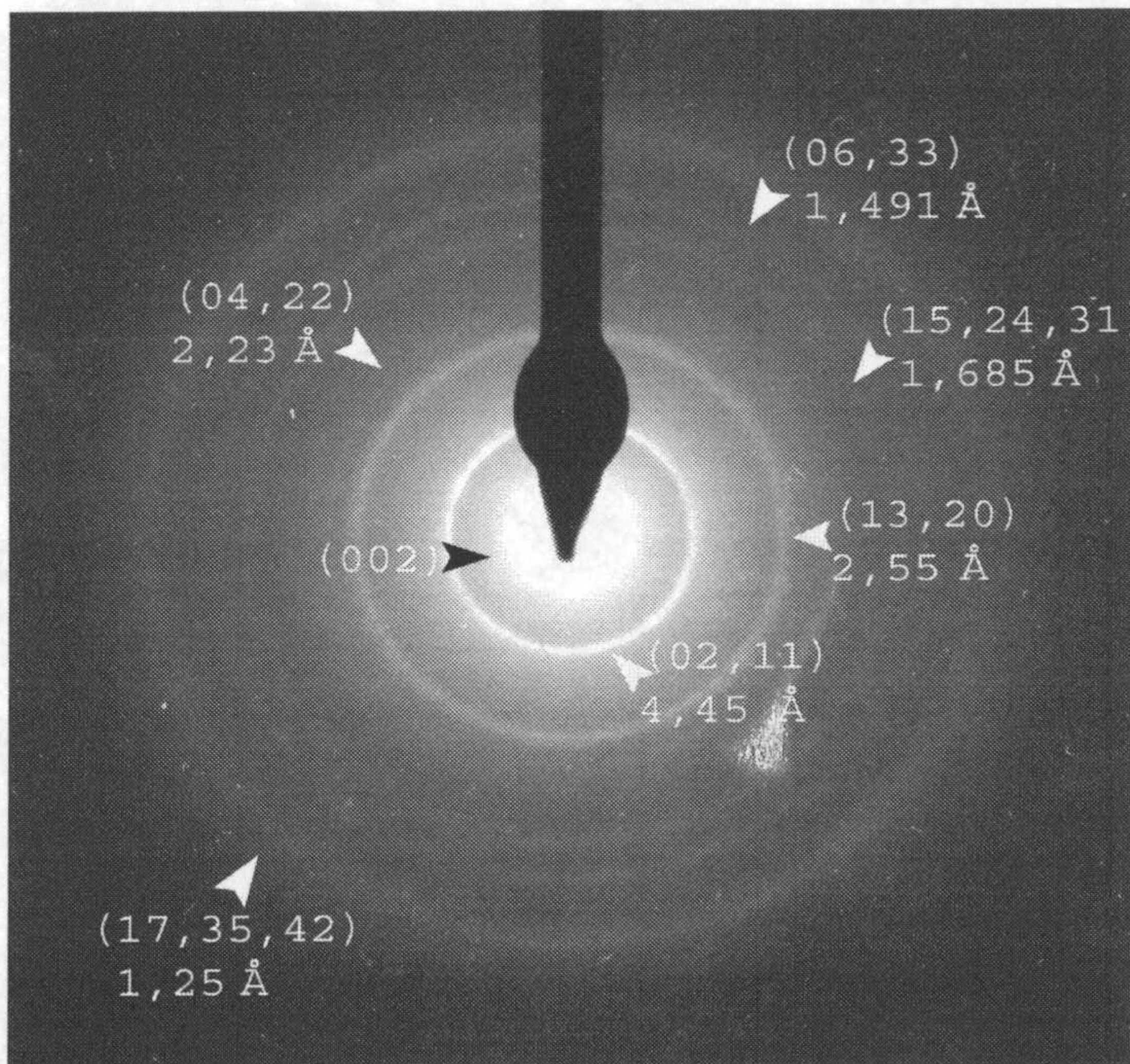


**Figura 4.30** : Fotografía de TEM de la muestra 17512. Se indican las composiciones de Si/Al/Mg medidas sobre las partículas de esmectita y sobre puntos ricos en material residual.





**Figura 4.31 :** Fotografía de TEM de la muestra 22512. Se indican las composiciones de Si/Al/Mg medidas sobre las partículas de esmectita y sobre puntos ricos en material residual.



Ampliación difracción 22512 (Figura 4.31.)



Los análisis por AEM se realizaron a 200 kV en áreas de  $200 \times 1000 \text{ \AA}^2$  usando un diámetro de spot de  $70 \text{ \AA}$ . El tiempo de contaje fue de 100 s para todos los análisis tras comprobar que no había presencia de elementos susceptibles a volatilizarse fácilmente (i.e. Na y K).

Los análisis se realizaron sobre las muestras 17512 y 22512. Estos análisis se focalizaron sobre partículas de esmectita y sobre zonas de material residual. Las relaciones Si/Al/Mg están indicadas sobre las fotografías de las figuras 4.30. y 4.31. Estas relaciones están calculadas sobre la base de 4 Si para rápida comparación con el gel de partida (tabla 4.10). Se observan dos aspectos de interés:

- Todos los análisis realizados muestran un empobrecimiento en Si respecto al gel de partida.
- El Mg se incorpora preferencialmente en las estructuras esmectíticas.

Los análisis realizados sobre partículas aisladas de esmectita localizadas sobre zonas planas se convirtieron en fórmula estructural. Las proporciones porcentuales atómicas se recalcularon para un total de 11 átomos de oxígeno (22 cargas negativas). Posteriormente todo el Si se asignó a la capa tetraédrica y se completó con Al hasta un total de 4 átomos.

Para la capa octaédrica, trabajos previos de síntesis de esmectitas con Al y Mg (Grauby y col., 1993; Huertas y col., 2000) muestran que el  $\text{Al}^{\text{VI}}$  y  $\text{Mg}^{\text{VI}}$  se encuentran organizados en dominios, es decir, dominios beidellíticos y saponíticos. Por ello, el resto de Al y el Mg se asignó a la capa octaédrica considerando un total de 6 cargas. La interlámina, tras la saturación realizada con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  se completó con el Ca analizado. Cuando la suma de las cargas de Al (menos la cantidad asignada a la capa tetraédrica) y Mg era superior a 6, teniendo en cuenta el exceso de Al en el medio se considera que todo el Mg se incorpora en la capa octaédrica, siendo el remanente el Al (en la fórmula  $\text{Al}_r$ ). Las fórmulas obtenidas se exponen en la tabla 4.13.



**Tabla 4.13.** : Análisis químicos por AEM de partículas aisladas y formula estructural propuesta para cada partícula (Ver texto para explicación).

Muestra	Análisis	%Si	%Al	%Mg	%Ca	%O	Fórmula
<b>17512</b>	1	21,096	12,682	1,861	0,642	63,719	$(\text{Si}_{3,64}\text{Al}_{0,36})(\text{Al}_{1,79}\text{Mg}_{0,32})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{0,11} \text{Al}_{0,04}$
	2	20,923	12,678	1,949	0,818	63,632	$(\text{Si}_{3,62}\text{Al}_{0,38})(\text{Al}_{1,77}\text{Mg}_{0,34})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{0,14} \text{Al}_{0,04}$
	3	19,796	14,836	0,606	1,155	63,608	$(\text{Si}_{3,42}\text{Al}_{0,58})(\text{Al}_{1,93}\text{Mg}_{0,10})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{0,20} \text{Al}_{0,05}$
<b>22512</b>	1	22,348	11,796	1,052	0,714	64,117	$(\text{Si}_{3,83}\text{Al}_{0,17})(\text{Al}_{1,85}\text{Mg}_{0,18})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{0,12}$
	2	21,185	13,026	0,667	1,271	63,850	$(\text{Si}_{3,65}\text{Al}_{0,35})(\text{Al}_{1,89}\text{Mg}_{0,11})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{0,22}$
	3	21,898	12,297	0,925	0,855	64,024	$(\text{Si}_{3,76}\text{Al}_{0,24})(\text{Al}_{1,87}\text{Mg}_{0,16})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{0,15}$
	4	20,880	12,442	1,741	1,386	63,551	$(\text{Si}_{3,61}\text{Al}_{0,39})(\text{Al}_{1,76}\text{Mg}_{0,30})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{0,24}$
	5	22,256	11,565	1,108	1,051	64,020	$(\text{Si}_{3,82}\text{Al}_{0,18})(\text{Al}_{1,81}\text{Mg}_{0,19})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{0,18}$

Las fórmulas de las partículas analizadas, coinciden con el test de Hoffmann-Klemen respecto al carácter beidellítico (al menos el 50 % de la carga es de origen tetraédrico).

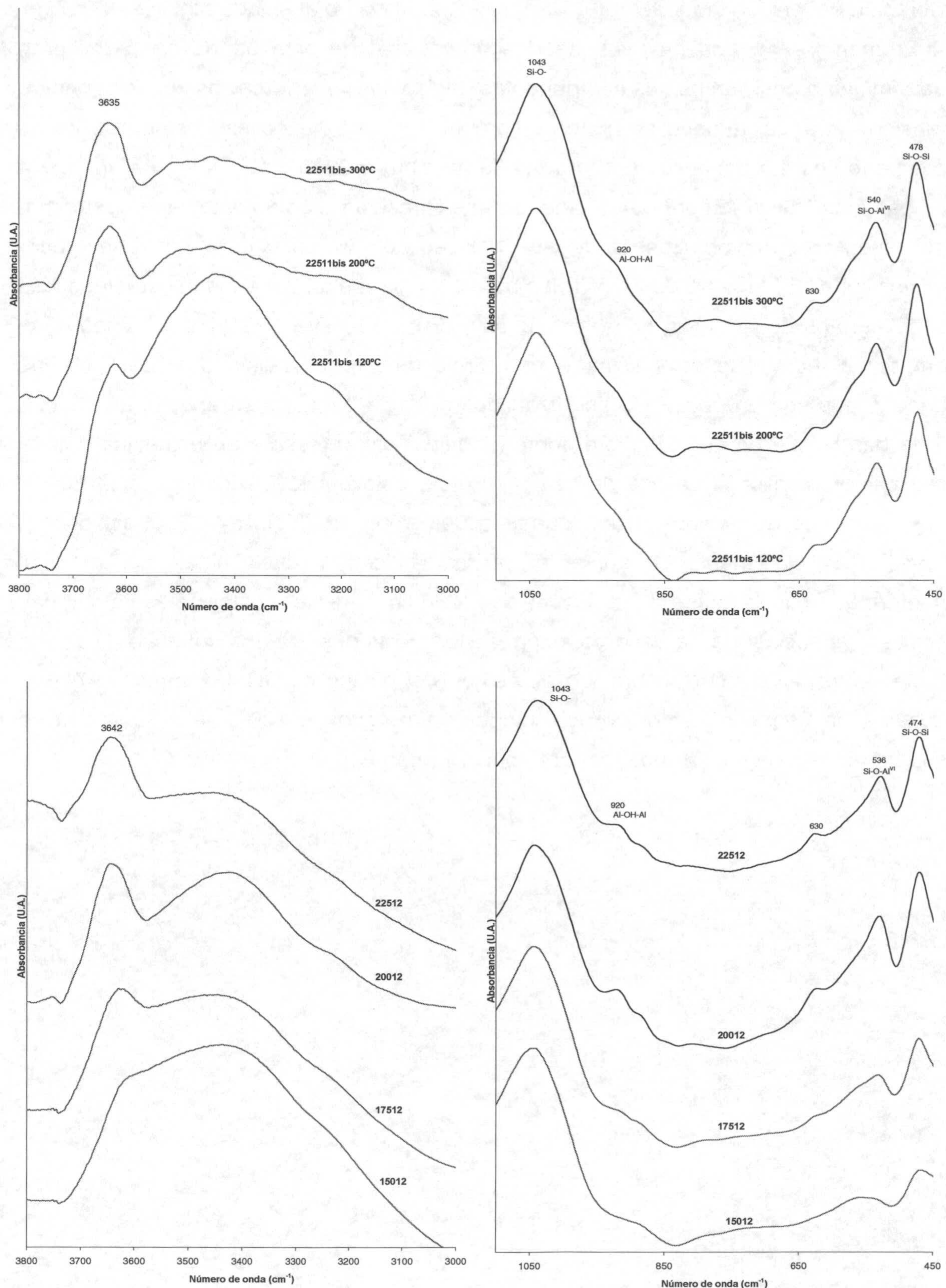
Con la variación de la temperatura del proceso, se observa: i) la cantidad de Mg en la partícula disminuye, y ii) aparece un déficit de carga octaédrico.

La muestra 22511bis presenta un alta capacidad de higroscopicidad. Cuando se analizó por espectroscopía IR (Figura 4.32. arriba), a pesar de ser sometida al mismo tratamiento que el resto de las muestras (calentamiento de la pastilla a 120°C durante 24h), las bandas de la vibración del enlace OH—H impedían resolver la presencia de otras bandas cercanas (tensión H-OM). La pastilla fue progresivamente calentada durante 24 horas a 200°C y 300°C. Las bandas de tensión quedaron resueltas y solamente se observaba una banda a 3635 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al enlace Al<sub>2</sub>OH (Farmer, 1974). No se observaron bandas que permitan asegurar la incorporación del Mg en la estructura. En la misma región, las muestra del grupo 12 (Figura 4.32, abajo izda.), presentan la misma banda pero a mayor número de onda (3642 cm<sup>-1</sup>). La asimetría de esta banda, así como su desplazamiento respecto a la muestra anterior, puede ser atribuída a la presencia de una segunda banda ligada a la



vibración del enlace 3Mg-OH ( $3675\text{ cm}^{-1}$ , Farmer, 1974) o al enlace MgOHAl ( $3687\text{ cm}^{-1}$ , Farmer, 1974). Los ensayos de descomposición de esta banda no permitieron determinar la posición de sus componentes debido a las interferencias con la banda de tensión del agua, aunque se pudo comprobar que esta banda es la suma de varios componentes. La banda a  $3642\text{ cm}^{-1}$  en la muestra a  $200^\circ\text{C}$ , absorbe más que en la muestra de alta temperatura, además se presenta ligeramente más estrecha, indicando una mayor simetría de sus enlaces, lo que se vincula con una mayor cristalinidad. En la zona de flexión, las muestras presentan las bandas características de minerales de la arcilla ricos en aluminio. En la muestra 22511bis las bandas se presentan mal resueltas y asimétricas, indicio de baja cristalinidad. A parte de las bandas que se han podido caracterizar, aparece una banda bien resuelta a  $630\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda que no ha sido claramente atribuida, está presente en esmectita natural (ej. Al-montmorillonita cálcica de Jelsovy Potok, Eslovaquia. Madejová y col., 2002). Los espectros de flexión de las muestras del grupo 12 (Figura 4.33, abajo dcha.), manifiestan claramente el aumento en la cantidad y cristalinidad del material neoforado con la temperatura. La banda a  $630\text{ cm}^{-1}$  vuelve a estar presente. No hay claras evidencias de la incorporación de Mg, aunque en las muestras de alta temperatura, a  $845\text{ cm}^{-1}$  (vibración de flexión del enlace MgOHAl, Farmer, 1974) se observa un pequeño hombro. En la muestra sintetizada a  $200^\circ\text{C}$  la cristalinidad es superior que en la muestra de mayor temperatura.





**Figura 4.32.** : Espectros FTIR de la muestra 22511bis y del grupo 12. Arriba, región de tensión y flexión de 22511bis tras someter a la pastilla durante 24 h a 120, 200 y 300°C. Abajo, región de tensión y flexión de las muestras del grupo 12.



#### 4.1.2.B. Geles aluminicos con Fe y sin Mg:

##### 4.1.2.B.1. Caracterización de las muestras

Dentro de este grupo se encuentran las muestras del grupo 21bis: 15021bis, 17521bis, 20021bis, 22521bis, las del grupo 23 bis: 15023bis, 17523bis, 20023bis, 22523bis y las del grupo 22bis: 15022bis, 17522bis, 20022bis, 22522bis

Las condiciones de síntesis de estas muestras se exponen en la tabla 4.14.

**Tabla 4.14.** : Condiciones de síntesis y análisis de las soluciones hidrotermales de las muestras.

Muestra	Comp. Gel (Si/Al/Fe /Na)	Temp. (°C)	S.H.	pH <sub>fin.</sub>	Solución hidrotermal (ppm)				Mineralogía
					Si	Al	Fe	Na	
15021bis	4/1,79/0,28/0,56	150	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	8,10	10,4	1,4	3,3	284,6	Caolinita
17521bis	4/1,79/0,28/0,56	175	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	7,98	11,0	1,1	2,2	278,9	Caolinita
20021bis	4/1,79/0,28/0,56	200	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	8,68	8,7	2,0	4,0	277,1	Sm/caol
22521bis	4/1,79/0,28/0,56	225	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	9,07	8,2	<l.d.	2,6	315,6	Sm/caol
15023bis	4/1,61/0,42/0,68	150	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	7,51	10,3	<l.d.	2,7	336,6	Caolinita
17523bis	4/1,61/0,42/0,68	175	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	7,59	9,4	<l.d.	1,9	346,9	Caolinita
20023bis	4/1,61/0,42/0,68	200	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	8,39	8,4	<l.d.	3,3	357,4	Sm/caol
22523bis	4/1,61/0,42/0,68	225	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	8,13	9,4	1,5	5,5	361,6	Sm/caol
15022bis	4/1,51/0,55/0,58	150	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	7,77	9,5	<l.d.	1,9	266,0	Caolinita
17522bis	4/1,51/0,55/0,58	175	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	7,57	10,3	<l.d.	2,0	280,1	Caolinita
20022bis	4/1,51/0,55/0,58	200	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	8,50	8,7	2,3	7,1	278,5	Sm/caol
22522bis	4/1,51/0,55/0,58	225	NaOH 10 <sup>-2</sup> M	8,97	7,9	2,9	9,6	293,1	Sm/caol

**S.H.** solución hidrotermal. **Sm.** Esmeclita **Caol.** Caolinita **<l.d.** menor del límite de detección

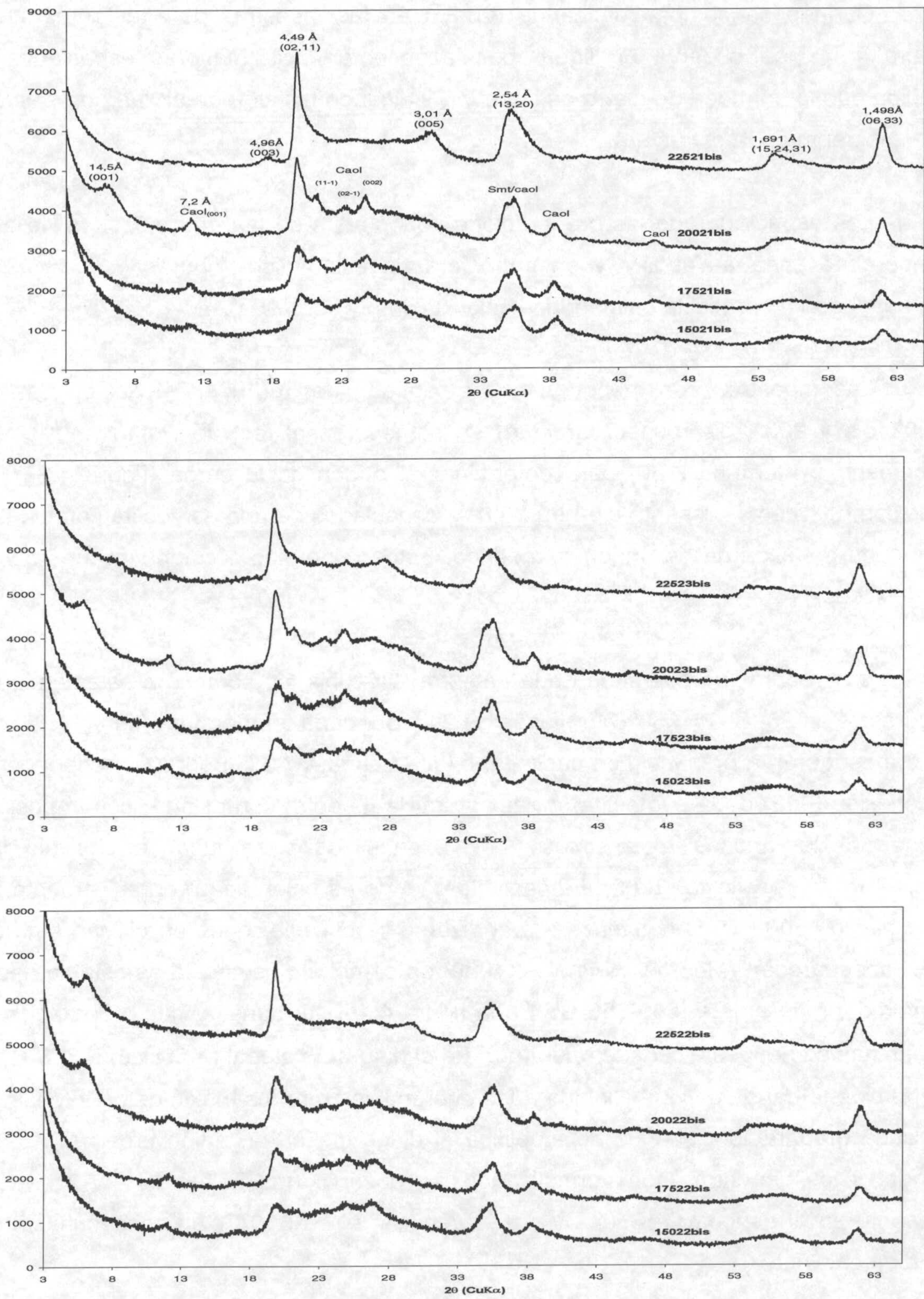
Los geles de partida de estas muestras son los mismos que los empleados en la síntesis de caolinitas férricas (4.1.1.B).

En los diagramas de DRX se observan reflexiones de esmeclita y caolinita (figura 4.33). La caolinita está presente principalmente en las muestras de baja temperatura. En las muestras sintetizadas a 150°C las reflexiones observadas coinciden en espaciado e intensidad con aquellas de caolinita. La baja resolución y alta amplitud de las bandas denotan un escaso orden de apilamiento (i.e. bandas 001



a 7,2 Å). Se aprecia una alta cantidad de material amorfo rico en sílice. A 175°C, las reflexiones siguen coincidiendo en espaciado con las de caolinita aunque se observan diferencias relativas a las relaciones de intensidad. La relación de intensidades entre las bandas (020):(002) (ver diagrama indexado en figura 4.5.) en una caolinita natural es 0,5 (Brindley, 1961; Bailey, 1980), Esta relación puede aumentar a 1, por sobreposición de las bandas (020) y (1-10) como es el caso de las caolinitas presentadas en el apartado 4.1.1.B. En estas muestras esta relación es de 2. La banda (020) de la caolinita coincide en espaciado con la (02,11) de la esmectita, por lo que podría ser debido a la presencia de esmectita en esta muestra, en cambio no se aprecian otras bandas que verifiquen la presencia de una fase tipo 2:1. En las muestras sintetizadas a 200°C siguen estando presentes bandas de caolinita a pesar de que el pH final es de aproximadamente 8,5. Junto a ellas se observan bandas características de filosilicato 2:1 tipo esmectita (i.e. (001) a 14,5 Å, (02,11) a 4,49 Å). Las bandas de caolinita están mejor resueltas que en las muestras de menor temperatura. La banda (001) asociada a la esmectita se presenta asimétrica y de baja intensidad indicando un bajo número de láminas apiladas a lo largo del eje  $c^*$ . En las muestras de alta temperatura (225°C) las bandas de caolinita no son bien distinguibles, aunque en la muestra 22523bis se siguen apreciando pequeños hombros a espaciados característicos de este mineral. Esta muestra presentaba un alto grado de hidratación, que sobre el difractograma se manifestaba por una banda de gran intensidad y amplitud que enmascaraba el resto de difracciones desde altos espaciados a 7.4 Å. Tras someterla a calentamiento durante 3 horas a 200°C la banda desapareció y dio lugar al diagrama de la figura 4.33. Debido a esto, a bajos ángulos se aprecian pequeñas reflexiones en torno a los 11 Å y los armónicos de la banda 001 se presentan a menor espaciado. La banda (001) sólo se aprecia en la muestra con mayor porcentaje de  $Fe^{3+}$  en el gel inicial (22522bis). El resto de reflexiones observadas son difracciones basales ( $00\ell$ ) o bandas de difracción bidimensionales ( $hk$ ) típicas de esmectitas con organización turbostrática (Brindley y Brown, 1980; Drits y Tchoubar, 1990).





**Figura 4.33.** : Difractogramas de las muestras alumínico-férricas sintetizadas a pH < 8. En el diagrama superior se indican los índices de Miller correspondientes para cada reflexión de esmectita y las más intensas de caolinita (Brindley y Bayley, 1980).



Cuando se compara la banda (06,33) en las muestras de alta temperatura (figura 4.34), se observa un ligero desplazamiento hacia mayores espaciados a medida que la cantidad de hierro es superior, indicando la incorporación progresiva de este elemento en la estructura.

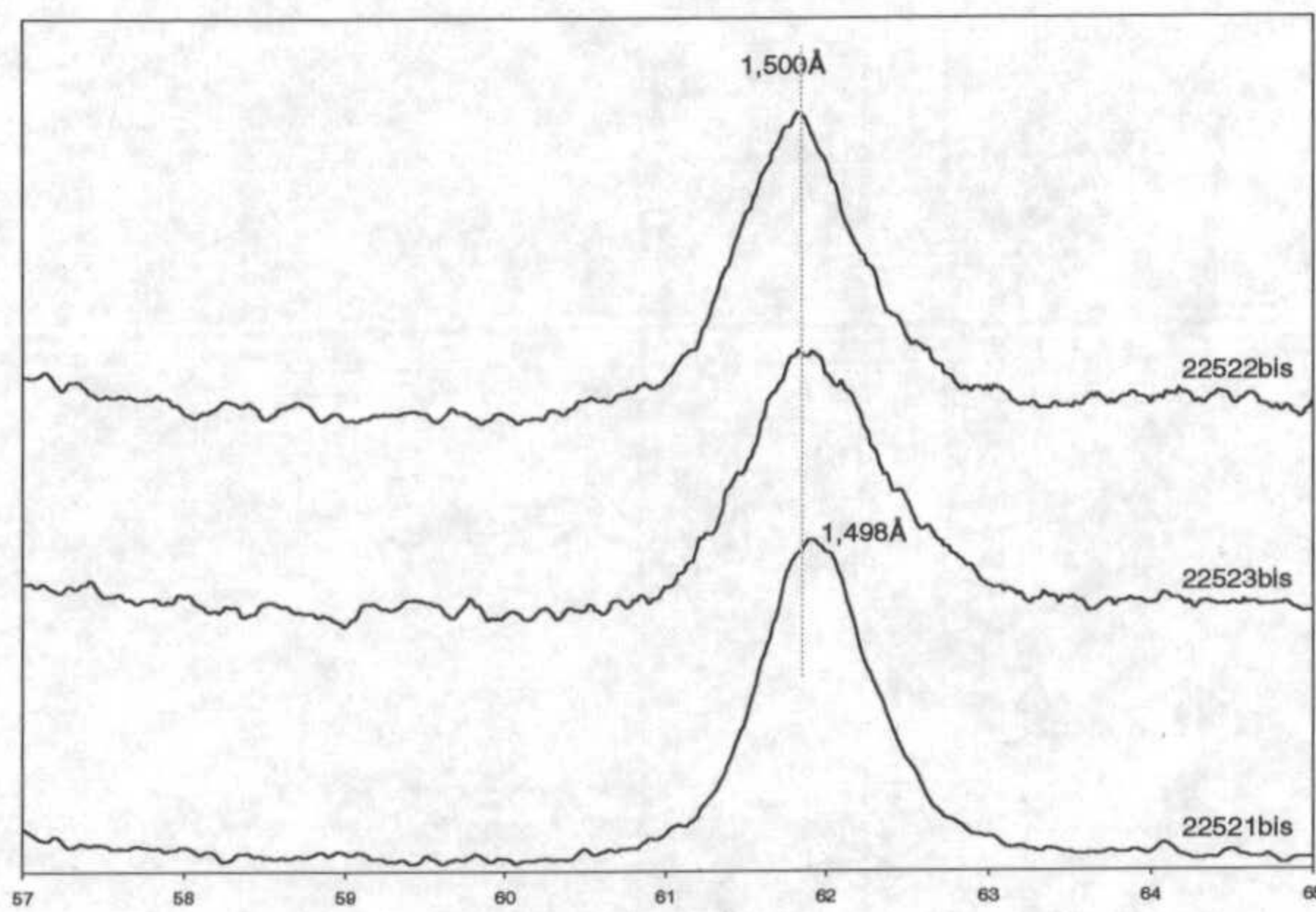
Los espaciados de las preparaciones orientadas de las tres muestras de alta temperatura secadas al aire y en atmósfera de etilen-glicol (figuras 4.35 y 4.36), corresponden a esmectita dioctaédrica cálcica (Sato y col. 1992).

Las muestras con menor y mayor cantidad de Fe(III) en el gel de partida (22521bis y 22522bis respectivamente) se sometieron al test de Hoffmann-Klemen (Hoffmann y Klemen, 1950) para determinar el origen de la carga (figura 4.35), la reflexión (001) está presente a 16,99-16,8 Å, espaciados de una esmectita con el 50% al menos de la carga de origen tetraédrico. Estos minerales son identificados como beidellíticos.

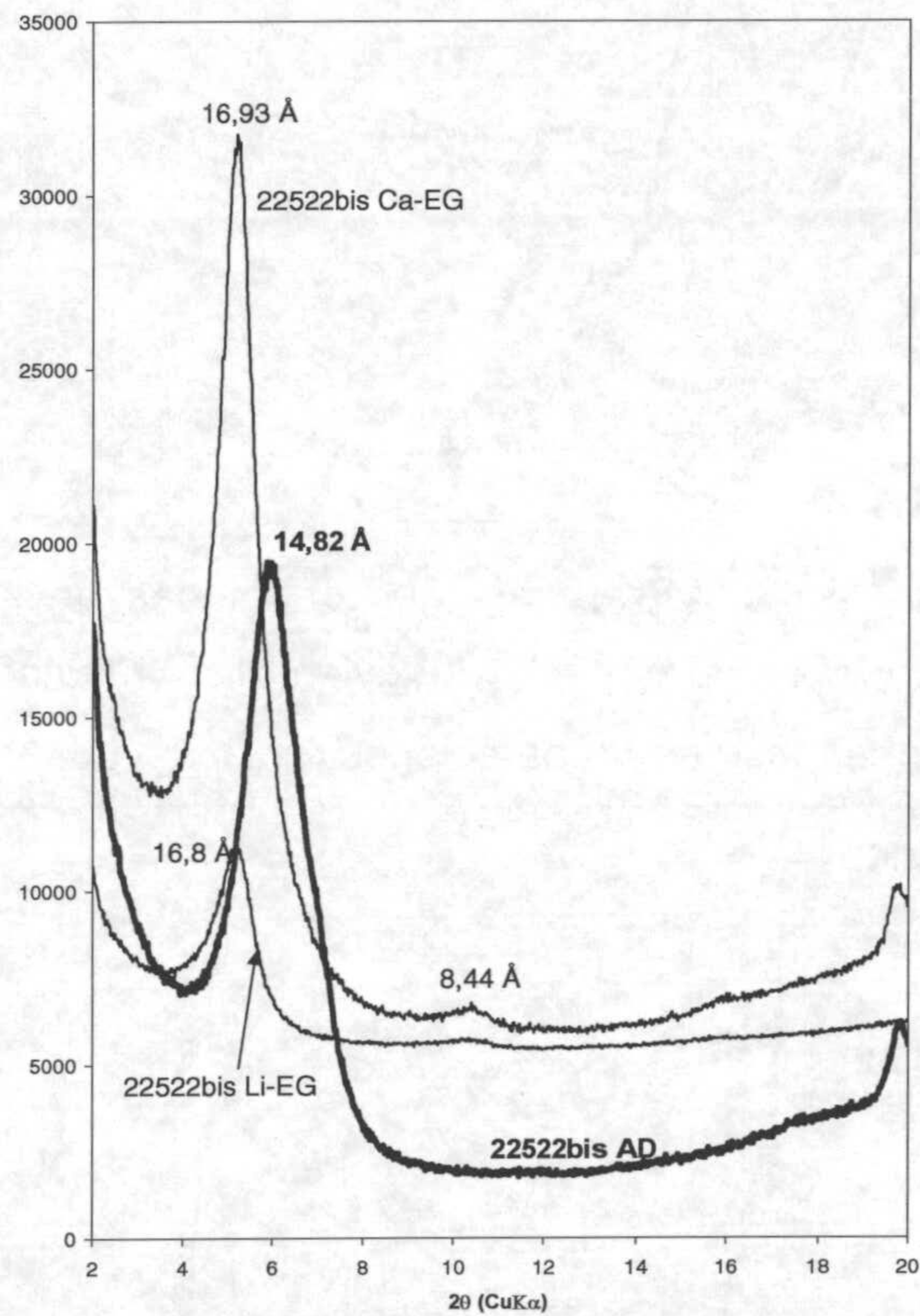
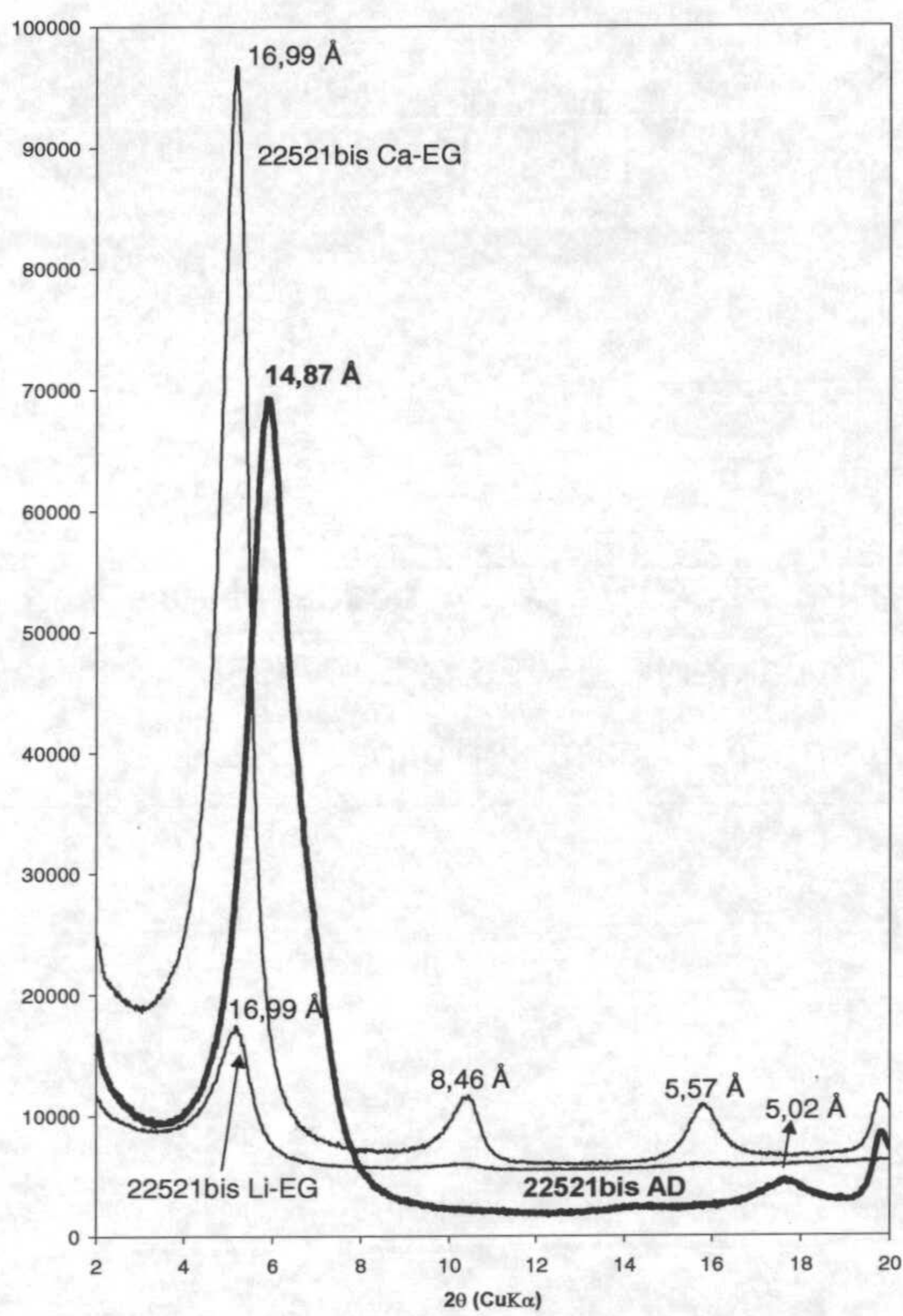
La preparación orientada de la muestra 22523bis, se sometió a calentamiento progresivo a 125, 350 y 550°C, en fases de 24 h por cada temperatura (figura 4.36). El fin era asegurar la presencia de caolinita, o si la banda a 7,2 Å podría corresponder a la reflexión (002) de la esmectita, y tras saturar la muestra con etilen-glicol, la posible presencia de láminas expansibles y no expansibles daba lugar a dos bandas diferentes de la reflexión (002). La caolinita cuando es calentada progresivamente, al alcanzar los 500-550°C comienza a amorfizarse y sus reflexiones en el diagrama de DRX desaparecen (Moore y Reynolds, 1989) en cambio la esmectita es estable hasta mayores temperaturas (600-850°C). En la figura 4.45. se muestran las preparaciones orientadas sometidas a cada temperatura. En el diagrama global (3-20° 2θ) a 350°C no se percibe la banda a 7.2 Å, debido a las diferencias entre los máximos de intensidad de cada preparación, cuando se amplifica el diagrama en la región en torno a esta banda, y los espectros son normalizados, se observa que la banda a 7,2 Å está presente en el espectro a 350°C y desaparece en el de 550°C, en consecuencia se trata de caolinita.

Las preparaciones orientadas de la muestra 17522bis (figura 4.37) corresponden a caolinita, y no se observan fases que expandan tras el tratamiento con etilen-glicol.



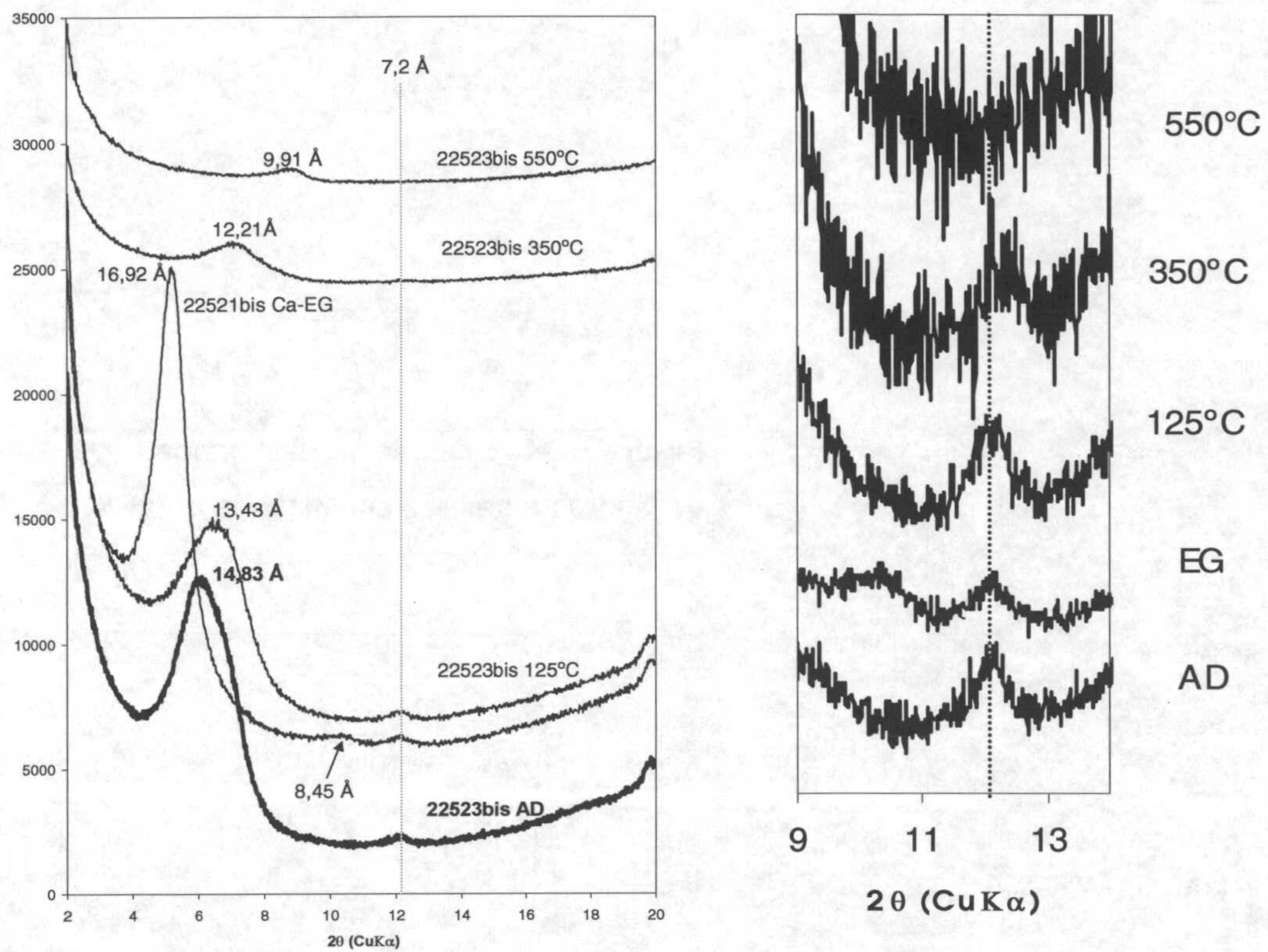


**Figura 4.34.** : detalle de las bandas (06 33) de las tres muestras sintetizadas a 225°C

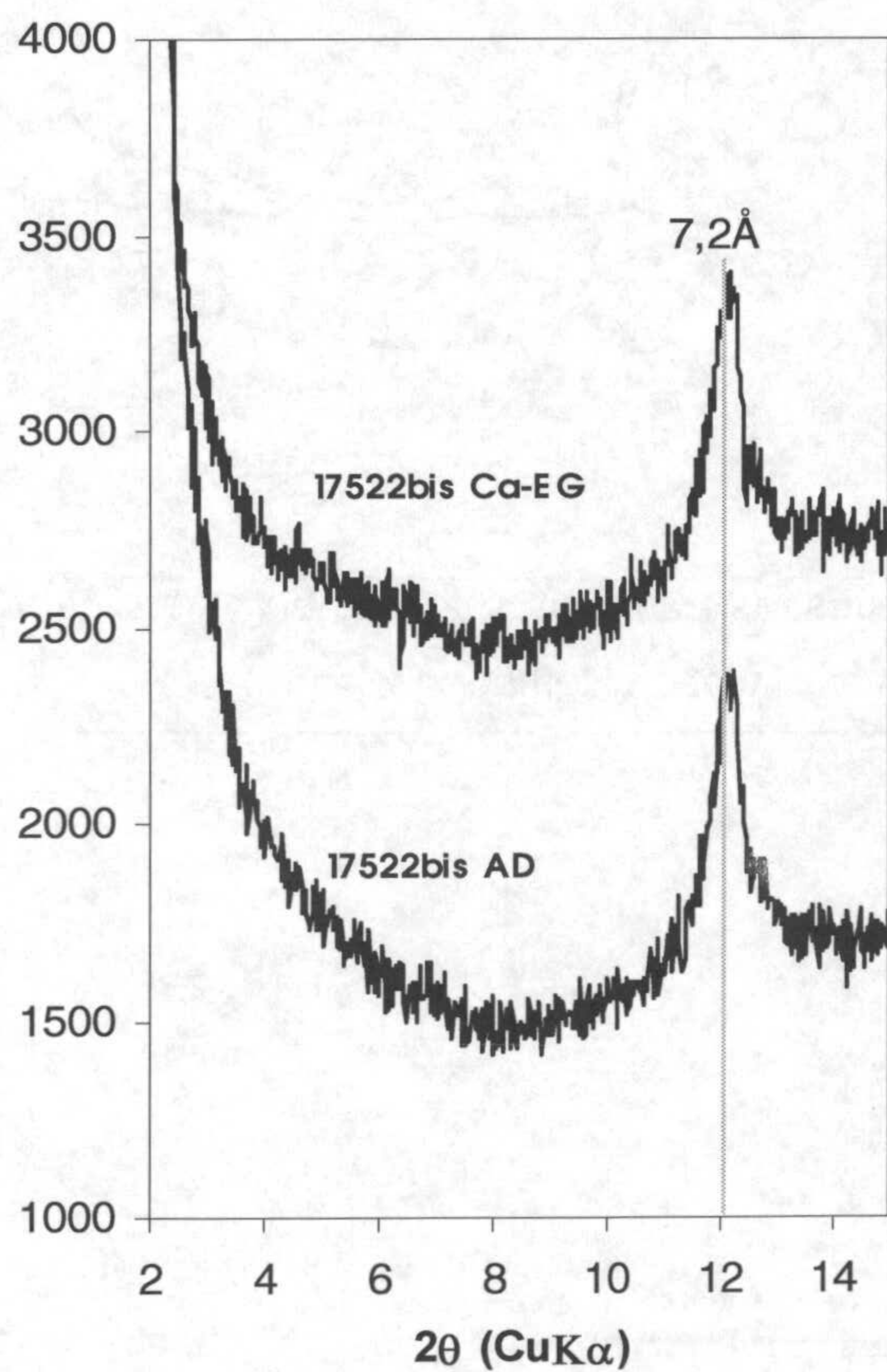


**Figura 4.35.** : Preparaciones orientadas de las muestras 22521bis y 22522 bis. AD:secada al aire; EG: saturadas en etilen-glicol. Li-EG : tras aplicar el test de Hoffmann-Klemen.





**Figura 4.36.** : Preparaciones orientadas de la muestra 22523bis. AD: secada al aire; EG: saturada en atmósfera de etilen-glicol. Tratadas térmicamente a 125, 350 y 550°C. A la derecha, mismas preparaciones en la zona de 9-14 °2θ tras normalizar los espectros.



**Figura 4. 37:** Preparaciones orientadas de la muestra 17522bis. AD: secadas al aire; EG: saturada en atmósfera de etilen-glicol.



La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se midió en las muestras de alta temperatura, los valores obtenidos fueron 125, 88 y 100 meq/100gr para las muestras 22521bis, 22523bis y 22522bis respectivamente.

El análisis térmico diferencial de estas muestras posee 6 eventos diferentes (figura 4.38), no todos presentes en todas las muestras. A baja temperatura, el primer proceso endotérmico (80-90°C) corresponde al agua adsorbida sobre la muestra. Posteriormente y solo en las muestras de alta temperatura se aprecia una segunda reacción endotérmica a 177°C, asociada a agua fuertemente absorbida. A temperaturas entre 275-310°C está presente en todas las muestras otra reacción endotérmica. Este proceso lleva asociado una leve pérdida de peso (estimada como inferior al 0,05% de la pérdida total). A esta temperatura se producen algunas de las transformaciones cristalinas entre óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pero esta transformación tiene asociada una reacción de tipo exotérmica y va acompañada de otra reacción también exotérmica entre 590-650°C (Gheith, 1952), además, las transformaciones cristalinas no llevan asociadas pérdidas de peso. Sin embargo, la deshidroxilación de  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goetita) a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se produce de forma endotérmica a 380°C. El pico de temperatura puede variar ampliamente dependiendo del tamaño de partícula. Así, cristales muy pequeños llegan a deshidroxilar a temperaturas próximas a los 190°C (Mackenzie 1958, Mackenzie y col., 1970). Esta banda está presente sólo en las muestras con  $\text{Fe}^{3+}$  en el gel de partida (ver muestras en apartado 4.1.1.B.1.) por lo que debe de ser asociada a alguna especie férrica no observada por otras técnicas (amorfos). La temperatura de pico de este proceso aumenta con el aumento de la temperatura de síntesis del tratamiento hidrotermal (Figura 4.38 abajo dcha).

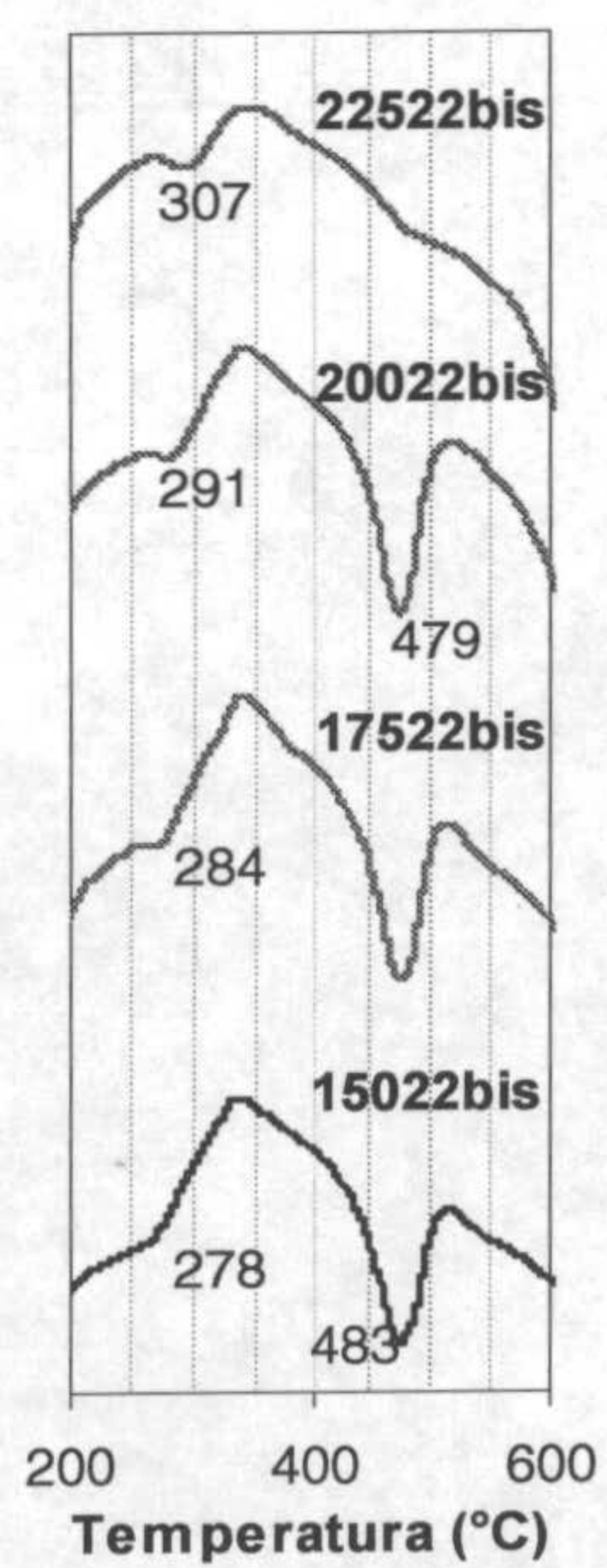
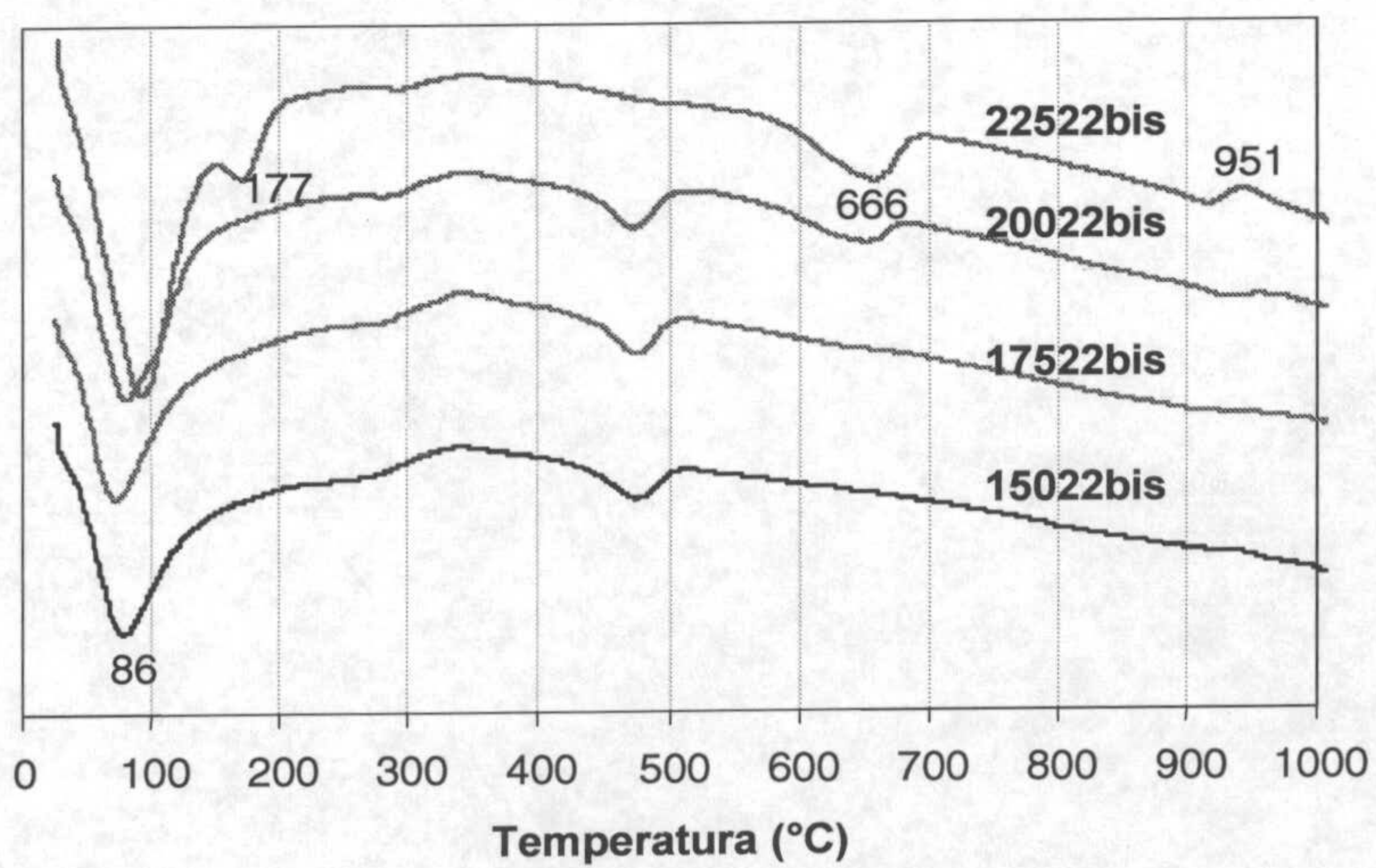
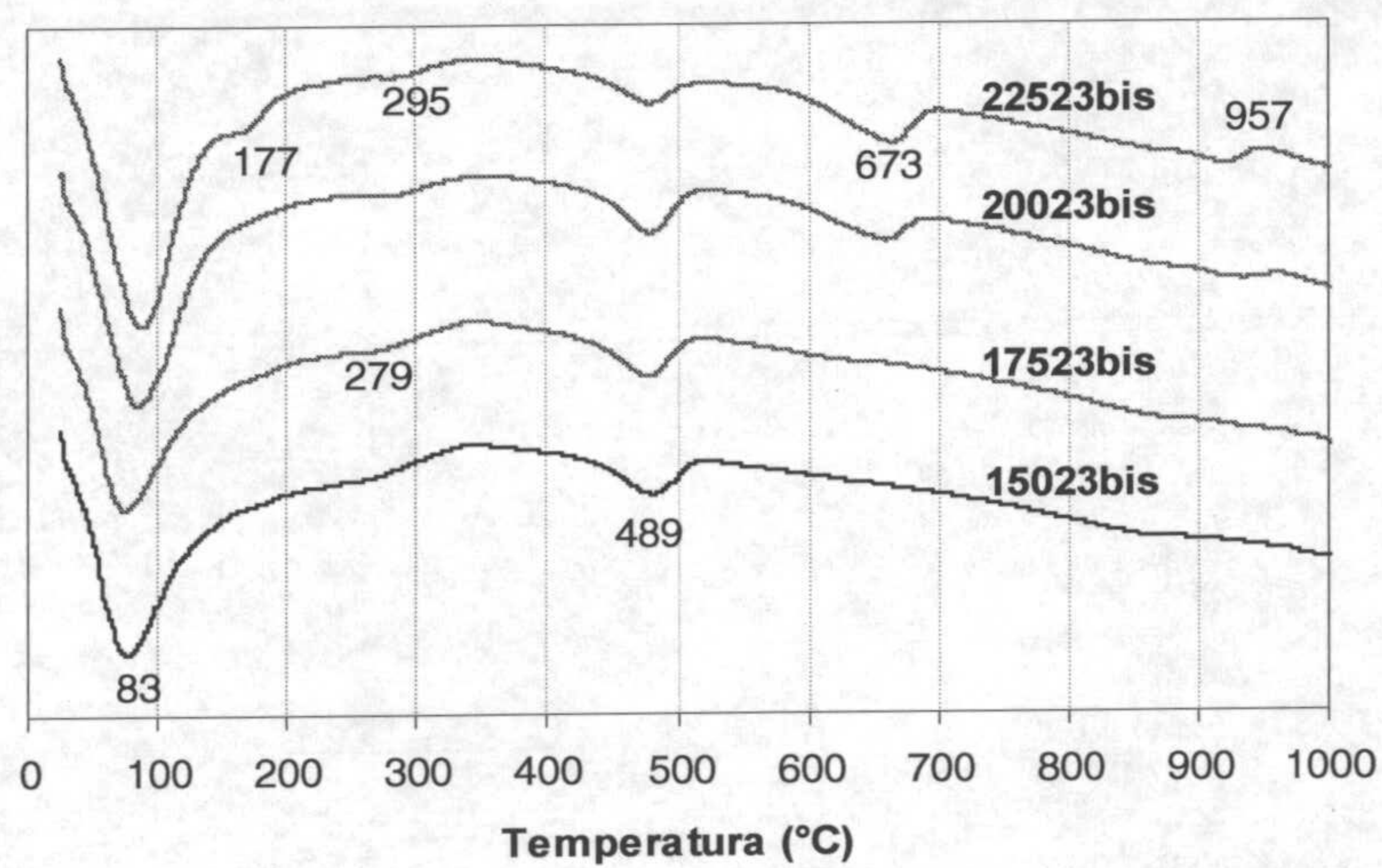
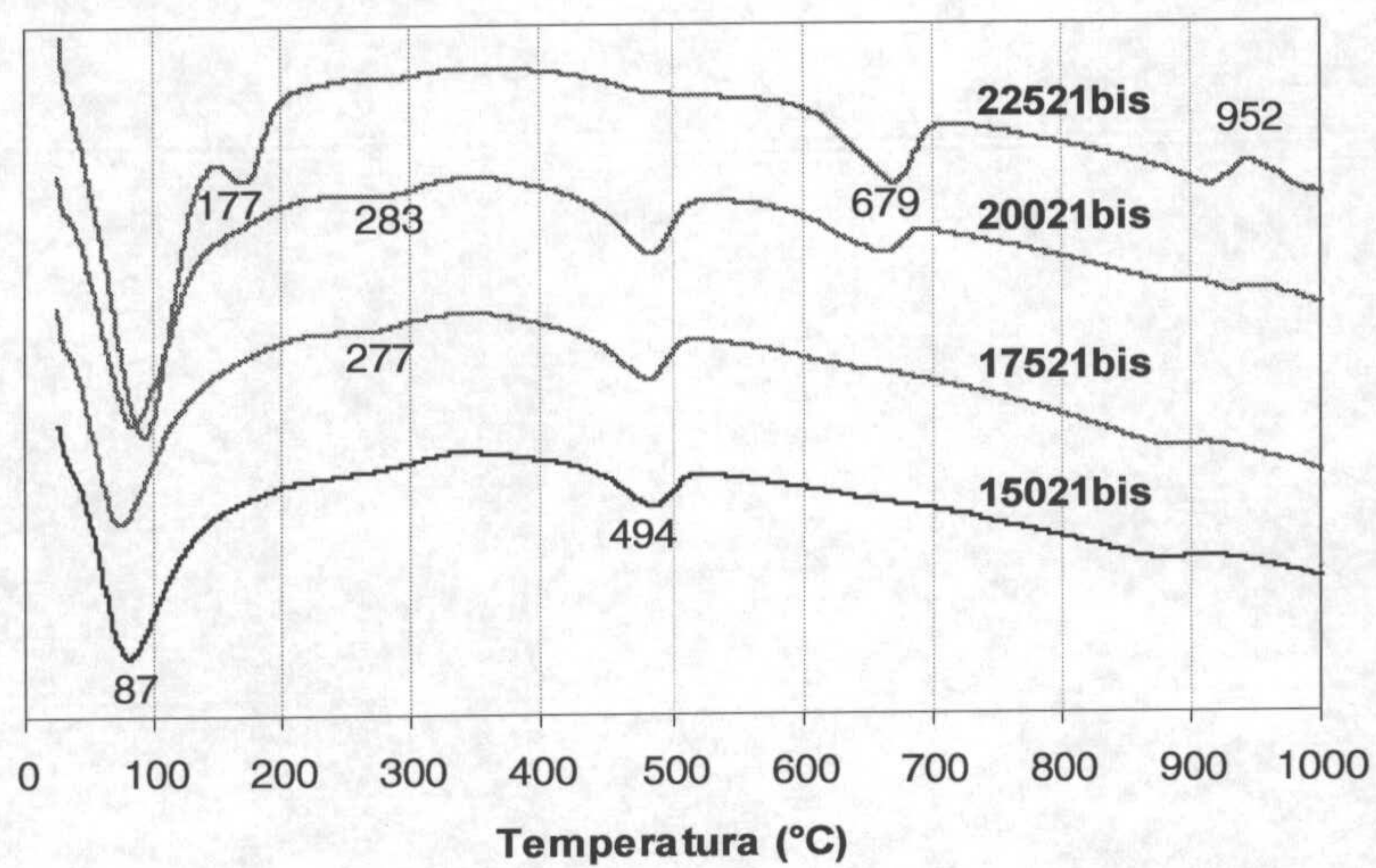
A temperaturas superiores, se encuentra la región de deshidroxilación de las estructuras arcillosas. El primer evento corresponde a la reacción de deshidroxilación de caolinita. Esta reacción se observa en todas las muestras. En las muestras de alta temperatura (225°C) la reacción es de muy baja intensidad apreciándose únicamente una ligera inflexión, que no permite determinar fielmente la temperatura del pico. La temperatura de pico disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura de síntesis.



La deshidroxilación de esmectita se observa en las muestras sintetizadas a 200 y 225°C. La temperatura de este proceso corresponde a esmectitas dioctaédricas, en perfecta correspondencia con lo observado por DRX. A altas temperaturas se encuentran las bandas exotérmicas de las transformaciones cristalinas a fases de alta temperatura. Las bandas observadas ( $T_{\text{pico}} < 1000^\circ\text{C}$ ) están sólo presentes en las muestras en las que esmectita también lo está.

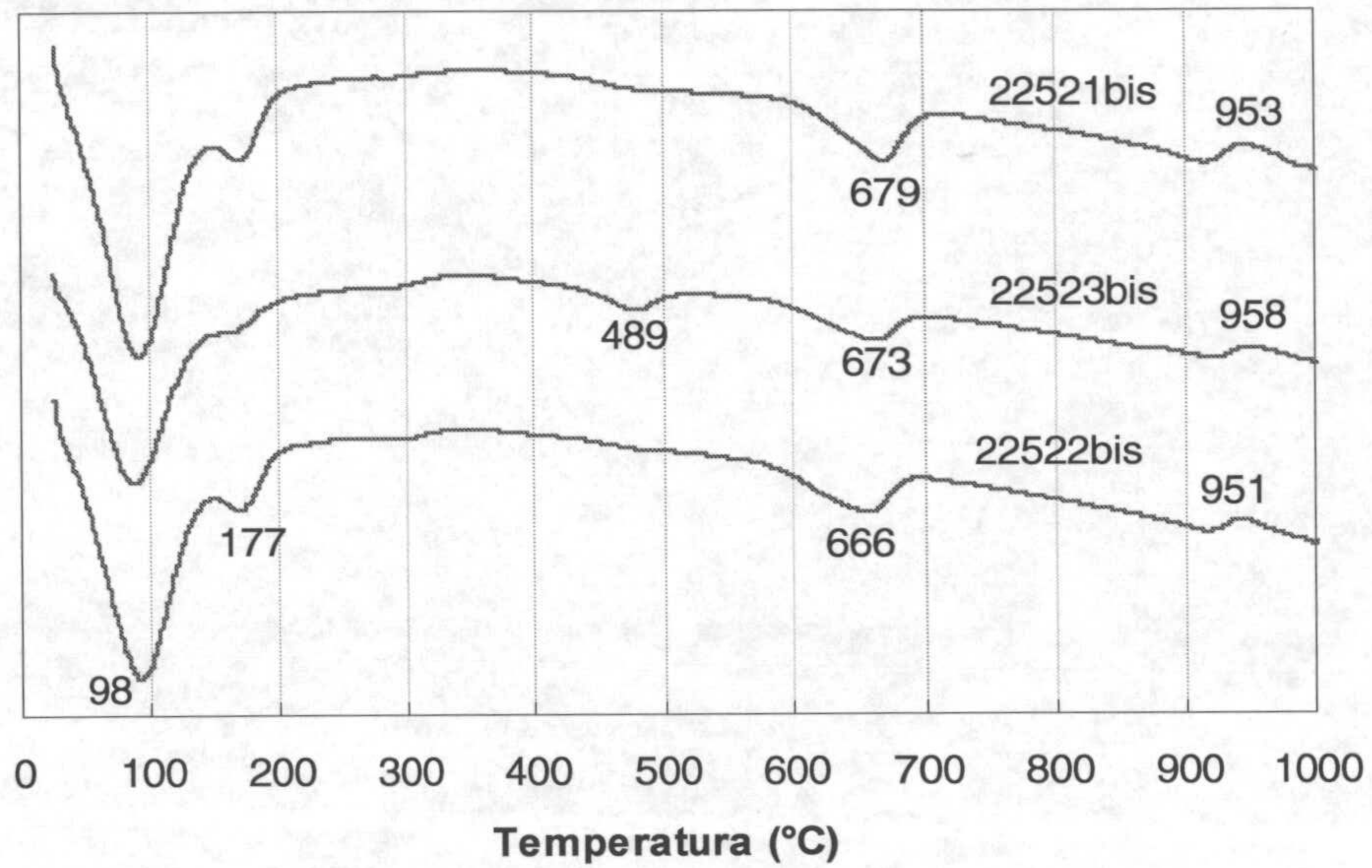
Comparando las muestras de alta temperatura (figura 4.39) se aprecia que la temperatura de pico de la reacción de deshidroxilación disminuye a medida que aumenta la cantidad de Fe en el gel. Tsipursky y Drits (1984) mostraron que las láminas 2:1 tipo montmorillonita, como regla general, una de las dos posiciones octaédricas cis está vacante, mientras que en illita es la posición octaédrica trans la vacante. Drits y col. (1995) y Cuadros y Altaner (1998), interpretaron que la deshidroxilación de una capa trans-vacante se produce a menores temperaturas ( $\approx 550^\circ\text{C}$ ) que en el caso de una cis-vacante ( $650\text{-}700^\circ\text{C}$ ). Basándose en estas observaciones, las muestras aquí sintetizadas son cis-vacantes aunque con el aumento en cantidad de Fe la temperatura de pico disminuye.





**Figura 4.38.** : Análisis térmico diferencial de las muestra en estudio. Abajo derecha, ampliación de la región de 200-400°C de las muestras del grupo 22.





**Figura 4.39.** : Análisis térmico diferencial de las muestras sintetizadas a mayor temperatura (225°C).

La estimación de cada una de las fases presentes (caolinita y esmectita), se expone en la tabla 4.15. El cálculo empleado es similar al de las muestras anteriores.

**Tabla 4.15.** : Estimación del porcentaje de caolinita y esmectita presente en las muestras a partir de los datos de ATD.

Muestra	% de caolinita	% de esmectita
15021bis	21	-
17521bis	24	-
20021bis	17	20
22521bis	5	42
15023bis	22	-
17523bis	19	-
20023bis	14	26
22523bis	12	33
15022bis	20	-
17522bis	20	-
20022bis	14	23
22522bis	5	32



La espectroscopía IR en la región del infrarrojo medio muestra bandas características de caolinita y de esmectita dioctaédrica, de acuerdo con los datos de DRX y ATD.

Cuando las muestras están agrupadas por temperatura creciente del proceso hidrotermal (figura 4.40. y 4.41. arriba), se observa en los dos primeros casos que las muestras sintetizadas a menor temperatura poseen en la zona de tensión la banda a  $3693\text{ cm}^{-1}$  característica de caolinita. En la muestra de 15022bis esta banda no se observa con claridad debido al solapamiento con bandas de otra fase mineral, agua o material amorfo. En todas las muestras, se observa la presencia de una banda de alta absorbancia localizada entre  $3630\text{-}3640\text{ cm}^{-1}$ . La caolinita absorbe en estas frecuencias, pero sus bandas están localizadas a menores o mayores números de onda que el máximo de absorbancia observado (ver apartado 4.1.1.A). Por otro lado, las bandas más intensas de caolinita son las de tensión de los grupos AlOH localizadas aproximadamente a  $3695$  y  $3620\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las dos bandas intermedias ( $3669$  y  $3653\text{ cm}^{-1}$ ) pueden no ser diferenciadas entre si en el caso de caolinita con alto grado de defectos cristalinos debido a su baja intensidad de absorción. La esmectita dioctaédrica rica en Al posee en la zona de tensión una banda asociada a la vibración del enlace  $\text{Al}_2\text{OH}$  cuyo máximo de absorción está localizado entre  $3620\text{-}3640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Al}_2\text{OH}$ , Farmer, 1974). La variación del número de onda de esta banda depende del grado de sustitución tetraédrica (Besson y Drits, 1997; Martínez-Alonso y col., 2002) o de la presencia de otras bandas asociadas a vibraciones de otro tipo de enlaces que por su similar frecuencia de vibración pueden presentarse junto a la anterior dando lugar a una sola banda combinada. Al aumentar la temperatura la banda  $\nu\text{Al}_2\text{OH}$  se define con mayor intensidad y simetría.

La banda de tensión asimétrica del enlace SiO está localizada a  $1045\text{ cm}^{-1}$ . En beidellita, esta banda está localizada a aproximadamente  $1040\text{ cm}^{-1}$  (Nadeau y col., 1985; Russell y Fraser, 1994) y en nontronita a  $1004\text{ cm}^{-1}$  (Goodman y col., 1976; Russell y Fraser, 1994), lo que indica una mayor similitud de estas muestras cristaloquímicamente a la beidellita que a la nontronita.

En la zona de flexión, se observa una primera banda situada en torno a los  $920\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de enlace  $\delta\text{Al}_2\text{OH}$  (Stubican y Roy, 1961; Farmer, 1974) para filosilicatos dioctaédricos. La incorporación del Fe(III) en la estructura se manifiesta por la presencia de la banda localizada a  $885\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a

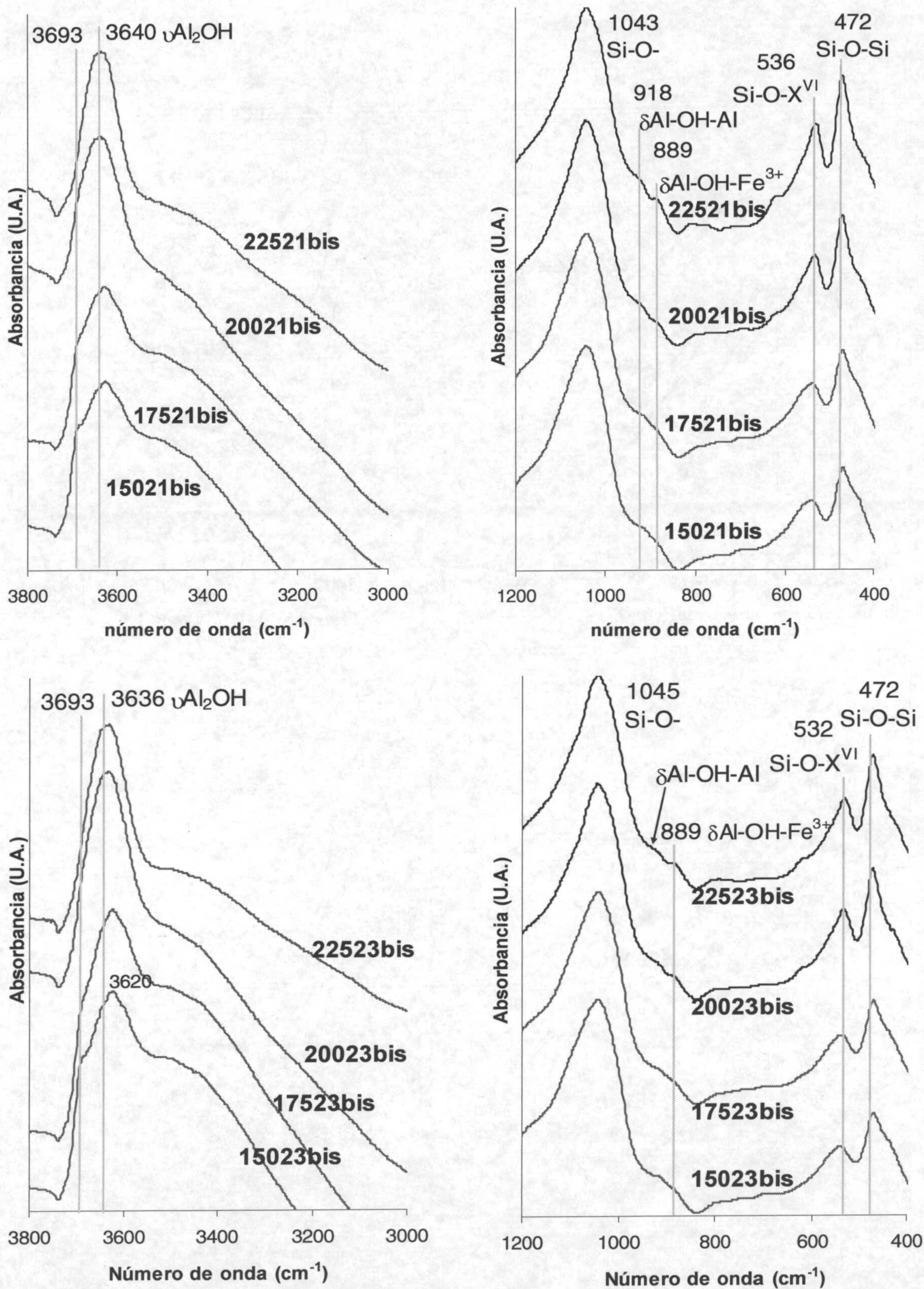


la vibración  $\delta\text{AlOHFe}^{3+}$  en esmectita (Goodman y col., 1976; Russell y Fraser, 1994). En las muestras de baja temperatura, esta banda apenas se distingue, esto puede ser debido a el solapamiento con las bandas de  $\delta\text{Al}_2\text{OH}$  de caolinita (940 y 915  $\text{cm}^{-1}$ ), que absorben más intensamente que en esmectita (Joussein y col., 2001; Madejová y col., 2002). No se observan bandas de vibración del enlace  $\text{Fe}^{3+}_2\text{-OH}$  (3556 y 815  $\text{cm}^{-1}$ ).

La banda a 530-536  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de tensión de los enlaces de tipo  $\text{Si-O-X}^{\text{IV}}$ , y la banda a 472  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del enlace  $\text{Si-O-Si}$ .

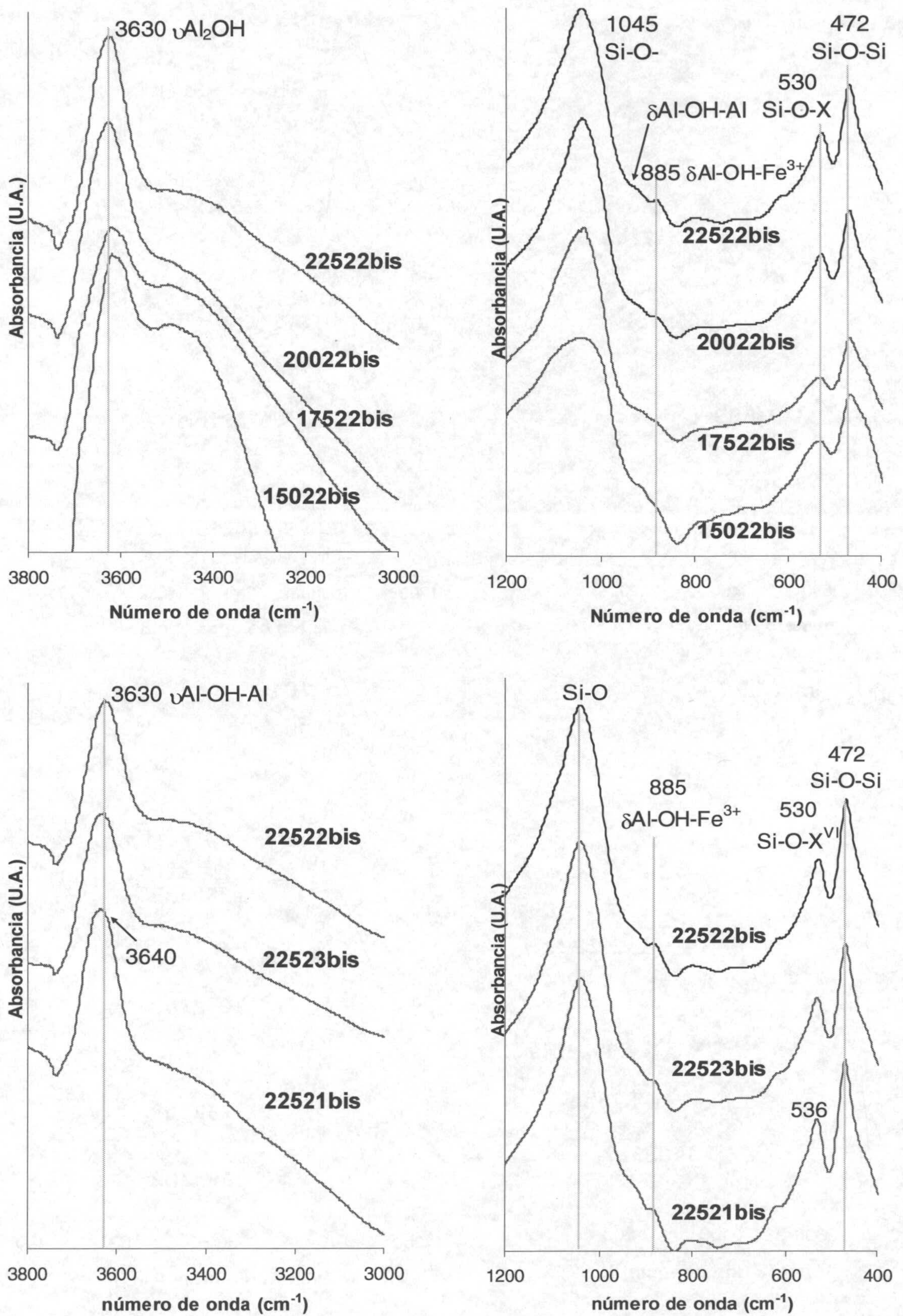
El aumento en la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  en la muestra (figura 4.41.) afecta al espectro en la posición de la banda de  $\nu\text{Al}_2\text{OH}$ . Cuando la cantidad de Fe aumenta este se desplaza hacia menor frecuencia. La posición de esta banda en filosilicatos dioctaédricos con carga varía de 3621 (capa tetraédrica sin sustitución de Si por Al) a 3643  $\text{cm}^{-1}$  (capa tetraédrica con alto grado de sustitución de Si por Al) (Besson y Drits, 1997; Martínez-Alonso y col., 2002). En estas muestras, la variación del máximo de absorbancia de esta banda puede ser debido a un menor grado de sustitución tetraédrica a medida que aumenta el contenido en  $\text{Fe}^{3+}$  (o disminuye el contenido en  $\text{Al}^{3+}$ ) o bien (y más probable) a la presencia de componentes de vibración de los enlaces  $\text{AlOHFe}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}_2\text{OH}$  cuyas frecuencias de vibración son menores. En la zona de flexión, se observa un aumento en la intensidad de la banda de  $\delta\text{AlOHFe}^{3+}$  y un desplazamiento hacia menores frecuencias de la banda de  $\text{Si-O-X}^{\text{IV}}$ . Esta banda en nontronita está localizada a aproximadamente 50  $\text{cm}^{-1}$  número de onda más bajos que en beidellita.





**Figura 4.40.** : Espectros de IR en la región del infrarrojo medio de las muestras de los grupos 21bis y 23bis.





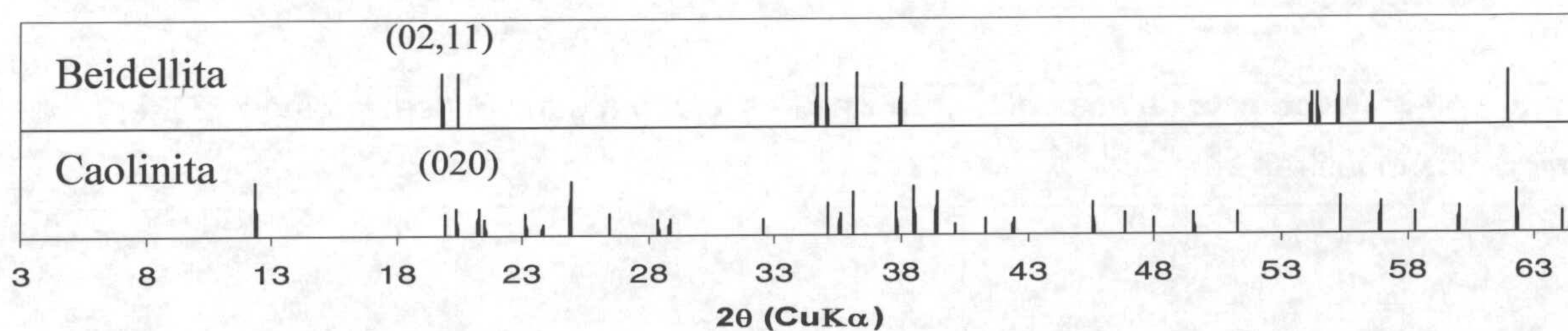
**Figura 4.41.** : Espectros de IR en la región del infrarrojo medio de las muestras del grupo 22bis y de las muestras sintetizadas a mayor temperatura ordenadas por cantidad de hierro creciente en el material de partida.



#### 4.1.2.A.2. Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que es posible estructuralmente la existencia de esmectita (beidellita) de composición octaédrica alumínico-férrica. En estado natural, muchos minerales de la arcilla contienen hierro estructural, como illita (Eslinger y col., 1979; Malathi y col., 1971), glauconita (Burst, 1958; Yardy y Touret, 1987), celadonita (Buckley y col., 1978), vermiculita (Ross, 1975), mica (Scott y Amonette, 1987), clorita, minerales fibrosos, caolinita y esmectita entre otros. En cambio, a nuestro conocimiento, nunca ha sido descrito en la literatura, una esmectita natural de composición Al/Fe<sup>3+</sup> únicamente (ver diagrama triangular de composiciones químicas de esmectitas naturales en Güven, 1988). La ausencia de este tipo de minerales naturales, posiblemente sea debido a la abundancia de Mg en todos los ambientes geológicos cuyos pH favorecen la formación de esmectita (pH básico) y a su rápida incorporación en la estructura de esmectitas.

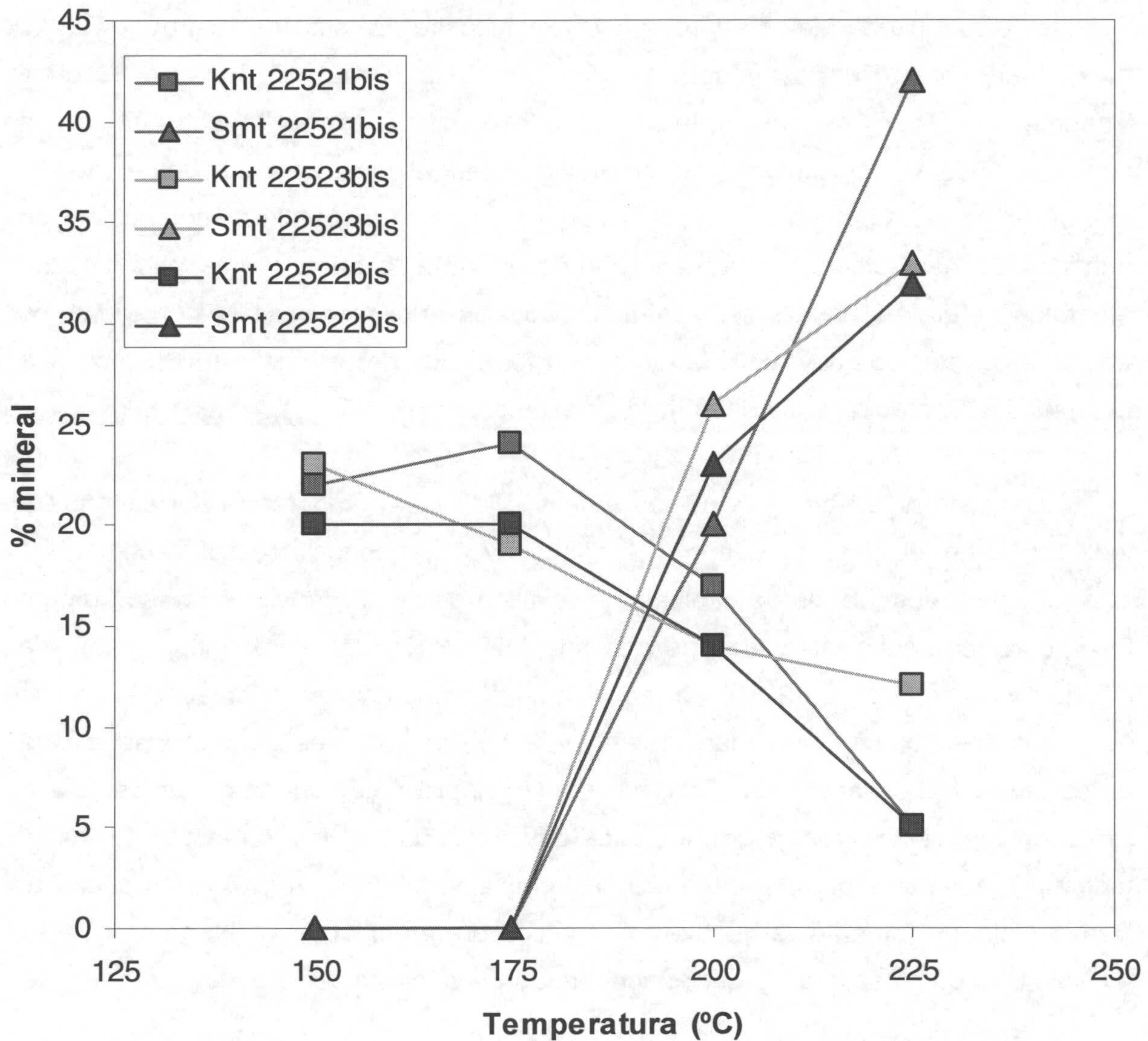
Los diagramas de DRX de las muestras de baja temperatura corresponde a caolinita, y en el caso de las muestras de 175°C, aunque el espaciado de las reflexiones se ajusta a los de caolinita, la relación de intensidades no lo hace (figura 4.42). La banda cuya intensidad es anómala (020), coincide con bandas de elevada intensidad de esmectita (02,11). Sin embargo, las preparaciones orientadas así como los resultados del ATD, no manifiestan la presencia de fases esmectíticas a baja temperatura. Los espectros de FTIR, en cambio, si presentan bandas cuya intensidad y frecuencia coincide con la de minerales dioctaédricos 2:1 tipo esmectita. Es decir, mineralógicamente a baja temperatura se forma una fase a 7 Å próxima a caolinita, pero cristalquímicamente, el ambiente catiónico de los enlaces Al<sub>2</sub>OH (a lo que es sensible la espectroscopía IR) corresponden tanto a caolinita como a esmectita.



**Figura 4.42:** Posición (° 2θ) y relaciones de intensidad de las reflexiones de beidellita y caolinita a partir de Brindley, 1980.



En el gráfico 4.43. se representan para los tres grupos de muestras los porcentajes estimados (a partir de datos de ATD, tabla 4.15) de caolinita y esmectita en cada muestra.



**Figura 4.43:** Porcentaje de esmectita y caolinita estimado a partir de los datos de ATD en cada una de las muestras en estudio.

En la figura 4.43. se observa que con el aumento de la temperatura la cantidad de caolinita formada se mantiene prácticamente constante hasta 175°C (temperatura hasta la cual no se aprecia la formación de esmectita). Posteriormente, la esmectita comienza a formarse aumentando el porcentaje cuando lo hace la temperatura del proceso, mientras que el de caolinita disminuye.



Otros autores han obtenido en laboratorio esmectita y caolinita, los cuales se presentan como interestratificados (K/S) o no. Small y col., (1993) obtuvieron interestratificados K/S desde geles en solución básica de KCl a 250°C y 360°C y 500 bares de presión; Srodon (1980) obtuvo también interestratificados tratando hidrotermalmente montmorillonita con  $\text{AlCl}_3$  en una solución de etilen-glicol/agua y KCl o  $\text{Ca}_2\text{Cl}$  a 156°C y la correspondiente presión de vapor de agua. Kittrick (1970) obtuvo caolinita y esmectita como fases diferenciadas partiendo de soluciones de HCl,  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a 25°C y 1 atm.

El mecanismo de formación de los interestratificados K/S es un tema aun discutido. Altschuler y col., (1963) y Drits y Sakharov, (1976) indicaron que la formación de estos interestratificados es a partir de esmectita. Posteriormente, Srodon 1980, concluyó que su formación es desde esmectita por medio de un proceso de disolución de algunas de sus láminas y posterior precipitación de caolinita en la interlámina de la esmectita aun presente. Este mecanismo parece ser el observado en interestratificados K/S de origen edáfico identificados en una toposecuencia de material basáltico en Sardinia (Italia) (Righi y col. 1999). Hughes y col. (1993) indicaron como otro posible mecanismo una transformación en estado sólido a partir de una esmectita preexistente en donde se produce un "giro" de algunas láminas tetraédricas (stripping away). No está claro en este mecanismo si previo al "giro" de las láminas estas deben de neutralizarse en caso de poseer carga tetraédrica. A nuestro conocimiento, no se ha descrito en la literatura la formación del interestratificado K/S a partir de caolinita. En este caso, la formación de un interestratificado K/S no es soportable a la vista de: i) no se aprecian espaciados anómalos en la banda (001) de la caolinita, lo cual se emplea para demostrar la existencia de estos interestratificados y ii) según los mecanismos de formación propuestos en la literatura, si el interestratificado se forma a partir de esmectita (indiferentemente si es por un proceso de disolución/precipitación o por medio de una transformación en estado sólido), la esmectita debería de ser la fase mayoritaria en las muestras de baja temperatura o por lo menos debería poder ser identificada por DRX y/o ATD.

Huertas y col. (2000) sintetizaron caolinita y esmectita dioctaédrica y trioctaédrica a partir de geles con distintas relaciones Al/Fe/Mg en relaciones estequiométricas con esmectita a temperaturas de 175 a 225°C. En el caso de esmectitas de composición intermedia de Al y Mg, su estudio mostraba que estos cationes se encontraban segregados. Esta segregación se explicaba debido a un crecimiento epitaxial de la esmectita dioctaédrica sobre la trioctaédrica. En sus



ensayos, la caolinita y esmectita trioctaédrica parecen formarse directamente desde el material de partida, aunque en el caso de la esmectita trioctaédrica parece ser requerida la presencia de una fase intermedia (brucita) para su formación.

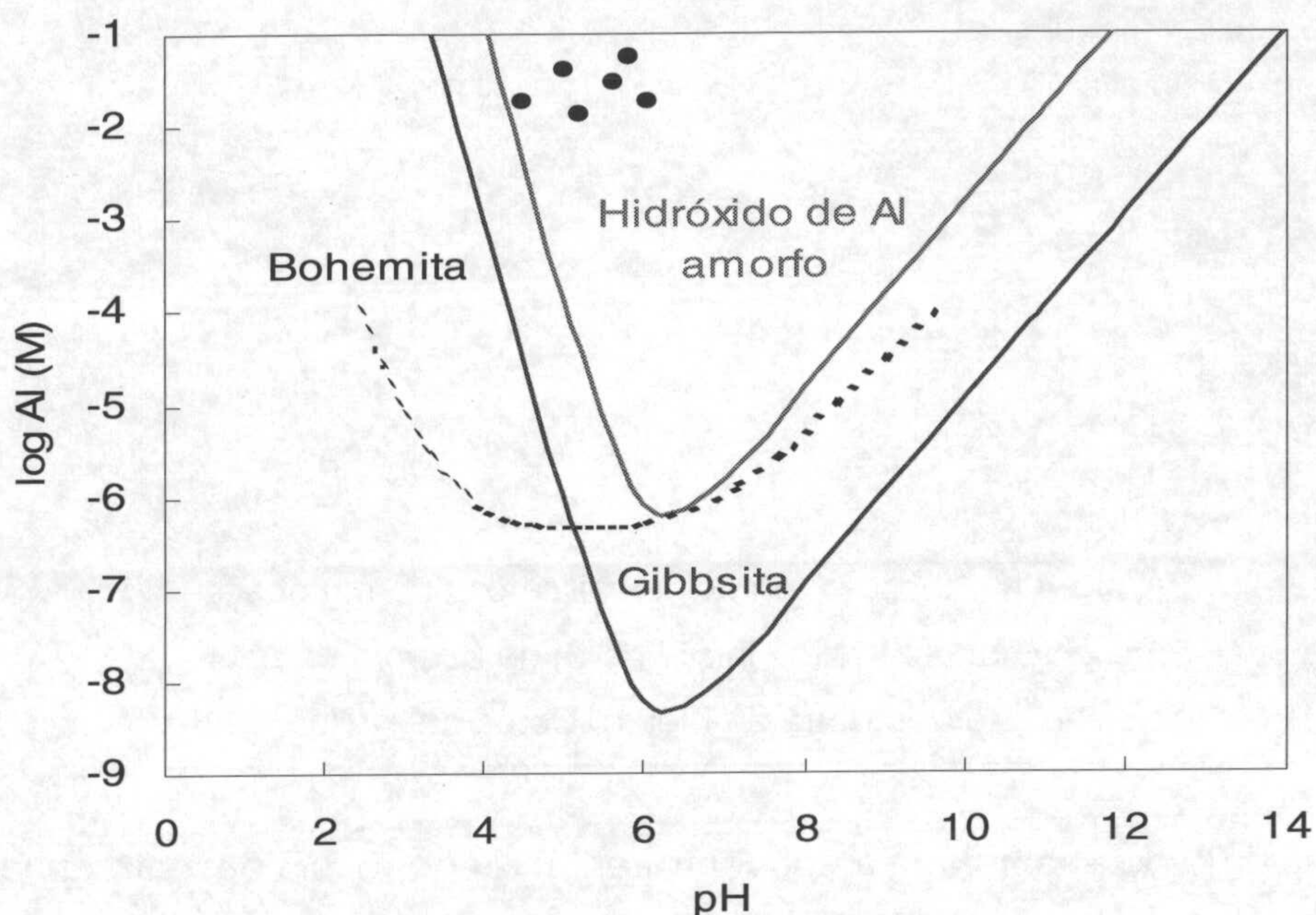
En una de sus experiencias a partir de un gel rico en Al, y a 200°C de temperatura del tratamiento hidrotermal, desarrollaron un estudio cinético en el que estudiaron la evolución de la cantidad de las fases formadas (caolinita, esmectita dioctaédrica) en función del tiempo de reacción. La caolinita era la única fase identificada a menores tiempos de reacción. La cantidad de caolinita comenzaba a disminuir tras 15 días aproximadamente de tratamiento y era en ese momento cuando la presencia de esmectita dioctaédrica era manifiesta, aumentando posteriormente a la vez que el porcentaje en caolinita disminuía hasta alcanzados 50 días de tratamiento cuando el proceso de formación de esmectita dioctaédrica alcanzaba el estado estacionario. Además observaron que la esmectita dioctaédrica siempre coexistía con caolinita o esmectita trioctaédrica. Los autores concluyen que la esmectita dioctaédrica parece necesitar un sustrato apropiado (caolinita o esmectita trioctaédrica) para nuclear.

En las muestras aquí presentadas, el estudio realizado no es cinético sino termodinámico. La evolución en la proporción de caolinita y esmectita con la temperatura es similar al estudio cinético presentado por los anteriores autores. Los datos de DRX, poseen en las muestras de baja temperatura (150 y 175°C) reflexiones anómalas para ser de caolinita aunque ni por DRX ni por ATD se concluye la presencia de esmectita en estas muestras.

Henin y Robichet (1954) observaron que los cationes que tienden a formar hidróxidos del tipo brucita son los que más fácilmente se acomodan en la estructura de una arcilla. Posteriormente otros investigadores como Caillere y col., 1955, 1957; Caillere y Henin, 1962; Harder, 1965, Harder y col. 1972, 1974, 1976; observaron que la sílice se adsorbe fácilmente sobre numerosos óxidos e hidróxidos que incluyen a la brucita, gibbsita, etc. Todo esto sugirió que la primera fase para la formación de esmectita conlleva la existencia de una red hidroxílica tipo brucita o gibbsita es decir, una estructura similar a una capa octaédrica, sobre la cual monómeros de sílice tetraédrica se van enlazando dando lugar a la estructura arcillosa. Por otro lado, Harder (1972) desarrollo experiencias de síntesis de esmectitas dioctaédricas a baja temperatura (3-20°C). Concluyó que para sintetizar este tipo de minerales, a parte de otros requisitos, la cantidad de Mg en el material de partida debía ser al menos del 6%.



Estos modelos, estrictamente no son aplicables en nuestras condiciones de síntesis desde geles ricos en Al. En la figura 4.44. se muestran las curvas de solubilidad elaboradas desde los valores de la constante de solubilidad (SOLMINEQ, 1988) de las distintas formas estructurales del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a temperatura ambiente.

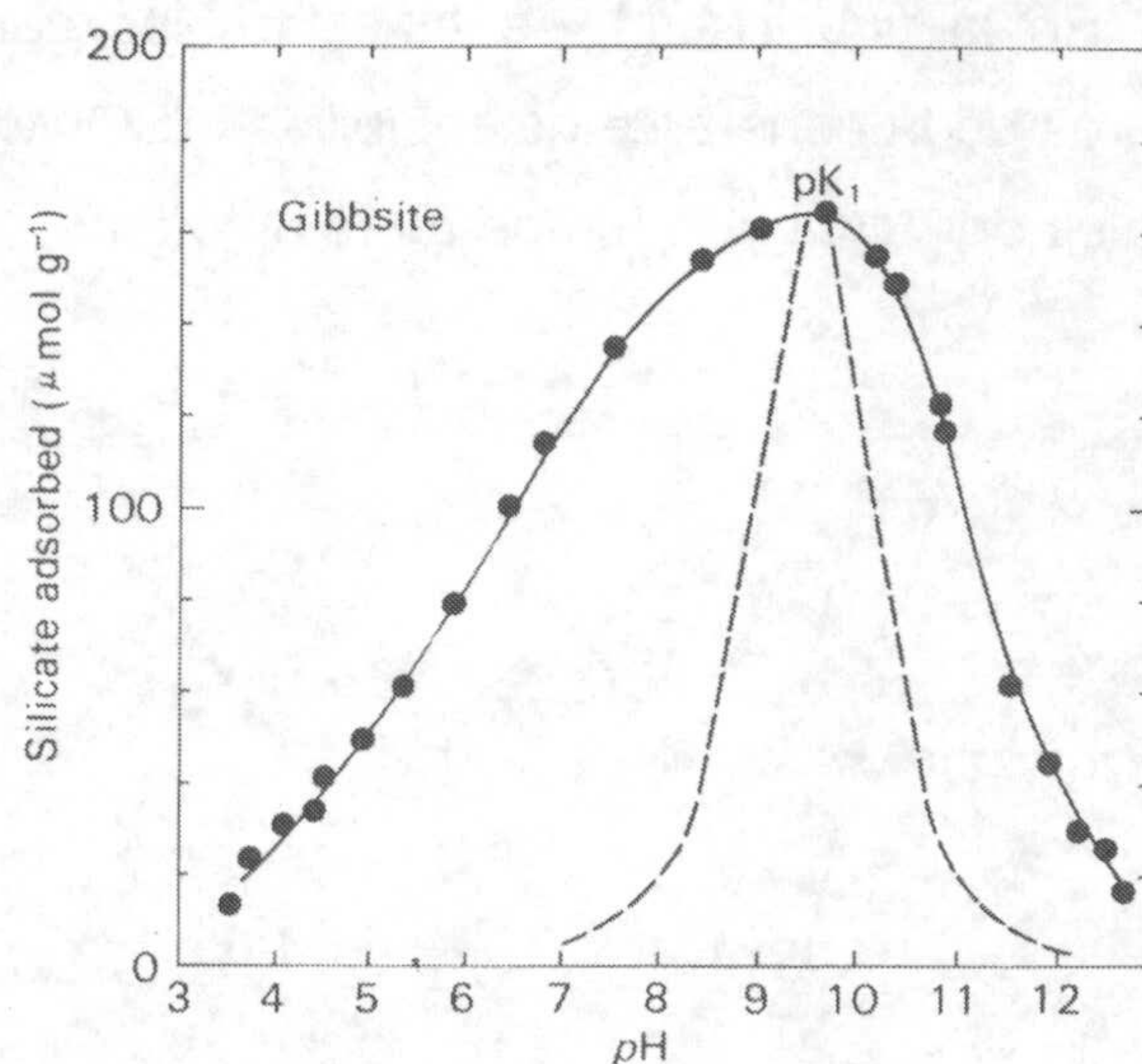


**Figura 4.44:** Curvas de solubilidad de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorfo, gibbsita y bohemita. Los puntos negros representan a los geles.

Se observa que en nuestras condiciones de coprecipitación (temperatura ambiente,  $\text{pH} \approx 6$ ,  $[\text{Al}] \approx 10^{-2} \text{M}$ ), la forma de hidróxido de Al amorfo está favorecida respecto a la de gibbsita y bohemita. El estado amorfo del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es el observado en los diagramas de DRX de los geles, donde tras su coprecipitación y desecación no se aprecia ningún tipo de estructura cristalina, por otro lado la necesidad de Mg en el medio, a temperaturas entre 150 y 225°C no es necesaria para la formación de esmectita.

Asumiendo la teoría de cristalogénesis de minerales de la arcilla en donde la formación de estos minerales en ambientes hidrotermales es a partir de procesos de absorción de monómeros de sílice sobre una estructura hidroxílica octacoordinada (amorfa o cristalina), la curva de adsorción del ion silicato sobre la estructura hidroxílica debe condicionar el tipo de mineral formado (mineral con una -1:1- o dos -2:1- capas tetraédricas). Taylor (1987) estudio la cantidad de ion silicato que se absorbe sobre una estructura de gibbsita, la curva obtenida se expone en la figura 4.45.





**Figura 4.41.** : Adsorción del ion silicatos sobre gibbsita para una concentración inicial de Si de 33 ppm en solución a temperatura ambiente. Datos de Taylor (1987).

El máximo de absorción se encuentra en el rango de pH descrito en la literatura como óptimo para la síntesis de esmectita, que es 7,5-10 (Kloprogge y col.,1990, 1999). pH inferiores favorecen la formación de caolinita y superiores la de zeolitas.

El máximo de adsorción corresponde al valor de pH que es igual a la primera constante de disociación del ácido silícico ( $pK_1$ ), valor de pH en el que la concentración en solución del ion  $H_3SiO_4^-$  es máxima. Esta constante es dependiente de la temperatura. Noumov y col. (1971), calcularon los valores de estas constantes a diferentes temperaturas (tabla 4.16), observándose que con el aumento de la temperatura el valor de la constante disminuye, o lo que sería igual, el máximo en la curva de adsorción se desplaza hacia menores valores de pH al aumentar la temperatura del proceso. La variación de pH no es muy acusada, siendo de 0.8 unidades de pH al variar la temperatura de 25°C a 200°C.

<b>Tabla 4.16</b> : valores de las constantes de equilibrio expresadas en forma logarítmica de los procesos de disociación del ácido silícico para 25 y 200°C Datos extraídos de Noumov y col., (1971).		
Equilibrio de disociación	Log K a 25°C	Log K a 200°C
$H_4SiO_4 \leftrightarrow H_3SiO_4^- + H^+$	-9,8	-9,00
$H_3SiO_4^- \leftrightarrow H_2SiO_4^{2-} + H^+$	-11,7	-11,0



Las muestras del grupo 4.1.1.B.1. (caolinitas férricas) fueron sintetizadas a partir de los mismos geles que éstas. Las condiciones de los tratamientos fueron los mismos. La única diferencia es la solución hidrotermal empleada, en la síntesis de caolinita se empleo H<sub>2</sub>O desionizada que dio lugar a un pH final de 5.

En estas muestras se empleó una solución de NaOH 10<sup>-2</sup> M que a dado lugar a pH entre 7,5-9,1 coincidiendo los menores valores de pH con las síntesis a menores temperaturas (150 y 175°C) que es donde se han formado únicamente caolinita.

Si superponemos los valores de pH a la curva de adsorción de la figura 4.41 se observa que los pH de las caolinitas férricas se encuentran en la zona de baja adsorción de sílice. En cambio, las muestras de este grupo sintetizadas a baja temperatura poseen un pH que está en el límite inferior del rango óptimo para la formación de esmectita, y en la curva de adsorción estarían localizadas en zonas de media-alta adsorción del ion silicato. Las muestras de alta temperatura, presentan pH de tratamiento que estarían localizados en la zona de máxima adsorción.

La formación de caolinita conlleva la adsorción de una capa tetraédrica, mientras que la esmectita se formaría por adsorción de dos capas tetraédricas sobre la octaédrica. En las muestras de baja temperatura, las difracciones anómalas, la ausencia de fases esmectíticas en DRX y ATD y la presencia de bandas semejantes a la de esmectita en los espectros de IR, pueden ser atribuidos al efecto del pH y temperatura de la solución, donde pH ácidos dan lugar a caolinita (una sola capa tetraédrica), pH básicos a esmectita (2 capas) y pH intermedios pueden originar la formación de estructuras intermedias entre ambas fases, es decir, caolinita donde algunas láminas fuesen, al menos, parcialmente 2:1. La presencia de caolinita en las muestras de alta temperatura a pH próximos a 9, implica que indiferentemente del pH del tratamiento la formación de esmectita dioctaédrica no es posible sin la presencia de caolinita en el medio. Estudios más precisos (i.e. HRTEM) serán realizados para poder comprobar la existencia real de este tipo de fase cristalina.

Cristalquímicamente las esmectitas férricas sintetizadas son similares a las naturales. A partir de los resultados de ATD, las beidellitas formadas a alta temperatura son cis-vacantes, aunque con el aumento en hierro, se aprecia una progresión en la temperatura de pico hacia menores temperaturas, indicando un aumento en posiciones trans-vacantes (Drits y col., 1995; Cuadros y Altaner, 1998). En



las esmectitas férricas sólo las posiciones cis son ocupadas (Besson y col. 1983; Cardile, 1987; Luca, 1991; Madejová y col., 1994) mientras que en montmorillonita se ha observado la parcial o completa ocupación de posiciones octaédricas trans (Besson y col., 1983; Tsipursky y Drits, 1984; Cardile, 1988; Petit y col., 1992).

En la literatura se encuentran referencias sobre la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones tetraédricas en esmectitas (Goodman y col., 1976, Cardile, 1989 y Luca, 1991). En estas muestras se observa la banda de flexión de la vibración del enlace  $\text{AlOHFe}^{3+}$ , lo que indica que el  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra al menos parcialmente en posiciones octaédricas, distribuido de forma similar que en las muestras sintetizadas a partir de los mismos geles pero a pH inferiores (caolinitas férricas). Por otro lado, la banda de tensión asimétrica del enlace SiO es sensible a las incorporaciones de Al o Fe en posiciones tetraédricas en esmectitas. Esta banda está localizada a  $1045 \text{ cm}^{-1}$  en todas las muestras. En beidellita (sustituida tetraédricamente en Al por Si), se encuentra a aproximadamente  $1040 \text{ cm}^{-1}$  (Nadeau y col., 1985; Russell y Fraser, 1994) y en nontronita (sustituida tetraédricamente en  $\text{Fe}^{3+}$  por Si) a  $1004 \text{ cm}^{-1}$  (Goodman y col., 1976; Russell y Fraser, 1994). En consecuencia, la única evidencia que se tiene es sobre la ocupación del  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones octaédricas.



## 4.2. Composiciones Trioctaédricas

### 4.2.1. Geles magnésicos, sin Al ni Fe:

Dentro de este grupo se encuentran las muestras 15013, 17513, 20013 y 22513. Las condiciones de síntesis de estas muestras se dan en la tabla 4.17.

**Tabla 4.17.** : Condiciones de síntesis y análisis de las soluciones hidrotermales de las muestras.

Muestra	Comp. Gel (Si/Mg/Na)	Temp. (°C)	S.H.	pH <sub>final</sub>	Solución hidrotermal (ppm)			Mineralogía
					Si	Mg	Na	
15013	4/2,97/0,48	150	H <sub>2</sub> O	9,05	21,4	0,9	283,7	Kerolita/Estev.
17513	4/2,97/0,48	175	H <sub>2</sub> O	9,21	20,8	1,0	236,5	Kerolita/Estev.
20013	4/2,97/0,48	200	H <sub>2</sub> O	9,23	23,6	0,2	222,7	Kerolita/Estev.
22513	4/2,97/0,48	225	H <sub>2</sub> O	9,05	24,1	<l.d.	206,5	Kerolita/Estev.

**S.H.** solución hidrotermal. **<l.d.** menor del límite de detección. **Estev.** Estevensita

Los diagramas de polvo de los minerales obtenidos (figura 4.42) presentan las bandas disimétricas (*hk*) de un mineral 2:1 trioctaédrico. La reflexión (001) no se aprecia en las muestra sintetizada a 225°C. A 150 y 175°C sólo se identifican hombros sin un máximo observable y a 200°C es donde la banda permite identificar un máximo de reflexión localizado a 9,8 Å. Este espaciado en minerales 2:1 trioctaédricos es característico de talco o kerolita.

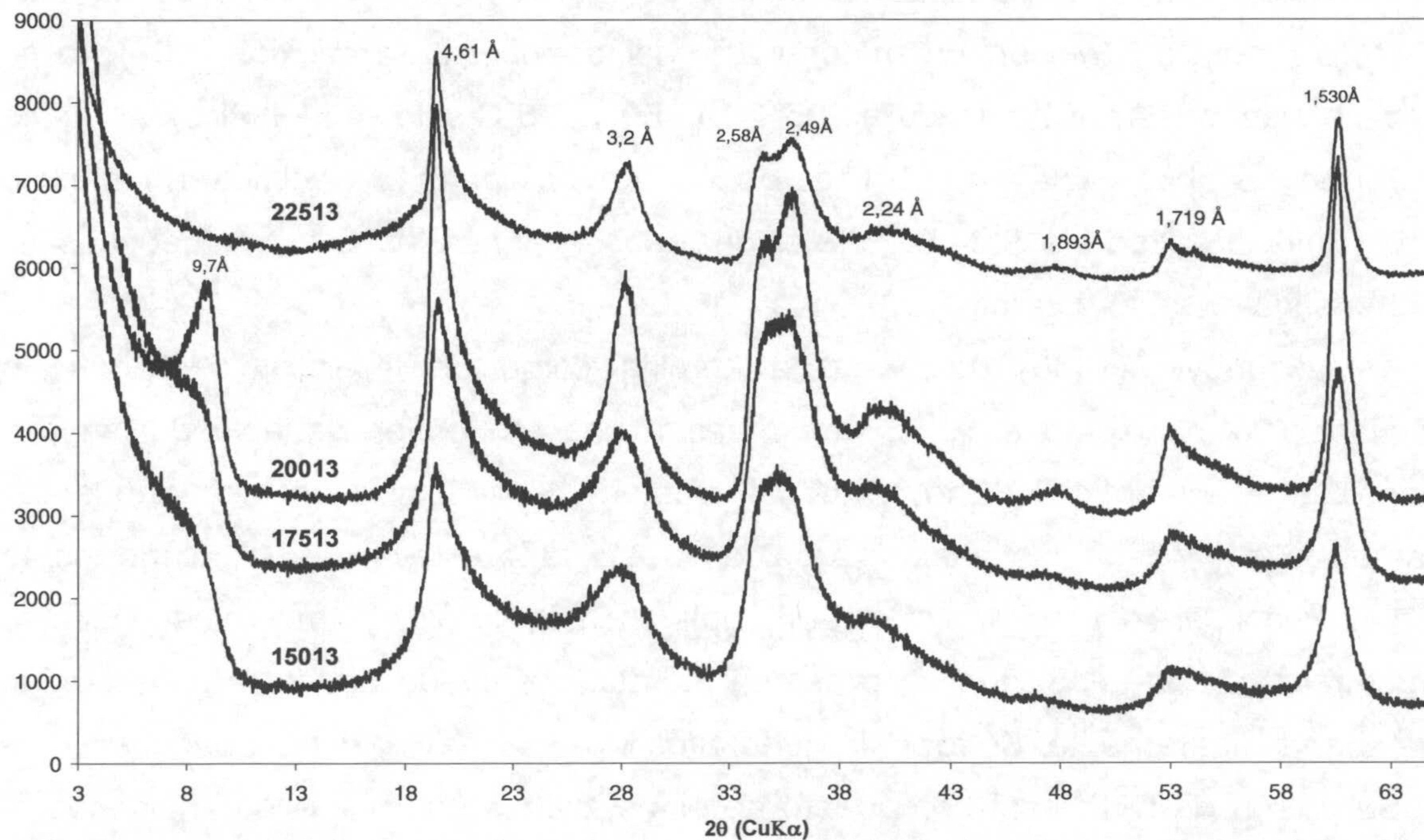
Maksimovic (1966) definió a la kerolita como un filosilicato 2:1 con un espaciado (001) próximo a 10 Å, que muestra una proporción variable de láminas expansibles y lo definió como “material aleatoriamente empaquetado” donde los parámetros *a* y *b* son los mismos que los de talco y estevensita. Posteriormente Brindley y col. (1977) y Brindley (1980) definen a la kerolita como mineral similar estructuralmente al talco, que se presenta hidratado y puede poseer alguna lámina que expanda ligeramente. Su fórmula general es  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$  donde  $n \approx 0.75-1.2$ . Su patrón de DRX está compuesto de picos anchos mal resueltos, indicando el extremadamente pequeño tamaño de cristal, un alto desorden de apilamiento, o ambos efectos a la vez (Brindley y col., 1977; Martín de Vidales y col., 1991).

En la figura 4.43. se exponen las difracciones de talco, kerolita y estevensita. Comparando los diagramas de las muestras con los de la figura 4.43 se observa que



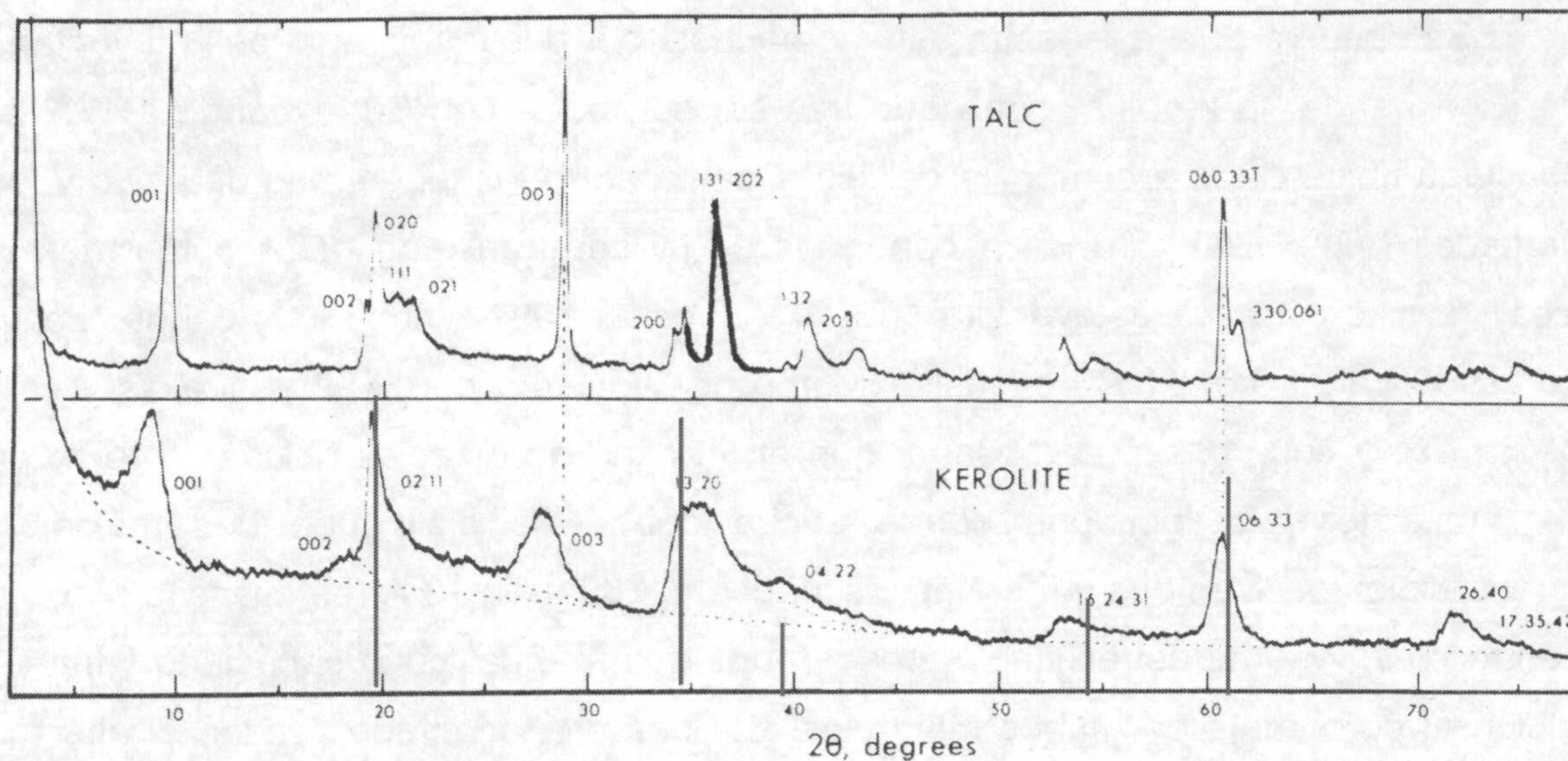
el resto de reflexiones coinciden con aquellas de kerolita. La banda (06,33) se presenta a 1,530 Å espaciado típico de mineral 2:1 trioctaédrico.

Los tres minerales expuestos en el diagrama 4.43. son muy próximos estructuralmente, y por ello sus diagramas de difracción son bastante similares. Las diferencias más acusadas hacen referencia a la resolución de las bandas, siendo mayor cuanto menores sean las distorsiones en la red cristalina (el talco se presenta con difracciones bien resueltas en forma de picos mientras que la kerolita posee bandas anchas difícil de atribuirles un máximo de intensidad). Las muestras 20013 y 22513 presentan las bandas con mayor resolución, y permite diferenciar que en aquellos espaciados en los que estarían presentes las reflexiones de estevensita, las bandas se presentan con mayor resolución e intensidad que las que le corresponde a la kerolita (i.e. banda a 2,58 Å), aunque esas bandas podrían también atribuirse a talco. En un caso o en otro, estas muestras no son kerolita pura, sino que debe de estar presente otra fase que puede ser talco o estevensita.



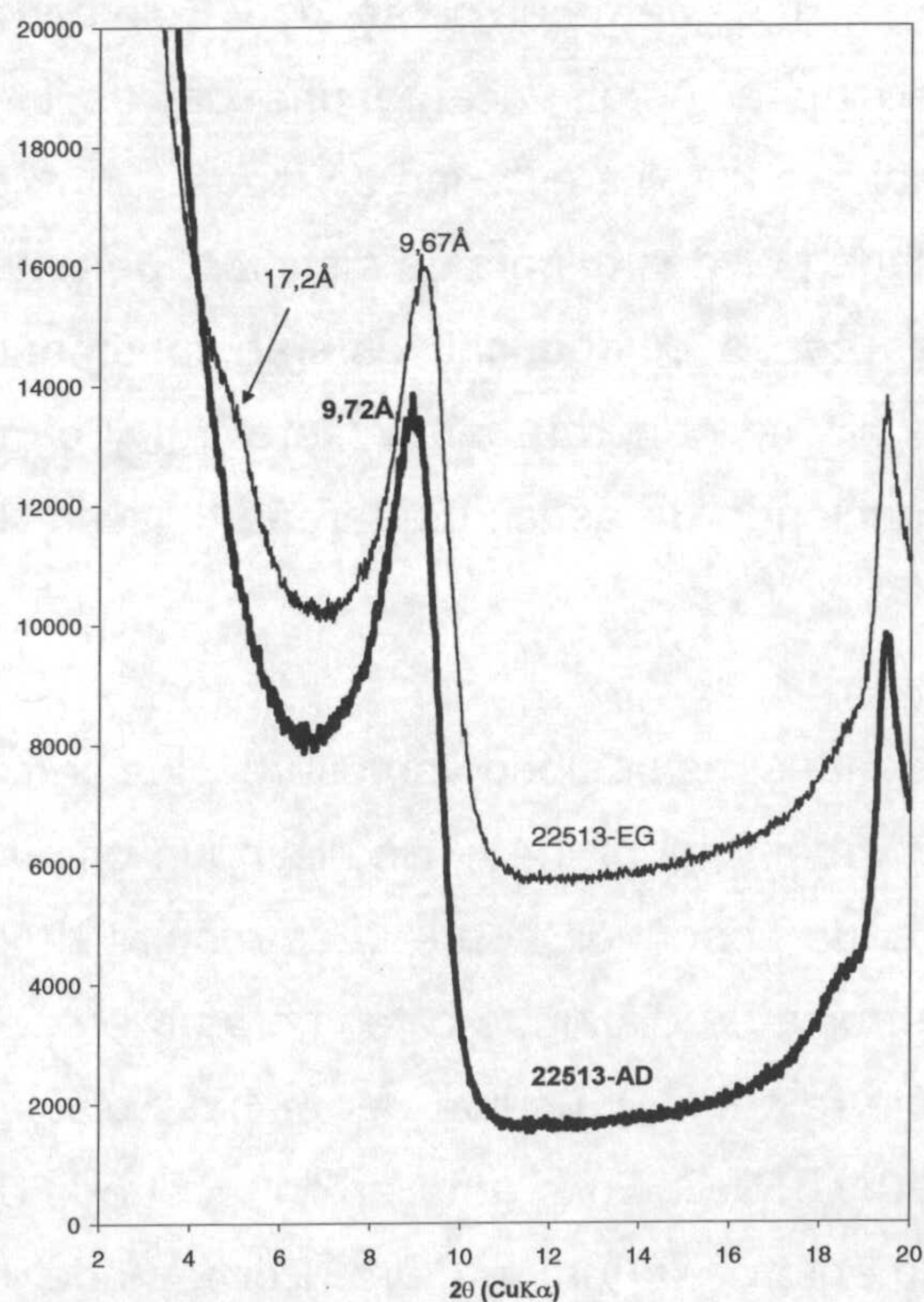
**Figura 4.42:** Diagramas de DRX de las muestras sintetizadas con Si y Mg.





**Figura 4.43:** Difractogramas de talco y kerolita. Sobre el diagrama de kerolita se superponen las líneas correspondientes a las reflexiones de estevensita, las cuales mantienen las relaciones de intensidad. Datos extraídos de Brindley 1980.

Para diferenciar cual es la otra fase presente (además de kerolita), el talco y la estevensita presentan comportamientos distintos al ser solvatados en una atmósfera de etilen-glicol. En la figura 4.44 se muestran las preparaciones orientadas, secada al aire y en atmósfera de etilen-glicol de la muestra 22513.



**Figura 4.44:** Preparaciones orientadas de la muestra 22513. AD secada al aire. EG en atmósfera de etilen-glicol.



Se observa que la muestra está compuesta por dos fases, una fase mayoritaria que no expande, la kerolita y otra que tras ser solvatada con EG expande a 17,2 Å, espaciado típico de una esmectita cálcica. Comparando los diagramas de polvo y los orientados (AD y EG), con los encontrados en la literatura y definidos como mezcla física de kerolita y estevensita (Elton y col., 1997) con los datos como interestratificados kerolita/estevensita (Martin de Vidales y col., 1991; Cuevas y col., 1993; Pozo y col., 1999), se observa que en el caso de mezclas físicas, la reflexión (001) está formada por una banda ancha donde se distinguen dos máximos, correspondientes a ambos minerales y situados a 9,65 y 12-13 Å (estevensita sódica), mientras que los interestratificados poseen una sola banda, cuyo espaciado varía en función al porcentaje en ambos minerales. El diagrama orientado secado al aire fue comparado con los calculados por el software de simulación NEWMOD 2.02 (Reynolds y Reynolds, 1995). Se usaron como espaciados de la reflexión (001), para kerolita ( $d(001)_A$ ) 9,65 Å y para esmectita ( $d(001)_B$ ) el valor por defecto del programa a esmectita trioctaédrica saturada en  $Ca^{2+}$  con dos moléculas de agua. La simulación más satisfactoria correspondió a aquella que consideraba un número de láminas coherentemente apiladas en el eje  $c^*$  (N) de 5 para una ordenación aleatoria (Reichweite =0) y para porcentajes de 80% de Kerolita y 20% de esmectita. En consecuencia estas muestras se identifican como interestratificado de kerolita/estevensita.

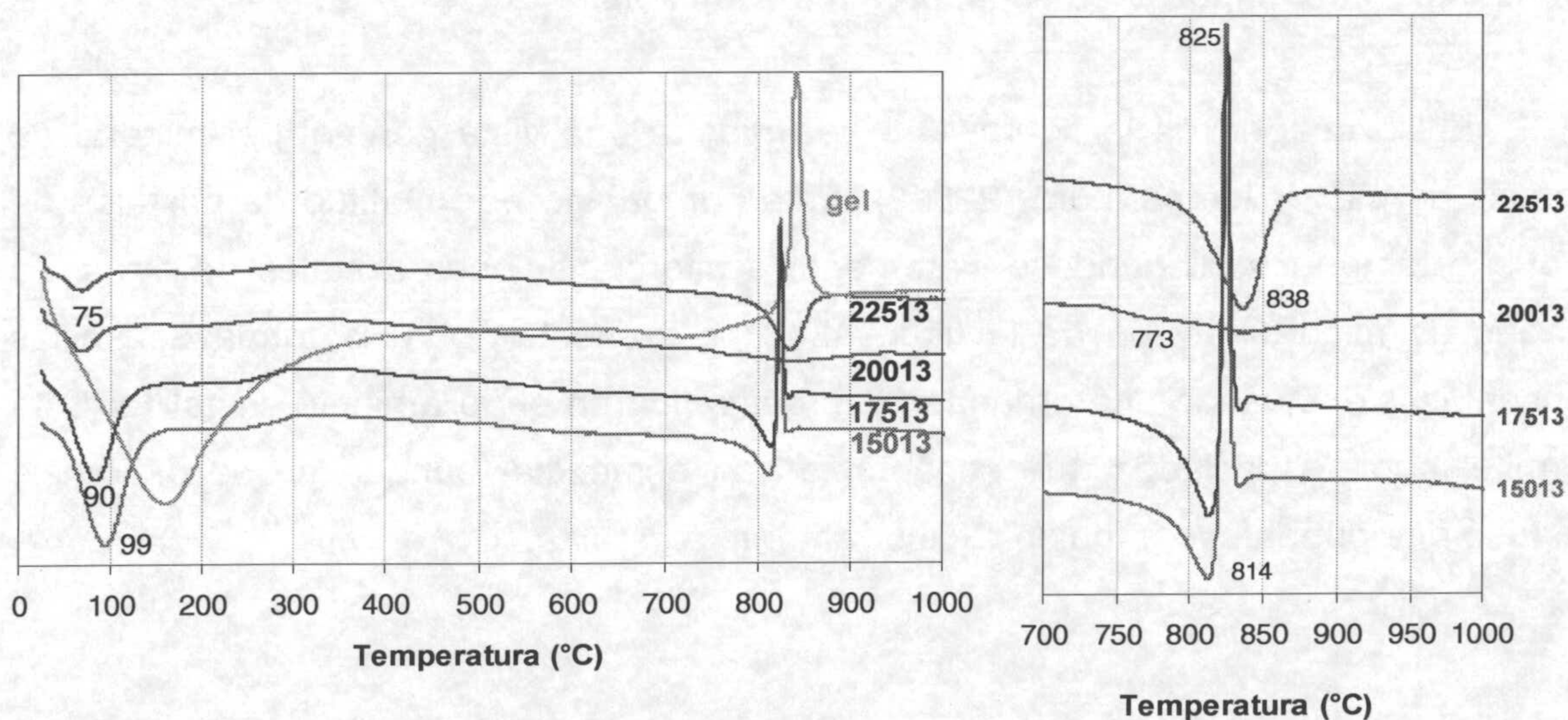
La estevensita es una esmectita cuyo déficit de carga es octaédrico. Esta carga se origina no por sustituciones isomórficas sino al estar vacante una de las tres posiciones octaédricas que en el caso de un talco o kerolita estarían ocupadas por Mg. En definitiva, esta muestra está interestratificada por dos minerales distintos, pero por el mismo tipo de estructura 2:1 donde unas capas octaédricas estarán totalmente ocupadas por átomos de Mg y en consecuencia no generan carga (kerolita), y otras capas octaédricas que poseen vacantes produciendo un déficit de carga positiva a la estructura (estevensita).

En el análisis térmico diferencial de las muestras se observan diferencias con la variación de la temperatura del proceso hidrotermal (Figura 4.45). Se distingue un pico endotérmico a baja temperatura asociado a agua adsorbida sobre la estructura de la arcilla y el gel, una segunda reacción endotérmica se distingue a temperaturas entre 200 y 300°C atribuida a agua más fuertemente retenida. La curva de deshidroxilación de la estructura arcillosa se presenta entre 800 y 850°C. En la ampliación mostrada de esta zona se observan diferencias con el aumento de la temperatura. Por un lado, al aumentar la temperatura una reacción exotérmica deja de distinguirse. En el gráfico



global, la curva verde corresponde al gel de partida, este experimenta una reacción exotérmica a alta temperatura, que en el caso del material fresco se produce a 840°C. En el caso de las muestras de baja temperatura, esta reacción se observa a 825°C posiblemente debido al estado ya avanzado de transformación del gel.

En estevensita natural (i.e. estevensita Paterson, New Jersey, USA, Faust y col., 1959) la deshidroxilación de la estructura se produce a 860°C, aunque en ocasiones va acompañada de una previa deshidroxilación a 800-820°C de menor intensidad (Faust y col., 1959; Mackenzie, 1972). El producto obtenido tras la deshidroxilación es enstatita ( $MgSiO_3$ ) y  $SiO_2$  (Bradley y Grim, 1951; Mackenzie, 1972). En las muestras de síntesis, la deshidroxilación se produce a menor temperatura que en la estevensita natural. En síntesis de esmectitas trioctaédricas, Decarreau (1980) observó que las deshidroxilaciones de las muestras sintéticas se producían a aproximadamente 100°C menos que en sus análogos naturales. Por otro lado, no se tienen datos sobre la curva y temperatura de deshidroxilación de kerolita, la cual al ser fase mayoritaria en la muestra influirá en estos aspectos. No se aprecian reacciones relacionadas con la presencia de talco cuya deshidroxilación da lugar a una curva endotérmica entre 950-1000°C (Bradley y Grim, 1951; Mackenzie, 1972).



**Figura 4.45:** Análisis térmico diferencial de las muestras en estudio.

Las estimaciones porcentuales de la cantidad de material neoformado (tabla 4.18) se han realizado sobre la base del 5% de  $OH^-$  estructurales en esmectita



(descrito anteriormente), esta aproximación se considera adecuada a pesar de la presencia de kerolita debido a su similitud estructural. Las cantidades estimadas son superiores que en muestras dioctaédricas sin presencia de Mg, de acuerdo con Decarreau (1980) que afirmó que la esmectita con Mg en posiciones octaédricas son las más fácilmente sintetizables a temperaturas y presiones bajas.

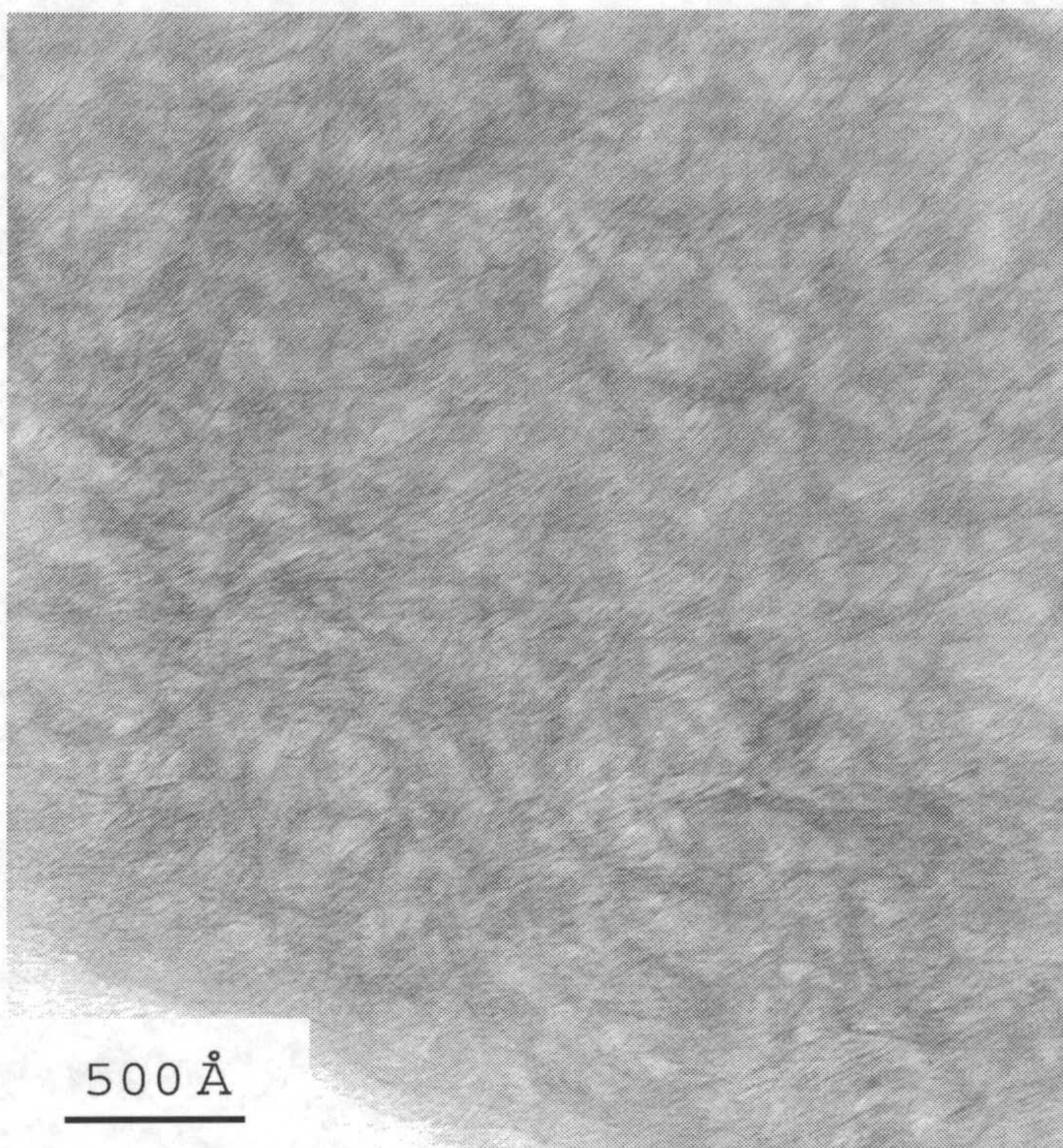
**Tabla 4.18:** Estimación de la cantidad de mineral neoformado a partir de datos de TG.

MUESTRA	% Mineral neoformado
15013	48
17513	50
20013	65
22513	76

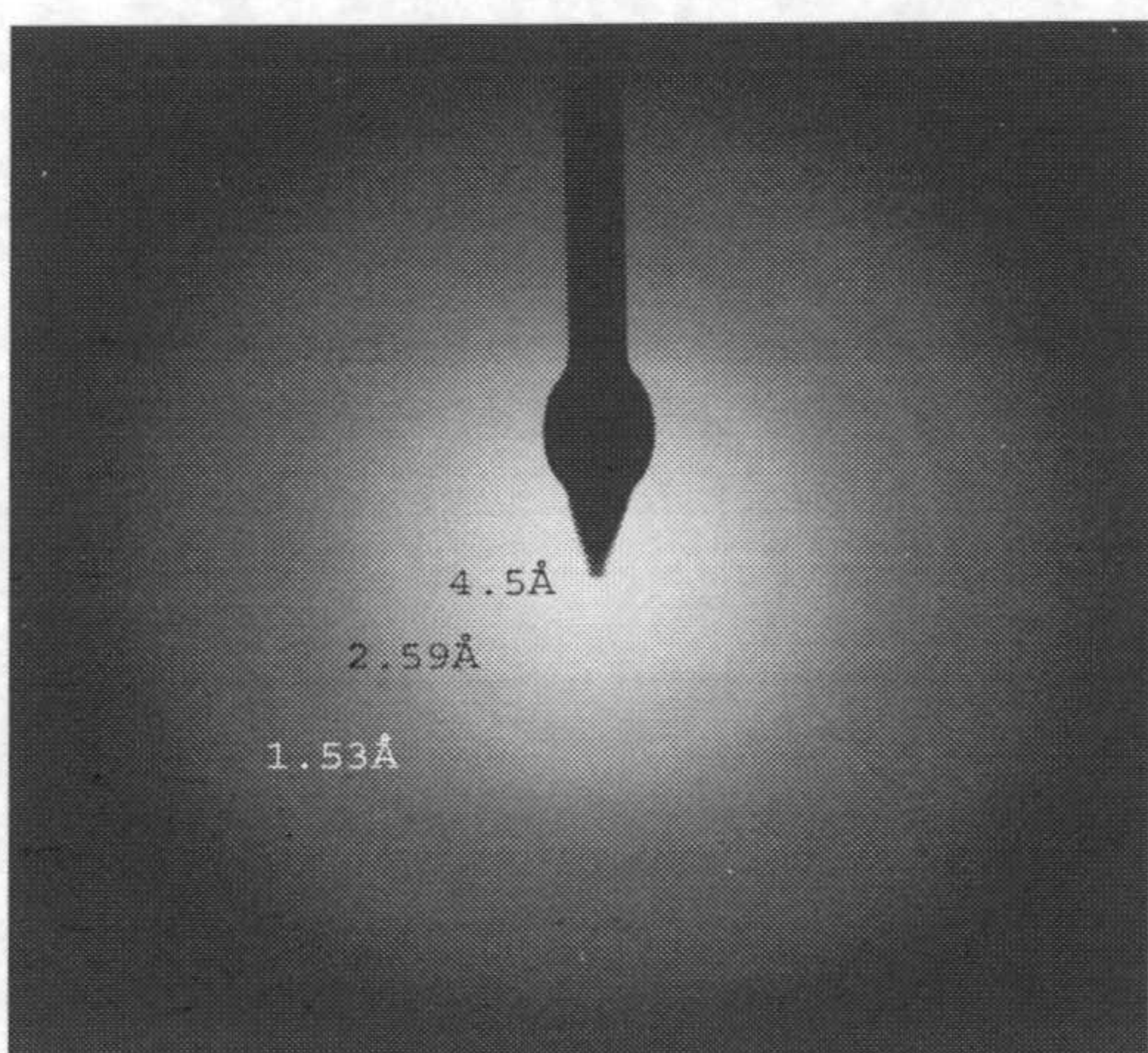
El estudio por microscopía electrónica de transmisión se realizó embutiendo la muestra en resina epoxi, posteriormente se realizaron cortes perpendiculares al plano de deposición de la muestra. El fin era llegar a discernir como eran los apilamientos entre las láminas de kerolita y estevensita. Las imágenes obtenidas no permitían concluir a este respecto debido a que los empaquetamientos laminares no eran abundantes y en ningún caso superiores a 3-5 láminas.

En la imagen de la figura 4.46 se muestra una vista general del mineral de síntesis de mayor temperatura (22513). Está compuesto por multitud de cristales de pequeño tamaño no llegándose claramente a diferenciar unos cristales de otros. La imagen de microdifracción de la figura 4.47 se presenta sobre la forma de anillos concéntricos, indicando una ordenación turbostrática en el apilamiento cristalino. Ésta permite medir espaciados que son propios de esmectita, aunque no se diferenció ninguno que pueda ser atribuido exclusivamente a kerolita.





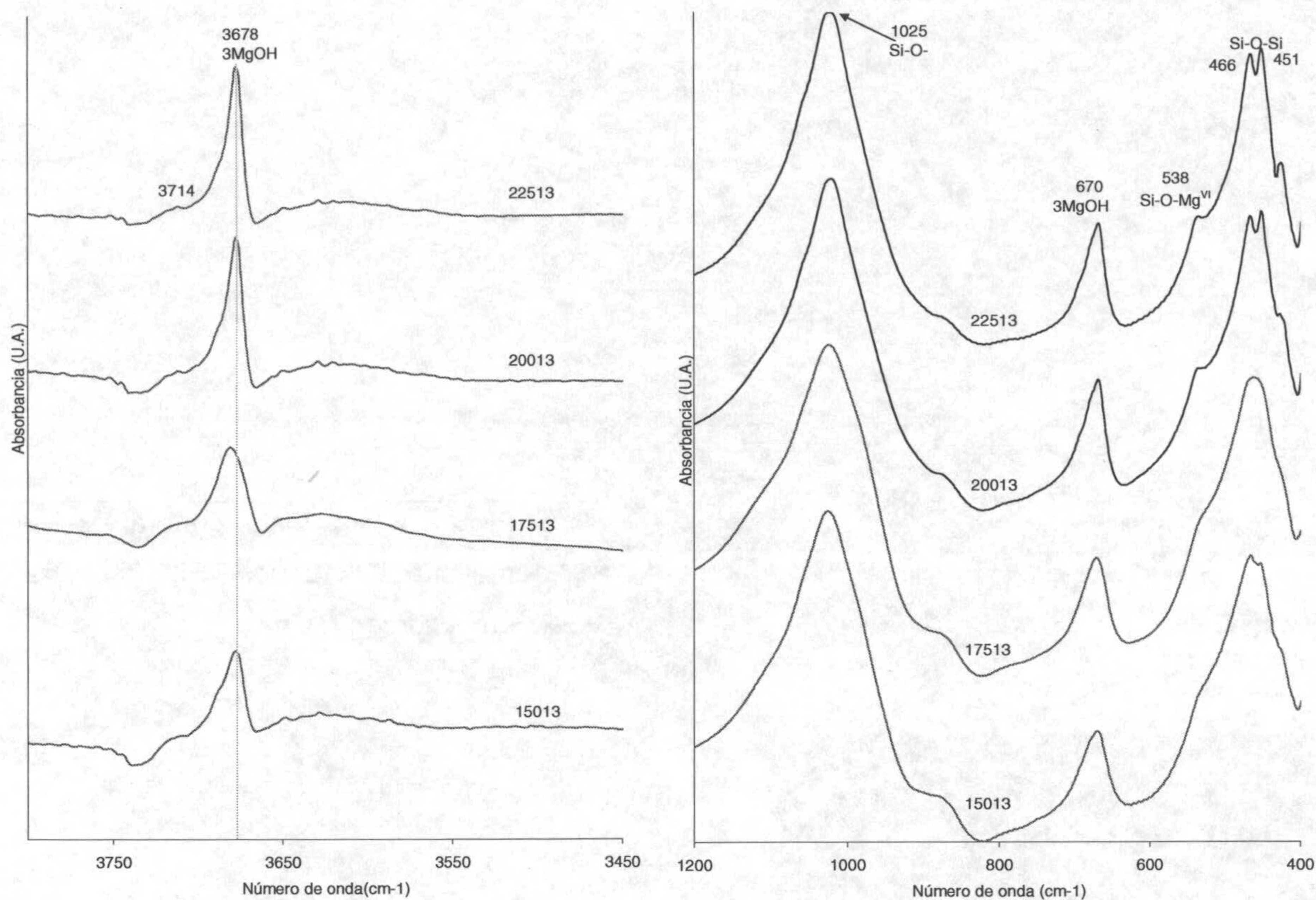
**Figura 4.46:** Vista general de la muestra 22513 por TEM (muestra embutida en resina).



**Figura 4.47:** Imagen de microdifracción de la muestra 22513. Los espaciados medidos coinciden con los de esmectita trioctaédrica.

Los espectros de infrarrojo de estas muestras son característicos de estructuras cristalinas de minerales 2:1 trioctaédricos (figura 4.48). Las diferencias entre los espectros de IR de kerolita y estevensita son muy sutiles (Elton y col., 1997). La banda de absorción de la vibración de tensión del enlace OH-O localizada aproximadamente a  $3340\text{ cm}^{-1}$  tiende a ser más intensa en estevensita que en kerolita (Elton y col., 1997). En las muestras no se aprecian diferencias significativas en esta banda con la temperatura.





**Figura 4.48:** Espectros de IR de las muestras del grupo 13 sintetizadas a distintas temperaturas. Izda. Ventana espectral de la región de tensión. Dcha. Región de flexión.

En la región de altas frecuencias (tensión), la pequeña banda localizada a  $3714\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a una ligera variación en el modo de vibración de tensión del  $\text{OH}^-$  originada por la repulsión electrostática causada por la incorporación de iones  $\text{K}^+$  en el espacio ditrigonal de la esmectita (Russell y Fraser, 1994). Esta banda no está presente en el espectro del talco. La banda de alta intensidad situada a  $3678\text{ cm}^{-1}$  se atribuye clásicamente al modo de vibración de tensión del enlace  $3\text{Mg-OH}$  en filosilicatos magnésicos, indiferentemente talco, kerolita, estevensita o saponita (Wilkins y Ito, 1967).

En la región de flexión, la banda de mayor intensidad correspondiente a la vibración de tensión del enlace Si-O se encuentra a  $1025\text{ cm}^{-1}$ , frecuencia superior que a la que se encuentra en el caso de talco ( $1018\text{ cm}^{-1}$ , Farmer, 1974; Russell y Fraser, 1994) y estevensita ( $1013\text{ cm}^{-1}$ , Russell y Fraser, 1994). En el resto de bandas no se



aprecian diferencias significativas con respecto a las comúnmente descritas en filosilicatos trioctaédricos.

Con el aumento de la temperatura se observa un aumento en la resolución de las bandas de acuerdo con el aumento en el porcentaje de mineral neoformado estimado por ATD.



#### 4.2.2. Geles magnésicos, con Al y sin Fe:

Dentro de este grupo se encuentran las muestras del grupo 14: 15014, 17514, 20014 y 22514, y del grupo 15: 15015, 17515, 20015 y 22515. Las condiciones de síntesis de estas muestras se dan en la tabla 4.19.

**Tabla 4.19.** : Condiciones de síntesis y análisis de las soluciones hidrotermales de las muestras de los grupos 14 y 15.

Muestra	Comp. Gel (Si/Al/Mg/Na)	Temp. (°C)	S.H.	pH <sub>final</sub>	Solución hidrotermal (ppm)				Mineralogía
					Si	Al	Mg	Na	
15014	4/0,17/2,69/0,63	150	H <sub>2</sub> O	8,53	33,1	<l.d.	0,9	212,8	Kerolita/Sm.
17514	4/0,17/2,69/0,63	175	H <sub>2</sub> O	7,86	24,8	<l.d.	0,6	224,2	Kerolita/ Sm.
20014	4/0,17/2,69/0,63	200	H <sub>2</sub> O	8,18	30,4	<l.d.	0,2	202,6	Kerolita/ Sm.
22514	4/0,17/2,69/0,63	225	H <sub>2</sub> O	8,01	22,9	<l.d.	0,7	214,6	Kerolita/ Sm.
15015	4/0,34/2,43/0,69	150	H <sub>2</sub> O	8,18	29,6	<l.d.	0,3	234,1	Sm /Kerol.
17515	4/0,34/2,43/0,69	175	H <sub>2</sub> O	7,89	23,0	<l.d.	0,4	241,9	Sm / Kerol.
20015	4/0,34/2,43/0,69	200	H <sub>2</sub> O	7,83	26,9	<l.d.	<l.d.	234,1	Sm / Kerol.
22515	4/0,34/2,43/0,69	225	H <sub>2</sub> O	7,36	27,0	<l.d.	0,3	227,2	Sm / Kerol.

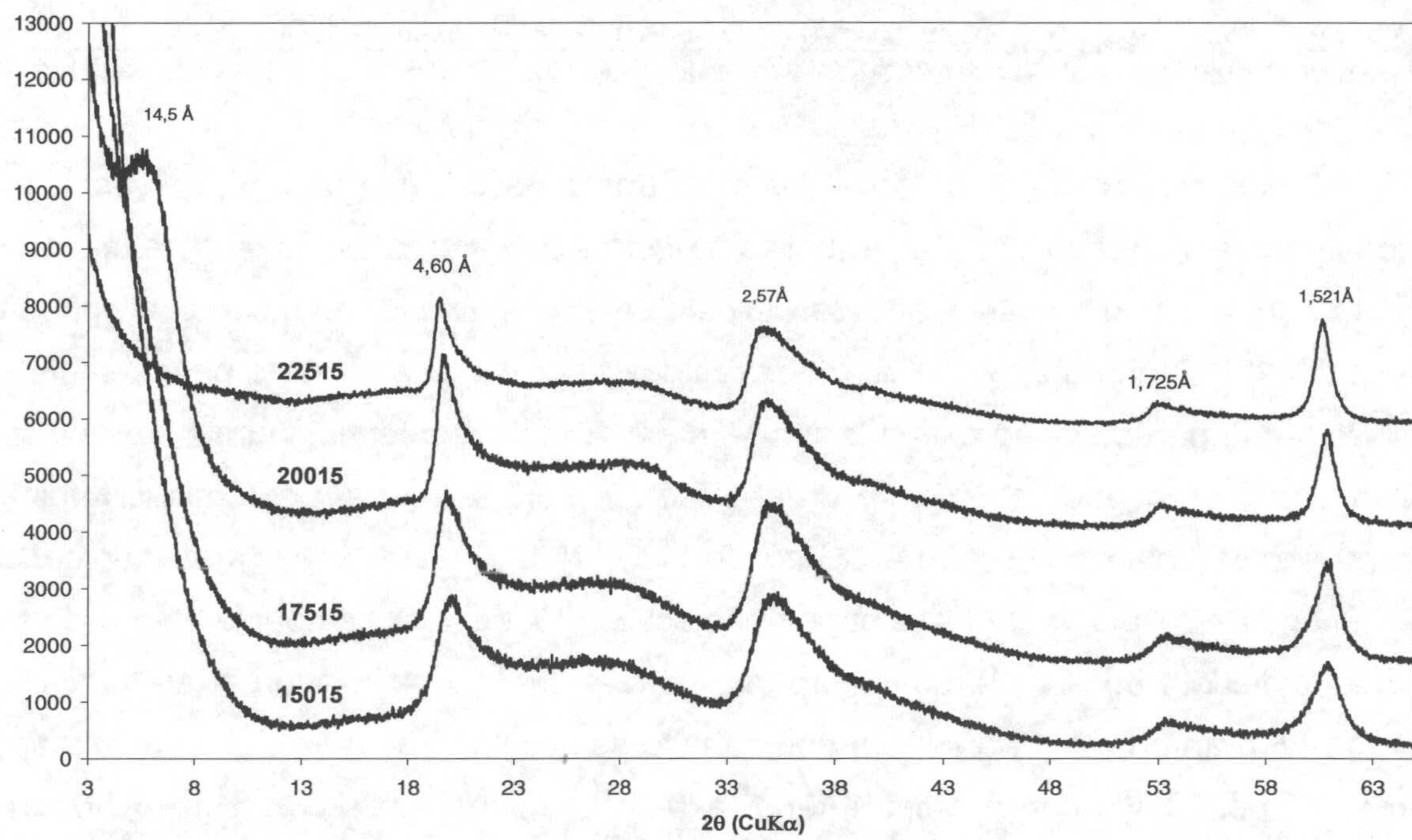
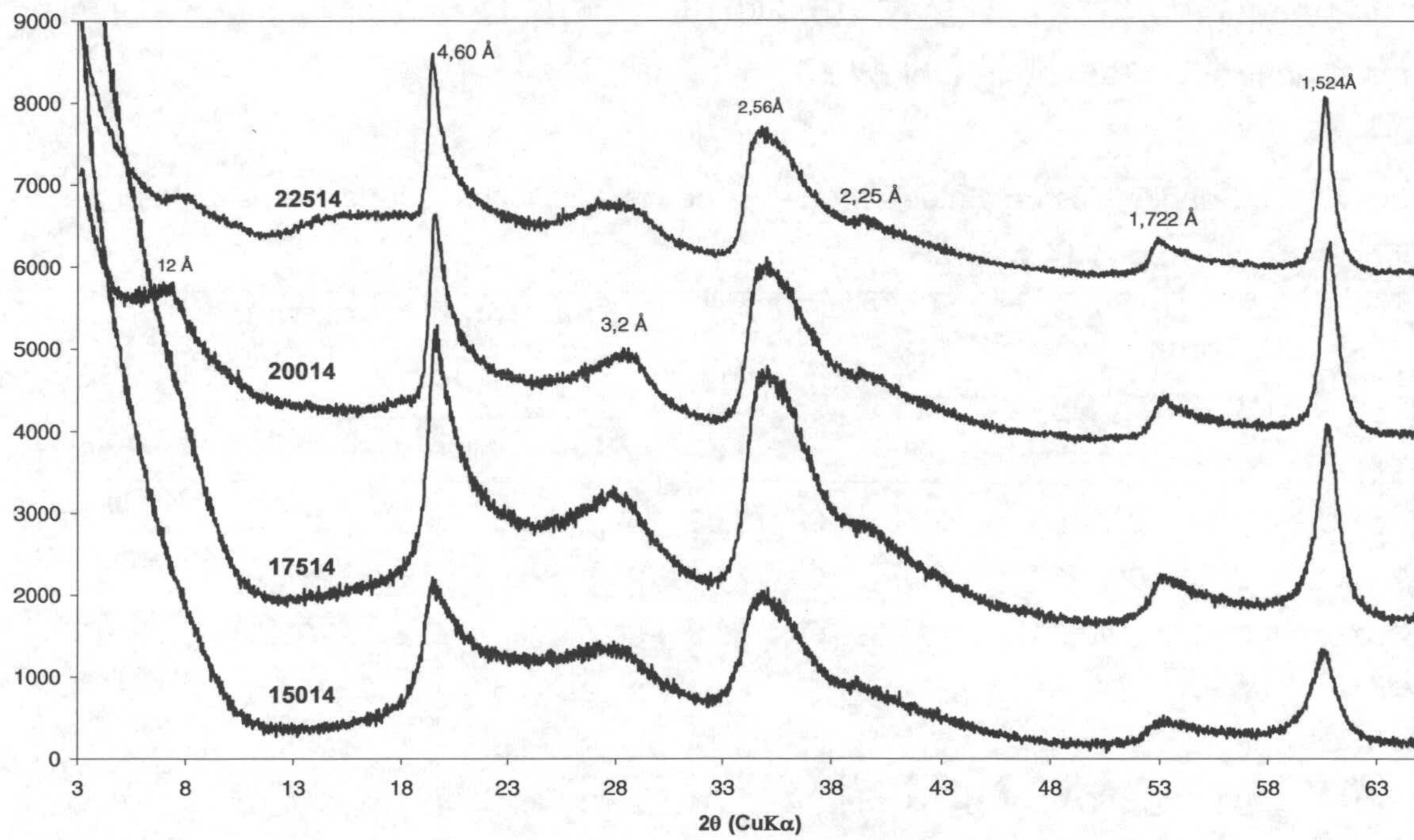
**S.H.** solución hidrotermal. **<l.d.** menor del límite de detección. **Sm.** Esmeclita. **Kerol.** Kerolita

En los diagramas de polvo de las muestras sintéticas (figura 4.49) se observa a bajos ángulos la banda (001) en aquellas muestras que fueron sintetizadas a mayores temperaturas. Como en casos anteriores, esta banda está mejor resuelta en el caso de síntesis a 200°C que a 225°C. Las muestras del grupo 14, cuando esta banda se llega a observar, aparece a aproximadamente a 12 Å. Una esmeclita pura saturada en calcio posee un espaciado mínimo en el eje c\* de 13,6 Å (para un porcentaje mínimo de humedad relativa del 20%, Sato y col., 1992). Este espaciado atípico si corresponde a una estructura tipo esmeclita puede ser atribuida bien a un interestratificado, que por el quimismo del gel de partida y en función a las muestras del apartado anterior podría ser del tipo kerolita/esmeclita, o bien a una estructura tipo esmeclita pero cuya carga fuese inferior a 0,2 por celdilla unidad lo que provocaría este espaciado. En el caso de las muestras del grupo 15, el espaciado de la banda (001) es de 14,5 Å.

El resto de bandas observadas en los diagramas corresponden a las bandas disimétricas (hk) de minerales 2:1 trioctaédricos. La banda (060) se desplaza



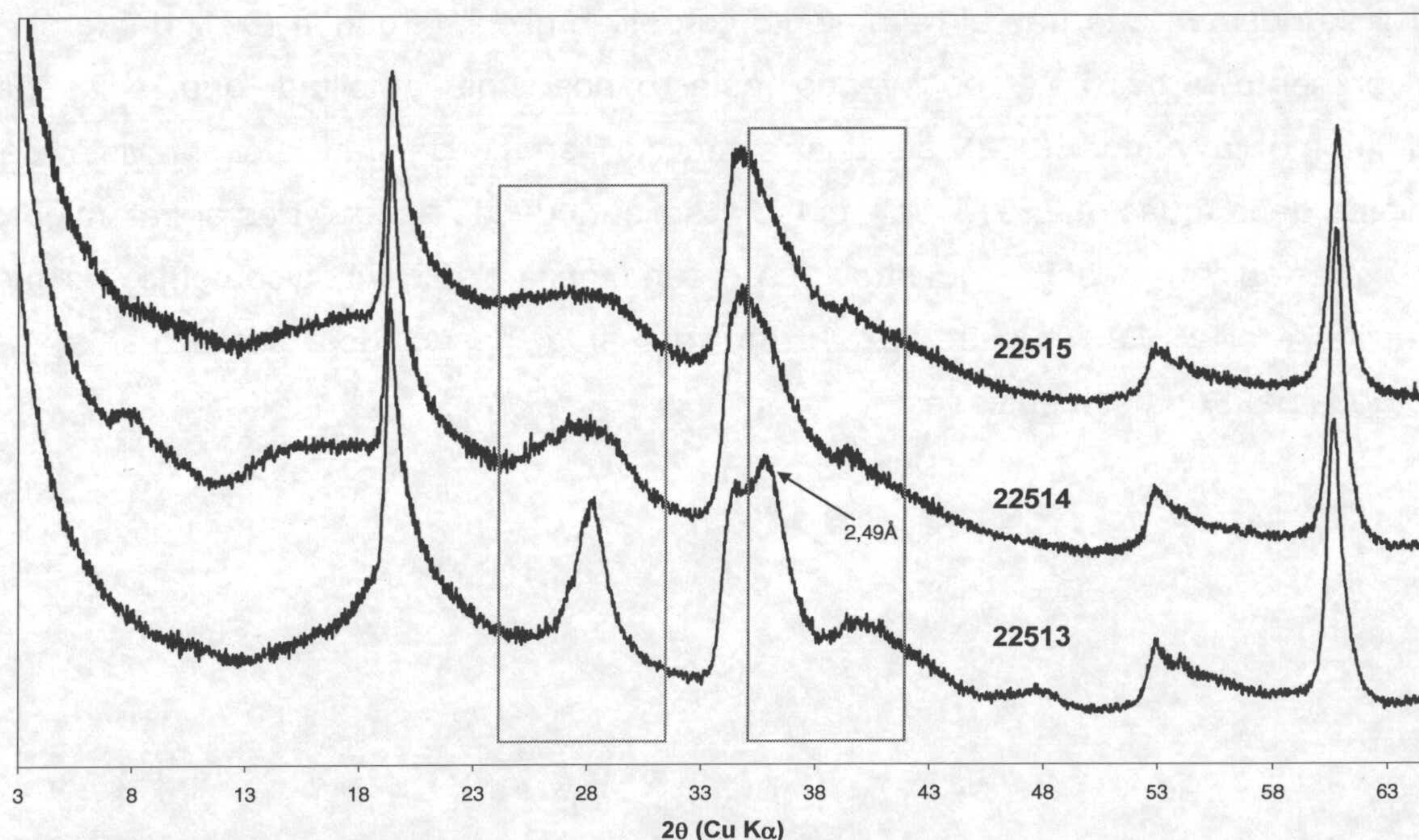
ligeramente hacia menores espaciados cuando la cantidad de Al en el gel de partida aumenta.



**Figura 4.49:** Diagramas de DRX de las muestras en estudio organizadas por grupos y temperatura de tratamiento creciente.



En la figura 4.50 se comparan los diagramas de DRX de las muestras de 22514 y 22515, y se incorpora el diagrama de la muestra 22513 (0.8 Kerolita/ 0.2 estevensita), se observa que con el aumento en la cantidad de Al en el material de partida, las bandas correspondientes a la kerolita disminuyen en intensidad, incluso haciéndose inapreciables. En el caso de la banda localizada en torno a los  $28^\circ 2\theta$ , en kerolita corresponde al armónico de la función de interferencia (003), aunque en esmectitas trioctaédricas una banda similar ha sido observada tanto en muestras naturales (Faust y col., 1959; Granquist y Pollack, 1959) como en sintéticas (Decarreau, 1980). Esta banda puede tener dos orígenes distintos (Decarreau, 1980), por un lado corresponder al armónico (004) en el caso de que la muestra no esté bien desorientada, o bien puede corresponder a una banda de difusión del agua higroscópica de la esmectita (Pons y col., 1980). En todo caso, el que esta banda siga presente en la muestra de mayor contenido en Al no puede ser exclusivamente asociada a la presencia de kerolita. La reflexión a  $2,49 \text{ \AA}$  si es característica de talco y kerolita (figura 4.43). El aumento en la cantidad de Al provoca una disminución en la intensidad de esta banda, la cual en el caso de la muestra 22515 no parece presentar un máximo, y en caso de estar presente, la banda (13,20) de la esmectita la enmascara completamente. Otra banda que disminuye en intensidad y que parcialmente puede ser atribuida a kerolita es la (04,22) localizada a  $2,24 \text{ \AA}$  ( $\approx 40^\circ 2\theta$ ).



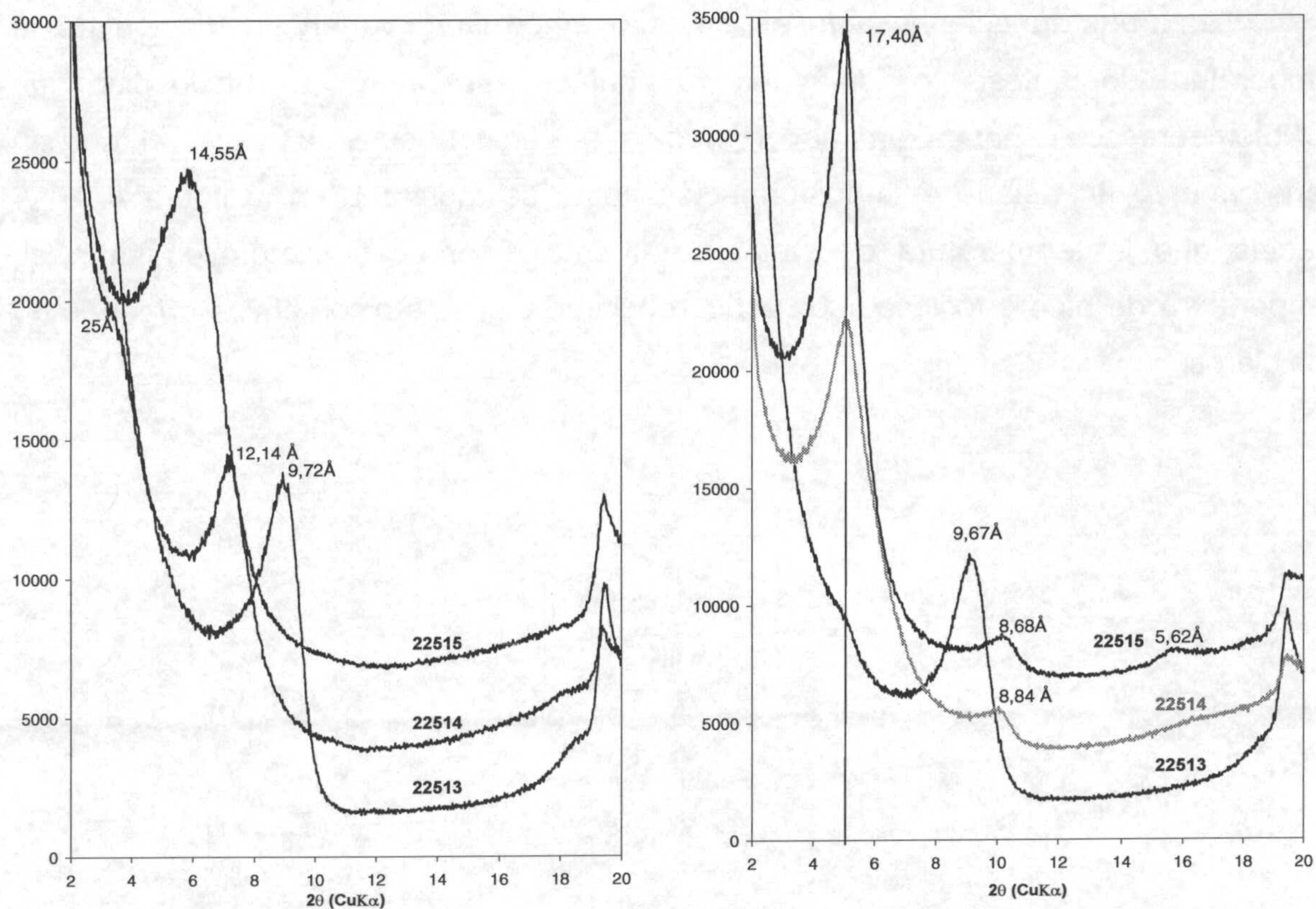
**Figura 4.50:** Diagramas de DRX de las muestras sintetizadas a mayor temperatura de los grupos 13, 14 y 15.



Los preparados orientados de las muestras de alta temperatura (22514 y 22515) se muestran en la figura 4.51. La figura de la izquierda corresponde a los agregados orientados secados al aire (AD) de las dos muestras junto con el correspondiente a la muestra 22513 (similar que en la figura anterior). Se puede observar una evolución en el espaciado de la banda (001) con el aumento en la cantidad de Al en el material de partida. La muestra 22514, presenta la reflexión (001) a 12,14 Å y un hombro a aproximadamente 25 Å, esta última reflexión debe de ser atribuida posiblemente a la formación de una superestructura al coincidir en espaciado con aproximadamente el doble del espaciado de la banda (001). La muestra 22515 posee el espaciado de la banda (001) a 14,55 Å, el cual es característico de esmectita cálcica.

Las preparaciones secadas en atmósfera de etilen-glicol (figura 4.51 derecha) muestran una expansión de las bandas (001) de las muestras 22514 y 22515 a 17,4 Å, lo que permite asegurar la presencia de fases esmectíticas en estas muestras. Las reflexiones (002) en cambio no son similares para ambas muestras. La muestra 22514 posee esta banda a 8,84 Å mientras que la 22515 lo presenta a 8,68 Å. En el caso de la muestra 22514, la banda (002) manifiesta la presencia de otra fase que provoca un desplazamiento de esta banda hacia mayores espaciados que el que teóricamente correspondería en caso de esmectita pura ( $17,4 / 2 \approx 8,7$  Å). En el caso de la muestra 22513, se observa que tras el tratamiento con etilen-glicol, la banda (001) de kerolita está presente a 9,67 Å poseyendo esta banda una amplitud que solaparía parcialmente la banda (002) de una esmectita, en consecuencia a la vista del quimismo de la muestra 22514 y del comportamiento de las bandas tras el tratamiento con etilen-glicol, esta muestra se caracteriza mineralógicamente como esmectita/kerolita. La muestra 22515 no presenta espaciados diferentes a los esperados para una esmectita.





**Figura 4.51:** Agradados orientados de las muestras 22513, 22514 y 22515. Izada. Secados al aire (AD). Dcha. Solvatados con etilén-glicol (EG).

El análisis térmico diferencial de estas muestras manifiesta diferencias significativas tanto con el aumento de la temperatura del proceso hidrotermal, como con la progresiva incorporación de Al en la estructura.

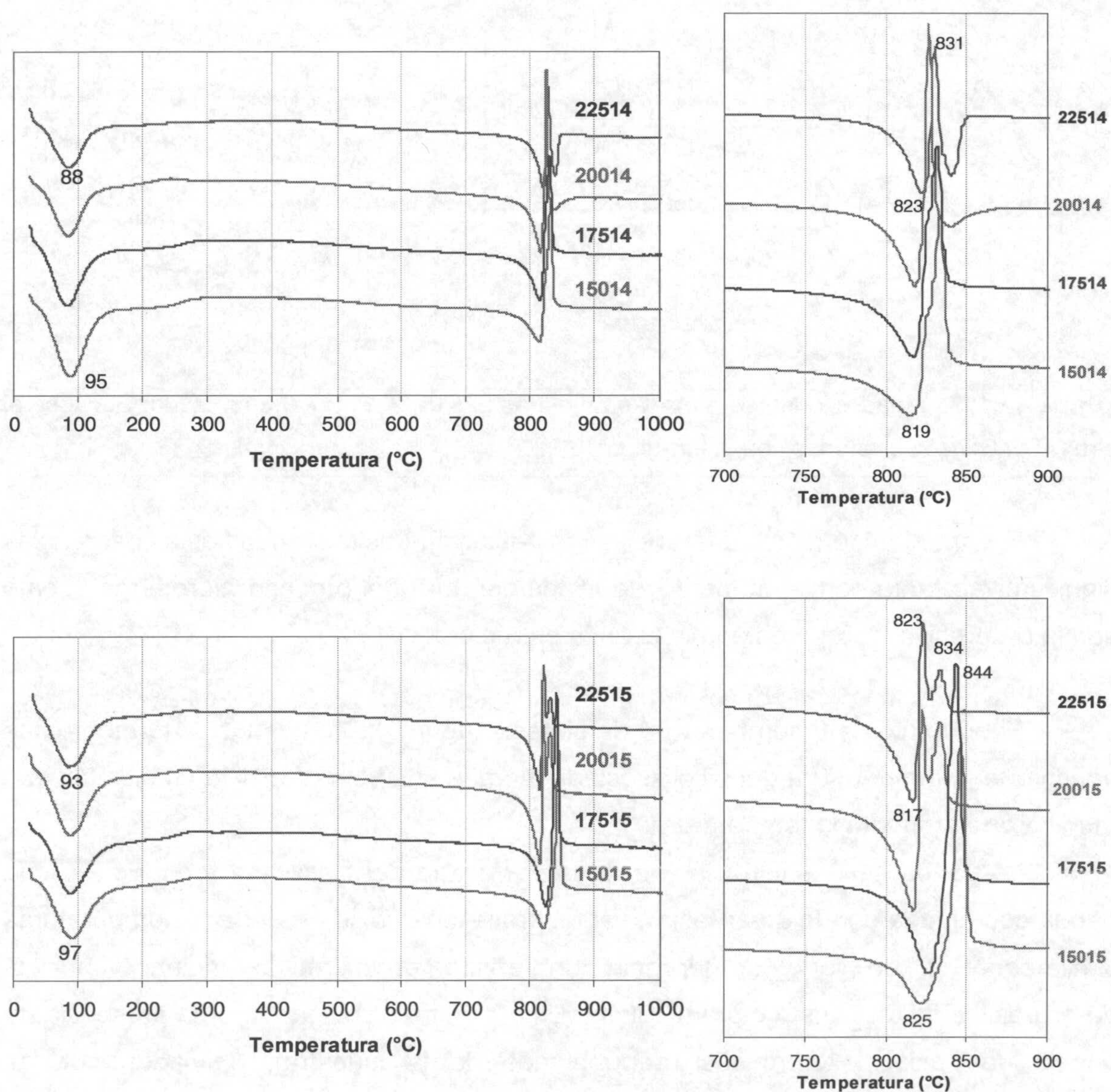
El aumento de la temperatura de síntesis (figura 4.52), da lugar a termogramas en los que la temperatura del pico asociado al agua adsorbida (85-100°C) disminuye a medida que aumenta la temperatura.

La banda de deshidroxilación de la estructura del filosilicato formado, es una banda combinada donde se aprecian varios procesos que se producen a temperaturas similares. Por un lado se aprecia un efecto endotérmico originado por la deshidroxilación de la estructura arcillosa. Este efecto es solapado por la presencia de uno o dos picos exotérmicos (dependiendo de la muestra), causados por las reacciones de transformación a fases de alta temperatura.

La temperatura de los procesos de deshidroxilación de la arcilla no pueden ser determinadas con exactitud al no ser observado en ningún caso el mínimo de la curva endotérmica.



Las transformaciones a fases de alta temperatura varían en función de la temperatura de síntesis, observándose a bajas temperaturas un único pico que posiblemente corresponda en mayor medida a transformaciones desde el gel sin transformar o en estado de transformación como se mostraba en la figura 4.45. A medida que la temperatura de síntesis aumenta el proceso exotérmico varía su temperatura de pico e incluso llega a diferenciarse distintos picos cuyos orígenes no son claros.

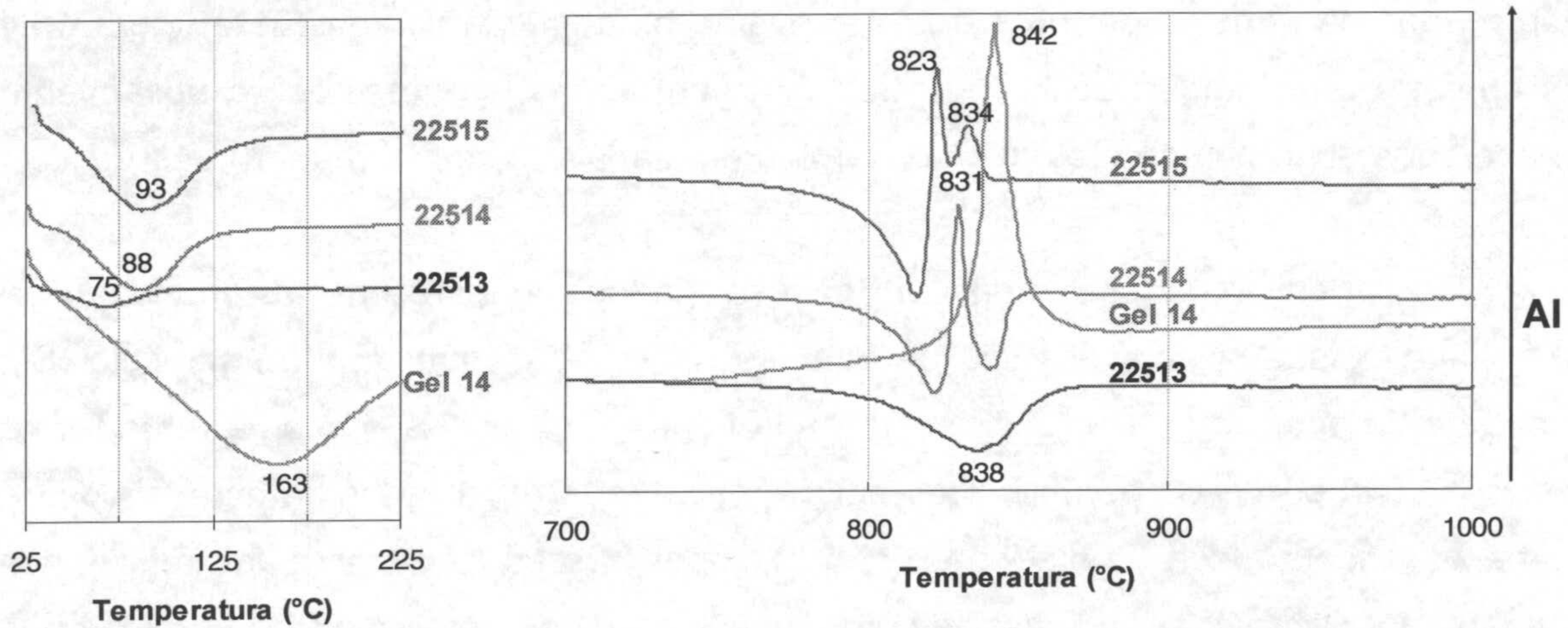


**Figura 4.52:** ATD de las muestras en estudio organizadas por grupos y temperatura de síntesis creciente.



Cuando las muestras de alta temperatura se organizan en función a la cantidad de Al presente en el gel de partida (figura 4.53), se observan evoluciones en las mismas bandas que cuando se observan a temperatura de síntesis creciente. La banda de baja temperatura aumenta la temperatura de pico cuando el contenido en Al lo hace.

En el caso de la deshidroxilación de la estructura arcillosa, se observa que el proceso exotérmico se desdobra en dos eventos en el caso de la muestra con mayor contenido en Al. La muestra 22514 posee un pico cuya temperatura es de 831°C, en cambio en la muestra 22515, el primer pico exotérmico es de menor intensidad que en la muestra anterior y se aprecia nítidamente otro componente exotérmico a 834°C. Si se observan los porcentajes estimados de mineral neoformado en las muestras de alta temperatura (tabla 4.20) en donde el porcentaje estimado en la muestra 22514 es del 84% frente a un 70% en la muestra 22515, y por otro lado se compara con el pico de transformación de alta temperatura del gel, el segundo componente a 834°C puede estar relacionado con el gel no transformado, aunque también puede corresponder a transformaciones de fase en la que intervenga el Al.



**Figura 4.53:** Termogramas de las muestras sintetizadas a alta temperatura

Las cantidades de mineral neoformado se exponen en la tabla 4.20. La estimación se ha realizado de forma similar que en todas las muestras precedentes (considerando 5% en peso de OH<sup>-</sup> estructurales).



**Tabla 4.20:** Estimación de la cantidad de mineral neoformado a partir de datos de TG.

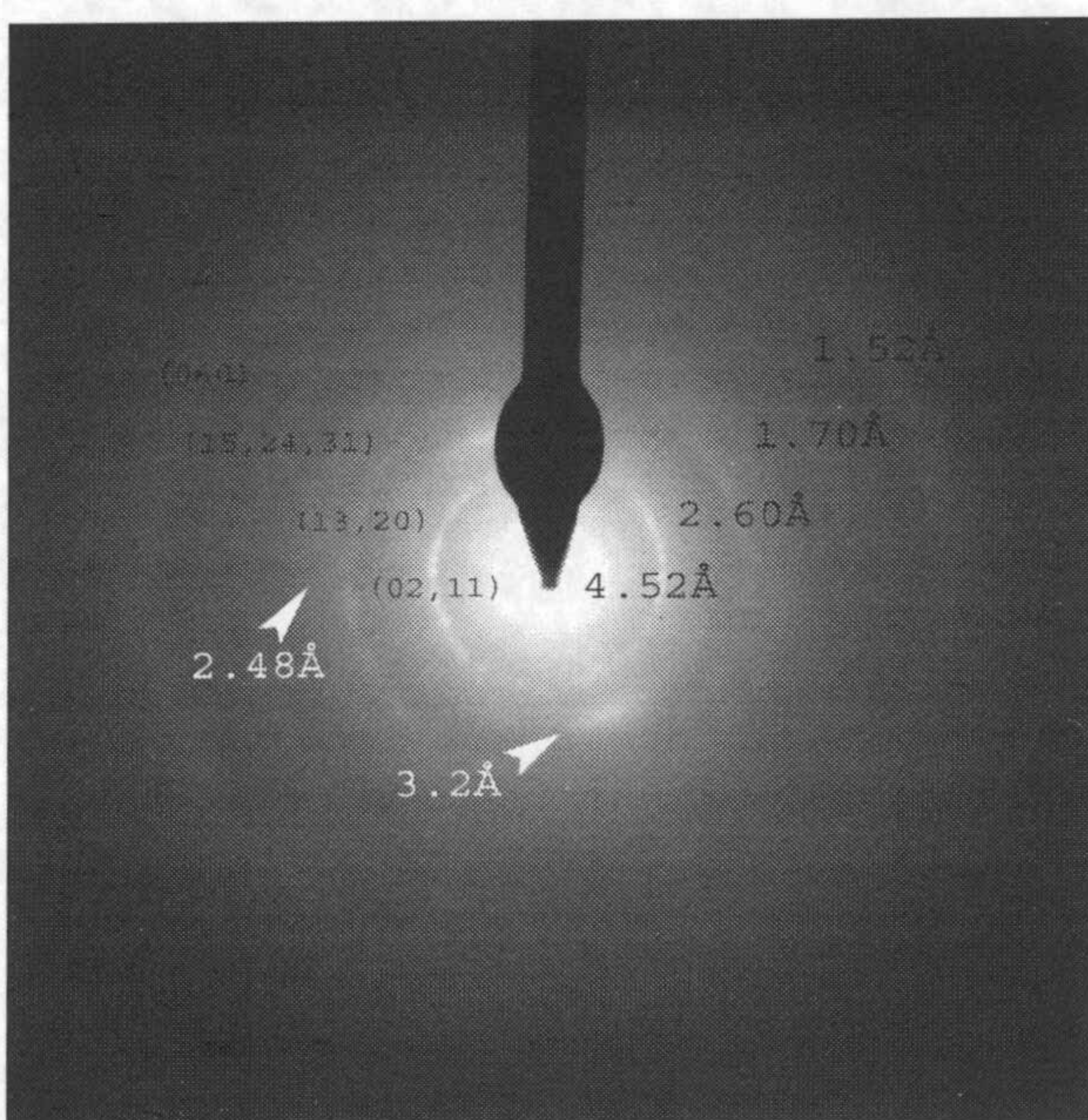
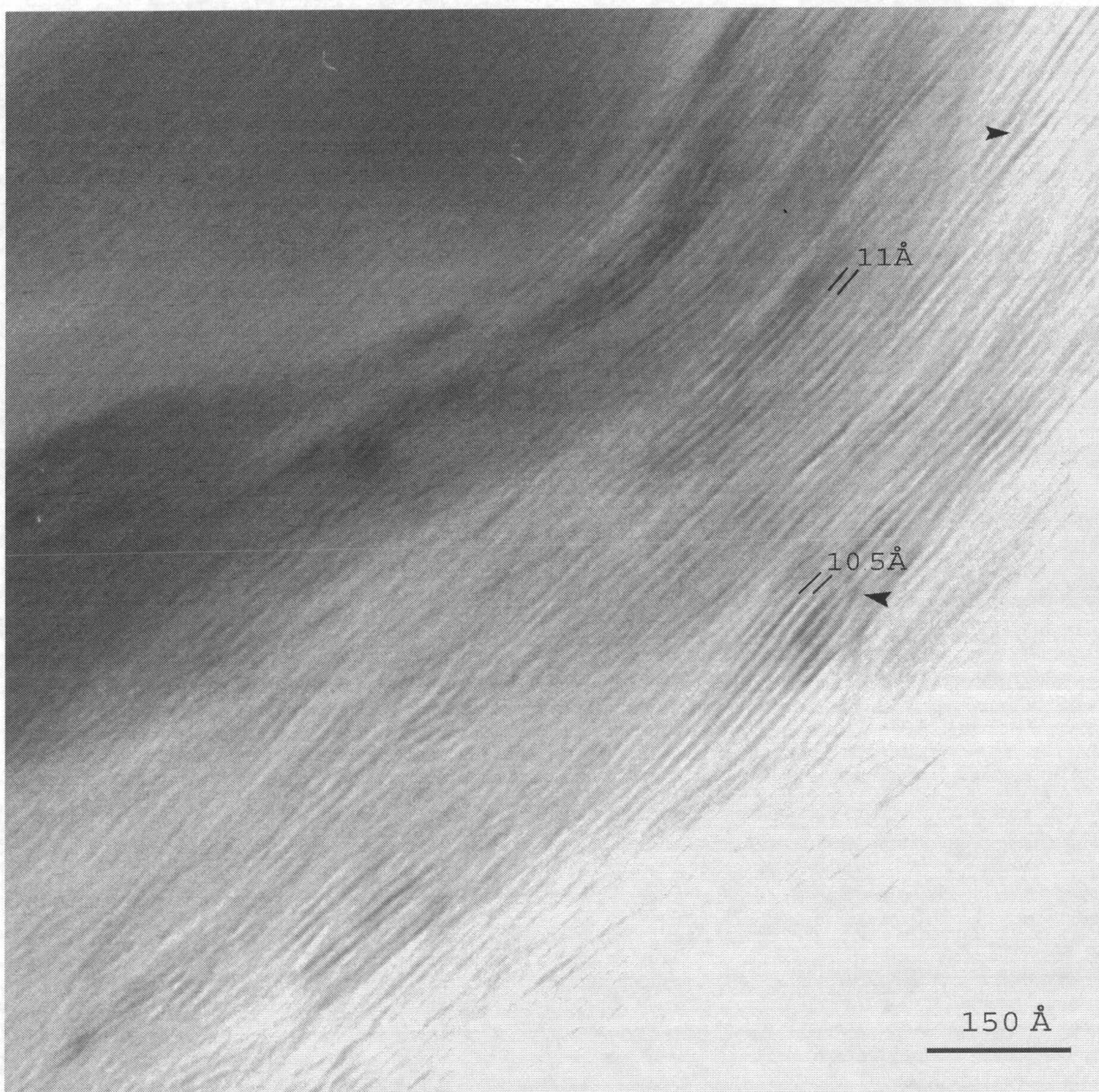
MUESTRA	% Mineral neoformado
15014	40
17514	46
20014	71
22514	84
15015	44
17515	*
20015	63
22515	70

\* Valor no estimado .

Las observaciones al TEM fueron realizadas sobre la muestra 22515 tras embutir la muestra en resina epoxi y preparadas de forma similar que la muestra del grupo 13. En este caso si se obtuvieron imágenes de empaquetamientos laminares que en algunos casos alcanzaban las 15 láminas. Los espaciados laminares medidos eran en todos los casos de 10-11 Å. No se han observado diferencias entre los espaciados de láminas pertenecientes al mismo empaquetamiento. En la figura 4.54 se muestra una imagen de la muestra. Son numerosos los defectos de apilamiento observados en los empaquetamientos laminares (señalados en la imagen).

Las mediciones realizadas de los espaciados laminares de las muestras no permitieron discernir la presencia de láminas de kerolita entre las de esmectita. Sin embargo, la imagen de microdifracción de la figura 4.54 que se presenta en la forma de anillos concéntricos permite diferenciar, por un lado espaciados característicos de esmectita trioctaédrica (anotados en negro), y por otro espaciados de las reflexiones que anteriormente se mencionaban como indicadoras de la presencia de kerolita en la muestra (anotadas en blanco). La banda a 3,2 Å se presenta en la forma de dos arcos concéntricos y por DRX fue atribuida a tres posibles orígenes, el armónico (003) de kerolita, el armónico (004) de esmectita o una banda de difusión de agua higroscópica en esmectita. Esta difracción al ser observada bajo el haz de electrones no puede ser debida a la presencia de agua higroscópica, lo que hace pensar que sea provocada por la difracción de un armónico, bien de kerolita o de esmectita. Por otro lado, se observa también un anillo de puntos equidistantes del centro a 2,48 Å que corresponde a la reflexión (20-2) en kerolita, indicando la presencia de láminas de este mineral.





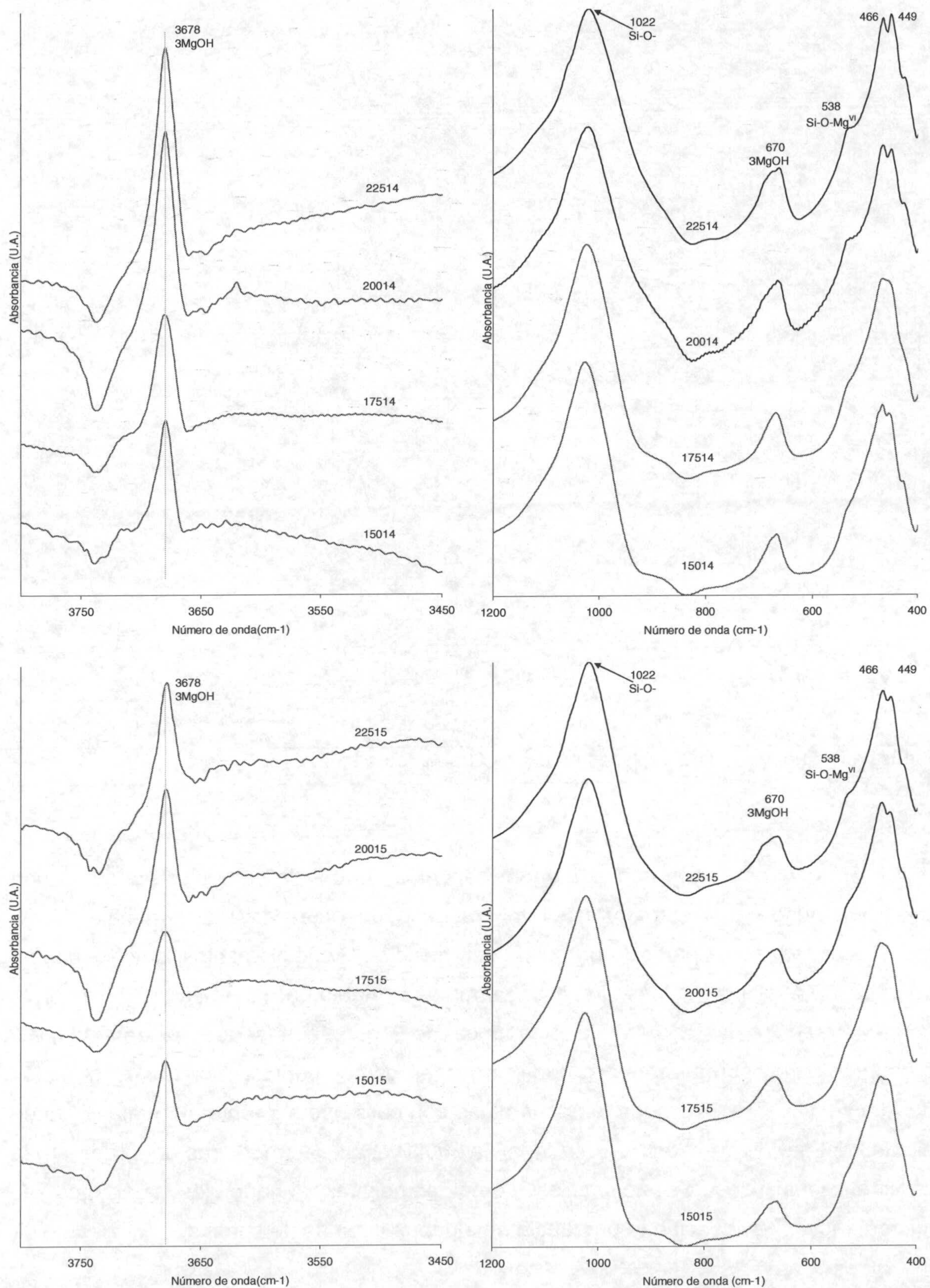
**Figura 4.54:** Arriba, Imagen de TEM obtenida a alta resolución de la muestra 22515 embutida en resina. Izda. Imagen SAED de un cristal de la muestra 22515.



La espectroscopía IR de las muestras sintetizadas (figura 4.55) presenta las bandas características de filosilicatos 2:1 trioctaédricos, similares a las ya descritas en el apartado anterior. Con el aumento de la temperatura se observa un aumento en la intensidad y resolución de las bandas, de acuerdo con el aumento en el porcentaje de material neoformado estimado por el análisis termogravimétrico.

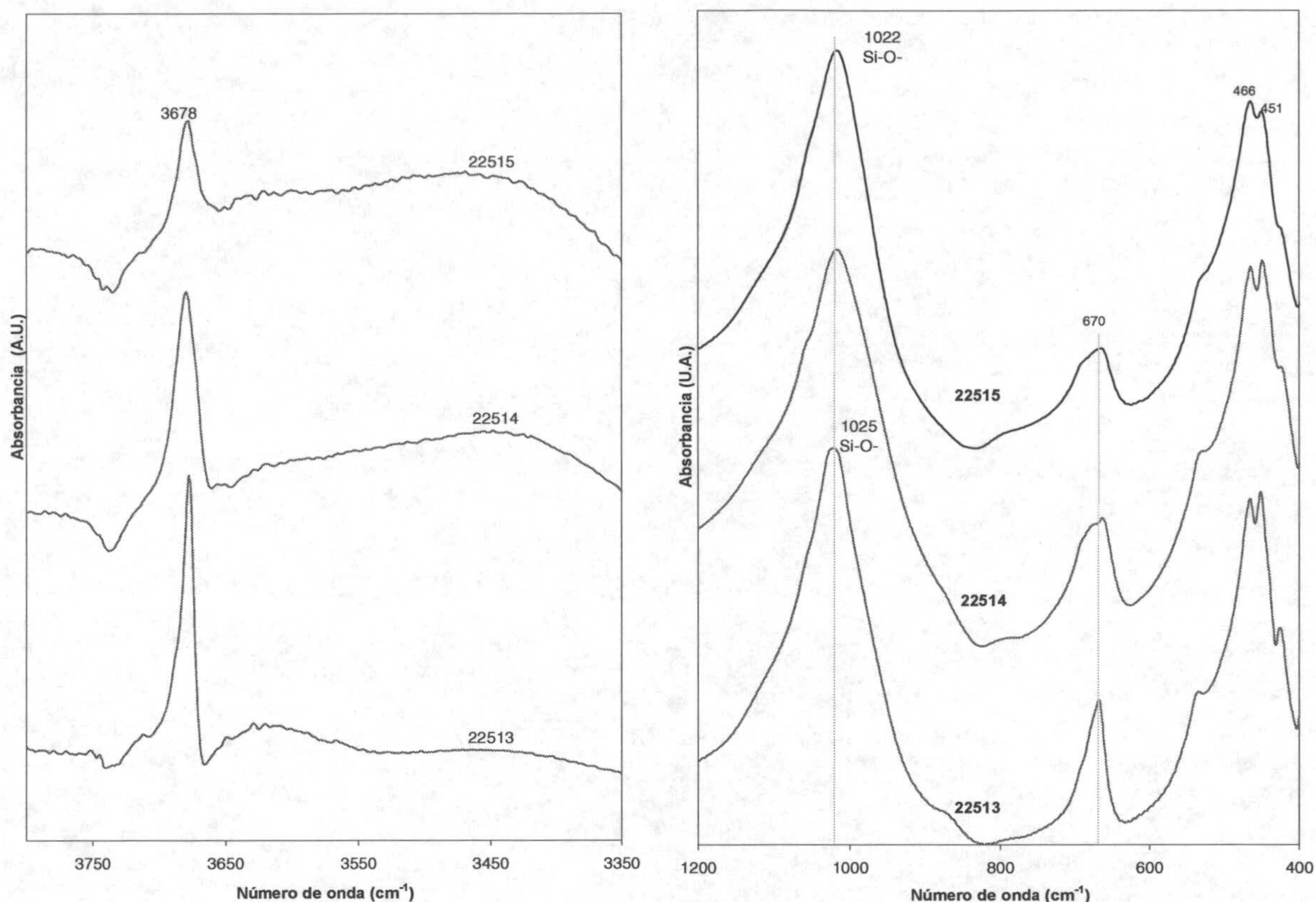
Cuando las muestras se comparan por cantidad de Al presente en el material de partida (figura 4.56), se observa una pérdida de simetría en las bandas (i.e. banda de vibración de tensión del grupo  $Mg_3OH$  a  $3678\text{ cm}^{-1}$ ). Farmer (1974) afirmó que la incorporación de un elemento a una estructura conlleva una pérdida de la simetría de translación debido a que no todas las celdillas unidad son exactamente iguales, según este autor, esto debe de ser observado en IR por un aumento en la anchura de las bandas. Por otro lado el mismo autor comentó que las sustituciones que transforman el talco en saponita dan lugar a un incremento en la anchura y a algunos desplazamientos de las bandas de absorción del talco (i.e. banda de Si-O a  $1020\text{-}1025\text{ cm}^{-1}$ ).





**Figura 4.55:** Espectros de IR de las muestras en estudio. Arriba Izda. Muestras grupo 14 región de tensión. Arriba dcha. Grupo 14 región de flexión. Abajo izda. Muestras grupo 15 región de tensión. Abajo dcha. Grupo 15 región de flexión.





**Figura 4.56:** Espectros de IR de las muestras 22513, 22514 y 22515.

En consecuencia, con el aumento en Al en el gel de partida, se observa una evolución desde una estructura 2:1 trioctaédrica de baja carga a esmectita. En la muestra sintetizada a partir de un gel de composición Si/Mg/Na el filosilicato resultante posee el 80% de las láminas sin carga permanente debido a una total ocupación en la carga tetraédrica de Si y en la octaédrica de Mg, mientras que el restante 20% presentan carga permanente originada por vacantes octaédricas. Con la incorporación de Al en el sistema, la proporción de láminas con carga permanente aumenta, y ya en el caso del gel de composición Si/Al/Mg/Na: 4/0,34/2,43/0,69 (muestras del grupo 15) la caracterización de la muestra es como esmectita, aunque las imágenes de microdifracción evidencian la presencia de algunas láminas de kerolita.

En lo referente a la ocupación del Al en la estructura, la leve pero progresiva evolución de la banda (060) en los diagramas de DRX, la variación del espaciado de la banda (001) en los agregados orientados y las variaciones en la simetría de las bandas de IR permite asegurar que el Al se ha incorporado de forma progresiva dentro



de la estructura. Respecto a las posiciones ocupadas por este elemento (tetraédrica u octaédrica) no se tiene pruebas concretas de su localización. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, se observa una evolución desde una estructura de baja carga (mayoritaria kerolita) a esmectita. Lo que permite imaginar que, al menos parcialmente, el aluminio debe de ocupar posiciones que generen carga. Estudios previos de síntesis realizados sobre la serie beidellita-saponita (Grauby y col., 1993; Huertas y col., 2000) mostraban que el  $Al^{VI}$  y Mg a lo largo de toda la serie tienden a estar segregados formando dominios beidellíticos y saponíticos, pero en ningún caso se observó la presencia de dominios octaédricos de tipo montmorillonita que diesen lugar a una aportación de carga octaédrica. De acuerdo a estos autores, y con las evidencias de un aumento en la carga neta del mineral formado con el aumento en la cantidad de Al, se puede imaginar que este elemento ocupa posiciones tetraédricas (al menos parcialmente), lo que define a estas muestras como mezclas kerolita/saponita.

En un escrito publicado por Bailey (1980) como presidente del comité de nomenclaturas de los minerales de la arcilla de la AIPEA, se aceptaba el término propio de kerolita para un mineral cuyas características ya se han discutido anteriormente (ver introducción del capítulo anterior). Bajo las recomendaciones de la AIPEA y en conocimiento de que, tanto saponita como estevensita, son también minerales, al respecto de si esta mezcla mineral es interestratificada o no, la posición de las bandas (001) y (002) de los agregados orientados de la muestra 22514 concluyen que se trata de estructuras interestratificadas.



#### 4.2.2. Geles magnésicos, con Fe y sin Al:

Dentro de este grupo se encuentran las muestras del grupo 31: 15031, 17531, 20031 y 22531, del grupo 32: 15032, 17532, 20032 y 22532 y del grupo 33: 15033, 17533, 20033 y 22533. Las condiciones de síntesis de estas muestras son:

**Tabla 4.21.** : Condiciones de síntesis y análisis de las soluciones hidrotermales de las muestras de los grupos 31, 32 y 33.

Muestra	Comp. Gel (Si/Fe/Mg/Na)	Temp. (°C)	S.H.	pH <sub>final</sub>	Solución hidrotermal (ppm)				Mineralogía
					Si	Fe	Mg	Na	
15031	4/0,17/2,70/0,69	150	H <sub>2</sub> O	8.35	35,4	<l.d.	0,3	226,4	Kerolita/Sm.
17531	4/0,17/2,70/0,69	175	H <sub>2</sub> O	8.46	41,6	<l.d.	0,1	224,5	Kerolita/ Sm.
20031	4/0,17/2,70/0,69	200	H <sub>2</sub> O	8.31	31,1	<l.d.	0,4	229,1	Kerolita/ Sm.
22531	4/0,17/2,70/0,69	225	H <sub>2</sub> O	8.52	28,6	<l.d.	0,2	244,3	Kerolita/ Sm.
15032	4/0,27/2,51/0,73	150	H <sub>2</sub> O	8.37	42,7	<l.d.	0,1	250,5	Kerolita/Sm.
17532	4/0,27/2,51/0,73	175	H <sub>2</sub> O	8.04	40,9	<l.d.	0,2	269,4	Kerolita/ Sm.
20032	4/0,27/2,51/0,73	200	H <sub>2</sub> O	8.45	28,4	<l.d.	0,1	288,5	Kerolita/ Sm.
22532	4/0,27/2,51/0,73	225	H <sub>2</sub> O	8.35	25,6	<l.d.	0,7	347,9	Kerolita/ Sm.
15033	4/0,35/2,38/0,69	150	H <sub>2</sub> O	8.28	49,7	<l.d.	0,3	230,4	Kerolita/Sm.
17533	4/0,35/2,38/0,69	175	H <sub>2</sub> O	8.23	40,7	<l.d.	0,2	226,4	Kerolita/ Sm.
20033	4/0,35/2,38/0,69	200	H <sub>2</sub> O	8.35	29,3	<l.d.	0,2	210,6	Kerolita/ Sm.
22533	4/0,35/2,38/0,69	225	H <sub>2</sub> O	8.56	30,9	<l.d.	0,4	208,3	Kerolita/ Sm.

**S.H.** solución hidrotermal. **<l.d.** menor del límite de detección. **Sm.** Esmectita. **Kerol.** Kerolita

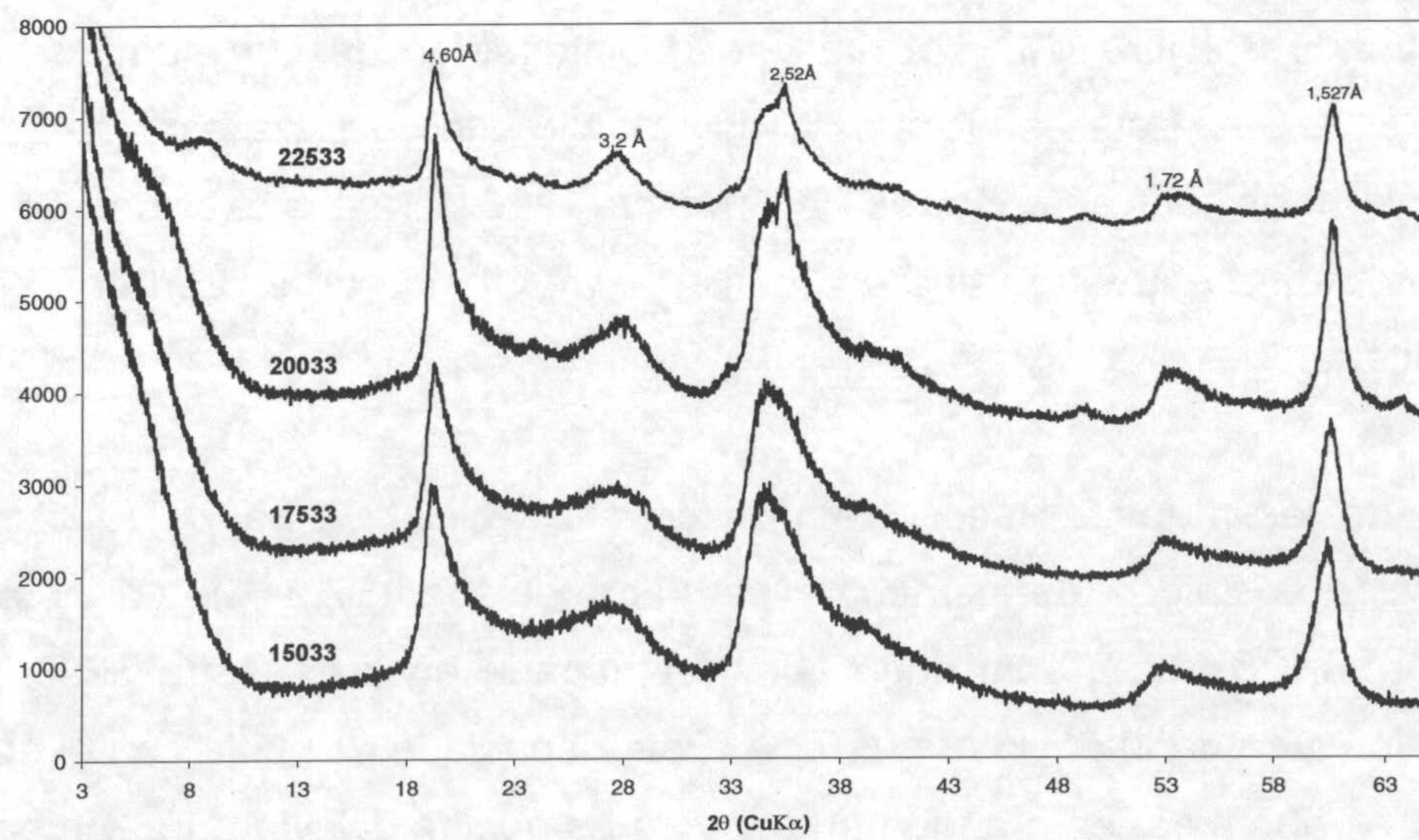
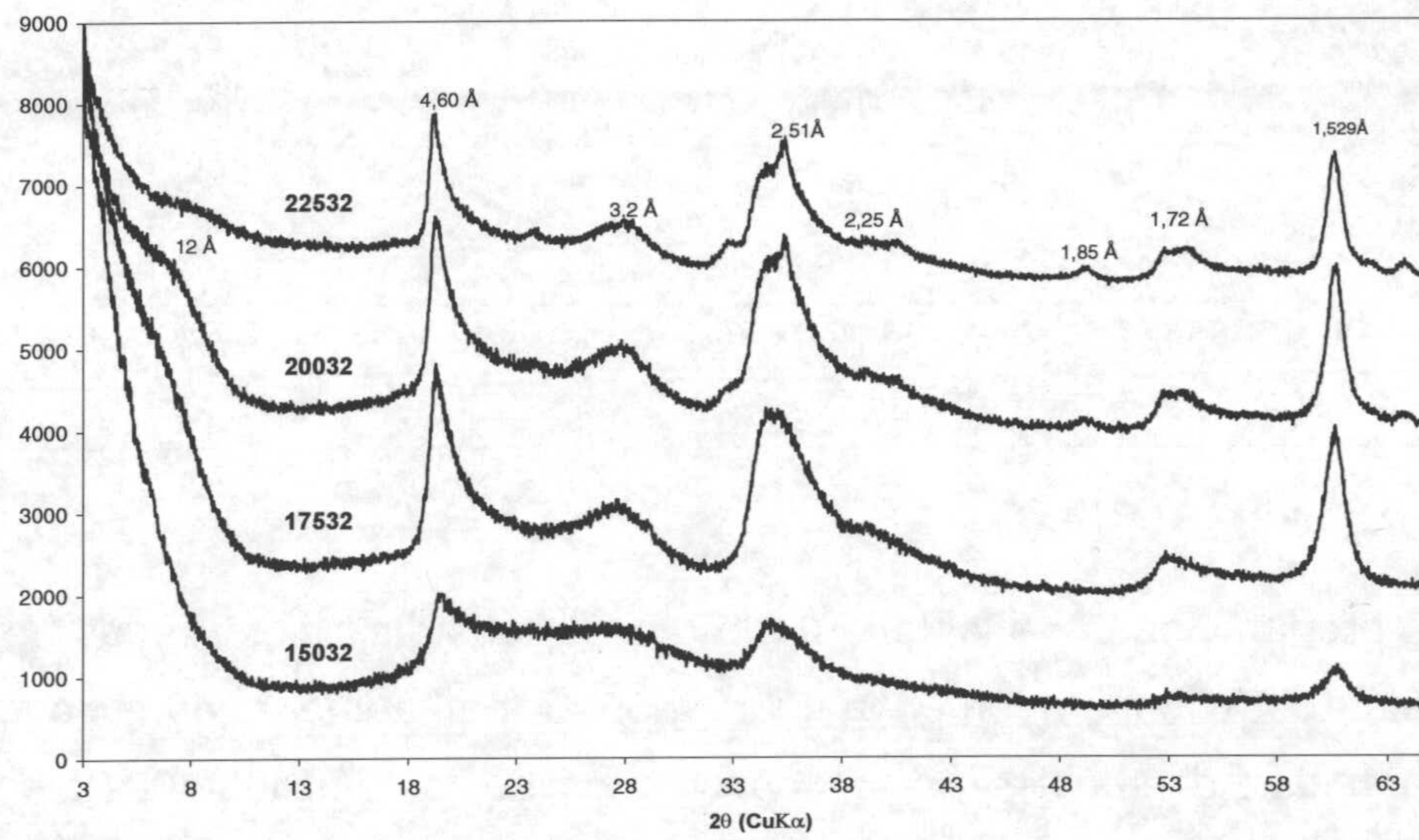
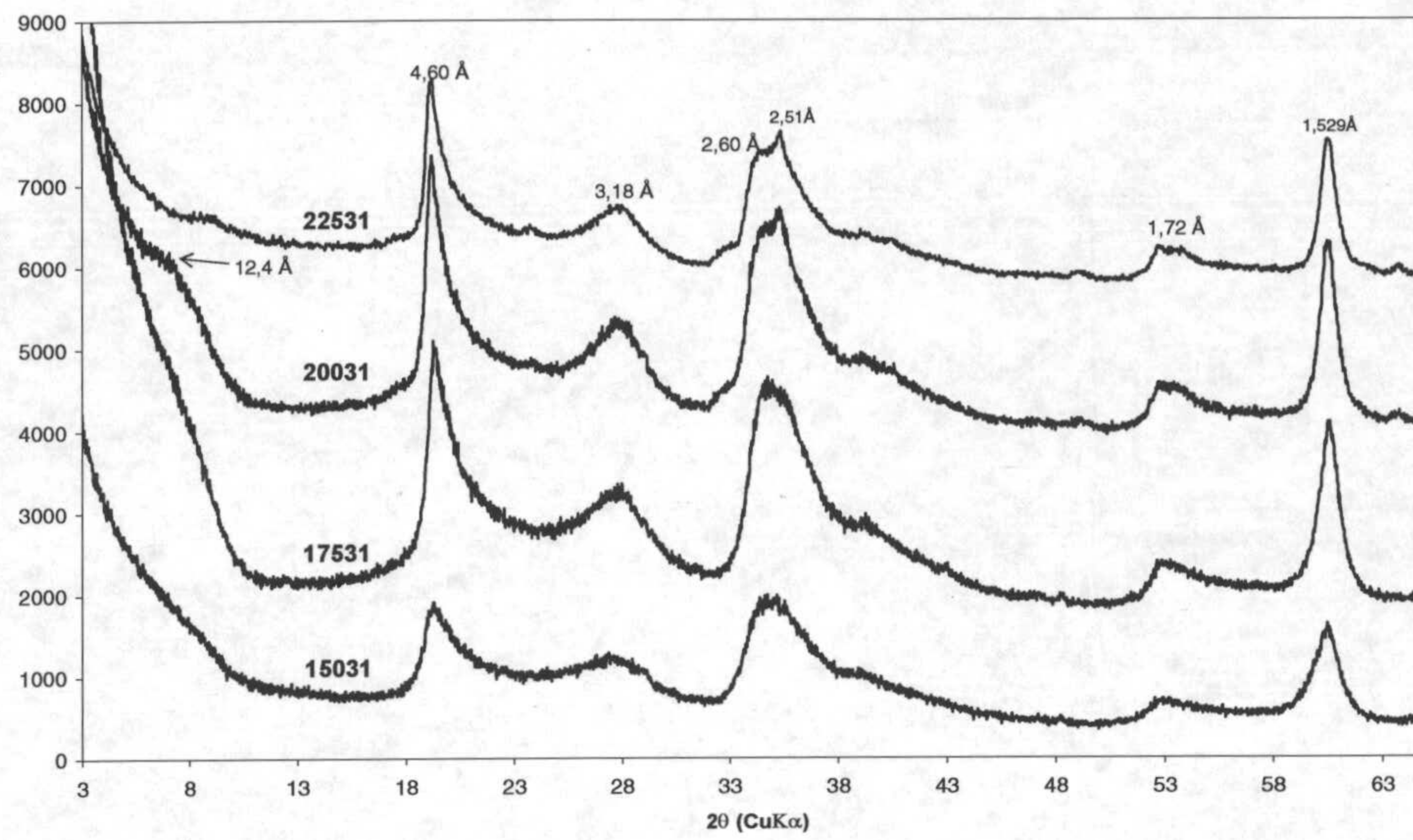
Los diagramas de difracción de las muestras sintetizadas (figura 4.57) corresponden a minerales 2:1 trioctaédricos y ninguna otra fase mineral se ha identificado. Los diagramas exhiben las bandas disimétricas (*hk*) características de una ordenación turbostrática en el empaquetamiento laminar. Las máximas intensidades de difracción correspondientes a esmectita se identifican en las bandas (02,11) a 4,6 Å, (13,20) a 2,60 Å, (15,24,31) a 1,72 Å y (06,33) a 1,53 Å. A parte se observa nítidamente una banda a 3,2 Å, cuyo origen se ha discutido anteriormente y puede corresponder a kerolita o esmectita, y otro máximo de difracción a 2,51-2,52 Å atribuido a la banda (13, 20) de kerolita. Esta última banda no es apreciable en las muestras sintetizadas a 150 y 175°C, recordando estos difractogramas a los de pura esmectita. Algunas muestras (i.e. 22533) presentaban una banda asimétrica de elevada intensidad y amplitud en torno a los 7,5-8 Å. Ésta desaparecía tras calentar la muestra a 200°C durante una noche. Los diagramas mostrados son los sometidos a



este tratamiento por lo que la posición de algunas bandas (particularmente la (001) y sus armónicos) se encuentran en posiciones no habituales y por ello no son estudiadas directamente desde los diagramas de polvo.

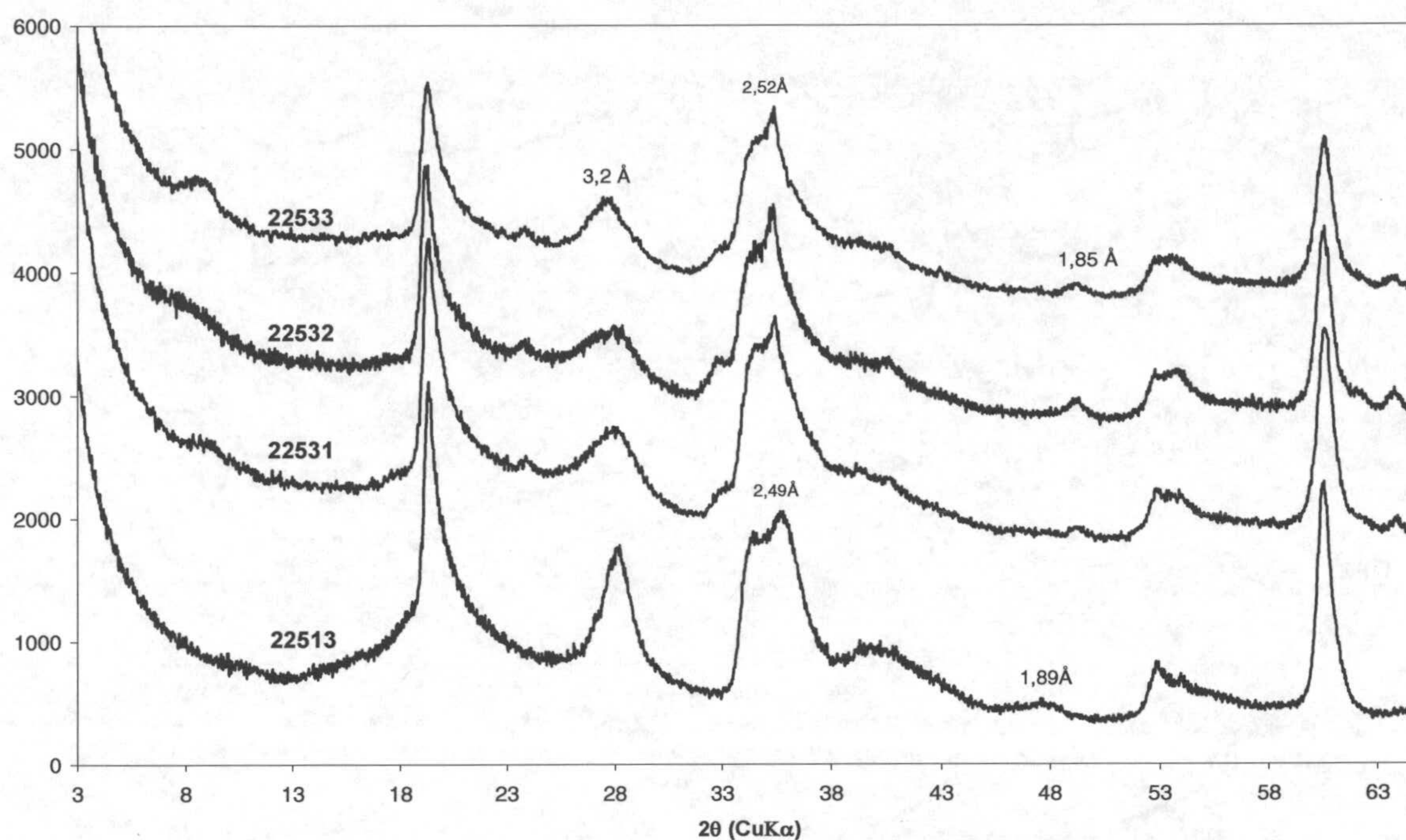
Cuando se comparan las muestras de alta temperatura, organizadas en cantidad creciente de Fe en el material de partida (figura 4.58) incorporando la muestra 22513 (sólo Mg), no se observan grandes diferencias entre los distintos diagramas. Las diferencias más significativas hacen referencia al desplazamiento del máximo de intensidad de la banda (13,20) a 2,49-2,52 Å y la presencia y desplazamiento de la reflexión a 1,89-1,85 Å. Esta última banda no está presente en los diagramas de difracción de saponita (ver relación de reflexiones de saponita Kozákov identificados por Suquet y col. (1975) en Brindley y Brown, 1980) ni en estevensita (i.e. estevensita de Springfield, figura 4.43). La kerolita posee una pequeña reflexión localizada a este espaciado, y en el caso del talco la reflexión es de media intensidad y se presenta como un pico bien resuelto correspondiente a la reflexión (050) ( Base de datos X R A Y P O L v. 3.16. Russian academy of Sciences, 1988). No se aprecia evolución significativa en la posición de la banda (06,33) con el contenido en Fe.





**Figura 4.57:** Diagramas de DRX de las muestras de los grupos 31, 32 y 33.





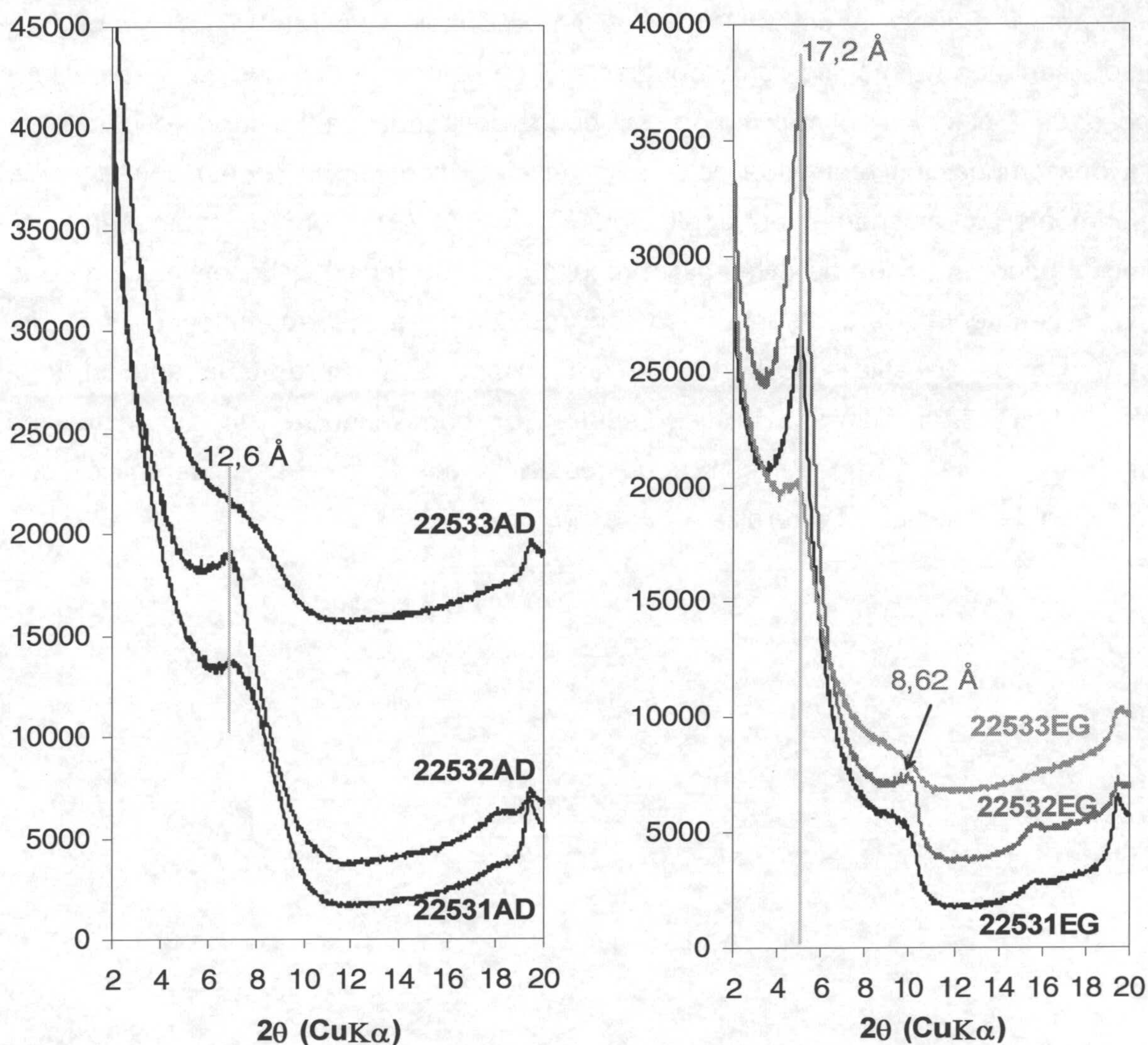
**Figura 4.58:** diagramas de DRX de las muestra sintetizadas a mayor temperatura y organizadas en cantidad creciente de Fe.

Las preparaciones orientadas de las muestras sintetizadas a mayor temperatura ( $225^{\circ}\text{C}$ ) se exponen en la figura 4.59. Con el aumento en el contenido en Fe no se aprecian diferencias en los espaciados de la reflexión (001), aunque la muestra 22533 presenta esta banda sin un máximo de intensidad distinguible. En las muestras secadas al aire (AD), el máximo de intensidad de las muestras 22531 y 22532 está a  $12,6 \text{ \AA}$ . Este espaciado no es característico de una esmectita saturada en calcio, y como en el caso de la muestra 22514, se debe pensar en dos posibilidades, o una estructura tipo esmectita de muy baja carga o en una estructura interestratificada.

Cuando las muestras se solvataron en etilen-glicol, la banda (001) expande hasta espaciados típicos de esmectita saturada en Ca ( $17,2 \text{ \AA}$ ). La posición del segundo armónico (002), sólo pudo ser determinada en la muestra 22532, la cual presenta el máximo de intensidad a  $8,62 \text{ \AA}$ . Este espaciado coincide con el espaciado teórico al que debe estar esta banda en caso de esmectita cálcica pura. En cambio, el que esta banda esté presente como un pequeño hombro de la (001), al igual que en las otras muestras, y que la relación de intensidades de la línea base entre los  $3,5^{\circ} 2\theta$  y el pico a  $17 \text{ \AA}$  no sea nula indica la presencia de otras componentes posiblemente



interestratificado. Reynolds (1980) y Inoue y col. (1989) utilizan este diagnóstico para interestratificados esmectita/ilita, en este caso considerando las muestras de los grupos anteriores (interestratificados kerolita/esmectita) se considera adecuado como diagnóstico previo dada la similitud del espaciado en el eje  $c^*$  de la kerolita e ilita.



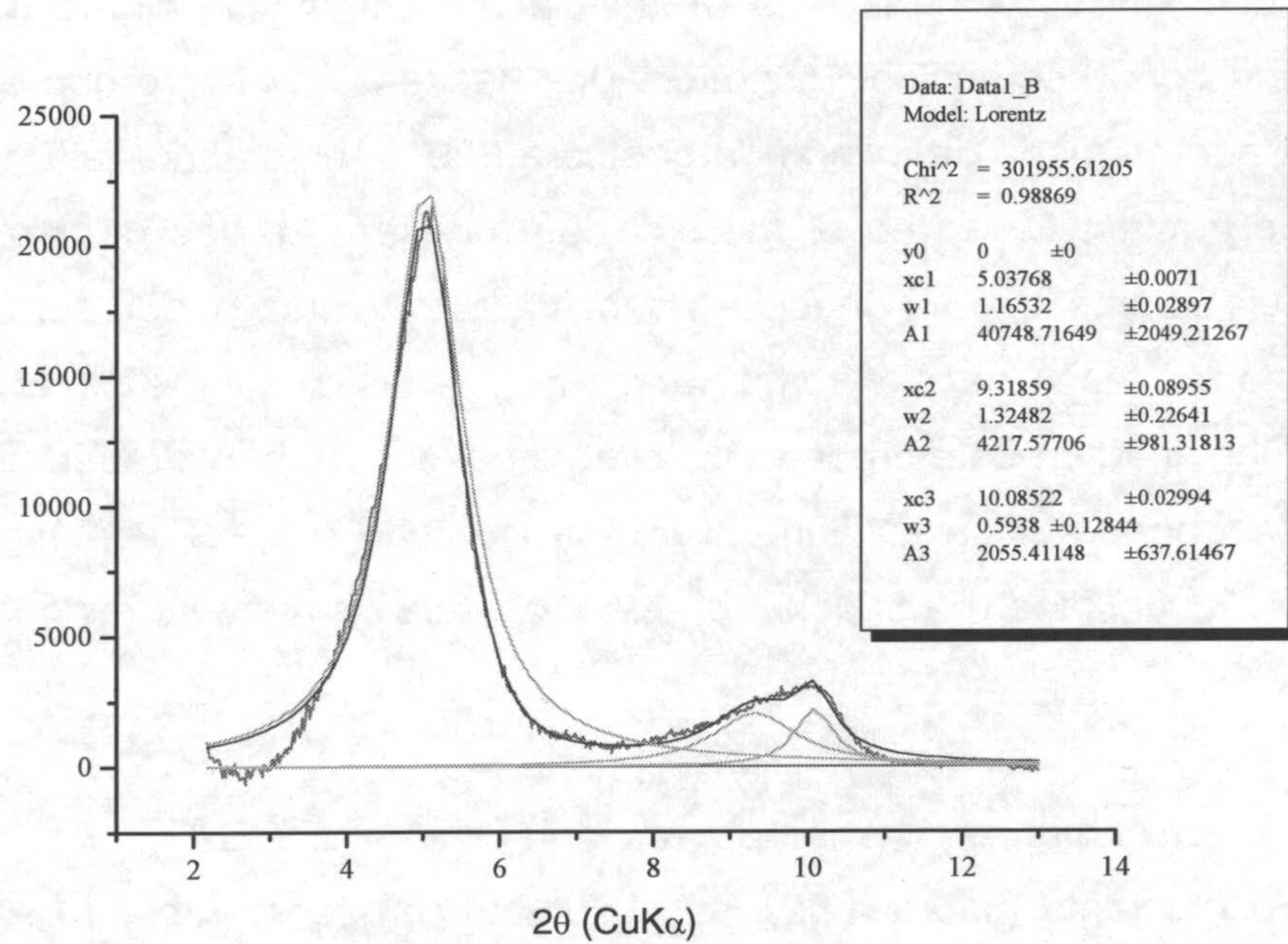
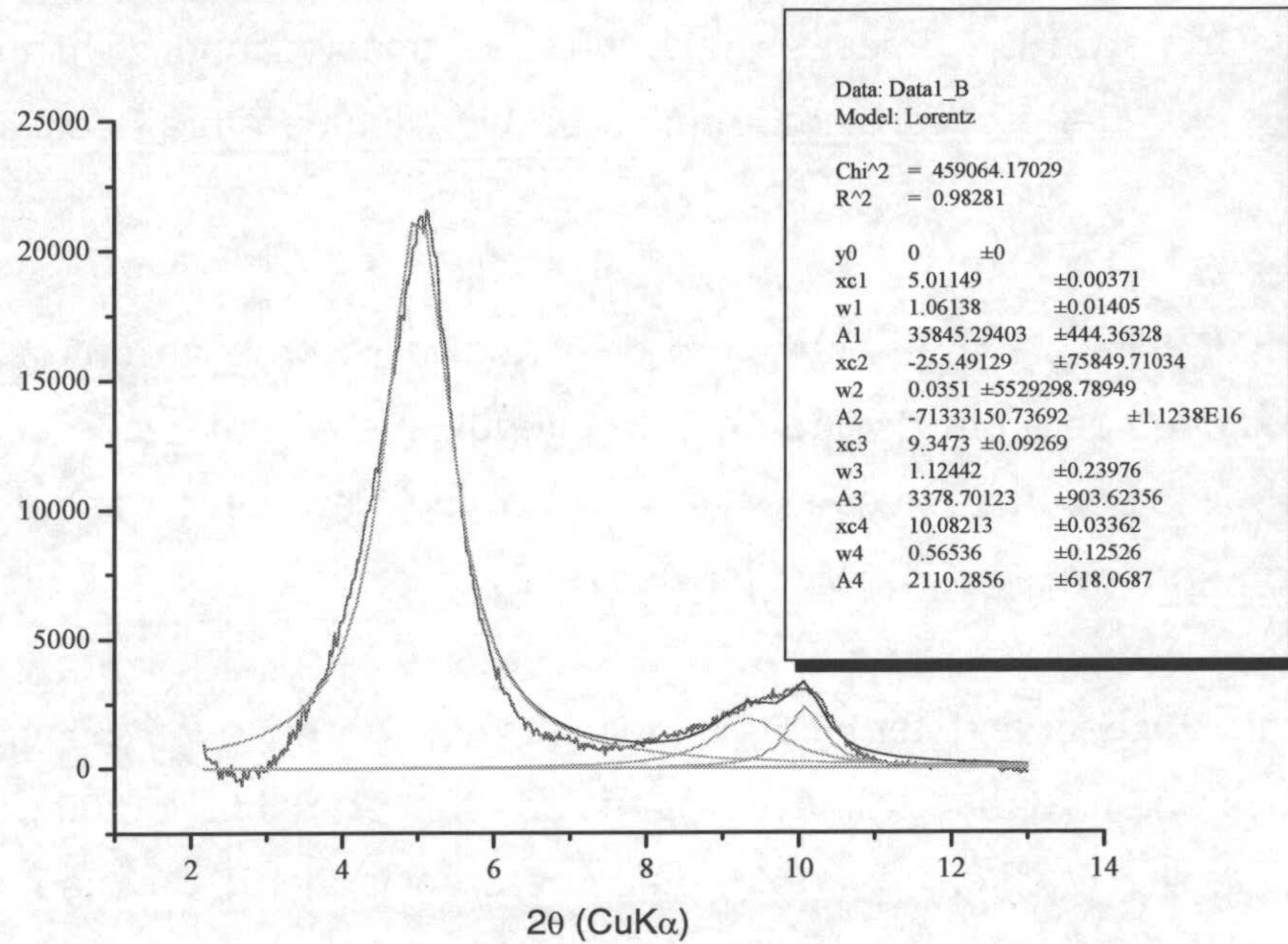
**Figura 4.59:** Preparaciones orientadas secada al aire (AD) y saturadas en etilen-glicol (EG) de las muestras 22531, 22532 y 22533.

Para comprobar la presencia o no de otros componentes, la curva de difracción de la muestra 22532 fue descompuesta gráficamente (figura 4.60.) con ayuda del programa informático Microcal (TM) Origin® 6.0. (© 1991-1999 Microcal Software Inc.). Para la deconvolución de esta banda se trabajó en el rango de 2-13°  $2\theta$  y previamente se sustrajo la línea base (calculada con 10 puntos). Las bandas se juntaron a funciones lorentzianas dado que los resultados obtenidos eran más satisfactorios que cuando se utilizaron funciones gaussianas. Se determinó como fijo la posición de las



bandas y como variable la anchura y altura. Las deconvoluciones se llevaron a cabo, en principio considerando 4 posibles componentes : esmectita cálcica con dos capas de etilen-glicol (17,1 Å), esmectita cálcica con una capa de etilen-glicol (15,2 Å), kerolita (9.65 Å) y segundo armónico de interferencia (8,62 Å). Los valores de los espaciados teóricos de la esmectita cálcica con una y dos capas de etilen-glicol se obtuvieron de Bouchet y col. (2000) y kerolita de Brindley y col. (1977). Se consideró un sólo segundo armónico correspondiente al de esmectita con dos capas de etilen-glicol dada la posición del máximo de esta banda en la muestra. La curva resultante de esta descomposición (curva de color azul en el gráfico) es coherente con la curva experimental obteniéndose un coeficiente  $R^2 = 0.98281$ , pero el componente de esmectita con una capa de etilen-glicol resultó nulo. Se repitió la deconvolución de la curva experimental, pero en este caso con tres componentes (suprimiendo esmectita con una capa de etilen-glicol). La curva resultante era similar a la anterior y el coeficiente  $R^2$  ligeramente superior (0,98869). En consecuencia, estas muestras se identifican mineralógicamente como compuesta de dos fases, esmectita cálcica con dos capas de etilen-glicol y kerolita.





**Figura 4.60:** Descomposiciones del preparado orientado saturado en etilen-glicol de la muestra 22532. **Arriba.** Considerando 4 componentes (esmectita con una y dos capas de etilen glicol, kerolita y segundo armónico de esmectita). **Abajo.** Considerando 3 componentes (esmectita con dos capas de etilen-glicol, kerolita y segundo armónico de esmectita). Línea roja : curva experimental, Verde: curvas elementales de la descomposición y línea base, Azul: curva envolvente de las curvas elementales.



El análisis térmico diferencial de las muestras en estudio son los mostrados en la figura 4.61. Como en las muestras anteriores se observa una disminución de la temperatura de pico del proceso endotérmico de baja temperatura asociado al agua adsorbida ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ).

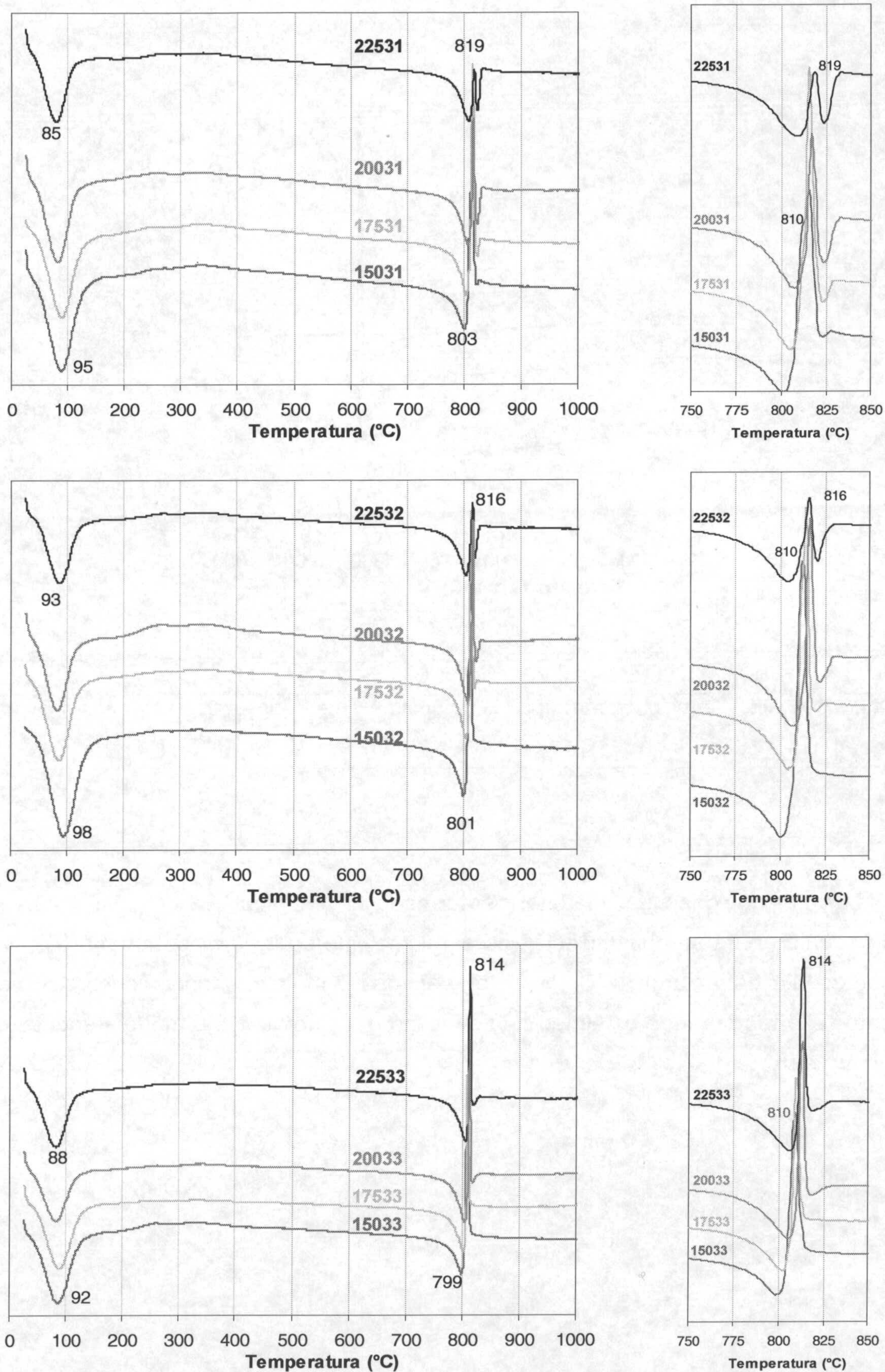
La deshidroxilación de la estructura de la arcilla se produce entre  $750\text{-}850^{\circ}\text{C}$ . Este intervalo de temperatura es ligeramente inferior que el observado en minerales 2:1 naturales, los cuales poseen el mínimo de la curva endotérmica de deshidroxilación entre  $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$  (Mackenzie, 1972).

Junto al proceso endotérmico de deshidroxilación se observa una reacción exotérmica cuya intensidad disminuye a medida que aumenta la temperatura del proceso de síntesis. Mackenzie (1972) hace referencia a un proceso exotérmico similar observado en las curvas de ATD de saponitas. Este proceso es atribuido a la presencia de láminas de brucita distribuidas aleatoriamente en la interláminas de la esmectita, lo cual correspondería a la presencia de láminas de clorita trioctaédrica interestratificada con la esmectita. Por otro lado, Mackenzie observó que este evento exotérmico va acompañado de otro endotérmico a  $600^{\circ}\text{C}$ , el cual no está presente en nuestros termogramas. Como en el caso de las muestras de los grupos anteriores (muestras trioctaédricas sólo magnésica o con Al), este evento puede ser debido a la transformaciones a fases de alta temperatura originadas desde el material residual dado que la intensidad de este proceso disminuye cuando aumenta la temperatura, en perfecta correspondencia con un aumento en la cantidad de fase neoformada (tabla 4.22) y en consecuencia la disminución en el porcentaje de material residual presente en la muestra.

Cuando se comparan las muestras sintetizadas a  $225^{\circ}\text{C}$ , organizadas en cantidad de Fe creciente (figura 4.62), se observa la presencia de un pequeño pico endotérmico centrado a  $303^{\circ}\text{C}$  (ampliación figura 4.62). Este pico no está presente en la muestra sin Fe (22513). Este proceso se relaciona con el observado en muestras dioctaédricas, donde como en este caso, se apreciaba una pequeña banda endotérmica a estas temperaturas únicamente en las muestras que poseían Fe (ver figura 4.38 y explicación en texto). Esta reacción, en consecuencia, se puede asociar a la presencia de material no cristalino rico en Fe no detectados por otras técnicas.

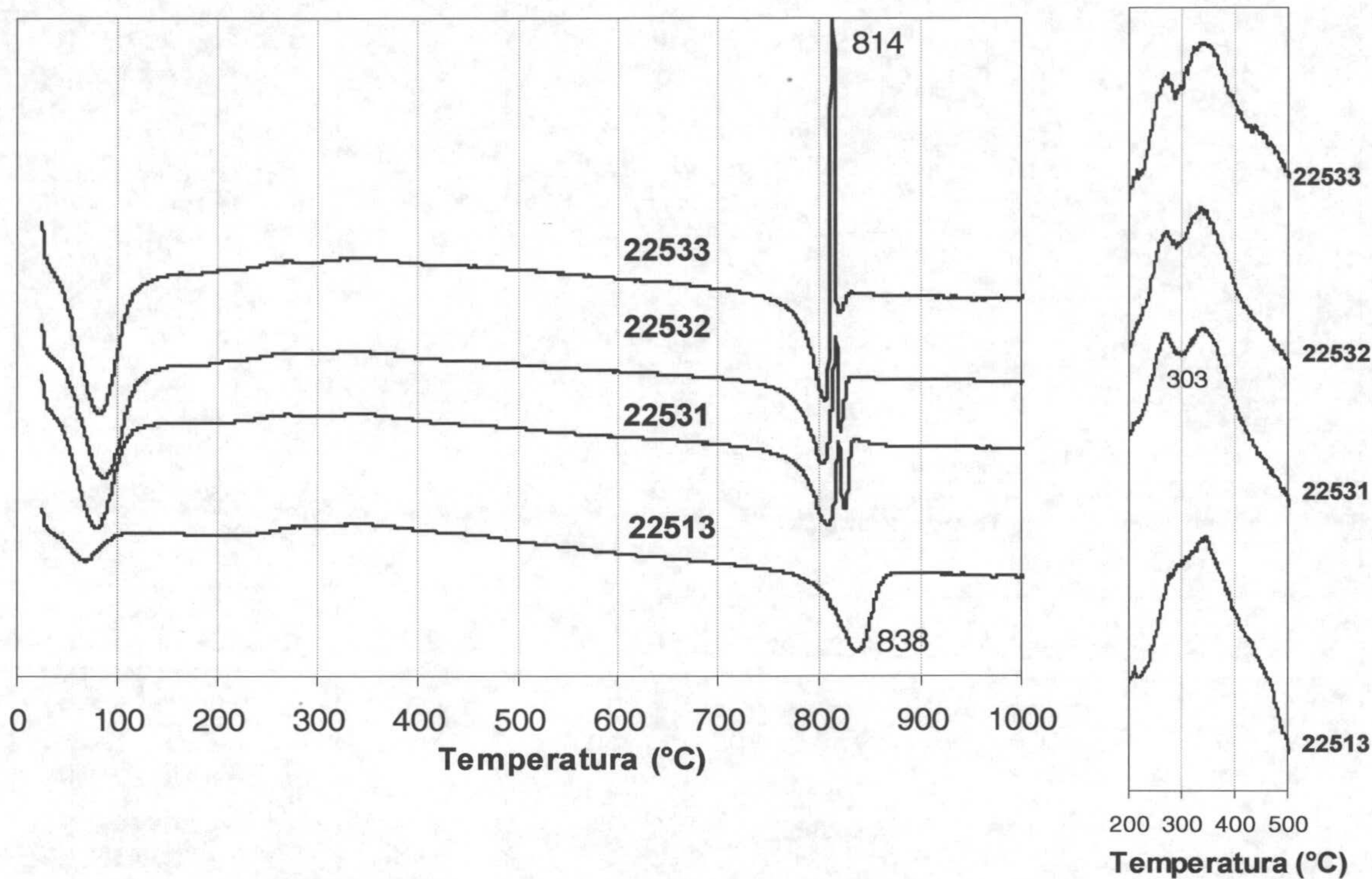
Con el aumento en la cantidad de Fe presente en el gel de partida, la temperatura del pico exotérmico presente entre  $810\text{-}820^{\circ}\text{C}$  disminuye, y la intensidad del mismo aumenta.





**Figura 4.61:** Curvas de ATD de las muestras en estudio organizadas por grupos y temperatura creciente y zoom de las zonas de deshidroxilación de la estructura arcillosa.





**Figura 4.62:** Análisis térmico diferencial de las muestras sintetizadas a 225°C y de la muestra 22513.

Las estimaciones del material neoforado se exponen en la tabla 4.22. El criterio seguido para su cuantificación es el mismo que en los grupos anteriores (5% en peso de OH<sup>-</sup> estructurales). Como en el resto de las muestras trioctaédricas, con el aumento de la temperatura de síntesis, la cantidad de material neoforado aumenta.



**Tabla 4.22:** Estimación de la cantidad de mineral neoformado a partir de datos de TG.

MUESTRA	% Mineral neoformado
15031	48
17531	54
20031	65
22531	76
15032	50
17532	51
20032	70
22532	82
15033	44
17533	57
20033	69
22533	*

\* Valor no estimado .

El estudio de SEM se llevó a cabo en una de las muestras de alta temperatura (22532) con el fin de observar las relaciones de conjunto de los granos de gel y minerales formados durante la síntesis.

Las observaciones del material de partida (figura 4.63) muestra que está compuesto por dos tipos de granos. Granos compactos que alcanzan los 300-400  $\mu\text{m}$  de largo con una estructura hojosa y que presentan un aspecto inalterado con bordes angulosos. Sobre la superficie de estos granos, y repartidos por toda la muestra se observan otra población de granos de gel, de pequeño tamaño comparados con los anteriores (algunos inferiores a la micra de largo). Esta segunda población se presenta en la forma de agregados granulares, compuesta por unidades de aspecto masivo que presentan bordes más redondeados que los anteriores.

Tras el proceso de alteración hidrotermal, la muestra 22532 sigue conteniendo granos de gel en estado más o menos avanzado de transformación.

Los granos de gel menos alterados (figura 4.64 A) presentan el aspecto hojoso del gel sin tratar hidrotermalmente con bordes angulosos, forma relicta y con las superficies limpias. Los núcleos de alteración en estos granos se localizan

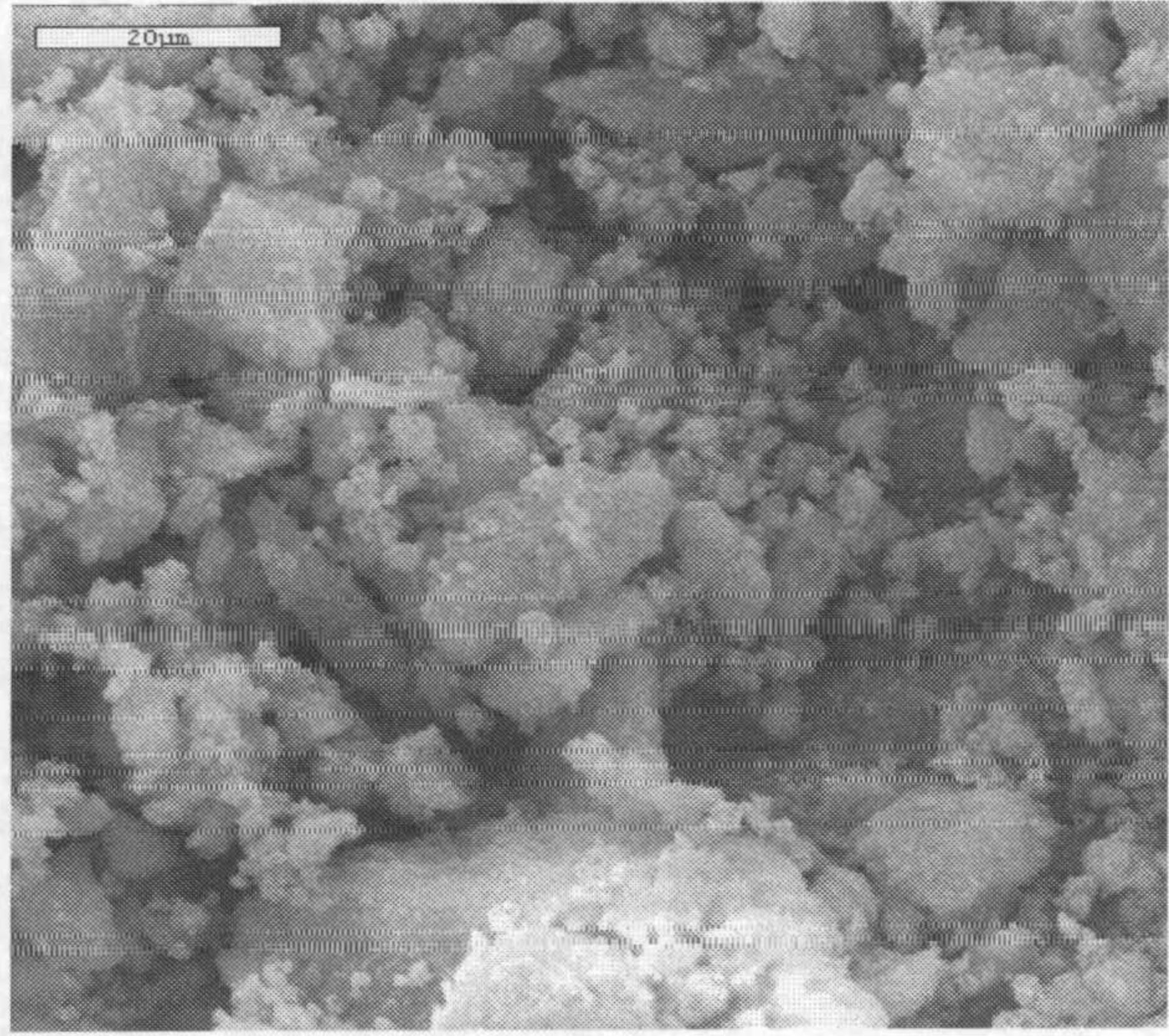
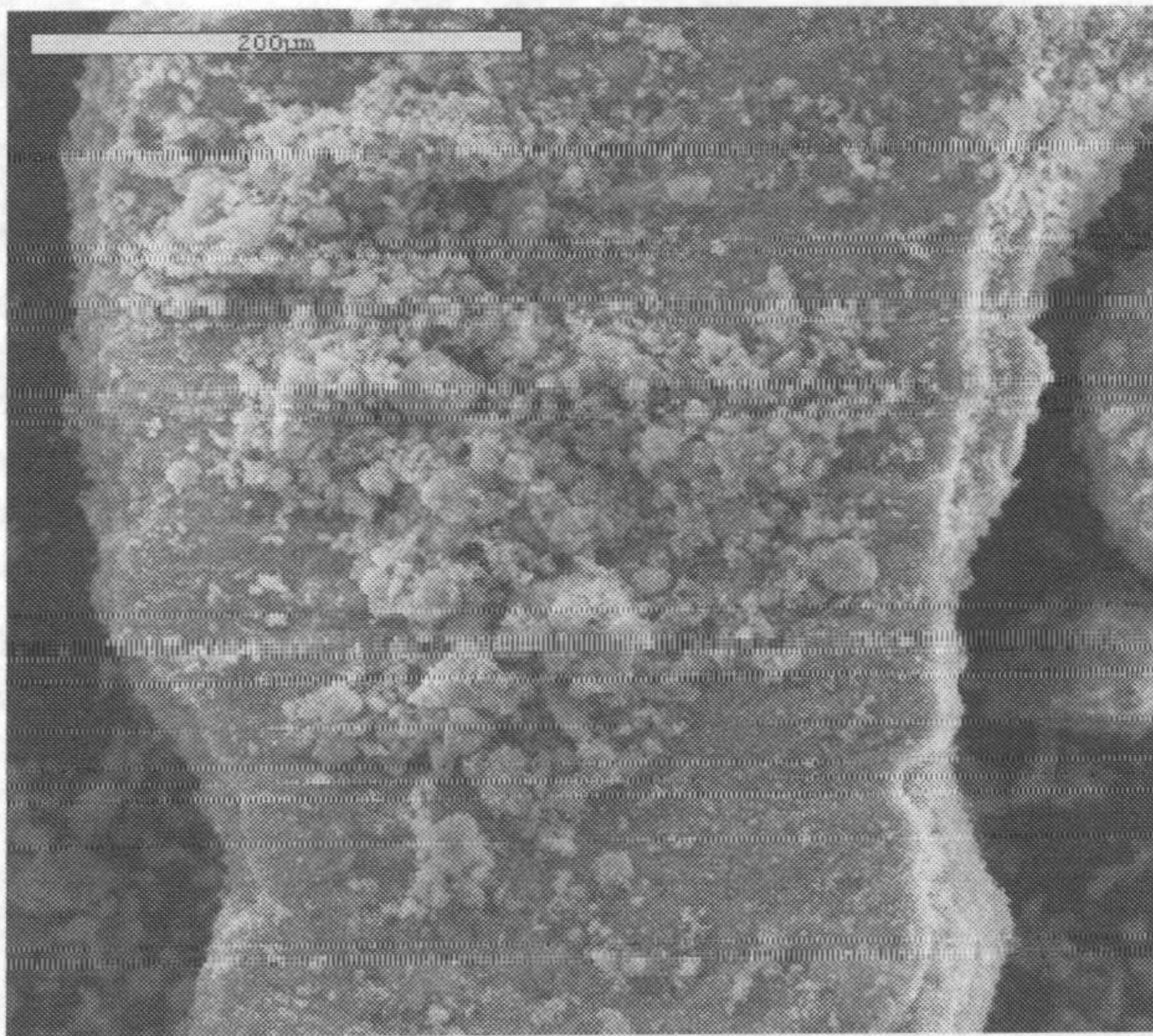
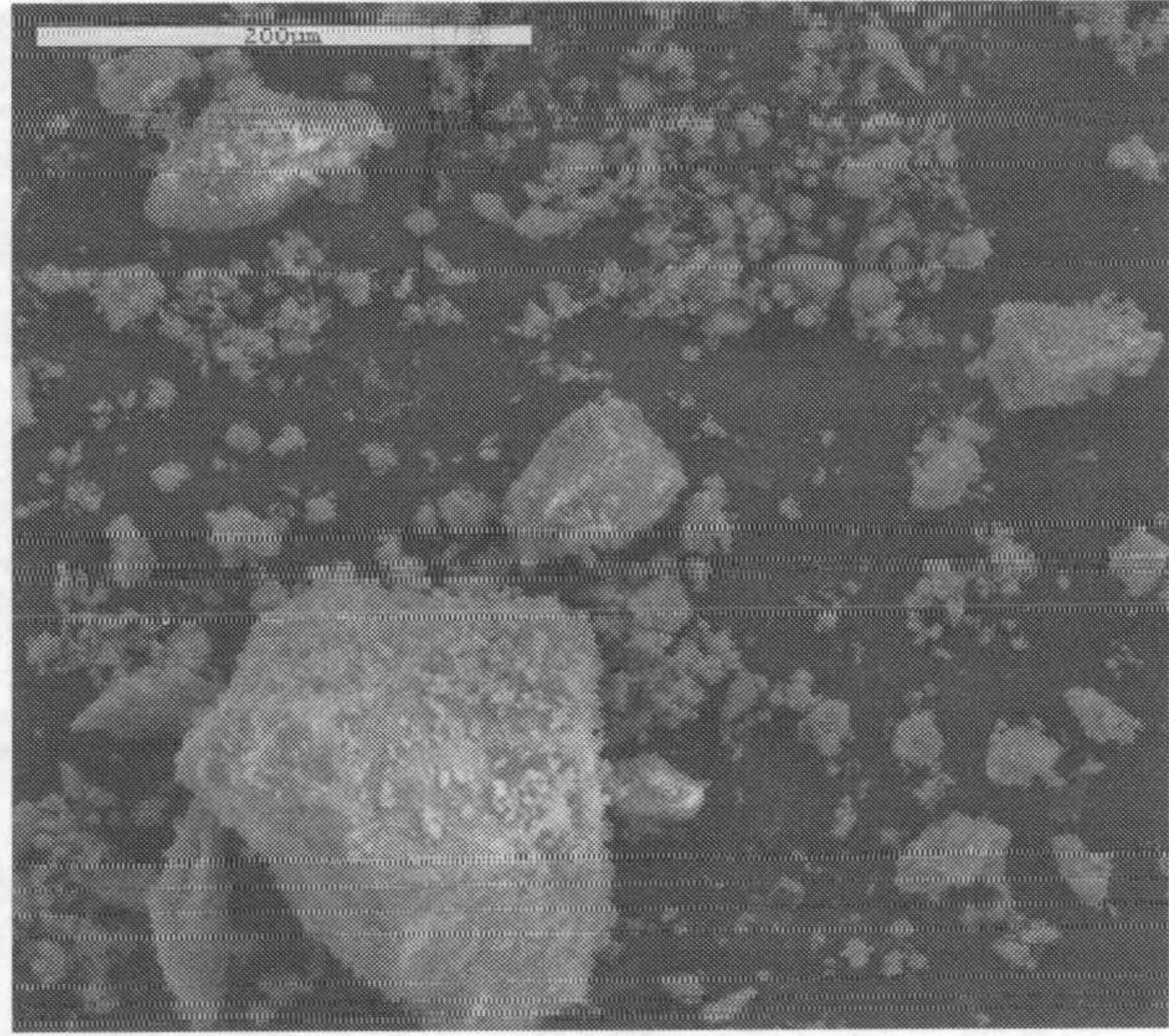
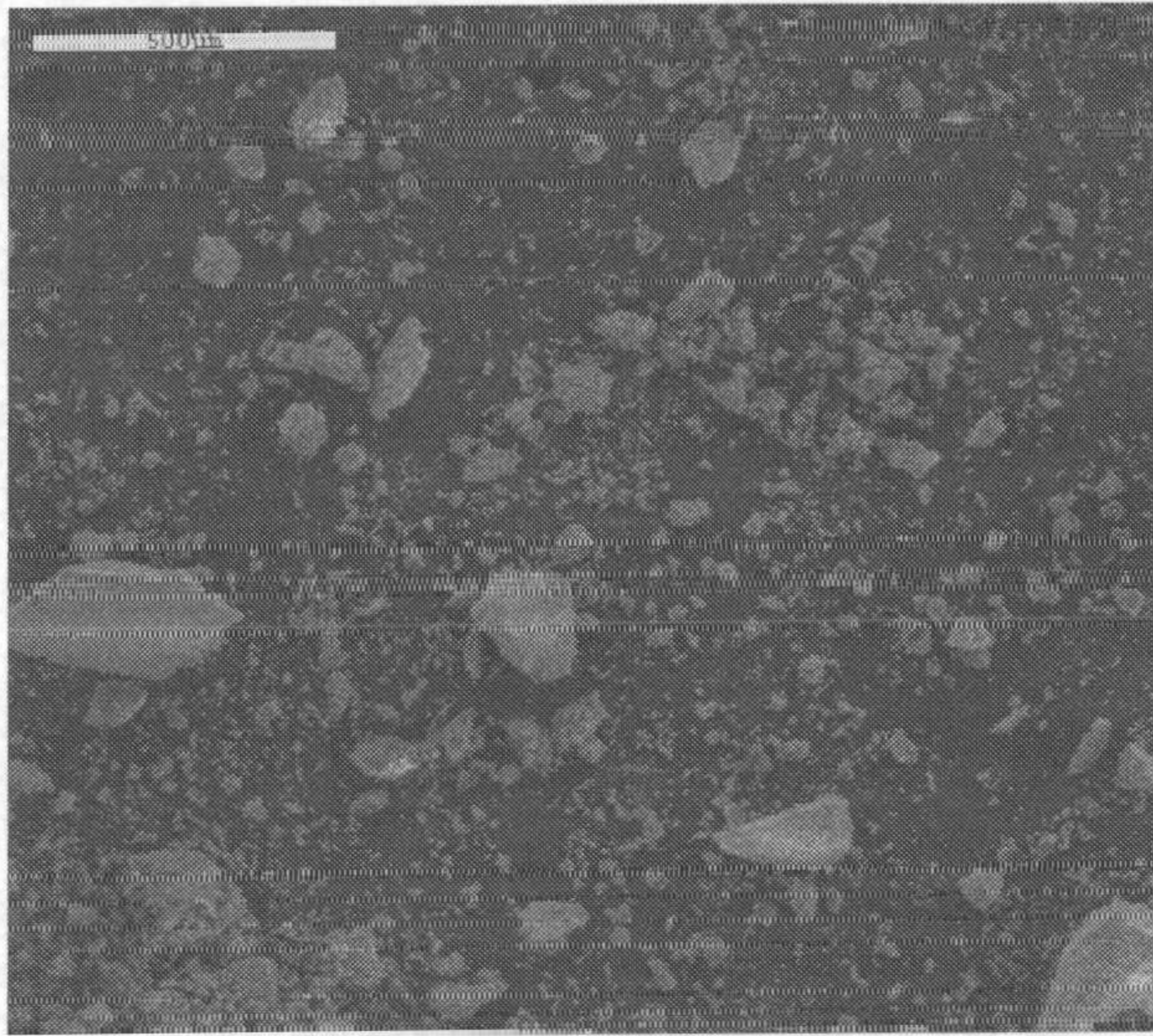


principalmente en los vértices, en los que se diferencia la estructura hojosa pero en estos casos no de forma compacta sino abierta (imagen 4.64.B). En estas zonas de reacción se observan partículas formadas por finas láminas desorientadas, que texturalmente corresponde a esmectita y que parecen estar formándose directamente a partir de la superficie del gel (imagen 4.64.C).

La figura 4.65 muestra otro grano de gel de la muestra 22532 en un estado más evolucionado de alteración hidrotermal que el anterior. Se sigue observando la morfología relictiva y angulosa del grano, el cual en sus zonas menos alteradas sigue presentando caras lisas y limpias (Figura 4.65.A). Las zonas alteradas del grano son bordes y fracturas en las que se localizan las poblaciones de partículas de esmectita (figura 4.65.B). Las partículas de esmectita se presentan en estructuras de tipo panal. Se trata de formaciones masivas que tapizan completamente la superficie alterada del grano y en algunos casos las fracturas presentes (figura 4.65. C).

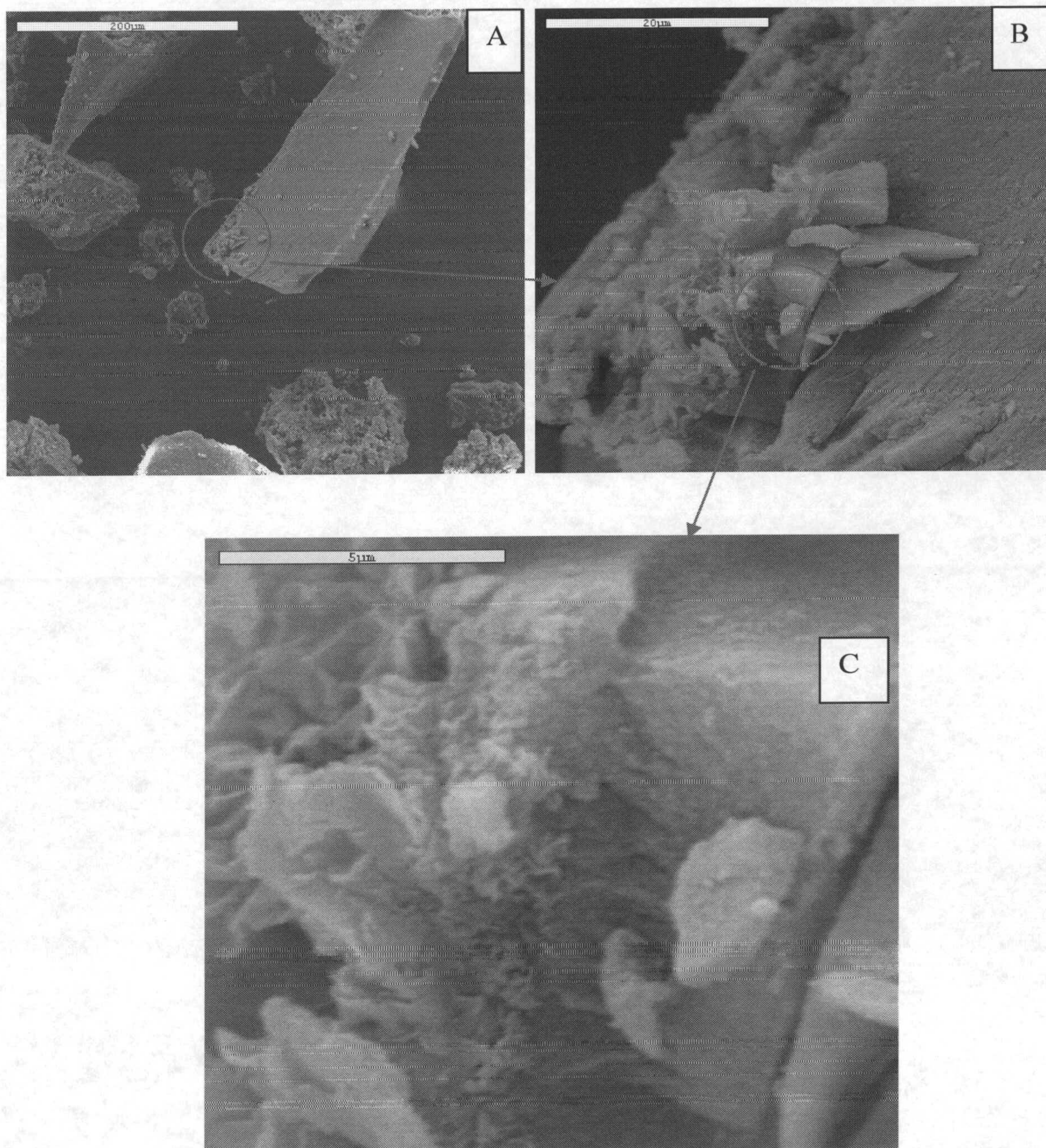
La figura 4.66 muestra el detalle de otro grano de gel de la muestra 22532. Este grano se presenta como altamente alterado sin distinguirse bordes angulosos ni caras lisas (imagen 4.66.A). La superficie visible está cubierta por numerosas partículas de esmectita organizadas en una estructura tipo panal. El grano de gel original se aprecia por la presencia de pequeñas estructuras que sobresalen entre las masas de esmectita (figura 4.66.C) cuyos bordes también alterados presentan partículas de esmectita. Se distinguen otras partículas laminares o masivas de color más claro (imagen 4.66.D) que no han sido identificadas pero que posiblemente se trate de reductos de gel.





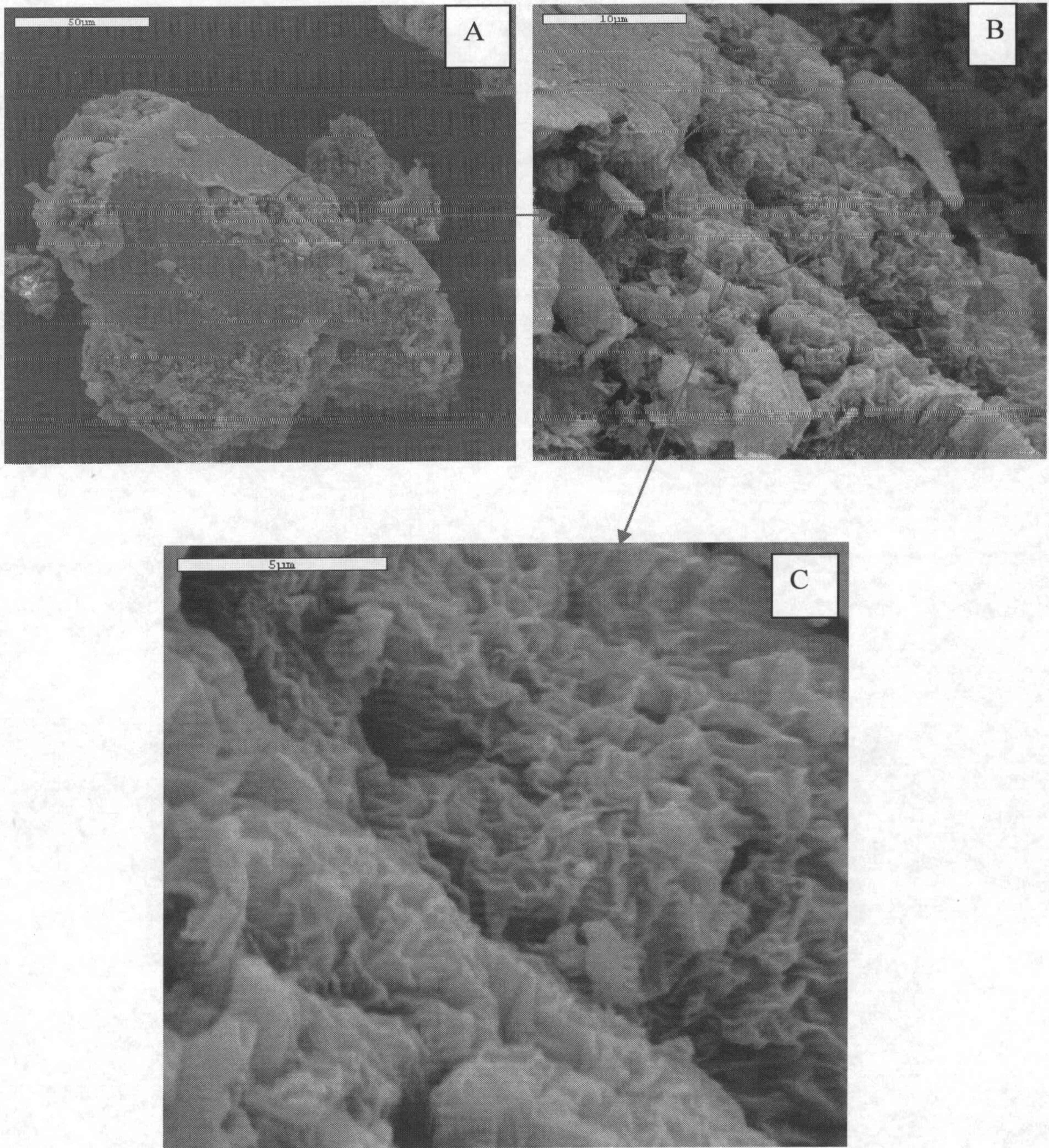
**Figura 4.63:** Imágenes SEM del material de partida (gel) de las muestras del grupo 32.





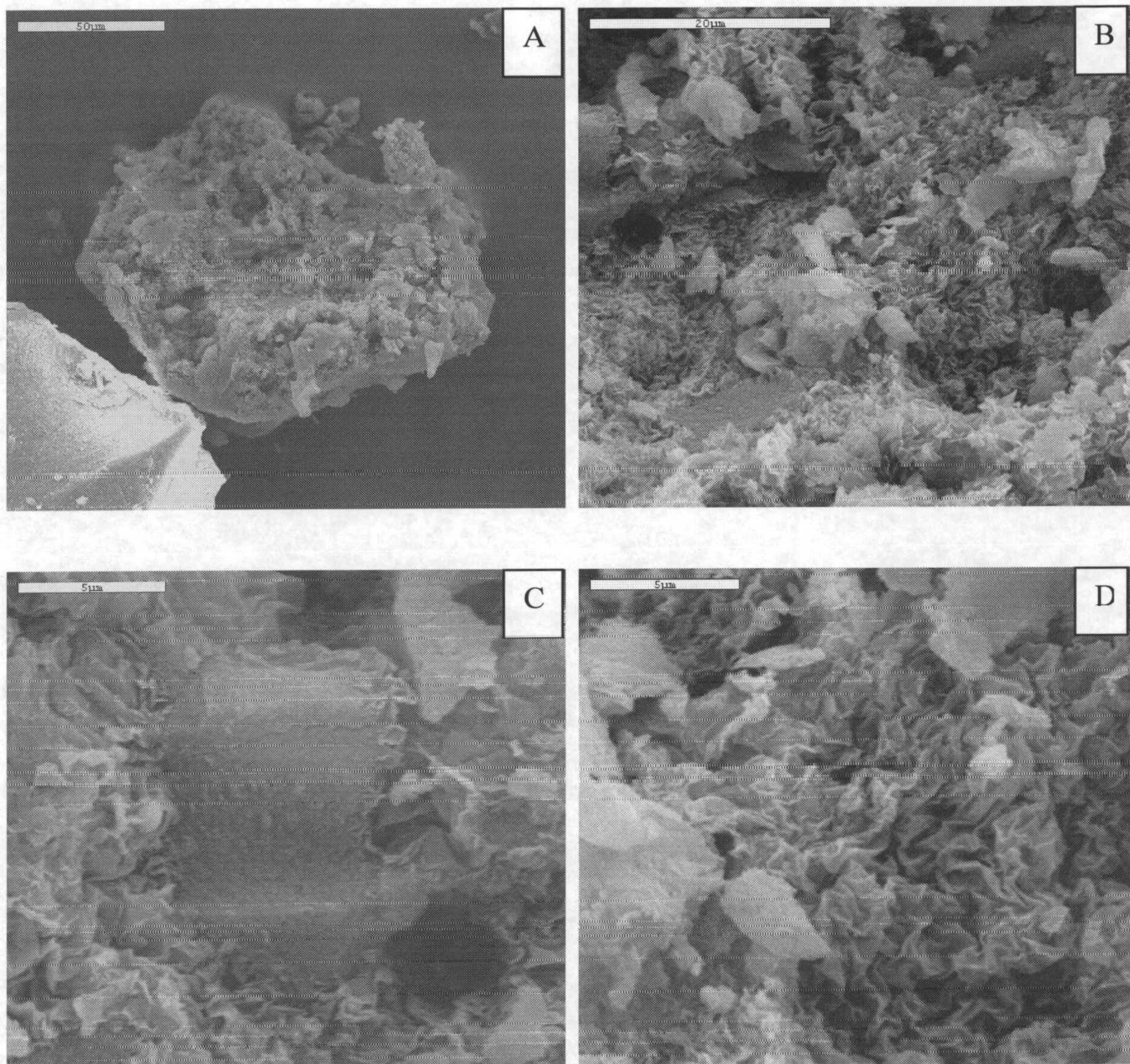
**Figura 4.64:** Aspecto de grano de gel poco alterado en la muestra 22532 y detalles del mismo.





**Figura 4.65:** Grano de gel de la muestra 22532 en estado avanzado de alteración.





**Figura 4.66:** Detalles de un grano de gel en la muestra 22532 en avanzado estado de alteración hidrotermal.



Los análisis de imagen de TEM y microanálisis se han realizado sobre la muestra 22532. Se realizó microanálisis en las partículas de aspecto esmectítico que se presentasen aisladas y depositadas directamente sobre la rejilla portamuestras entonces se convirtieron en fórmula estructural. Estas partículas no son muy numerosas en la muestra debido a que las partículas se encuentran normalmente en forma de agregados. Las proporciones porcentuales atómicas se recalcularon para un total de 11 átomos de oxígeno (22 cargas negativas). Posteriormente todo el Si se asignó a la capa tetraédrica y se completaría con Fe si fuese necesario hasta un total de 4 átomos. En la capa octaédrica se asignó el resto del Fe y se completó con el Mg analizado, no observándose en ningún análisis remanente en estos elementos. La interlámina fue completada con el Ca.

En la tabla 4.23 se exponen los resultados de las partículas analizadas y la fórmula propuesta para cada una de ellas. En todos los análisis la cantidad de Si cerraba a 4 para la capa tetraédrica. Se observa un pequeño exceso en Si en los análisis correspondiente a deposiciones de material residual sobre las partículas. La cantidad de Si en exceso está anotada en columna aparte. El análisis de la primera y tercera partícula analizada corresponde a esmectita (carga entre 0,2 – 0,6 para media celdilla unidad, Bayley 1980) y en función a la fórmula estructural propuesta deben de ser caracterizadas como estevensitas férricas. Por otro lado, el análisis elemental de la segunda partícula analizada no corresponde a esmectita, sino a un filosilicato 2:1 trioctaédrico de baja carga, kerolita. En todas las partículas se presenta un déficit de Fe respecto a la cantidad presente en el material de partida (Fe 0,27 en gel para 4 Si).

**Tabla 4.23:** Análisis químicos por AEM de partículas aisladas y formula estructural propuesta para cada partícula.

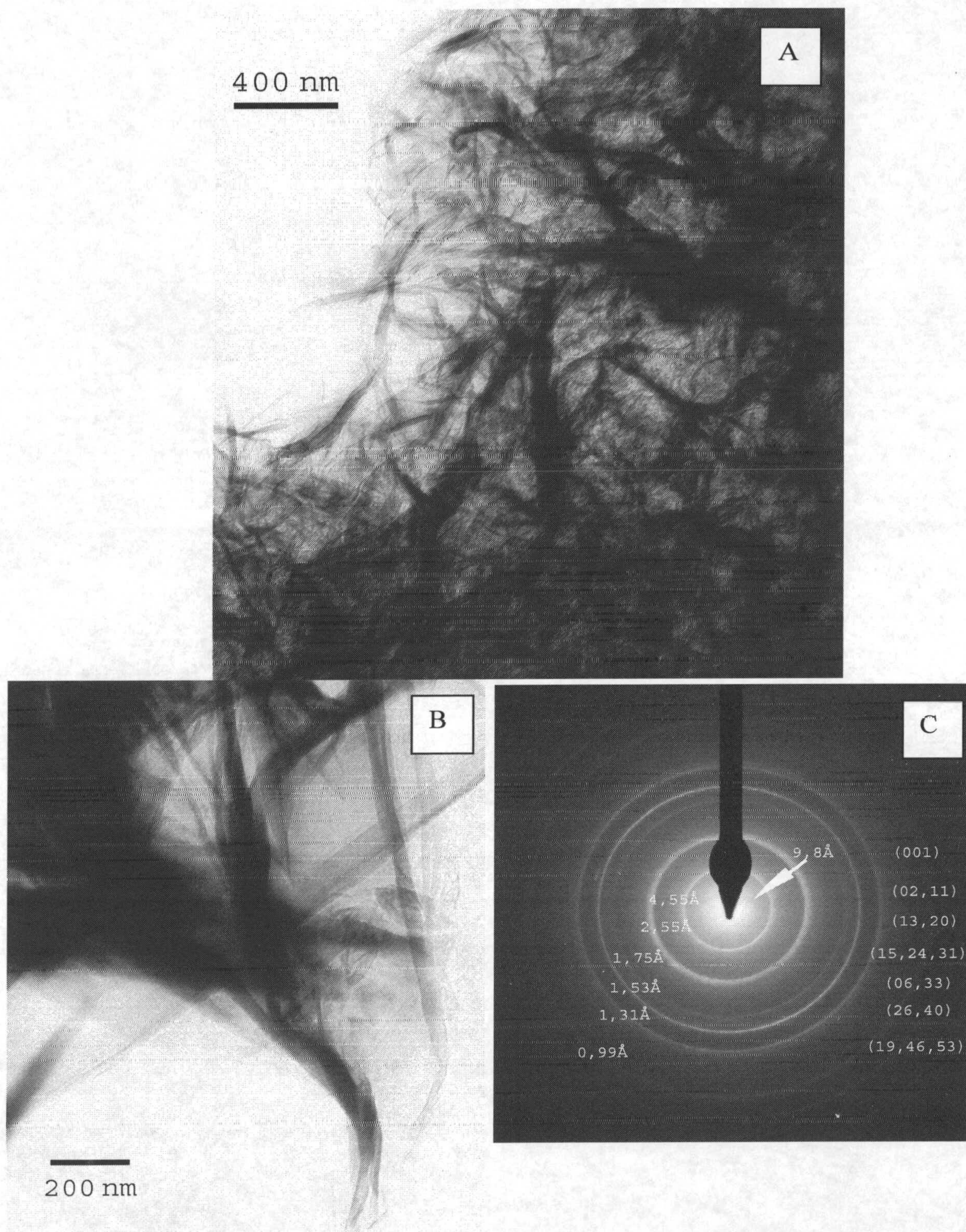
Muestra	%Si	%Fe	%Mg	%Ca	%O	Fórmula	Si exceso
<b>22532</b>	22,723	1,020	13,983	1,284	61,622	(Si <sub>4</sub> )(Fe <sub>0,18</sub> Mg <sub>2,50</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>0,23</sub>	0,05
	22,391	0,887	15,091	0,214	61,418	(Si <sub>4</sub> )(Fe <sub>0,16</sub> Mg <sub>2,70</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>0,04</sub>	0,01
	22,742	0,620	14,589	1,044	61,527	(Si <sub>4</sub> )(Fe <sub>0,11</sub> Mg <sub>2,61</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>0,18</sub>	0,06



Las observaciones realizadas por TEM muestran dos tipos diferenciados de agregados de partículas laminares (tipo esmectita).

- Agregados nebulosos de finas partículas laminares curvadas de quimismo esmectítico (figura 4.67A). Las partículas que componen estos agregados en ocasiones alcanzan dimensiones superiores a 2  $\mu\text{m}$  (imagen 4.67B) y presentan un buen desarrollo de figuras de difracción electrónica (imagen SAED 4.67C) típica de esmectita, donde se observan aros concéntricos de reflexiones  $hk$  propios de la estructura turbostrática de la esmectita. En la imagen de microdifracción se han identificado las reflexiones y espaciados de las mismas, los cuales son próximos a los valores obtenidos por DRX.





**Figura 4.67:** Imágenes de TEM de partículas de esmectita en la muestra 22532. A) vista del borde de un agregado de partículas. B) Detalle de la anterior. C) Imagen de microdifracción de las partículas de esmectitas, mostrados espaciados e índices de Miller identificados.



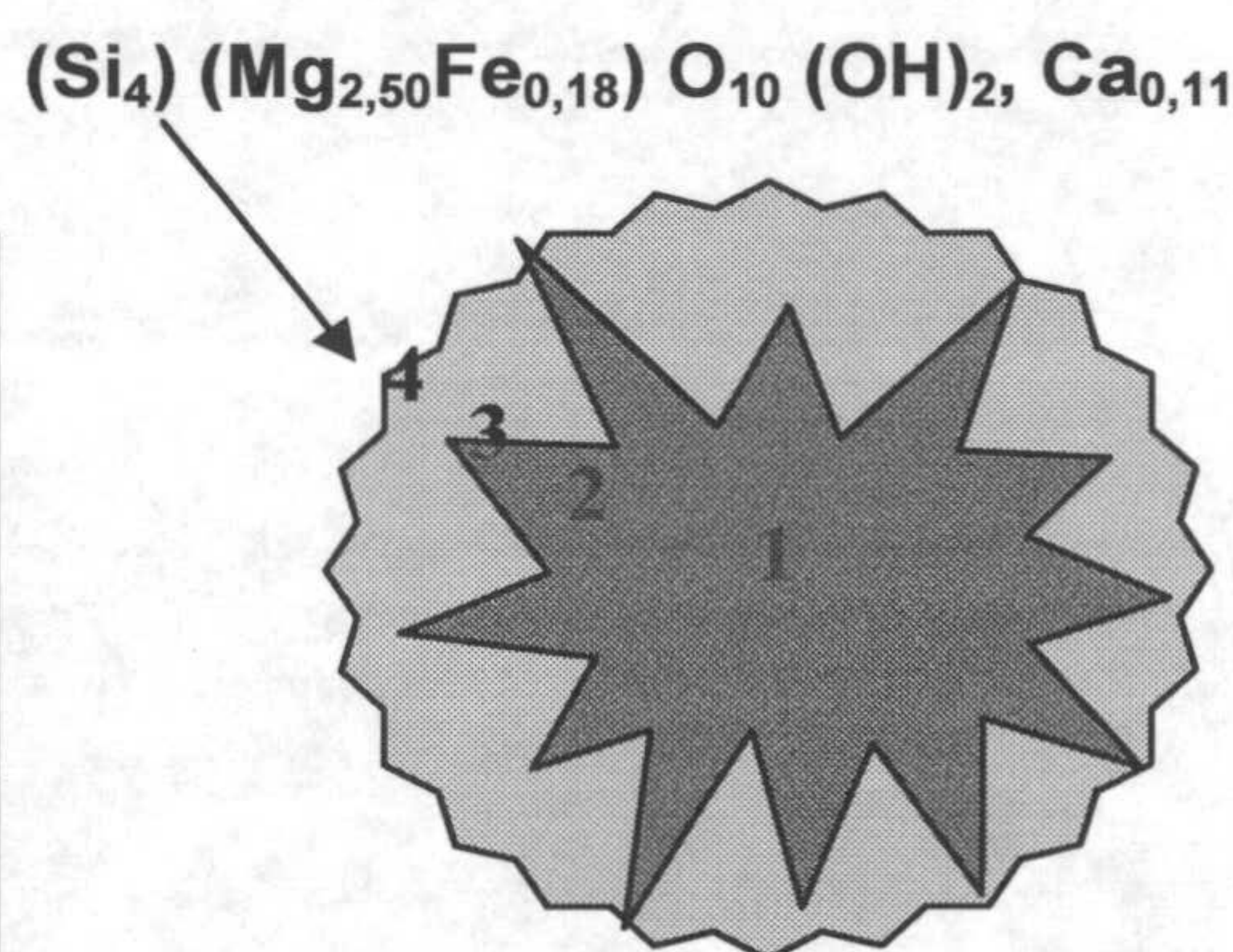




- Estructuras semiesféricas que aparecen cubiertas de partículas de tipo esmectita (figura 4.68). Estas estructuras son de tamaño variable habiéndose identificado estructuras desde 0,5  $\mu\text{m}$  a superiores a 4  $\mu\text{m}$ . La cantidad de estas estructuras es poco numerosa en relación a las nubes de partículas anteriores. Para la correcta identificación de la naturaleza de estas estructuras, se realizó microanálisis en distintos puntos, desde el centro a la zona exterior rica en partículas de esmectita. En la tabla 4.24 se expone el resultado de los microanálisis donde se observa un gradiente químico desde el núcleo de la estructura a su superficie, presentando un enriquecimiento en Fe en la zona central y quimismo esmectítico en superficie.

**Tabla 4.24:** Análisis químico de estructura Esferoiforme. Los puntos del sondeo son los representados en el esquema de la izquierda.

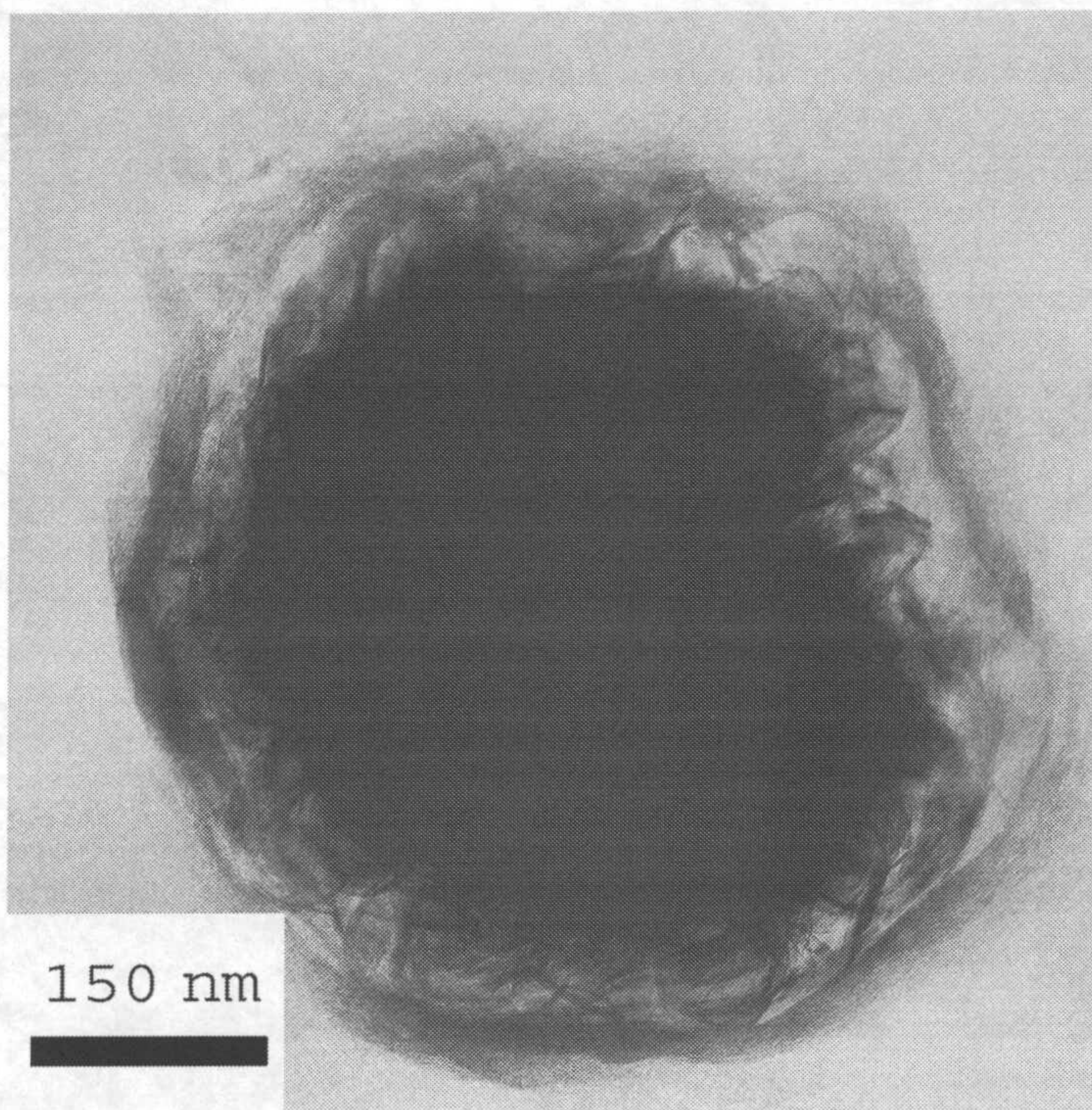
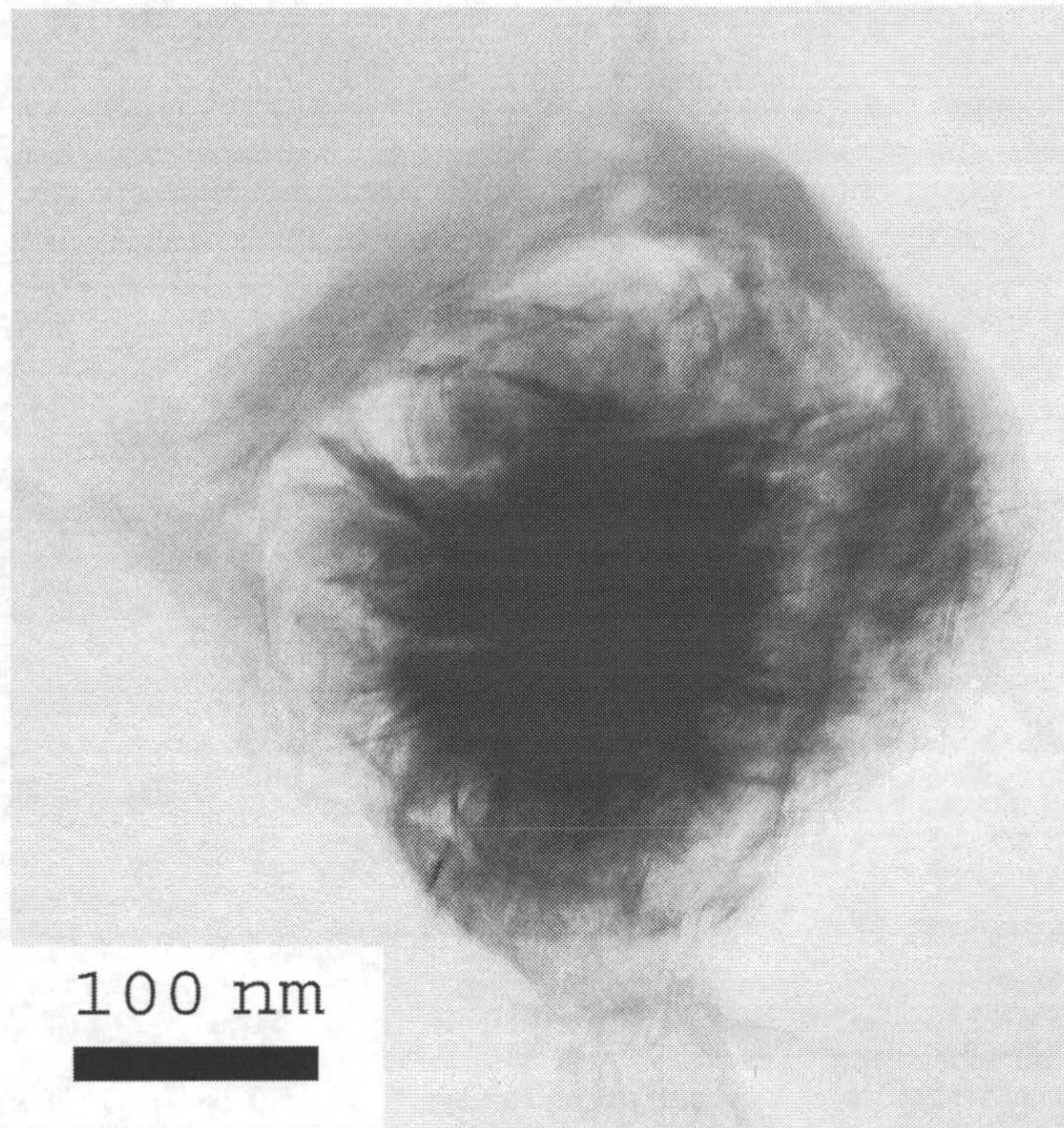
PUNTO	%Si	%Mg	%Fe	%Ca	%O
1	5,8	1,6	31,6	0,32	60,8
2	8,2	3,1	27,5	0,3	61
3	20,6	7,4	12,7	0,8	61,9
4	22,7	14	1	0,6	61,6



Estas estructuras enriquecidas en Fe pueden corresponder al efecto endotérmico observado en los termogramas (figura 4.62 ampliación), el cual se relacionaba con material no cristalino rico en Fe del que no se tienen evidencias por otras técnicas (DRX, IR). Así mismo, explican el empobrecimiento en Fe en las partículas analizadas respecto a la cantidad presente en el material de partida.

A parte de los dos tipos de agregados también se han identificado partículas aisladas depositadas directamente sobre el portamuestras. Éstas son morfológicamente similares a las partículas que conforman los agregados del primer tipo (tipo esmectita) aunque de pequeño tamaño y poco numerosas.





**Figura 4.68:** Estructuras de tamaño variable con gradación química de centro a borde, donde el centro es rico en Fe y el borde posee quimismo de esmectita.





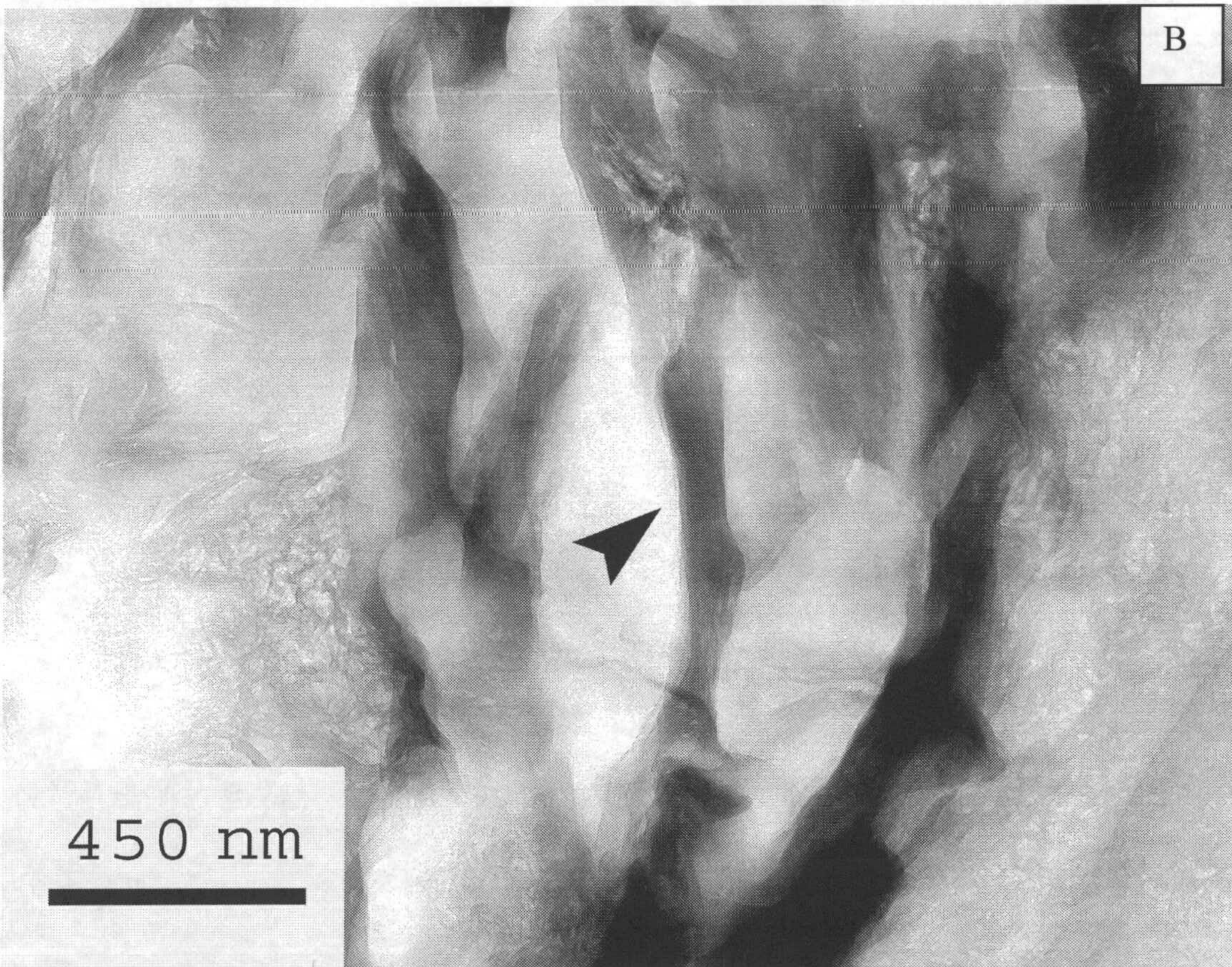
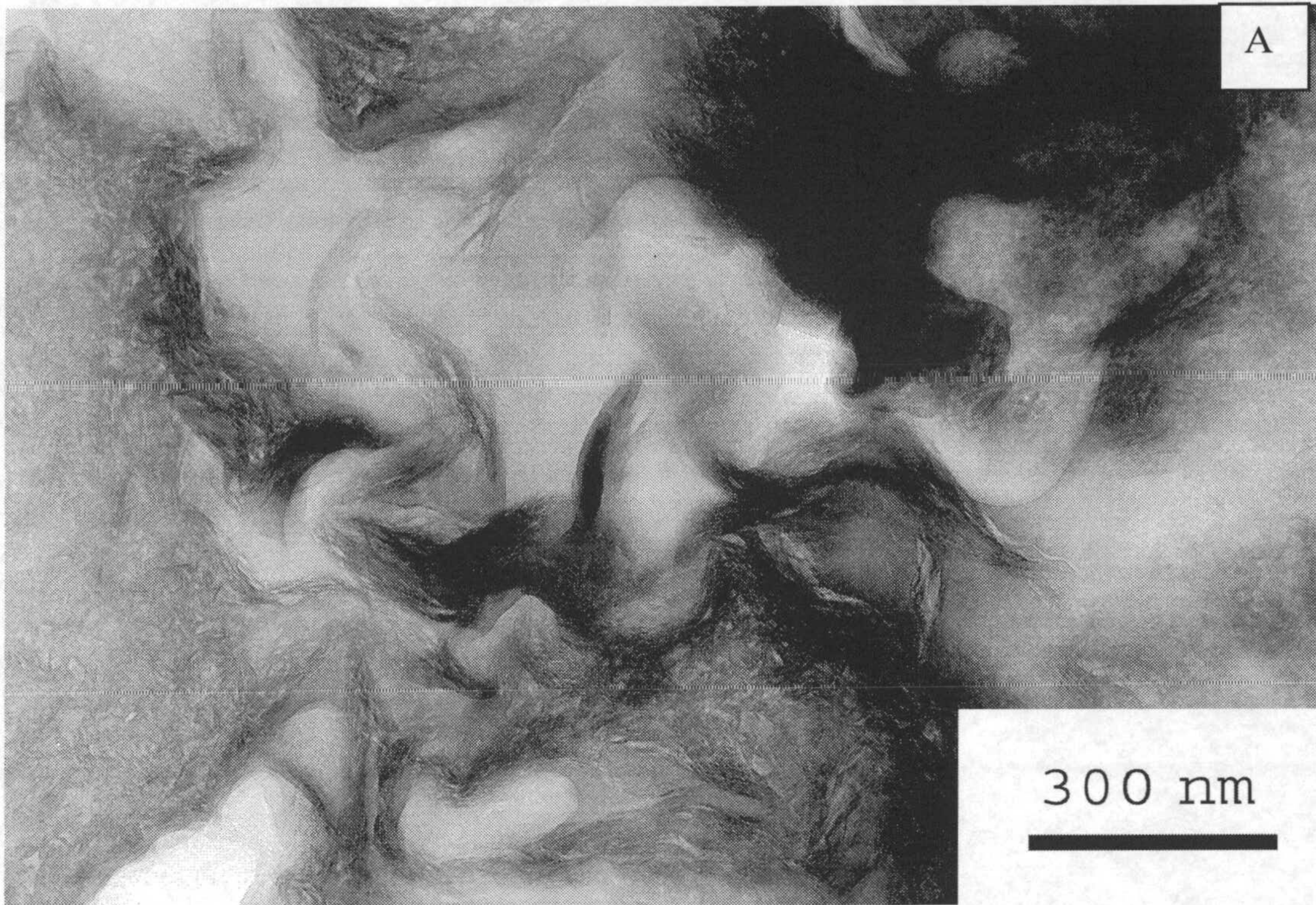


La muestra 22533 se embutió en resina epoxi con el fin de obtener una orientación preferencial en el eje  $c^*$  de las láminas del material neoformado, y mediante la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se pretendía estudiar el tipo de apilamiento a muy baja escala. Las imágenes de la figura 4.69 corresponden a la vista general de la muestra tras ser embutida. Se observan dos tipos diferentes de poblaciones de partículas donde la única diferencia observada hace referencia al tamaño de partícula. La población de partículas más numerosas corresponden a partículas de pequeño tamaño y entremezcladas entre ellas se observan otras partículas laminares curvadas que superan la micra de largo. Sobre una de estas partículas de mayor talla se centro el estudio de HRTEM (partícula señalada en la imagen 4.69B).

La imagen de HRTEM de la figura 4.70. muestra un apilamiento laminar que se presenta como bandas claras con espaciados de  $10 \text{ \AA}$ , correspondiente al espaciado (001) de esmectita o kerolita. Estos apilamientos son numerosos por toda la muestra. El apilamiento mostrado consta de 6 láminas perfectamente diferenciadas, aunque en otras zonas se observaron apilamientos de mayor número de láminas. La imagen SAED de la figura 4.70 corresponde a la misma partícula. Como en casos anteriores se presenta en la forma de aros concéntricos cuyas distancias al punto central son las correspondientes a las reflexiones  $hk$  de esmectita. A diferencia de la imagen de microdifracción de la muestra anterior, en ésta se discernen dos aros equidistantes a  $3,2 \text{ \AA}$  manifestando la presencia de kerolita en la partícula.

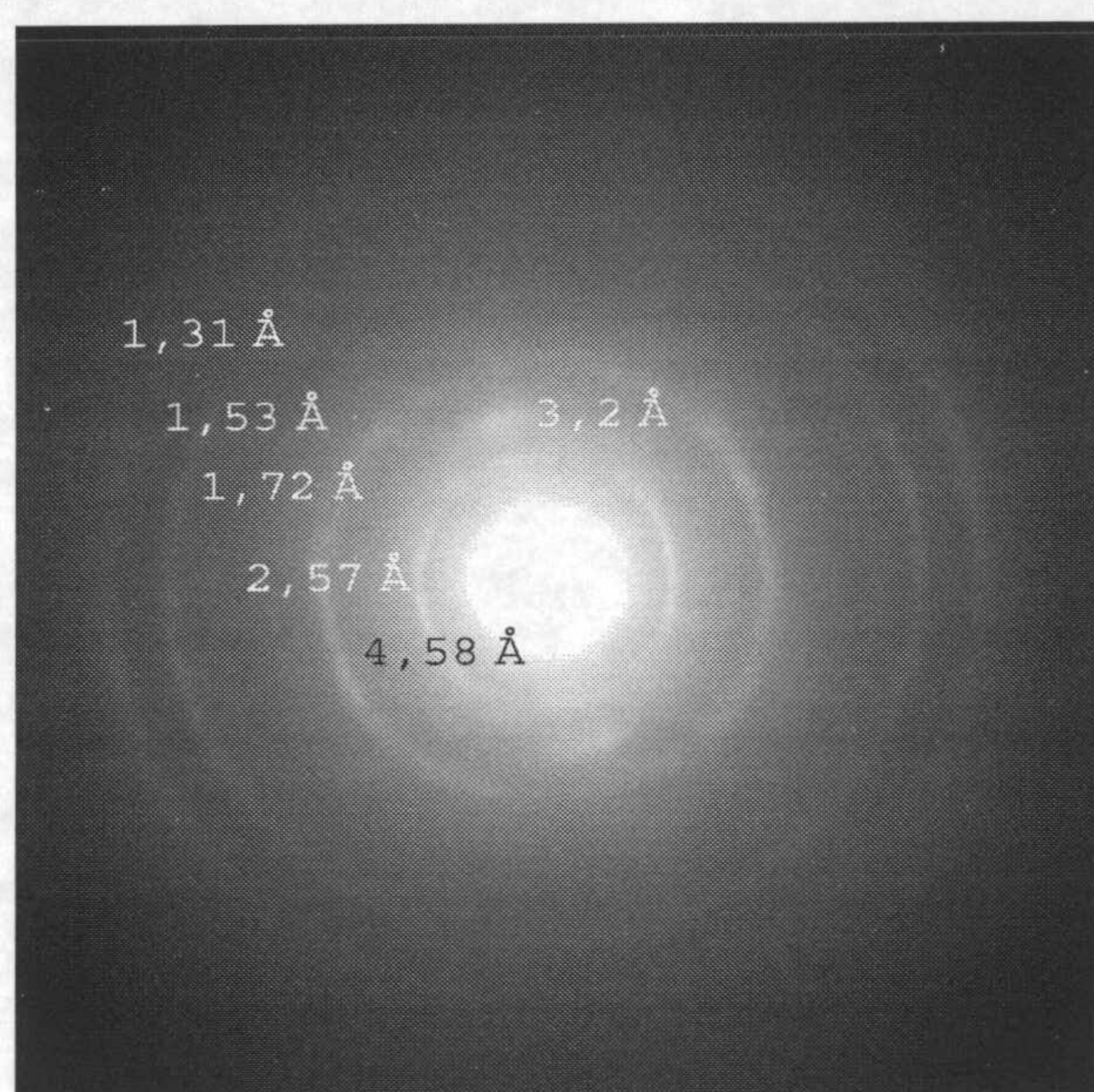
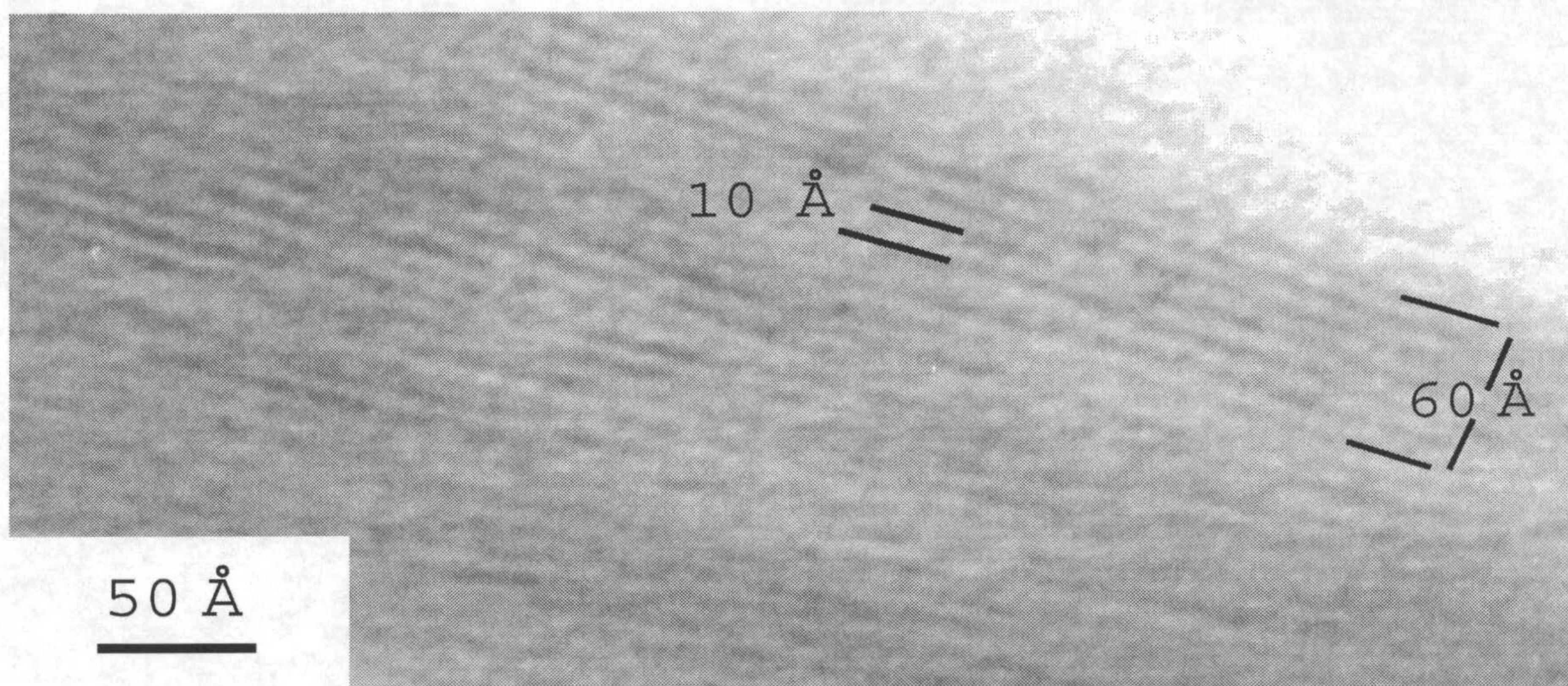
Las partículas de este tipo de materiales se muestran resistentes al haz de electrones a pesar de ser sometida la misma partícula a distintas observaciones, sin apreciarse indicios de amorfización, indicativo de una mayor cristalinidad que en el caso de las dioctaédricas cuya estructura cristalina era en ocasiones rápidamente destruida.





**Figura 4.69** Imágenes de TEM de la muestra 22533 embutida en resina. A la partícula indicada corresponde la imagen de alta resolución e imagen SAED de la figura 4.70.

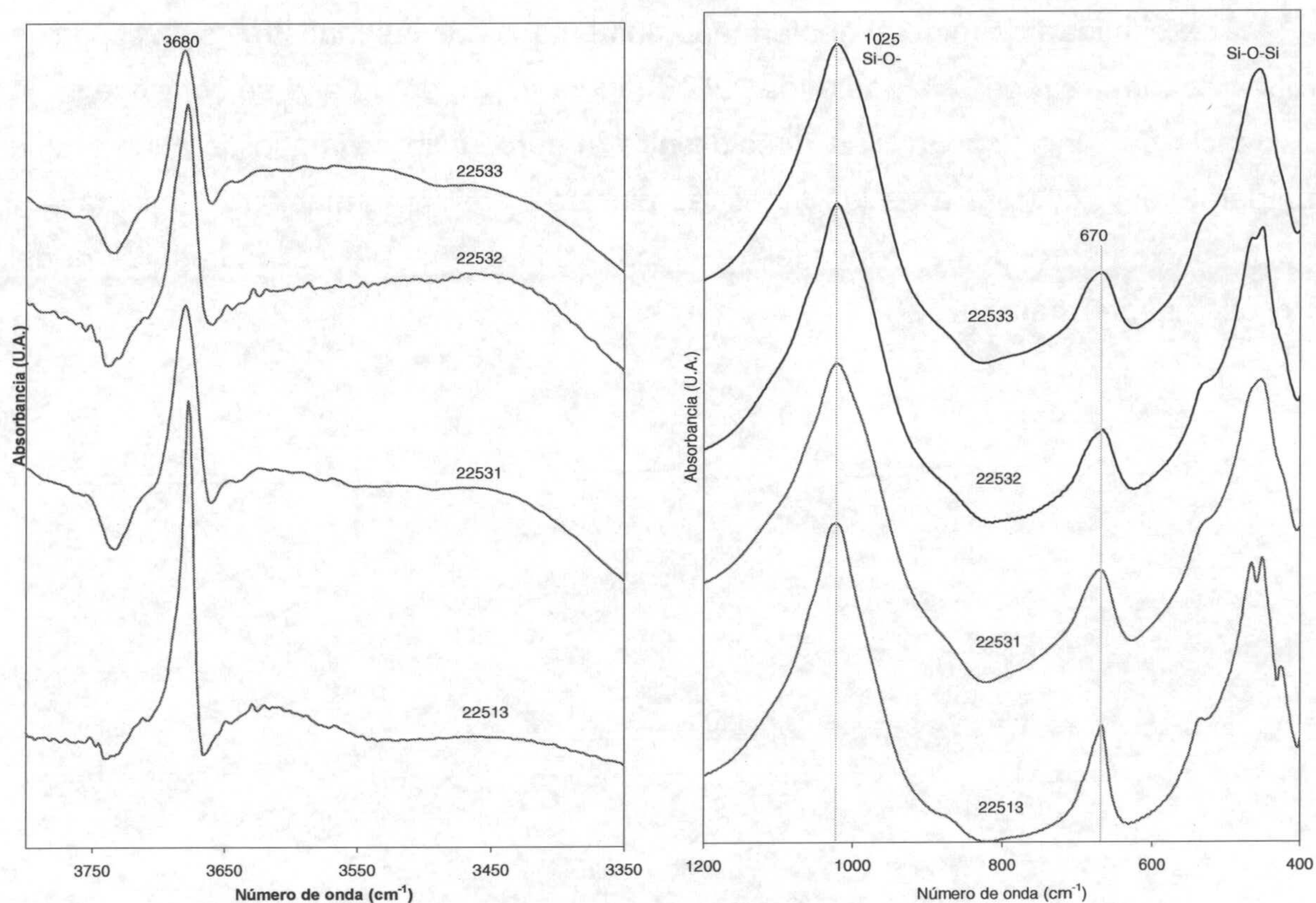




**Figura 4.70:** Imagen de TEM de alta resolución e imagen SAED de la partícula señalada en la figura 4.69



Los espectros IR de estas muestras se muestran en la figura 4.71. No se observan desplazamientos en la posición de los máximos de absorción de las bandas con el aumento en la cantidad de Fe en el gel de partida. La posición de las bandas coincide con aquellas de filosilicatos 2:1 trioctaédricos, y no se observan máximos de absorción de vibraciones de enlace en los que participe el  $\text{Fe}^{3+}$ . Con el aumento en la cantidad de Fe se observa una ligera pérdida en la simetría de las bandas, pero no tan acusada como en las muestras magnésico-alumínicas.



**Figura 4.71:** Espectros de IR de las muestras sintetizadas a 225°C. Se incluye la muestra 22513 (solo Mg).

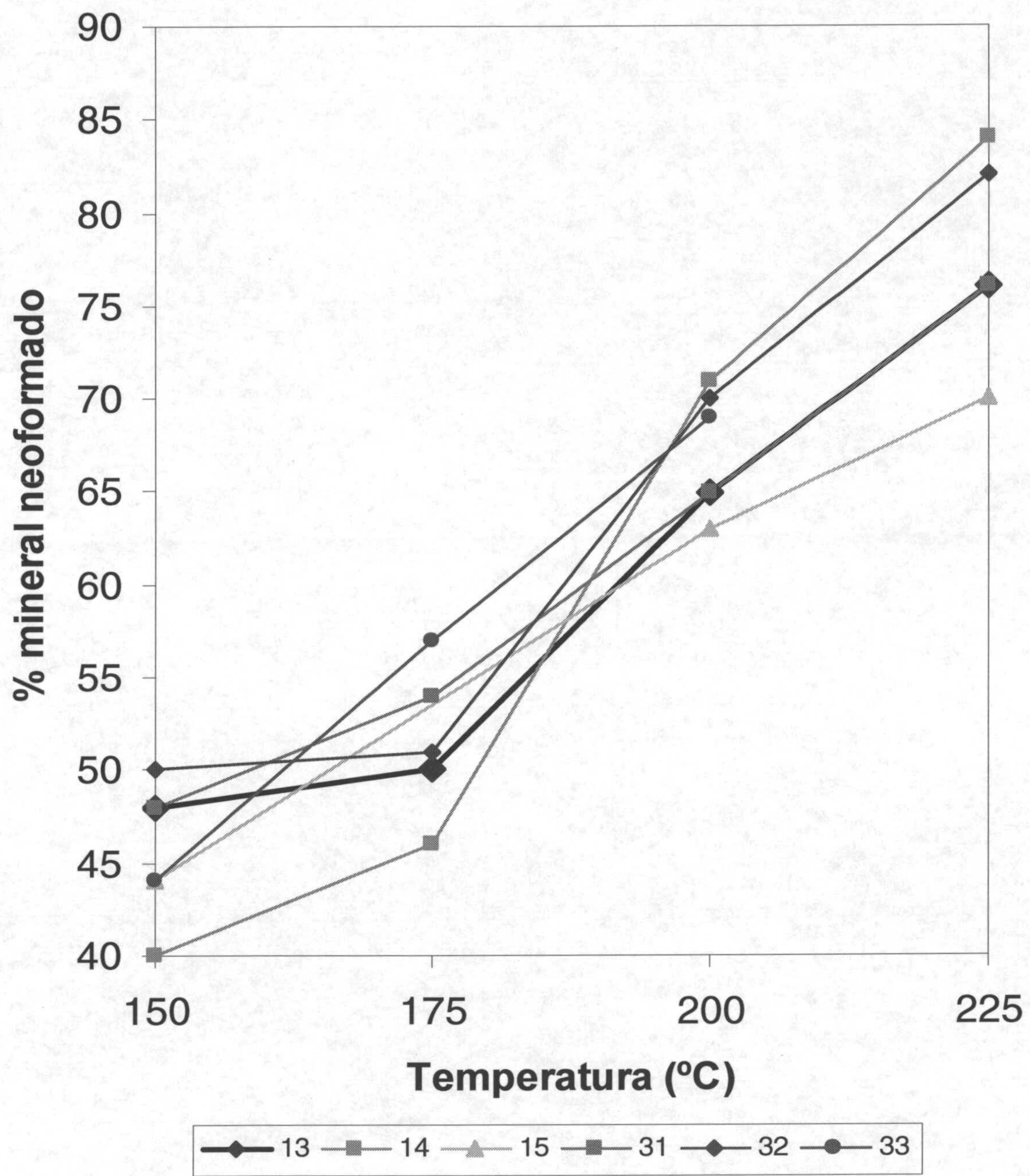
En conclusión, los resultados de DRX y TEM manifiestan la presencia de dos componentes minerales en estas muestras, esmectita y kerolita. No se tienen evidencias de interstratificación entre ambas, como era el caso de las muestras magnesico-alumínicas. Respecto al tipo fase esmectítica, los microanálisis efectuados sobre partículas aisladas muestran en todos los casos capas tetraédricas completamente ocupadas por Si, por lo que a la escala de partícula estas muestras son caracterizadas como estevensita kerolita ambas con  $\text{Fe}^{3+}$  estructural.



Generalizando las conclusiones a todas las muestras de carácter trioctaédrico, se observan diferencias entre la incorporación de Al o  $\text{Fe}^{3+}$  en el sistema. Partiendo del término magnésico puro, en donde el mineral neoformado es kerolita, con la progresiva incorporación de Al en la estructura el sistema tiende a la formación de saponita (en el rango composicional aquí estudiado interstratificado con kerolita), es decir, parte del Al del sistema se incorpora en posiciones tetraédricas. Cuando el sistema evoluciona en cantidad de Fe creciente, el mineral neoformado es estevensita.

La cantidad de mineral neoformado aumenta desde las muestras sintetizadas a  $150^{\circ}\text{C}$  de forma progresiva hasta los  $225^{\circ}\text{C}$  (figura 4.72), por lo que se concluye en la existencia de una dependencia directa entre el porcentaje estimado de mineral y la temperatura. A diferencia de las muestras dioctaédricas, la formación de mineral 2:1 trioctaédrico se produce en todos los ensayos, indiferentemente de la temperatura del proceso hidrotermal.

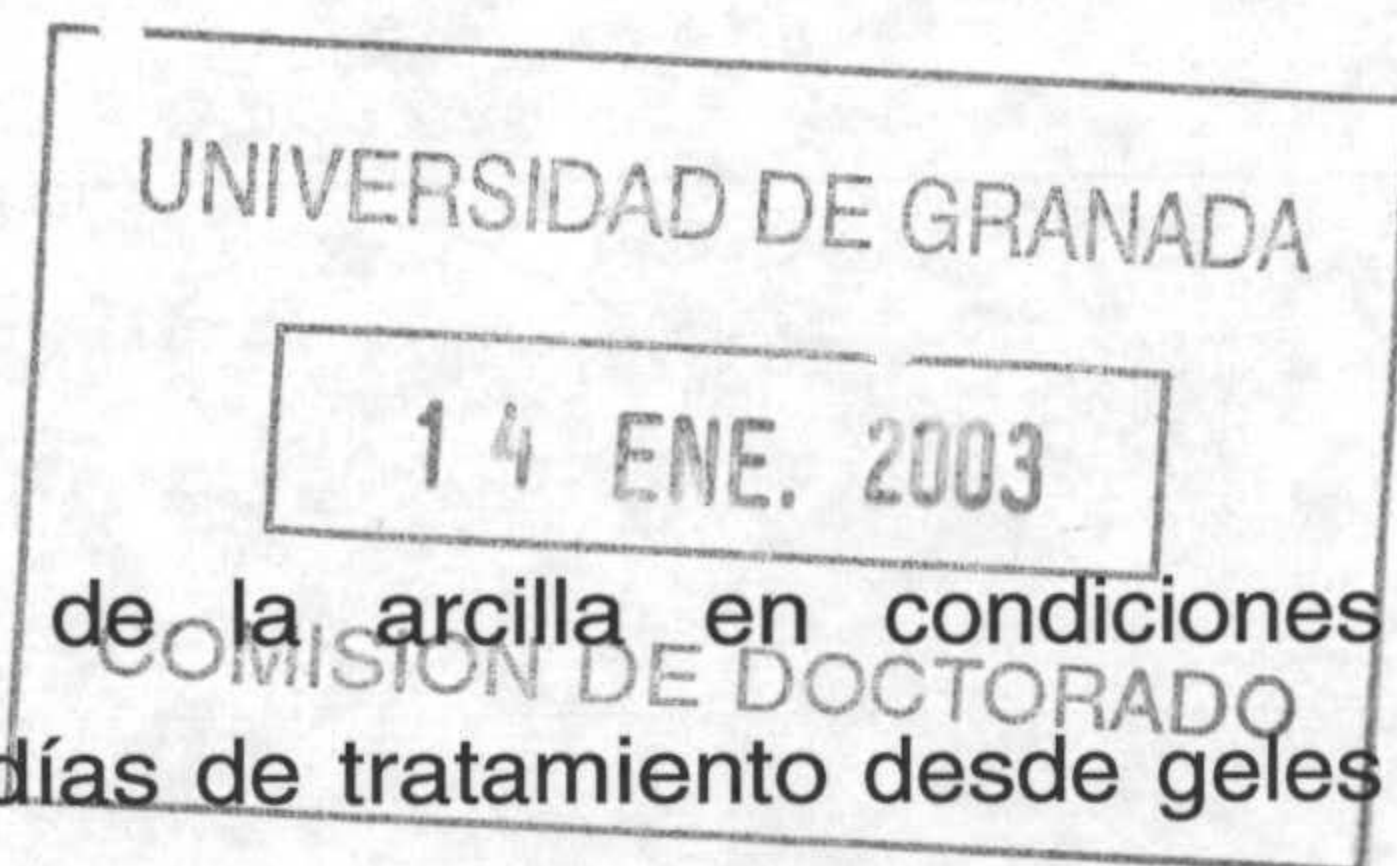




**Figura 4.72:** Estimaciones del mineral neoformado versus temperatura para todas las muestras de naturaleza trioctaédrica.



## 5 CONCLUSIONES GENERALES



Las experiencias de síntesis de minerales de la arcilla en condiciones hidrotermales a temperaturas entre 150- 225°C y 60 días de tratamiento desde geles coprecipitados con quimismo de mineral 2:1 sin carga permiten concluir que:

La síntesis de caolinita férrica con altos contenidos en  $\text{Fe}^{3+}$  es posible. La incorporación de  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura cristalina de caolinita se puede producir de forma continua entre el término aluminico puro ( $\text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$ ) y, por el momento, hasta una composición  $\text{Si}_2 \text{Al}_{1,4} \text{Fe}^{3+}_{0,6} \text{O}_5 (\text{OH})_4$ , manifestando la existencia de una solución sólida a escala de partícula entre estos dos polos. No se observan evidencias de impedimentos de tipo estructural para considerar que la solución sólida no sea más extensa.

La formación de beidellitas de composición aluminico-férrica exclusivamente es real, sin necesidad de Mg en el medio.

Cuando el pH del medio favorece la formación de esmectita dioctaédrica, el aluminio se incorpora en posiciones octaédrica y tetraédricas mientras que del Fe solo se tienen evidencias de ocupación octaédrica.

La síntesis de esmectitas dioctaédricas ricas en Al como única fase mineral obtenida no es posible a pH desde muy ácidos hasta 9,5. En todos los casos va acompañada de caolinita o una fase a 7 Å que cristaloquímicamente se puede describir como intermedia entre caolinita y esmectita pero que no puede ser definida como un interestratificado de ambos minerales.

En el término puro magnésico el mineral neoforado en las condiciones de síntesis empleadas es kerolita. Ante la presencia de Al en el sistema y con el aumento progresivo en la cantidad de aluminio, el sistema evoluciona hacia interestratificado kerolita/esmectita. La relación directa entre la cantidad de Al y el aumento en la carga permanente del interestratificado, y la no evidencia de formación de dominios montmorilloníticos definen a la fase esmectítica como saponita.

En el término trioctaédrico, cuando el elemento incorporado progresivamente es  $\text{Fe}^{3+}$ , a escala de partícula la fase esmectítica trioctaédrica formada queda definida como estevensita.



## 6 BIBLIOGRAFIA

- Abercrombie, H.J., Hutcheon, I.E., Bloch, J.D., and Caritat, P. (1994). Silica activity and the smectite-illite reaction. *Geology*, **22**, 539-542.
- Aja, S.U. (1995). Thermodynamic properties of some 2:1 layer clay minerals from solution-equilibration data. *European Journal Mineralogy*, **7**, 325-333.
- Angel, B.R., Cuttler, A.H., Richards, K.S., Vincent, W.E.J. (1977). Synthetic Kaolinites doped with Fe<sup>3+</sup> ions. *Clays and Clay Minerals*, **25**, 381-383.
- Angel, B.R., Jones, J.P.E. and Hall, P.L. (1975). Electron spin resonance of doped synthetic kaolinite I. *Clay Minerals* **10**, 247-255.
- Angel, B.R., Richards, K. and Jones, J.P.E. (1975). The synthesis, morphology, and general properties of kaolinites specifically doped with metallic ions, and defects generated by irradiation. *Proceedings of the International Clay Conference 1975*. Applied Publishing Ltd. 297-304.
- Ames, L.L., and Sand, L.B. (1958). Factors effecting maximum hydrothermal stability in montmorillonites. *American Mineralogist*, **43**, 641-648.
- Amouric, M., Parron, C., Casalini, L., Giresse, P. (1995). A (1:1) 7-Å Fe phase and its transformation in recent sediments: an HRTEM and AEM study. *Clays and Clay Minerals*, **43**, (4), 446-454.
- Amouric, M., Olives, J. (1998). Transformation mechanisms and interstratification in conversion of smectite to kaolinite; an HRTEM study. *Clays and Clay minerals*, **46**, 5, 521-527.
- Alschuler, Z.S., Dwornil, E.J., Kramer, H. (1963). Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering *Science*, **141**, 148-152.
- Bailey, S.W. (1980). summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist*, **65**, 1-7.



- Bailey, S.W. (1980). Structures of layer silicates. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. G.W. Brindley and G. Brown editors, *Mineralogical society monograph*, No. **5**, pp 35.
- Baird, T., Cairns-Smith, A.G., MacKenzie, D.W. (1973). An electron microscope study of magnesium smectite synthesis. *Clay Minerals*, **10**, 17-26.
- Baird, T., Cairns-Smith, A.G., MacKenzie, D.W., and Snell, D. (1975). Electron microscope studies of synthetic hectorite. *Clay Minerals*, **9**, 250-252.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B, Morin, G., Muller, J.P. (1999). Structural Fe<sup>3+</sup> in natural kaolinites: New insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-Band frequencies. *Clays and Clay Minerals*, **47**, N°5, 605-616.
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., Muller, J.P. (2000). Quantitative measurement of paramagnetic Fe<sup>3+</sup> in Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 439-445.
- Besson, G., Drits, V.A. (1997). Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part I: Identification of the OH stretching bands. *Clays and Clay Minerals*, **45**, N°2, 158-169.
- Besson, G., Drits, V.A. (1997). Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part II: The main factors affecting OH vibrations and quantitative analysis. *Clays and Clay Minerals*, **45**, N°2, 170-183.
- Biggar, G.M. and O'Hara, M.J. (1969). The comparison of gel and glass starting materials for phase equilibrium studies. *Mineral. Mag.*, **37**, 198-205.
- Bish, D.L. and Johnston, C.T. (1993). Rietveld refinement and Fourier-transform infrared spectroscopic study of the dickite structure at low temperature. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 297-304.
- Bishop, J., Pieters, C.M., Edwards, J.O. (1994). Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **42**(6), 702- 716.



- Bishop, J., Madejová, J., Komadel, P., Fröschl, H. (2002). The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites. *Clay Minerals*, **37**, (4), 607-616.
- Bishop, J., Murad, E., Dyar, M.D. (2002). The influence of octahedral and tetrahedral cation substitution on the structure of smectites and serpentines as observed through infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, **37**, (4), 617-628.
- Bonnin, D., Muller, S., Calas, G. (1982). Le fer dans les kaolins. Étude par spectrométries RPE, Mössbauer, EXAFS. *Bull. Minéral*, **105**, 467-475.
- Booij, E. (1992). A characterization study of smectites with and without tetrahedral substitutions, pillared with hydroxy-Al and hydroxy-Ga polymers. *M.Sc. thesis, University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands*, 78 pp.
- Bookin, A.S., Drits, V.A., Plancon, A., Tchoubar, C. (1989). Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features. *Clays and Clay Minerals*, **37**(4), 297-307.
- Bouchet, A., Meunier, A. & Sardini, P. (2000). Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X. *Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod.*, Mém. **23**, 136 p., 126 fig., 30 tab., Pau 2000.
- Brat, S. and Rajan, N.S.S. (1981) Synthetic magnesium aluminosilicates in radioactive waste treatment. *Indian Journal of Chemistry*, **20**, 311-312.
- Breukelaar, J., Kellendonk, F.J.A., and van Santen, R.A. (1989). A process for the manufacture of synthetic saponites. *European Patent 317,006*. Date Issued: 24 May.
- Breukelaar, J. van Santen, R.A., and De Winter, A.W. (1990). Synthetic saponite-derivatives, a method for preparing such saponites and their use in catalytic (hydro)conversions. *European Patent 398,429*. Date Issued: 22 November.



- Brindley, G.W. (1966). Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 400-403.
- Brindley, G.W., and Pedro, G. (1972). Rapport du comité international de nomenclature (A.I.P.E.A.) Madrid. *Bulletin Gr. Fr. Argiles*, **25**, 37-41.
- Brindley, G.W. (1975). Thermal transformations of clays and layer silicates. *Proceedings of the International Clay Conference*, pp 119-129.
- Brindley, G.W. and Porter, A.R.D. (1978). Occurrence of dickite in Jamaica-ordered and disordered varieties. *American Mineralogist*, **63**, 554-562.
- Brindley, G.W. and Brown G. (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical society*, London, 444pp.
- Brindley, G.W., Chih-Chun Kao, Harrison, J.L., Lipsicas, M. and Raythatha, R. (1986). Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals*, **34**, No 3, 239-249.
- Brindley, G.W., Chih-Chun Kao. (1986). Relations between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals*, **34**, N°3, 239-249.
- Byström Brusewitz, A.M. (1975). Studies on the Li test to distinguish between Beidellite and Montmorillonite. *Proceeding of the International Clay Conference*, 419-428.
- Caballero, E., Reyes, E., Huertas, F., Linares, J., and Pozzuoli, A. (1991). Early-stage smectites from pyroclastic rocks of Almería (Spain). *Chemical Geology*, **89**, 353-358.
- Calvert, C.S. (1981). Chemistry and mineralogy of iron substituted kaolinite in natural and synthetic systems. Ann Arbor, Michigan: *University Microfilms International*, 224 pp.
- Cliff, G. and Lorimer, G.W. (1975). The quantitative analysis of thin specimens. *Journal of Microscopy*, **103**, 203-207.



- Clozel, B., Allard, T., Muller, J.P. (1994). Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinities: new results and reappraisal of published works. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 657-666.
- Cratium, C. (1974). Influence of the Fe<sup>3+</sup> for Al<sup>3+</sup> octahedral substitutions on the IR spectra of montmorillonite minerals. *Spectroscopy letters*, **17**, (10), 579-590.
- Cuadros, J., and Altaner, S.P. (1998). Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: Constraints on smectite-to-illite transformation mechanism. *American Mineralogist*, **83**, 762-774.
- Cuadros, J., and Altaner, S.P. (1998). Compositional and structural features of the octahedral sheet in mixed-layer illite/smectite from bentonites. *European Journal Mineralogy*, **10**, 111-124.
- Cuadros, J., Sainz-Díaz, I., Ramírez, R., Hernández-Laguna, A. (1999). Analysis of Fe segregation in the octahedral sheet of bentonitic Illite-smectite by means of FTIR, <sup>27</sup>Al MAA NMR and reverse Monte Carlo simulations. *American Journal of Science*, **299**, 289-308.
- Dahlgren, R.A. (1994). Quantification of Allophane and Imogolite. *Quantitative Methods in soil Minaralogy*, Soil Science Society of America, SSSA Miscellaneous Publications.
- De la Fuente, S., Cuadros, J., Linares, J. (2000). Quantification of mixed-layer Illite-smectite in glass matrices by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 299-303.
- De Kimpe, C.R. (1976). Formation of phyllosilicates and zeolites from pure silica-alumina gels. *Clays and Clay Minerals*, **24**, 200-207.
- De Kimpe, C., Kodama, H. and Rivard, R. (1981). Hydrothermal formation of kaolinite material from aluminosilicate gels. *Clays and clay minerals*, **29**, 446-450.



- Decarreau, A. (1980). Cristallogénèse expérimentale des smectites magnésiennes: Hectorite, stévensite. *Bulletin de Mineralogie*, **103**, 579-590.
- Decarreau, A. (1983). Etude expérimentale de la cristallogénèse des smectites. Mesure des coefficients de partage smectite-solutions aqueuses pour les métaux  $M^{2+}$  de la première série de transition. *Mèm. Sci. Géol.*, **74**, 190 pp.
- Decarreau, A. (1985). Partitioning of divalent elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 1537-1544.
- Decarreau, A., and Bonnin, D. (1986). Synthesis and crystallogenesi s at low temperature of Fe(III)-smectites by evolution of coprecipitated gels: Experiments in partially reducing conditions. *Clay Minerals*, **21**, 861-877.
- Decarreau, A., Bonnin, D., Badaut-Trauth, D., Couty, R., and Kaiser, P. (1987). Synthesis and crystallogenesi s of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions. *Clays Minerals*, **22**, 207-223.
- Decarreau, A., Grauby, O., and Petit, S. (1992). The actual distribution of octahedral cations in 2:1 clay minerals: Results from clay synthesis. *Applied Clay Science*, **7**, 147-167.
- Delineau, T., Allard, T., Muller, J.P., Barrès, O., Yvon, J., and Cases, J.M. (1994). FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 308-320.
- Delvaux, B., Mestdagh, M.M., Vielvoye, L., Herbillon, A.J. (1989). Spectroscopic study of the Nontronite: Kaolinite hydrothermal transformation. Application to a weathering sequence Fe-Smectite–Kaolinite. *Clay Minerals*, **24**, 617-659.
- Devidal, J.L., Dandurand, J.L., and Schott, J. (1992). Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite as a function of chemical affinity (T=150°C, pH=2 and 7.8). In *Water-Rock Interaction*, Y.K. Kharaka and A.S. Maest, eds., Balkema, Rotterdam, 93-94.



- Diakonov, I.I. (1998). Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. III. Surface and bulk thermodynamic properties of lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) to 500 K. *European Journal Mineralogy*, **10**, 31-41.
- Diakonov, I.I., Schott, J., Martin, F., Harrichourry, J.C., and Escalier, J. (1999). Iron (III) solubility and speciation in aqueous solutions. Experimental study and modelling: Part 1. Hematite solubility from 60 to 300°C in NaOH-NaCl solutions and thermodynamic properties of  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (aq). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 2247-2261.
- Drits, V.A., Weber, F., Salyn, A.L., Tsipursky, S.I. (1993). X-ray identification of one-layer illite varieties: application to the study of illites around uranium deposits of Canada. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 389-398.
- Drits, V.A., McCarty, D.K. (1996). The nature of diffraction effects from Illite and Illite-smectite consisting of interstratified trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers: A semiquantitative technique for determination of layer-type content. *American Mineralogist*, **81**, 852-863.
- Drits, V.A., Lindgreen, H., Salyn, A.L., Ylagan, R., McCarty, D.K. (1998). Semicuantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers in illites and illite-smectites by thermal analysis and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, **83**, 1188-1198.
- Drits, V.A., Salharov, B.A. (1976). X-ray structural analysis of mixed layer minerals. *Transact. AS VSSR* 295. Moscu; 256pp.
- Elton, N.J., Hooper, J.J., Holyer, V.A.D. (1997). An occurrence of stevensite and kerolite in the Devonian Croysa gabbro ant Dean Quarry, The Lizard, Cornwall, England. *Clay Minerals*, **32**, 241-252.
- Eggleton, R.A., Tilley, B.D. (1998). Hisingerite: a ferric kaolin mineral with curved morphology. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 400-413.
- Ewell, R.H., and Insley, H. (1935). Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nontronite. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **15**, 173-186.



- Farmer, V.C. (1964). Infrared absorption of hydroxyl groups in kaolinite. *Science* **145**, 1189-1190.
- Farmer, V.C. and Russell, J.D. (1964). The infrared spectra of layer silicates. *Spectrochim. Acta* **20**, 1149-1173.
- Farmer, V.C. (1974). The layer silicates. In V.C. Farmer Edition, *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society, London, 331-365.
- Farmer, V.C., McHardy, J., Elsass, F., Robert, M. (1994). hk-Ordering in Aluminous Nontronite and Saponite synthesized near 90°C: Effects of synthesis conditions on nontronite composition and ordering. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 180-186.
- Farmer, V.C. (1998). Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite. *Clay Minerals*, **33**, 601-604.
- Farmer, V.C. (2000). Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite. *Spectrochimica Acta*, **56**, 927-930.
- Fialips, C.I., Petit, S., Decarreau, A., and Beaufort, D. (2000). Influence of synthesis pH on kaolinite "crystallinity" and surface properties. *Clays and Clay Minerals*, **48(2)**, 173-184.
- Fialips, C.I., Petit, S., and Decarreau, A. (2000). Hydrothermal formation of kaolinite from various metakaolins. *Clay Minerals*, **35**, 559-572.
- Fiore, S., Huertas, F.J., Huertas, F. and Linares, J. (1995). Morphology of kaolinite crystals synthesised under hydrothermal conditions. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **43**, No. 3, 353-360.
- Foster, M. (1960). Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *US Geological Survey Professional Paper*, **354B**, 11-49.



- Frank-Kamenetzki, V.A., Kotov, N.V., and Tomashenko, A.N. (1973). The role of Al<sup>IV</sup> and Al<sup>VI</sup> in transformation and synthesis of layer silicates. *Kristall und Technik*, **8**, 425-435.
- Frank-Kamenetzki, V.A., Kotov, N.V., and Tomashenko, A.N. (1973). The role of Al<sup>IV</sup> (tetrahedral) and Al<sup>VI</sup> (octahedral) in layer silicate synthesis and alteration. *Geokhimiya*, **8**, 1153-1162. (English translation, Geochemistry International, 1973, 867-874).
- Frost, R.L., Paroz, G.N., Van Der Gaast, S.J. (1997). Hydrogen bonding in kaolinite. En Clays for our future. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> international Clay Conference*. Ottawa, Canada.
- Frost, R.L., Rintoul, L., Eggleton, R.A. (1997). Structural aspects of hisingerite: A vibrational spectroscopic study. En Clays for our future. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> international Clay Conference*. Ottawa, Canada.
- Frost, R.L., Johansson, U. (1998). Combination bands in the infrared spectroscopy of kaolins—A drift spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals*, **46** (4), 466-477.
- Gaite, J.-M., Ermakoff, P., Allard, TH., Muller, J.-P. (1997). Paramagnetic Fe<sup>3+</sup> : A sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **45**. N°4, 496-505.
- Gatineau, L., Alcover, J.F. (1975). Relations D'ordre-desordre dans les phyllosilicates. *Proceedings of the International Clay Conference*, pp 131-137.
- Guinier, A. (1956). Diffraction par les cristaux de très petite taille. *Théorie et technique de la radiocristallographie*, A. Guinier, ed., Dunod, Paris, 462-465.
- Granquist, W.T. (1966). Synthetic silicate minerals. US Patent 3,252,757. Date Issued: 24 May.
- Granquist, W.T., and Pollack, S.S. (1967). Clay mineral synthesis-II. A randomly interstratified aluminian montmorillonoid. *American Mineralogist*, **52**, 212-226.



- Grandquist, W.T., Hoffman, G.W., and Boteler, R.C. (1972). Clay mineral synthesis-III. Rapid hydrothermal crystallization of an aluminian smectite. *Clays and Clay Minerals*, **20**, 323-329.
- Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A., and Baronnet, A. (1993). The beidellite-saponite series: An experimental approach. *European Journal of Mineralogy*, **5**, 623-635.
- Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A., and Baronnet, A. (1994). The nontronite-saponite series: An experimental approach. *European Journal of Mineralogy*, **6**, 99-112.
- Guggenheim, S. y Martin, R.T. (1995). Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, **43**, N° 2, 255-256.
- Guggenheim, S., Koster Van Groos, A.F. (2001). Baseline studies of the Clay minerals society source clays: thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*, **49**(5) 433-443.
- Güven, N. (1988). Smectites. In: *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas), Reviews in Mineralogy*, Volumen **19**, S.W. Bailey ed., Mineralogical Society of America, Washington, D.C. 497-559.
- Güven, N. (1991). Effects of octahedral Mg<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> substitutions on hydrothermal illitization reactions. *Clays and Clay Minerals*, **39**(4), 387-399.
- Hamilton, D.L. and Henderson, C.M.B. (1968). The preparation of silicate compositions by a gelling method. *Mineralogical Magazine*, **35**, 832-838.
- Hamilton, G., and Furtwängler, W. (1951). Synthese von Nontronite. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **2**, 397-406.
- Harder, H. (1972). The role of magnesium in the formation of smectite minerals. *Chemical Geology*, **10**, 31-39.
- Hart, R.D., St Pierre, T.G., Gilkes, R.J., McKinley, A.J., Siradz, S., Singh, B. (2002). Iron in soil kaolins from Indonesia and Western Australia. *Clay Minerals*, **37**, 671-685.



- Hawthorne, F.C. (1980). Spectroscopy methods in mineralogy and geology. *Review in mineralogy*, Frank C. Hawthorne ed. **Vol. 18**, 698pp.
- Haydn H. Murray. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* **17**, 207-221.
- Heald, E.F., Reeher, J.R., and Herrington, D.R. (1969). Gel preparation of starting materials in iron-containing silicate systems. *The American Mineralogist*, **54**, 317-320.
- Henin, S. and Robichet, O. (1954).. A study of the synthesis of clay minerals. *Clay Minerals*, **2**, 110-115.
- Herbillon, A.J., Mestdagh, M.M., Vielvoye, L., Derouane, E.G. (1976). Iron in Kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. *Clay Minerals*, **11**,201-219.
- Hickson, D.A. (1974). Layered clay minerals, catalysts, and processes for using. *US Patent 3,844,979*. Date Issued: 29 October.
- Hickson, D.A. (1975). Layered clay minerals, catalysts, and processes for using. *US Patent 3,892,655*. Date Issued: 1 July.
- Higashi, S., Hirano, N. (1997). Synthetic hectorite: A regularly ordered interstratification due to unusual hydration. En Clay for our future. *Proceeding of the 11<sup>th</sup> international Clay Conference*. Ottawa, Canada.
- Hoffmann, V.U., Klemen, R. (1950). Verlust der austausch-fähigkeit von lithium-ionen an bentonit durch erhitzung. *Zeitung für Anorganische Chemie*, **262**, 95-99.
- Huertas, F.J., Huertas, F. and Linares, J. (1993). Hydrothermal synthesis of kaolinite: method and characterization of synthetic materials. *Applied Clay Science*, **7**, 345-356.
- Huertas, F.J., Fiore, S., Huertas, F., and Linares, J. (1999). Experimental study of the hydrothermal formation of kaolinite. *Chemical Geology*, **156**, 171-190.



- Huertas, F.J., Chou, L., and Wollast, R. (1999). Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure. Part II: Kinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63** (19/20), 3261-3275.
- Huertas, F.J., Cuadros, J., Huertas, F., and Linares, J. (2000). Experimental study of the hydrothermal formation of smectite in the beidellite-saponite series. *American Journal of Science*, **300**, 504-527.
- Hughes, R.E., Moore, D.M., Reynolds, R.C., Jr. (1993). The nature, detection and occurrence, and origin of kaolinite/smectite. *In kaolin genesis and utilization*, H.H. Murray, W.M. Bund, and C.C. Harvey, eds., *Special Publication N.1*, Clay Minerals society, Boulder, Colorado, 291-323.
- Janek, M., Komadel, P., and Lagaly, G. (1997). Effect of autotransformation on the layer charge of smectites determined by the alkylammonium method. *Clay Minerals*, **32**, 623-632.
- Jasmund, K., Sylla, M., Freund, F. (1975). Solid solution in synthetic serpentine phases. *Proceedings of the International Clay Conference*. 267-274.
- Jefferson, D.A., Tricker, M.J., Winterbottom, A.P. (1975). Electron-microscopic and Mössbauer spectroscopic studies of iron-stained kaolinite minerals. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 355-360.
- Jonas, E.C. (1975). Crystalchemistry of diagenesis in 2:1 clay minerals. *Proceeding of the international Clay Conference*. pp 3-13.
- Joussein, E., Petit, S., and Decarreau, A. (2001). Une nouvelle méthode de dosage des minéraux argileux en mélange par spectroscopie IR. *Earth Planetary Sciences*, **332**, 83-89.
- Karsulin, M., and Stubican, V. (1954). Über die Struktur and die Eigenschafte synthetischer Montmorillonite. *Monatsheft für Chemie*, **85**, 343-358.
- Kato, E., Kanaoka, S. and Inagaki, S. (1977). Infrared spectra of kaolin minerals in OH region (I); on the glass slide method for the measurement of the infrared spectra in OH region of clay minerals. *Rept. Govt. Industr. Agoya* **26**. 203-210.



- Kloprogge, J.T., van der Eerden, A.M.J., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W. (1990). Hydrothermal synthesis of Na-beidellite. *Geologie en Mijnbouw*, **69**, 351-357.
- Kloprogge, J.T., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W. (1990). Characterization of synthetic Na-beidellite. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 409-414.
- Kloprogge, J.T., Van Der Eerden, M.J., Ben H. Jansen, J., Geus, J.W., Schuiling, R.D. (1993). Synthesis and paragenesis of Na-beidellite as a function of temperature, water pressure, and sodium activity. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 423-430.
- Kloprogge, J.T., Breukelaar, J., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W. (1993). Development of ammonium-saponites from gels with variable ammonium concentration and water content at low temperatures. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 103-110.
- Kloprogge, J.T., Breukelaar, J., Geus, J.W., and Jansen, J.B.H. (1994). Characterization of Mg-saponites synthesized from gels containing amounts of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, or Ce<sup>4+</sup> equivalent to the CEC of the saponite. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 18-22.
- Kloprogge, J.T., Breukelaar, J., Wilson, A.E., Geus, J.W., and Jansen, J.B.H. (1994). Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of synthetic ammonium/aluminum- saponite. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 416-420.
- Kloprogge, J.T., and Vogels, R.J.M.J. (1995). Hydrothermal synthesis of ammonium-beidellite. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 135-137.
- Kloprogge, J.T. (1998). Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts; A review. *Journal of Porous Materials*, **5**, 5-41.
- Kloprogge, J.T., Komarneni, S., and Amonette, E. (1999). Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 529-554.
- Kloprogge, J.T., and Frost, R.L. (2000). The effect of synthesis temperature on the FT-Raman and FT-IR spectra of saponites. *Vibrational Spectroscopy*, **23**, 119-127.



- Kloprogge, J.T., Frost, R.L., and Hickey, L. (2000). Infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation of some hectorites. *Thermochimica Acta*, **345**, 145-156.
- Koizumi, M. (1975). Synthesis of clays and related minerals and their geochemical significance. *Proceeding of the International Clay Conference*, 247-256.
- Koizumi, M., and Roy, R. (1959). Synthetic montmorillonoids with variable exchange capacity. *American Mineralogist*, **44**, 788-805.
- Komadel, P., Madejová, J., Laird, D.A., Xia, Y., and Stucki, J.W. (2000). Reduction of Fe(III) in griffithite. *Clay Minerals*, **35**, 625-634.
- Lagaly, G., Weissm, A. (1975). The layer charge of smectitic layer silicates. *Proceeding of the International Clay Conference*, 157-172.
- Lanson, B., (1992). Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: Decomposition of X-Ray patterns. *Clays and Clay Minerals*, **40(1)**, 40-52.
- Ledoux, R.L. and White, J.L. (1964). Infrared studies of selective deuteration of kaolinite and halloysite at room temperature: *Science* **145**, 47-49.
- Ledoux, R.L. and White, J.L. (1964). Infrared studies of the hydroxyl groups in intercalated kaolinite complexes: in *Clays and clay minerals, Proc. 13<sup>th</sup> Natl. Conf., Madison, Wisconsin, 1964*, W.F. Bradley and S.W. Bailey, eds., Pergamon Press, New York, 289-315.
- Lemaitre, J., Bulens, M., Delmon, B. (1975). Influence of mineralizers on the 950°C exothermic reaction of metakaolinite. *Proceedings of the international Clay Conference 1975*. Wilmette, Illinois, U.S.A. pp 539-544.
- Lemaitre, J., Leonard, A.J., Delmon, B. (1975) The sequence of phases in the 900-1,050°C transformation of metakaolinite. *Proceedings of the International Clay Conference 1975*. Wilmette, Illinois, U.S.A. pp 545-552.
- Li, L., Liu, X., Ge, Y., Xu, R., Rocha, J., and Klinowski, J. (1993). Structural studies of pillared saponite. *Journal of Physical Chemistry*, **97**, 10389-10393.



- Luth, W.C., and Ingamells, C.O. (1963). Gel preparation of starting materials for hydrothermal experimentation. *The American Mineralogist*, **50**, 255-258.
- Luptáková, V., and Masár, J. (1982). The hydrothermal syntheses in the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$ . *Acta Facultatis Rerum Naturalium Universitatis Comenianae Chimia*. 81-88.
- Ma, C., Eggleton, R.A. (1999). Surface layer types of kaolinite: a high-resolution transmission electron microscope study. *Clays and Clay Minerals*, **47**(2), 181-191.
- Ma, C., Eggleton, R.A. (1999). Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **47** (2), 174-180.
- MacKenzie, R.C. (1965). Nomenclature sub-committee of A.I.P.E.A. *Clay Mineral Bulletin*, **6**, 123-126.
- Mackenzie, C.R. (1970). Simple phyllosilicates based on gibbsite- and brucite-like sheets, in Mackenzie, C.R., editor, *Differential Thermal Analysis: London, Academic Press*, **1 y 2**, 497-551.
- Madejová, J., Komadel, P., and Cícel, B. (1994). Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Minerals*, **29**, 319-326.
- Madejová, J., Bujdák, J., Petit, S., Komadel, P. (2000). Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-Saturated dioctahedral smectites. (I) Mid-infrared region. *Clay Minerals*, **35**, 739-751.
- Madejová, J., Bujdák, J., Petit, S., Komadel, P. (2000). Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. (II) Near-infrared region. *Clay Minerals*, **35**, 753-761.
- Madejová, J., Komadel, P. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, **49** (5), 410-432.



- Malengreau, N., Muller, J.P., Calas, G. (1994). Fe-speciation in kaolins; a diffuse reflectance study. *Clays and Clay Minerals*, **42** (2), 137-147.
- Manceau, A., Lanson, B., Drits, V.A., Chateigner, D., Gates, W.P., Wu, J., Huo, D., Stucki, J.W. (2000). Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: I. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites. *American Mineralogist*, **85**, 133-152.
- Manceau, A., Lanson, B., Drits, V.A., Chateigner, D., Gates, W.P., Wu, J., Huo, D., Stucki, J.W. (2000). Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: II. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. *American Mineralogist*, **85**, 153-172.
- Martin de Vidales, J.L., Pozo, M., Alia, J.M., Garcia-Navarro, F., Rull, F. (1991). Kerolite-stevensite mixed-layers from the Madrid basin, central Spain. *Clay Minerals*, **26**, 329-342.
- Masár, J., Luptáková, V., and Zyla, M. (1979). Sorption capacity and specific surface of synthesis smectites. *Acta Facultatis Rerum Naturalium Universitatis Comenianae Chimia* **XXVII**. 151-157.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L. (1958). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals 7<sup>th</sup> National Conference Washington DC*.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, **7**, 317-327.
- Mendelovici, E., Yariv, S.H. and Villalva, R. (1979). Iron-bearing kaolinite in Venezuelan laterites. I. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence. *Clay Minerals*, **14**, 323-331.
- Mestdagh, M.M., Vielvoye, L., Herbillon, A.J. (1980). Iron in Kaolinite: II. The relationship between Kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Minerals*, **15**, 1-13.



- Mizutani, T., Fukushima, Y., Okada, A., Kamigaito, O., and Kobayashi, T. (1991). Synthesis of 1:1 and 2:1 iron phyllosilicates and characterization of their iron state by Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, **39**, 381-386.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., Jr. (1997). X-ray diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2<sup>nd</sup> edition. *Oxford University Press*, Oxford, 371pp.
- Muller, J.P. and Bocquier, G. (1987). Textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surrounding clayey matrices in a laterite from Cameroon. *Proc. Int. Clay Conf. Denver 1985 (Schultz, L.G.; Van Olphen, H. and Mumpton, F.A. editors)*, *The Clay Minerals Society*, 186-194.
- Muller, J.P., Manceau, A., Calas, G., Allard, T., Ildefonse, P., Hazemann, J.L. (1995). Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: relation with formation conditions of low temperature systems. *American Journal of Science*, **295**, 1115-1155.
- Muller, J.P., Drits, V., Plancon, A., Robert, J.L. (2000). Structural transformation of 2:1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation-rehydroxylation reactions. *Clays and Clay Minerals*, **48** (5), 572-585.
- Murray, H.H., (2000). Traditional and new applications for Kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, **17**, 207-221.
- Nagasase, T., Iwasaki, T., Ebina, T., Hayashi, H., Onodera, Y., and Chandra Dutta, N. (1999) Hydrothermal synthesis of Fe-montmorillonite in Si-Fe-Mg system. *Chemistry Letters*, 303-304.
- Nieto, F., Cuadros, J. (1998). Evolution, current situation, and geological implications of the "fundamental particle" concept. *The Canadian Mineralogist*, **36**, 1415-1419.
- Olivier, D., Vedrine, J.C., Pezerat, H. (1975). Resonance paramagnetique electronique du Fe<sup>3+</sup> dans les argiles alteres artificiellement et dans le milieu naturel. *Proceedings of the international Clay Conference*.



- Okada, K., Nagashima, T., Kameshima, Y., Yasumori, A., Tsukada, T. (2002). Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **253**, 308-314.
- Plançon, A. and Tchoubar, C.(1975). Etude quantitative des fautes d'empilement dans les kaolinites. *Proceedings of the International Clay Conference*.139-147.
- Plançon, A. and Tchoubar, C. (1977). Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction-I.Principle of calculation of the diffraction phenomenon. *Clays and clay minerals*, **25**, 430-435.
- Plançon, A. and Tchoubar, C. (1977). Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction-II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. *Clays and clay minerals*, **25**, 436-450.
- Plançon, A. Giese, R.F., Snyder, R., Drits, V.A., Bookin, A.S. (1989). Stacking faults in the Kaolin-group minerals: Defect structures of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **37**, N°3, 203-210.
- Pedro de, G. (1967). Commentaires sur la classification et la nomenclature des minéraux argileux. *Bulletin Gr. Fr. Argilles*, **19**, 69-86.
- Petit, S., Decarreau, A., Eymery, J.P. and Thomassin, J.H. (1988). Synthèse de kaolinites ferriques à 200°C. Comparaison avec les kaolinites d'altération supergène: teneur en fer, morphologie, cristallinité. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.307, série II. 1961-1966.
- Petit, S. and Decarreau, A.(1990). Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Minerals*, **25**, 181-196.
- Petit, S. Decarreau, A. Mosser, C. Ehret, G and Grauby, O. (1995). Hydrothermal synthesis (250°C) of copper-substituted kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, **43**, N°.4, 482-494.
- Petit, S., Righi, D., Madejová, J., Decarreau, A. (1998). Layer charge estimation of smectites using infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, **33**, 579-591.



- Petit, S., Madejová, J., Decarreau, A., Martin, E. (1999). Characterization of octahedral substitutions in kaolinites using near infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 103-108.
- Petit, S., Caillaud, J., Righi, D., Madejová, J., Elsass, F., Köster, H.M. (2002). Characterization and crystal chemistry of an Fe-rich montmorillonite from Ölberg, Germany. *Clay Minerals*, **37**, 283-297.
- Pozo, M., Casas, J. (1999). Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals*, **34**, 395-418.
- Prost, R., Dameme, A., Huard, E., Driard, J., Leydecker, J.P. Infrared study of structural OH in kaolinite, dickite, nacrite, and poorly crystalline kaolinite at 5 to 600 K. *Clays and Clay Minerals*, **37** (5), 464-468.
- Prost, R. (1975). Interactions between adsorbed water molecules and the structure of clay minerals: hydration mechanism of smectites. *Proceeding of the international Clay Conference 1975*. Wilmette, Illinois, U.S.A. pp 351-359.
- Proust, D., Dameme, A., Huard, E., Driard, J., Leydecker, J.P. (1989). Infrared study of structural OH in kaolinite, Dickite, Nacrite and poorly crystalline Kaolinite at 5 to 600K. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 464-468.
- Proust, D., Lechelle, J., Lajudie, A., and Meunier, A. (1990). Hydrothermal reactivity of mixed-layer kaolinite/smectite: Experimental transformation of high-charge to low-charge smectite. *Clays and Clay Minerals*, **38** (4), 415-425.
- Rengasamy, P., Krishna Murti, G.S.R., Sarma, V.A.K. (1975). Isomorphous substitution of Iron for Aluminium in some soil Kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 211-214.
- Righi, D., Terribile, F., Petit, S. (1999). Pedogenic formation of kaolinite-smectite mixed layers in a soil toposequence developed from basaltic parent material in sardinia (Italy). *Clays and Clay Minerals*, **47**, 505-514.



- Roberson, H.E., Reynolds, R.C., Jenkins, D.M. (1999). Hydrothermal synthesis of corrensite: a study of the transformation of saponite to corrensite. *Clays and Clay Minerals*, **47** (2), 212-218.
- Roy, R. (1954). The application of phase equilibrium data to certain aspects of clay mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, **2**, 124-140.
- Roy, R. and Tuttle, O.F. (1956). Investigations under hydrothermal conditions. *Physics and Chemistry of the Earth*, **1**, 138-180.
- Russel, J.D., Frasse, A.R. (1994). Infrared methods. En *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Edited by M.J. Wilson.
- Russel, J.D., Farmer, V.C., and Velde, B. (1970). Replacement of OH by OD in layer silicates and identification of vibrations of these groups in infra-red spectra. *Mineralogical Magazine*, **37**, 869-879.
- Sainz-Diaz, C.I., Timon, V., Botella, V., Hernández-Laguna, A.(2000). Isomorphous substitution effect on the vibration frequencies of hydroxyl groups in molecular cluster models of the clay octahedral sheet. *American Mineralogist*, **85**, 1038-1045.
- Sainz-Diaz, C.I., Hernández-Laguna, A., Dove, M.T. (2001). Theoretical modelling of cis-vacant and trans-vacant configurations in the octahedral sheet of illites and smectites. *Phys Chem Minerals*, **28**, 322-331.
- Sand, L.B., and Crowley, M.S. (1956). Comparison of a natural bentonite (Wyoming) with its synthetic analogue. *Clays and Clay Minerals*, **4**, 96-100.
- Sand, L.B., Roy, R., and Osborn, E.F. (1953). Stability relations of some minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . *Bulletin of the Geological Society of America*, **64**, 1469-1470.
- Sand, L.B., Roy, R., and Osborn, E.F. (1957). Stability relations of some minerals in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system. *Economic Geology*, **52**, 169-179.



- Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R. (1992). Effects of layer charge, charge location, and energy charge on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **40** (1), 103-113.
- Satokawa, S., Osaki, Y., Samejima, S., Miyawaki, R., Tomura, S., Shibasaki, Y., Sugahara, Y. (1994). Effects of the structure of silica-alumina gel on the hydrothermal synthesis of kaolinite. *Clay and Clay Minerals*, **42**, 288-297.
- Sakharov, J., Drits, V.D. (1973). Mixed-layer kaolinite-montmorillonite: a comparison of observed and calculated diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals*, **21**, 15-17.
- Schultz, L.G. (1969). Lithium and potassium adsorption, deshydroxylation temperature and structural water content of aluminous smectites. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 115-149.
- Shapiro, L. (1975). Rapid analysis of silicate, carbonate and phosphate rocks: *United States Geological Survey Bulletin*, **1401**, 76pp.
- Srondon, J. (1980). Synthesis of mixed-layer kaolinite/smectite. *Clays and Clay Minerals*, **28**, 419-424.
- Stephen, U. Aja. (1995). Thermodynamic properties of some 2:1 layer clay minerals from solution-equilibration data. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 325-333.
- Sterling B. Hendricks. (1939). Random structures of layer minerals as illustrated by Cronstedite ( $2\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Possible iron content of Kaolin. *The American Mineralogist*, **24**, N°9, 529-539.
- Stone, W. (1990). Structural iron in Kaolinite, a study by proton magnetic resonance. *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Clay Conference, Strasbourg, 1989*. *Sci. Geol., Mem*, **86**, 109-114.
- Stone, W. y Torres Sanchez, R.M. (1988). Nuclear magnetic resonance spectroscopy applied to minerals. Part 6.- Structural iron in kaolinites as viewed by proton magnetic resonance. *J. Chem Soc., Faraday Trans. I*, **84**, 117-132.



- Stubican, V. (1959). Clay mineral research at the Institute for Silicate Chemistry, Zagreb. *Clays and Clay Minerals*, **7**, 295-302.
- Stubican, V., and Roy, R. (1961) Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *The American Mineralogist*, **46**, 32-51.
- Sucha, V., Elsass, F., Eberl, D.D., Kuchta, L., Madejova, J., Gates, W.P., and Komadel, P. (1998). Hydrothermal synthesis of ammonium illite. *American Mineralogist*, **83**, 58-67.
- Suquet, H., Iiyama, J.T., Kodama, H., and Pezerat, H. (1977). Synthesis and swelling properties of saponites with increasing layer charge. *Clays and Clay Minerals*, **25**, 231-242.
- Suquet, H., Malard, C., Copin, E., and Pezerat, H. (1981). Variation du parametre  $b$  et de la distance basale  $d_{001}$  dans une serie de saponites a charge croissante-I. Etats hydrates. *Clay Minerals*, **16**, 53-67.
- Suquet, H., Malard, C., Copin, E., and Pezerat, H. (1981). Variation du parametre  $b$  et de la distance basale  $d_{001}$  dans une serie de saponites a charge croissante-II. Etats "zero couche", *Clay Minerals*, **16**, 181-193.
- Tagirov, B.R., Diakonov, I.I., Devina, O.A., and Zotov, A.V. (2000). Standard ferric-ferrous potential and stability of  $\text{FeCl}^{2+}$  to 90°C. Thermodynamic properties of  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  and ferric-chloride species. *Chemical Geology*, **162**, 193-219.
- Taitel-Goldman, N., Singer, A. (2002). Metastable Si-Fe phases in hydrothermal sediments of Atlantis II Deep, Red Sea. *Clay Minerals*, **37**, 235-248.
- Taitel-Goldman, N., Singer, A. (2002). Synthesis of clay-sized iron oxides under marine hydrothermal conditions. *Clay Minerals*, **37** (4) pp.719-731.
- Tardy, Y., Nahon, D. (1985). Geochemistry of laterites, stability of Al-Goethite, Al-hematite, and  $\text{Fe}^{3+}$ -kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concretion formation. *American Journal of Science*, **285**, 865-903.



- Teppen, B.J., Ching-Hsing Yu, Newton, S.Q., Miller, D.M., Schäfer, L. (1998). Ab initio investigations pertaining to aluminium in tetrahedral versus octahedral sites of clay minerals. *Journal of Molecular Structure*, **445**, 65-88.
- Teppen, B.J., Rasmussen, K., Bertsch, P.M., Miller, D.M., Schäfer, L. (1997). Molecular Dynamics Modeling of Clay Minerals. 1. Gibbsite, Kaolinite, Pyrophyllite, and Beidellite. *J. Phys. Chem.*, **101**, 1579-1587.
- Tomita, K., Yamane, H., Kawano, M. (1993). Synthesis of smectite from volcanic glass at low temperature. *Clays and Clay Minerals*, **41** (6), 655-661.
- Tomura, S., Y. Shibasaki, H. Mizuta and Mizuta, H. (1985). Origin of the morphology of spherical kaolinites. *Clay Sci*, **6**, 159-166.
- Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H. and Kitamura, M. (1985). Growth conditions and genesis of spherical and platy kaolinite. *Clays and clay minerals*, **33**. 200-206.
- Troland, F., Tardy, Y. (1989) A model of Fe<sup>3+</sup>-kaolinite, Al<sup>3+</sup>-gohethite, Al<sup>3+</sup>-hematite equilibria in laterites. *Clay Minerals*, **24**, 1-21.
- Tsunashima, A., Kanamaru, F., Ueda, S., Koizumi, M., and Matsushita, T. (1975). Hydrothermal synthesis of amino acid-montmorillonites and ammonium-micas. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 115-118.
- Vieillard, P., (2000). A new method for the prediction of gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. *Clays and Clay Minerals*, **48(4)**, 459-473.
- Vogels, R.J.M.J., Kerkhoffs, M.J.H.V., and Geus, J.W. (1995). Non-hydrothermal synthesis, characterization and catalytic properties of saponite clays. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **91**, 1153-1161.
- Vogels, R.J.M.J., Breukelaar, J., Kloprogge, J.T., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W. (1977). Hydrothermal crystallization of ammonium-saponite at 200° C and autogenous water pressure. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 1-7.



- Weaver et Pollard (1975). The chemistry of clay minerals. En *Developments in sedimentology*, **15**, Elsevier.
- Werner Smykatz-Kloss. (1975). The DTA determination of the degree of (dis-)order of kaolinites: Method an application to some Kaolin deposits of Germany. *Proceedings of the International Clay Conference 1975*. 429-438.
- Wiewiora, D. (1973). Mixed-layer kaolinite-smectite from lower Silesia, Poland . Final report. *Proceeding International Clay Conference*. Madrid 1972, pp75-88.
- Wilkins R.W. and Ito J. (1967). Infrared spectra of some synthetic talcs. *American Mineralogist*, **52**, 1649-1660.
- Yanagisawa, K.T., Kusunose, I.K., Ioku, K., Yamasaki, N., Malla, P.B., and Komarneni, S. (1995). Hydrothermal crystallization mechanism of Na-beidellite from amorphous gel. *Journal of Materials Science Letters*, **14**, 1770-1772.
- Xie, Z. and Walther, J.V. (1992). Incongruent dissolution and surface area of kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 3357-3363.
- Zhao, J., Huggins, F.E., Feng, Z., Huffman, G.P. (1994). Ferrihydrite: Surface structure and its effects on phase transformation. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 737-746.