

## Método de diferenciación de Caolinitas y Cloritas

Salvador MARTINEZ MANENT,<sup>(1)</sup> y Eduard BALLBE LLONCH<sup>(2)</sup>

(1) Dto. de Cristalografía y Mineralogía Fac. Geología Univ. Barcelona.

(2) Dto. de Edafología Fac. Farmacia Univ. Barcelona.

### RESUMEN

En el presente trabajo se hace una revisión bibliográfica de los distintos métodos de identificación de Caolinita y Clorita en mezclas naturales y artificiales, valorando la distinta problemática que presentan cada uno de ellos, y aplicándolos a muestras patrones y mezclas naturales que presentan esta problemática a fin de obtener una mejor valoración de los distintos métodos expuestos.

*Palabras Clave:* Caolinita, Clorita, Rayos X, ATD, Espectroscopia, IR.

### ABSTRACT

A review is done on the different methods in use for identification of kaolinite and chlorite in natural and artificial mixtures. In this paper the different methods applied to standard samples and natural mixtures are examined in order to determine the most suitable method of analysis.

### INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Uno de los problemas tradicionales que se presentan en el análisis de los minerales de la arcilla por difracción de rayos X, es la determinación de Caolinita en presencia de Clorita. Esta problemática es debida al solapamiento de algunas de las reflexiones (001) de ambos minerales, por ejemplo la reflexión (001) de la Caolinita y la (002) de la Clorita. La mayoría de las cloritas presentan una marcada reflexión del plano (001) a 14 Å y del (003) a 4.7 Å, los cuales no se encuentran en los minerales de la Caolinita, pero en variedades de clorita ricas en hierro, las reflexiones (001) y (003) son generalmente débiles o incluso ausentes. Por otra parte, estas reflexiones pueden ser indetectables cuando la clorita se encuentra como componente minoritario en la mezcla. Asimismo, hay que tener en cuenta el natural solapamiento de las reflexiones (001) y (003) por las de minerales más o menos degradados.

En la práctica son diversos los métodos que pueden usarse en la determinación de Clorita y Caolinita en una mezcla, aunque todos ellos tienen sus limitaciones y, en general, habrá que combinar varios de ellos a fin de poder obtener una definitiva diferenciación de los distintos minerales de arcilla presentes en la mezcla.

El objetivo de la presente nota es recoger los diversos métodos que en general se emplean en la actualidad y aplicarlos a una serie de muestras en cuyo estudio se ha planteado la problemática anteriormente descrita.

### MÉTODOS DE DIFERENCIACION

#### Diferenciación mediante difracción de rayos X.

*Resolución de la reflexión (002) de la Caolinita y (004) de la Clorita, alrededor de los 3.5 Å mediante un barrido lento de la difracción.*

Mediante una velocidad lenta de barrido la reflexión (002) de la Caolinita a 3.58 Å puede resolverse de la correspondiente reflexión (004) de la clorita a 3.53 Å, (Biscaye, 1964), (Bradley, 1954). Este método tiene el mérito de la simplicidad y claridad, pero su aplicación queda restringida, dependiendo de la cristalinidad y composición química de las cloritas. Así, algunas Cloritas y Caolinitas presentan sus reflexiones (004) y (002) respectivamente en un mismo ángulo o en ángulos muy cercanos, dependiendo entonces su resolución de la proporción relativa de ambos minerales en la mezcla.

La resolución del doblete a 3.5 Å puede a veces mejorarse al calentar la muestra a 400°C, obteniéndose una mejor diferenciación. (Thorez, 1975).

### *Tratamiento térmico de la muestra alrededor de los 500°C durante 4 h.*

Cuando una muestra se calienta sobre los 500°C durante 4 h. la Caolinita en general se descompone mientras que la Clorita, teóricamente, permanece inalterable. (Caillere et Henin, 1963). La fiabilidad de este método está afectada en gran manera por la cristalinidad de la muestra, pudiendo, este último mineral, no ser resistente al tratamiento térmico. Así, cloritas poco cristalizadas, se alteran a temperaturas tan bajas como 450°C (Bradley, 1954), (Brindley, 1972). Por otro lado, algunas Caolinitas muy bien cristalizadas soportan un calentamiento a 600°C durante más de 1 h. (Keller, 1967). Por otra parte si la Clorita está más o menos degradada su reflexión (001) se traslada, mediante calentamiento, a espaciados menores de 14 Å (Tohrez, 1975).

### *Resistencia al ataque ácido*

Mediante ataque con ácido clorhídrico en distintas concentraciones (2N a 13N), y con ebullición, en general, la Clorita es disuelta preferentemente mientras que la Caolinita permanece intacta. No obstante, algunas Cloritas pueden ofrecer cierta resistencia al ataque y ser sólo parcialmente descompuestas (Kodama et Oinuma, 1963). Por otra parte, también las cloritas dioctaédricas son más o menos resistentes al ácido clorhídrico y ciertas Caolinitas desordenadas presentan después del tratamiento un confuso diagrama de rayos X. (Thorez, 1975).

Otro método de ataque es el propuesto por Martín-Vivaldi y Rodríguez, (1961), en que se trata la muestra con ácido sulfúrico al 20% en proporción adecuada (0.5 gr de muestra y 30 cc de ácido), durante 30 min. lavándose posteriormente hasta la total ausencia de sulfatos. El resultado es semejante al método anterior, siendo disuelta la clorita y quedando inalterada la Caolinita.

### *Tratamiento previo con compuestos orgánicos e inorgánicos*

En el estudio del grupo de las Caolinitas, diversos autores han propuesto pruebas complementarias consistentes en tratamientos previos con compuestos orgánicos e inorgánicos y que producen desplazamientos de la reflexión basal (001) de 7 Å a posiciones situadas en valores de espaciados mayores. Básicamente, estas pruebas consisten en el tratamiento con hidracina, acetato potásico, cloruro amónico y dimetil sulfóxido (DMSO), combinados o no con tratamientos con etilen-

glicol o glicerol. Estos tratamientos pueden también ser usados para la diferenciación entre Clorita y Caolinita. (Andrew et al., 1960; Wada, 1967).

### *Tratamiento con acetato potásico*

Este método propuesto por Wada, (1961) emplea la mezcla de la muestra seca con acetato potásico, la Caolinita forma entonces un complejo con el acetato potásico. La reflexión de 7 Å se desplaza hacia 14 Å en el caso de una variedad ordenada, mientras que un doblete a 7 Å y 14 Å es característico de variedades parcial y totalmente desordenadas. En solución acuosa el nitrato amónico desplaza al acetato potásico, el efecto resultante es la presencia de un complejo Caolinita-nitrato amónico con espaciado de 11.6 Å. Esta reacción no se puede utilizar en general de forma cuantitativa debido a ciertas dificultades para algunos caolines en la formación de complejos Caolinita-acetato potásico. Esto parece ser debido a que algunas arcillas naturales presentan un cemento más aluminico que siliceo dificultando la formación del complejo. (Gomes, 1976). Este problema se puede reducir e incluso eliminar por una reducción del material amorfo mediante sucesivos tratamientos con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 5% en caliente (Mitchell and Farmer, 1962), pudiéndose entonces alcanzar un mejor desarrollo del complejo Caolinita-acetato potásico.

Wada, (1963) expone los diversos factores que influyen en el desarrollo del complejo Caolinita-sal, siendo estos propios de la caolinita. Dichos factores son: 1) Grosor, tamaño y cristalinidad de las partículas y 2) presencia de aluminosilicatos amorfos y unión de los cristales de Caolinita por estos materiales.

### *Intercalación de hidracina.*

Weiss *et al.*, (1963) exponen un método efectivo de intercalación de la hidracina en Caolinitas y basándose en esta técnica seguida o no de formación de un complejo salino con acetato potásico (Andrew et al., 1960; Wada, 1961) y/o con cloruro amónico para la diferenciación de Caolinitas y Cloritas (Jackson, 1962, 1975).

Se parte de la muestra saturada con potasio, habiendo procedido a la extracción del hierro, se procede a continuación a la formación de un agregado orientado. Dicho agregado orientado se satura de hidracina eliminándose el exceso por secado al aire. El complejo Hidracina-Caolinita da un intenso pico de difracción a 10.4 Å en comparación con el diagrama normal sugiere la presencia de minerales de Caolín. La confirmación es obtenida por la inversión del proceso la cual ocurre colocando el agregado al aire toda la noche.

La reacción, no obstante, no es siempre reversible, como expone Weiss. El colapso incompleto del espaciado, y una considerable laxación y disminución de la intensidad del pico de difracción de 7 Å sugiere una fijación parcial de la hidracina. La completa inversión requiere a menudo el calentamiento a 2000-3000°C.

Weiss *et al.*, (1963) encontraron un retardo en la intercalación de la hidracina para caolinitas desordenadas en comparación con las bien cristalizadas.

*Intercalación de hidracina seguida de formación de un complejo caolinita-cloruro amónico o caolinita-acetato potásico.*

Partiendo de la arcilla saturada de hidracina, por el método que hemos visto anteriormente, la muestra así preparada se trata con cloruro amónico o acetato potásico, lavándose el exceso de cloruro amónico con una mezcla de metil-isopropil alcohol (1:1) o de isopropil alcohol para la tratada con acetato potásico. Efectuando el diagrama se calculan las intensidades relativas  $10 \text{ \AA} / 7 \text{ \AA}$  para las tratadas con acetato potásico. El aumento de ambas relaciones en comparación con las de la arcilla sin tratar, junto con la aparición de una reflexión a 11.6 Å para la muestra tratada con acetato potásico y calentada a 150°C-200°C, prueba la presencia de minerales de Caolín incluso en presencia de minerales de clorita. (Wada *et al.*, 1968).

Lavando el complejo sal-caolinita con agua y el posterior secado al aire, se traduce en variaciones en el espacio de las reflexiones basales, basadas en la formación de complejos acuosos y a la parcial fijación de cloruro amónico entre las capas de Caolinita. Las correlaciones entre especies minerales y los fenómenos de intercalación puede dar una guía para la diferenciación de especies en una mezcla de multicomponentes. (Wada & Yamada, 1963).

*Tratamiento con (DMSO) de la muestra saturada con Li.*

El estudio de la formación de complejos entre Caolinitas Vermiculita y Montmorillonita con (DMSO) ha sido estudiado por (González & Sánchez, 1965, 1967; Weiss *et al.*, 1966). A partir de dichos resultados (González & Sánchez, 1968) propusieron una técnica, mediante la formación de complejos con (DMSO), para diferenciar Cloritas de Caolinitas; sin embargo los efectos del tamaño de partícula de la fracción arcilla y de los distintos cationes de saturación, no fueron estudiados totalmente.

La intercalación del (DMSO) en las caolinitas se produce mediante la rotura por el (DMSO) de los enlaces

del material interlamina y formación de puentes de hidrógeno con la molécula de  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , a través de sus átomos de O y los grupos OH de la capa de Al. (Weiss *et al.*, 1966, 1975; Olejnik *et al.*, 1968). Posteriormente (Abdel *et al.*, 1978) han propuesto una modificación del método consistente en la saturación previa de las muestras con Li. Cuando las muestras están saturadas en Na, la Vermiculita se expande a 18.8 Å con el (DMSO) sólo de forma parcial, pero la expansión es completa cuando la muestra ha sido saturada previamente con Li.

La formación del complejo de las arcillas expansibles con el (DMSO) es óptimo sólo cuando la suspensión contiene  $\text{H}_2\text{O}$ , pero siendo inferior al 10% de  $\text{H}_2\text{O}$ , y la arcilla se sitúa en un medio (DMSO)- $\text{H}_2\text{O}$ -LiCl, a 90°C durante una noche. Con este tratamiento la Caolinita de una reflexión a 11.2 Å; Vermiculita y Montmorillonita a 18.8 Å; la Clorita permanece en 7.2 y 14.4 Å y la Mica en 10 Å.

### Espectroscopía de infrarrojos.

Esta técnica descrita fundamentalmente por Farmer, (1968, 1974), aporta informaciones cristaloquímicas complementarias a las obtenidas mediante difracción de rayos X.

La absorción de la radiación infrarroja está en función de la vibración de los átomos constituyentes de un compuesto. La influencia de esta vibración depende de la masa de los átomos, de la fuerza de los enlaces y de la geometría de la estructura donde ellos se encuentran localizados.

La intensidad de la vibración depende del cambio del momento del dipolo durante la vibración, tamaño de las partículas, longitud de onda y diferencia del índice de refracción entre la sustancia absorbente y el medio de dispersión.

El espectro de infrarrojos está constituido por un conjunto de bandas de absorción, caracterizados por dos parámetros principales: posición (frecuencia) e intensidad, ligados a los elementos de la estructura química estudiada.

Para identificar un mineral, es, en general, necesario considerar conjuntamente todo el espectro.

Dentro del espectro de los Silicatos, se distinguen en general diferentes dominios:

- Bandas debidas a las vibraciones de OH:
- Vibraciones de valencia, en la zona 4.000-3.000  $\text{cm}^{-1}$
- Vibraciones de deformación angular, entre 1.000-600  $\text{cm}^{-1}$

- Bandas debidas a la deformación estructural, en frecuencias inferiores a  $1.200\text{ cm}^{-1}$
- Vibración de valencia Si-O de  $1.200-900\text{ cm}^{-1}$
- Vibración de valencia Mg-O ó de vibración de deformación Si-O-R de  $600-300\text{ cm}^{-1}$  variando según la tasa de substitución de Si por Al.

La vibración de los OH presenta un interés particular respecto de su identificación. La vibración de los OH es muy sensible respecto de su entorno, en los minerales 2/1, la vibración de los OH vendrá determinada, principalmente, por la composición de la capa octaédrica.

El cambio de valencia de un elemento octaédrico es detectable ya que se traduce en un descenso de alrededor de  $30\text{ cm}^{-1}$ .

La migraciones de los cationes (efecto Horman-Klémen) es también detectable.

En los minerales triotaédricos, el OH es sensible al catión interlaminar, pero no lo es en los minerales dioctaédricos.

Para los minerales 1/1, los estudios de Serratosa *et al.*, 1962; Marel & Korhmer, 1969; y Marel & Beutls-pacher, 1976, permiten distinguir las diferentes variedades.

Para la caracterización de las bandas en los minerales de Caolinita, utilizaremos los datos expuestos por Marel & Beutelspacher, (1976):

*Caolinita:*

3.694 F; 3.655 d; 3.628 F; 1.100 D; 1.037 F; 1.008 F; 913 D; 793 D; 753 D; 694 D; 530 D; 471 D.

Los estudios de infrarrojos sobre las Cloritas nos indican que la capa brucítica da dos bandas alrededor de  $3.670\text{ cm}^{-1}$  disminuyendo la frecuencia cuando el contenido en Fe aumenta (Serratosa y Viñas, 1964).

Respecto de las cloritas, utilizaremos los datos expuestos por Marel, 1961.

*Clorita:*

3.667 d; 3.660 F; 2.890 dd; 1.090 H; 1.030 F; 910 d; 790 D; 730 dd; 660 D; 540 D.

Para la preparación de las muestras de este trabajo utilizaremos la técnica de la pastilla de KBr descrita por Prost, 1969-1970.

### Análisis térmico diferencial.

La técnica del análisis térmico diferencial la temperatura a la cual tienen lugar las reacciones en un material, el cual es calentado de forma continua hasta una

temperatura determinada, y también la intensidad y el carácter general de tales reacciones. En el caso de los minerales de arcilla, los análisis térmicos diferenciales muestran reacciones endotérmicas características debidas a la deshidratación y a la pérdida de la estructura cristalina, y reacciones exotérmicas debidas a la formación de nuevas fases a elevadas temperaturas.

Veamos las características generales de los minerales estudiados. (Mackenzie, 1975).

*Cloritas.* La mayoría de las curvas de análisis diferencial, muestran un fenómeno endotérmico muy marcado alrededor de los  $600^\circ\text{C}$  y un segundo endotérmico, menos intenso, sobre los  $800^\circ\text{C}$ , seguido inmediatamente por un pico exotérmico de tamaño variable sobre los  $850^\circ\text{C}$ . La temperatura de este segundo exotérmico varía con el contenido en Fe. Así, para la Chamosita no presenta ningún fenómeno exotérmico; en muestras ferromagnéticas (aphrosideritas,...) el pico exotérmico aparece sobre los  $828^\circ\text{C}$ , en las cloritas magnésico-férricas (ripodolitas,..) se encuentra sobre los  $850^\circ\text{C}$  y para las muestras más magnéticas (clino-cloro) alrededor de los  $880^\circ\text{C}$ .

*Caolinitas y Halloisitas.* Dada la similitud química y estructural entre estos dos minerales, no es de extrañar que su respuesta al tratamiento térmico sea también semejante. Así, la curva de análisis térmico diferencial presenta un fenómeno endotérmico sobre los  $500^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$  debido a la deshidroxilación, y un efecto exotérmico muy agudo sobre los  $1.000^\circ\text{C}$  debido a la formación de una fase tipo espinela. La halloisita presenta además un endotérmico adicional sobre los  $120^\circ\text{C}$  debido a la evaporación del agua interlaminar.

Si comparamos las temperaturas a que se producen los diversos fenómenos endo y exotérmicos de los minerales estudiados, se ve que en el caso de tener mezclas de clorita y caolinita se puede llegar a determinar su presencia. Ahora bien, en general, las muestras naturales presentan asociaciones más complejas de minerales de arcilla con lo que los termogramas obtenidos de las mezclas presentan solapamiento de los diversos fenómenos correspondientes a los distintos minerales presentes siendo en general dificultoso su identificación sobre todo cuando la fase a determinar está en pequeña proporción.

### CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS UTILIZADAS

#### Muestras patrón

En primer lugar se han aplicado los métodos más usuales en el estudio de los minerales de arcillas, en

algunas muestras patrón con el fin de comparar dichos métodos.

Las muestras patrón, que han sido obtenidas a través de la Ward's Natural Science Establishment Inc., son:

- Clorita de Calavera Co., California
- Caolinita de Mesa Alta, New México
- Halloisita de Eureka, Utah

Para la caracterización de los minerales de arcilla utilizados como patrón exponemos a continuación los métodos empleados.

#### *Difracción de rayos X.*

Se han realizado los difractogramas de rayos X de las muestras estudiadas en un difractómetro de polvo convencional SIEMENS D 500 con monocromador de grafito y detector de centelleo. Se empleó un tubo de Cu ( $\lambda = 1.54051$ ).

Los difractogramas se han realizado sobre agregados orientados de las muestras sin tratar, glicoladas, tratadas a 550°C, tratadas con hidracina y tratadas con (DMSO) previa saturación con Li.

Los métodos utilizados en la preparación de las muestras son los siguientes:

- a) Preparación de agregados orientados. Se han obtenido los agregados orientados de las muestras por sedimentación sobre placa de vidrio de la muestra dispersada con pirofosfato sódico.
- b) Glicolado. Las muestras glicoladas se han obtenido manteniendo los agregados orientados en una at-

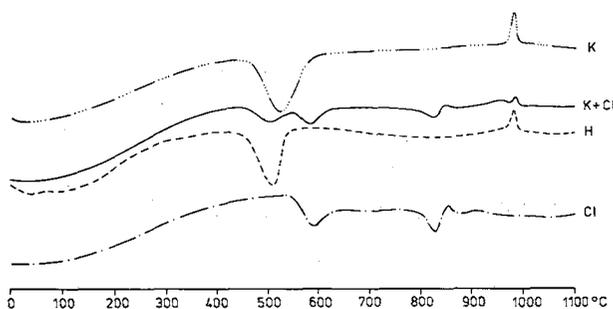


Figura 1.- ATD de las muestras utilizadas.

Figure 1.- ATD of pattern samples.

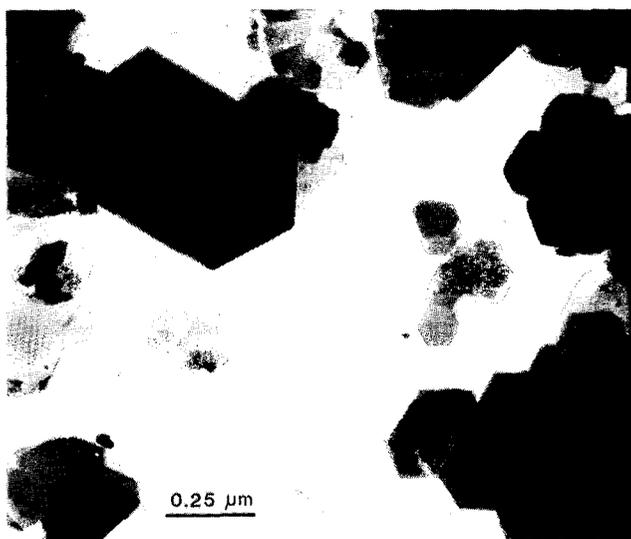


Figura 2.- Fotografía al MET de la Caolinita.

Figure 2.- TEM photograph of Kaolinite.

mósfera saturada en etilen-glico, a 50°C durante 4 h.

- c) Tratamiento a 550°C. Los agregados orientados se han mantenido a 550°C durante 2 h. con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. y dejándose enfriar en el horno libremente.

- d) Intercalación de hidracina. Se colocan los agregados orientados en un desecador en cuyo fondo se ha introducido la hidracina. Se efectúa el vacío y se deja 24 h. en la atmósfera saturada. Pasado dicho tiempo se efectúan los difractogramas.

- e) Saturación con Li y tratamiento con (DMSO). Se tratan 200 mg. de muestra de arcilla con 20 ml de Li Cl, 1N; se agita ligeramente durante 15 min. y se centrifuga a 5.000 rpm eliminando el sobrenadante y repitiendo el proceso. Posteriormente se añaden 4 ml. de Li Cl 0.1 N por ml de pasta cerrando el tubo y calentando en baño maría a 50°C durante 2 h. centrifugando posteriormente y decantando. A continuación se añaden 9 ml. de (DMSO) por ml de pasta se agita ligeramente y se centrifuga y decanta. Nuevamente se añaden 9 ml. de (DMSO) por ml. de pasta, se cierra el tubo y se coloca al baño maría, a 90°C durante toda la noche. Posteriormente se centrifuga y se prepara el agregado orientado realizándose inmediatamente el diagrama.

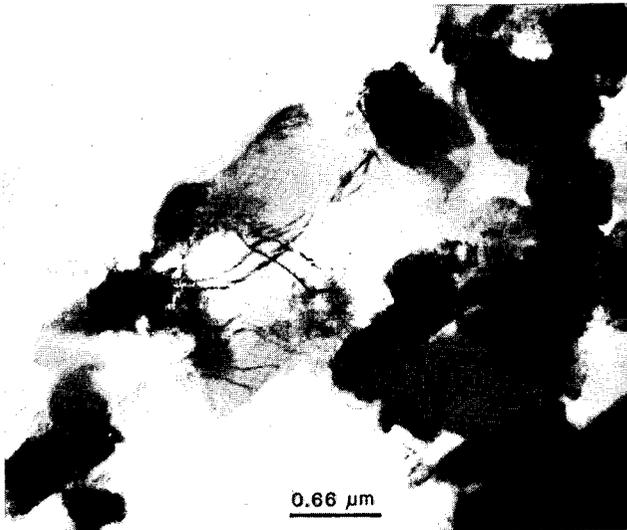


Figura 3.- Fotografía al MET de la Clorita.

Figure 3.- TEM photograph of Chlorite.

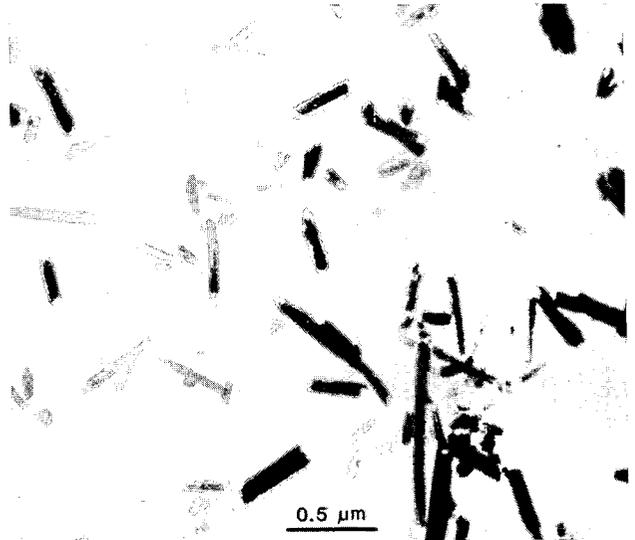


Figura 4.- Fotografía al MET de la Halloisita.

Figure 4.- TEM photograph of Halloysite.

#### *Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.*

Se han realizado los análisis térmico diferenciales y termogravimétricos de las muestras patrones en un aparato RIGAKU con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. velocidad del papel de 5 mm/min. y 25 mg. de muestra, utilizando como referencia alumina calcinada y dando la pérdida de peso como %.

En la figura (1) se exponen las gráficas de las muestras patrón utilizadas. De su observación se deduce que la muestra de clorita se trata de una clorita pura, bastante férrica, tipo aphrosiderita, y que asimismo la Caolinita y Halloisita no muestran la presencia de ninguna otra especie mineral.

#### *Espectroscopía de infrarrojos.*

Las muestras se han preparado mezclando 1 mg. de arcilla desecada a 40°C con 3 mg. de KBr, obteniéndose una pastilla por prensado a 300 Kg/cm<sup>2</sup> con conexión al vacío. El espectrómetro utilizado ha sido un PERKIN-ELMER 25, los espectros de absorción se registran en una amplitud de frecuencia de 4.000 cm<sup>-1</sup> a 625 cm<sup>-1</sup>, trabajándose a una velocidad de registro media con ventana tipo 6.

#### *Microscopía electrónica de transmisión*

También se han observado las muestras por microscopía electrónica de transmisión, utilizando un MET

SIEMENS. Para ello se han preparado las muestras según el método de Serwatzky (1962), que consiste en la dispersión de unos pocos miligramos de arcilla en 1.5 ml de butil-amina 1/700 y dejándolo posteriormente durante 24 h. después de las cuales se agita durante 5 min.

En las figuras 2,3 y 4 se presentan las fotografías al MET de la Caolinita, Clorita y Halloisita respectivamente, en donde se observan claramente su naturaleza y morfología.

#### *Discusión.*

En la exposición anterior, se han mostrado los métodos más usuales en la caracterización y diferenciación entre Caolinita y Clorita y viendo la problemática que presentan cada uno de ellos. De dicha exposición se desprende que los métodos más fiables para la diferenciación entre dichos minerales son los de espectroscopía de infrarrojos, intercalación de hidracina y tratamiento con (DMSO) de la muestra previamente saturada con Li. Si aplicamos dichas técnicas a mezclas artificiales de Clorita y Caolinita, vemos como los espectros de infrarrojos nos muestran claramente la presencia de Caolinita y Clorita, constituyendo un método rápido y eficaz para determinar la presencia de la Caolinita, aunque presenta grandes dificultades la evaluación cuantitativa de los mismos. En la fig. (5) se presenta un espectro de IR de una mezcla Clorita-Caolinita en donde se observan claramente las bandas

de 3.694, 3.655 y 3.628 correspondientes a la Caolinita y que las diferencia de las Cloritas.

En la figura 6 vemos los difractogramas correspondientes a una mezcla de Caolinita y Clorita sin tratamiento, tratada con hidracina y tratada con (DMSO) previa saturación con Li.

Aquí se puede observar claramente el desplazamiento de la reflexión de 7 Å a 10.4 Å en el tratamiento con hidracina y a 11.2 Å en las tratadas con (DMSO) previa saturación con Li. En ambos casos dicho desplazamiento es claro y definitorio aunque en el caso de la intercalación de hidracina, al desplazarse la reflexión a 10.4 Å, queda ésta muy cercana a la reflexión de 10 Å correspondiente a la Illita con los problemas de solapamiento que ello presenta en muestras en donde abunde dicho mineral; y por otro lado la incertidumbre que se presenta ante la posibilidad de estar en presencia de una Caolinita desordenada, la cual no responde a dicho tratamiento. Así pues, parece aconsejable recurrir a la espectroscopía de IR, dada su mayor rapidez, cuando se requiera la confirmación de la presencia de Caolinita en mezclas con Clorita y en cambio habrá que recurrir al tratamiento con (DMSO)-Li

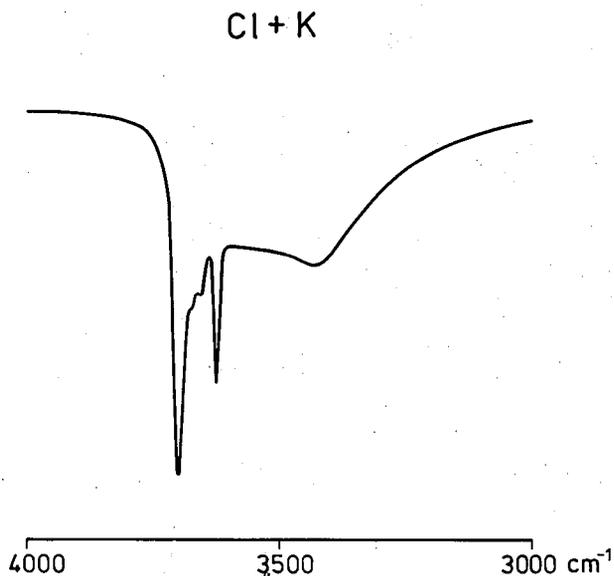


Figura 5.- Espectro IR de una mezcla de Caolinita y Clorita patrón.

Figure 5.- Spectroscopy IR of mixture samples of Kaolinite and Chlorite.

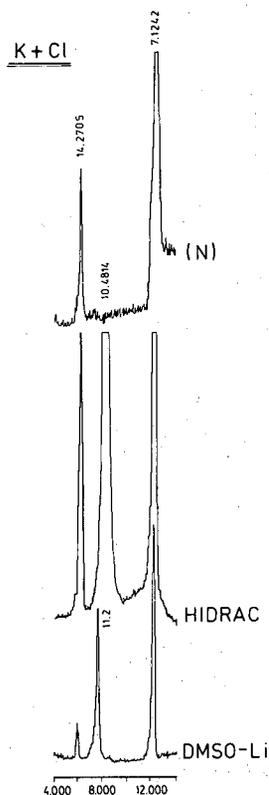


Figura 6.- Difractograma de la mezcla Caolinita-Clorita sin tratar, tratada con hidracina y tratada con DMS (Li).

Figure 6.- X-ray diffractogram of mixture (Kaolinite and Chlorite) untreated, treated with hidrazine, treated with DMSO (Li).

cuando se pretenda, aparte de la determinación cualitativa, una evaluación semicuantitativa de dicho mineral.

### Muestras problema

Para ver la respuesta de los métodos anteriores en muestras naturales, se han escogido algunas pertenecientes a trabajos anteriores que planteaban dudas en cuanto a la diferenciación entre la Caolinita y Clorita. Así, bajo este punto de vista se escogieron las muestras S-41, S-47, S-51, correspondientes a tres yacimientos de arcillas cerámicas de la Bisbal (Martínez, 1977) y la muestra K-12 que corresponde a un suelo pardo ácido de la sierra del Corredor (Maresme) (Ballbè, 1983).

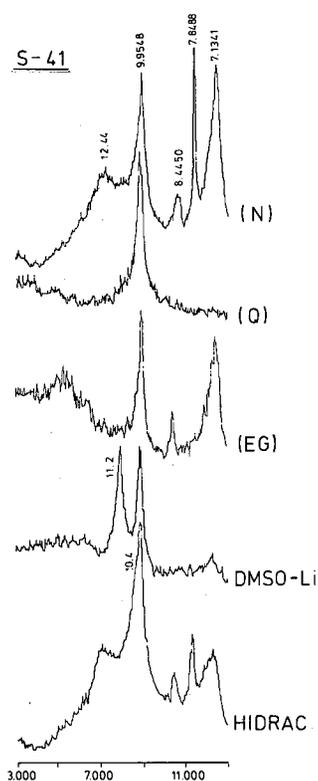


Figura 7.- Difractogramas de la muestra S-41: (N) sin tratar, (Q) calentada, (EG) tratada con etilenglicol, tratada con DMSO (Li) y (HIDRAC) tratada con hidracina.

Figure 7.- X-ray diffractogram of mixture natural S-41: untreated (N), after heating (Q), after glycolation (EG), after treated with DMSO (Li), after treated with hydrazine (HIDRAC).

#### Difracción de rayos X.

Las muestras anteriormente citadas se han analizado por difracción de rayos X, obteniéndose los difractogramas de las muestras: a) sin tratar, b) calentadas a 550°C durante 4 h., c) tratadas con etilenglicol, d) tratadas con (DMSO) previa saturación con Li, y f) tratadas con hidracina; siguiéndose para ello la metodología expuesta anteriormente.

En las figuras, 7, 8, 9 y 10, se esquematizan los resultados obtenidos indicándose mediante una trama la evolución de las reflexiones de los minerales con los distintos tratamientos. A partir de ello se observa cómo la presencia de Caolinita queda perfectamente determinada con el tratamiento de las muestras con (DMSO)-Li. Así, en la muestra S-41 se observa un caso en donde están mezcladas la Caolinita y Clorita ob-

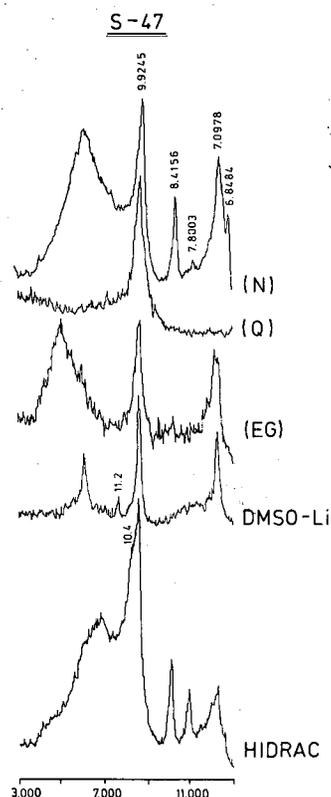


Figura 8.- Difractogramas de la muestra S-47 con idénticos tratamientos a la muestra S-41.

Figure 8.- X-ray diffractogram of mixture natural S-47 treated like S-41.

servándose en el tratamiento con (DMSO)-Li la aparición de una reflexión a 11.2 Å correspondiente a la Caolinita y la permanencia de reflexiones a 14 Å y 7.09 Å correspondientes a la Clorita. La muestra S-47 corresponde a un caso en donde se detecta la presencia de Caolinita y Clorita pero estando la Caolinita en muy pequeña proporción. La muestra S-51 presenta un caso en el cual la Caolinita es mayoritaria frente a la Clorita. Por último la muestra K-12 es un caso en donde la paragénesis mineral es mucho más compleja, estando la Caolinita y Clorita en pequeña proporción.

#### Análisis térmico diferencial.

Se han realizado el análisis térmico diferencial de es-

tas muestras en las condiciones expuestas anteriormente y que se presentan en la fig. 11. El estudio de las curvas térmico diferenciales nos permiten la identificación de algunas de las fases que componen las muestras, no apareciendo, no obstante, el fenómeno exotérmico característico de la Caolinita, a pesar de quedar probada su presencia por otros métodos, y estando el resto de los picos altamente afectados por las interfrecuencias entre los fenómenos térmicos correspondientes a los distintos minerales presentes.

Como dice Mackenzie (1957), «.. es necesaria una gran precaución para identificar los minerales de arcilla apoyándose únicamente en los datos del ATD, siendo el análisis cuantitativo normalmente imposible». Así (Grim, 1947), muestra que, en mezclas artificiales de Caolinita e Illitas, aunque el pico endotérmico inicial es aproximadamente proporcional al contenido en Illita y Caolinita en la mezcla, el área del primer pico endotérmico para un contenido de Illita y Caolinita dado, varía con el tipo de Caolinita. A altas temperaturas es

difícil distinguir algún efecto térmico de la Caolinita en la curva de análisis térmico diferencial para mezclas que contienen el 50% de Caolinita poco cristalizada.

Grim, (1947) ha observado que en las curvas de materiales, mezclados por vía húmeda, incluso para pequeñas cantidades de Caolinita, suprimen la reacción endotérmica a 900°C de la Montmorillonita, pero si la Caolinita es poco cristalina, su propio efecto exotérmico desaparece.

Vemos por lo tanto las dificultades que presenta la identificación de los distintos minerales en mezclas naturales usando únicamente ATD, y por lo tanto la importancia de los otros métodos determinativos. Incluso para mezclas artificiales Grim, (1947) muestra que la mezcla íntima de las especies minerales, por ej. por vía húmeda, reduce las reacciones térmicas características de los componentes individuales, así comparando los resultados para mezclas artificiales realizadas por

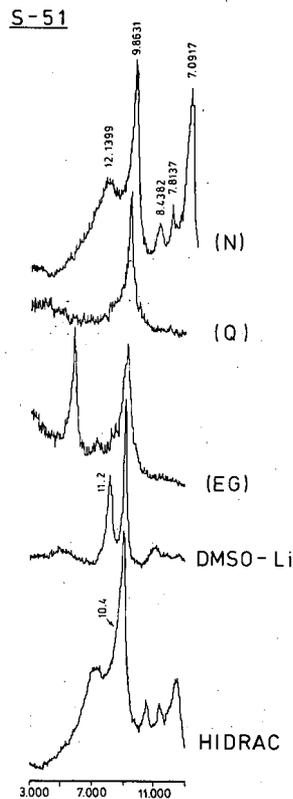


Figura 9.- Difractogramas de la muestra S-51 con idénticos tratamientos a la muestra S-41.

Figure 9. X-ray diffractogram of mixture natural S-51 treated like S-41.

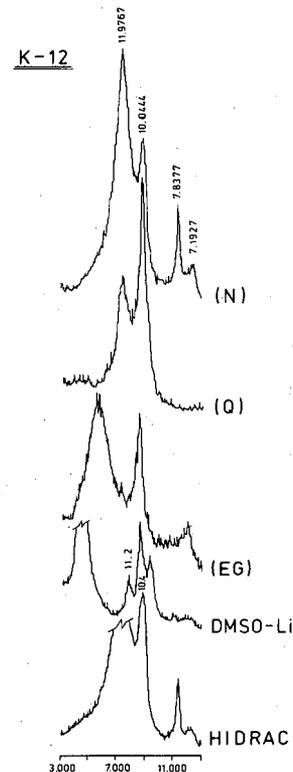


Figura 10.- Difractogramas de la muestra K-12 con idénticos tratamientos a la muestra S-41.

Figure 10.- X-ray diffractogram of mixture natural K-12 treated like S-41.

vía seca con muestras naturales, puede conducir a errores de interpretación.

### *Espectroscopía de Infrarrojos.*

En la fig. 12 se presentan los espectros de IR de las muestras problema, mostrándose el intervalo de 3.000  $\text{cm}^{-1}$  a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ . En ellas se observa claramente las 2 bandas intensas a 3.694 y 3.620  $\text{cm}^{-1}$  y otra banda más débil a 3.650  $\text{cm}^{-1}$  característica de la Caolinita, estando (excepto la de 3.694  $\text{cm}^{-1}$ ) solapadas por las bandas correspondientes a los otros minerales presentes en las muestras.

### Conclusiones

A partir de la revisión bibliográfica efectuada, se ha podido constatar la gran diversidad de métodos y procesos que se emplean en la discriminación entre Clorita y Caolinita y, al mismo tiempo, de la distinta problemática que plantea cada uno de ellos en la total y definitiva determinación de la presencia de Caolinita.

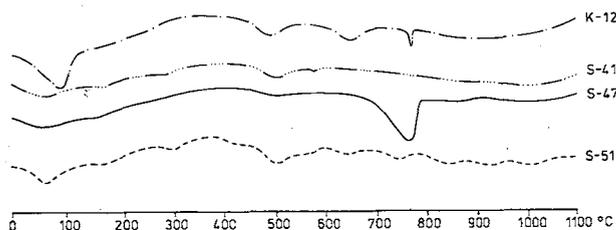


Figura 11.- ATD de las muestras S-41, S-47, S-51 y K-12.

Figure 11.- ATD of samples S-41, S-47, S-51, K-12.

A pesar de ello se ha podido constatar cómo, tanto en las muestras patrones como en las muestras problemas, dicha problemática se ha podido resolver mediante la utilización de espectroscopía de IR y del tratamiento de la muestra saturada con Li con (DMSO). Ambas técnicas nos han permitido determinar claramente la presencia de Caolinita aunque, en definitiva, cada una

de ellas presenta unas características específicas que la hacen más idónea para la problemática concreta que se pretende resolver. Así, la espectroscopía IR es una técnica rápida y de fácil preparación, pero su aplicación está restringida a fines cualitativos dado el más complejo tratamiento que precisa, perdiendo entonces

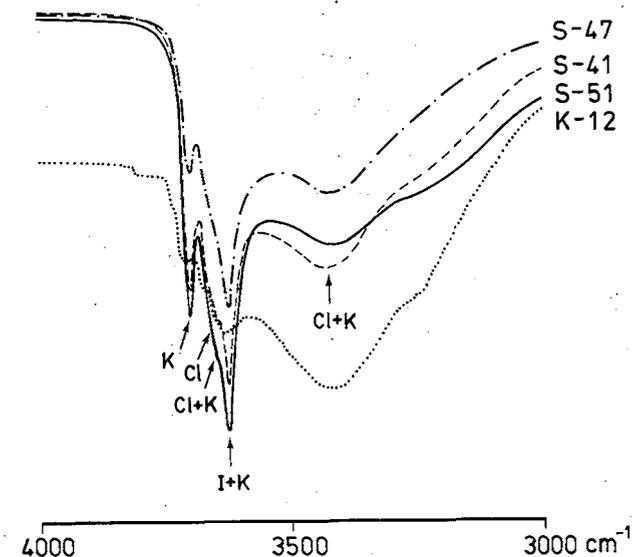


Figura 12.- Espectros de IR de las muestras S-41, S-47, S-51 y K-12.

Figure 12.- Spectroscopy IR of samples S-41, S-47, S-51, K-12.

la característica de rapidez, y su fiabilidad en una utilización cuantitativa.

El otro método es el tratamiento con (DMSO) de la muestra saturada con Li. Este método es también muy fiable en la determinación de la presencia de Caolinita y además permite una evaluación, como mínimo, semicuantitativa de la Caolinita presente.

Su aspecto negativo reside, en cambio, en la mayor duración y complejidad del tratamiento.

### AGRADECIMIENTOS:

Deseamos expresar nuestro más sincero agradecimiento a la colaboración prestada por el Dr. Conde, Dr. Miquel Gassiot, Dra. Montserrat Inglés, D. José S. Chinchón, Dña. Julia Simó, D. Ignacio Queralt para la realización de este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- ABDEL-KADER, F.H., *et al.*, 1978: «Soil kaolinite, vermiculite and chlorite identification by an improved lithium DMSO, X-ray diffraction test». *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 42: 163-167.
- ANDREW, R.W. *et al.*, 1960: «Intersalation as a techniques for differentiation of kaolinite from chloritic minerals by X-ray diffraction». *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 24: 422-424.
- BALLBE LLONCH, E., 1983: *Génesis y evolución de los minerales de la fracción fina de los suelos de origen granítico de El Maresme, Barcelona*. Tesis Doctoral. Fac. Ciencias Biológicas Univ. de Barcelona. Public Ed. Univ. Barcelona, 44 p.
- BISCAYE, P.E., 1964: «Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by X-ray diffraction». *Am. Mineral.* 49: 1281-1289.
- BRADLEY, W.F., 1954: «X-ray diffraction criteria for the characterization of chloritic material in sediments». *Clay Miner.* 2: 324-334.
- BRINDLEY, G.W., 1972: Chlorite minerals» in G. Brown ed. *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. pp 242-296, London, Min. Soc.
- CAILLERE, S. & HENIN, S., 1963: *Mineralogie des argiles* Paris, Masson et Cie. Ed. 355 p.
- FARMER, V.C., 1968: «Infrared spectroscopy in clay mineral studies». *Clay Min.* 7: 373-387.
- FARMER, V.C., 1974: «The infrared spectra of minerals». *Min. Soc. Londres, Monog.*, 4: 540 p.
- GOMES, C.S., 1967. «Kaolinite displaying a particular behaviour on  $KCH_3COO$  intercalation». Publ. Museu e Labor. Miner. e Geol., Univ. Coimbra e Centro Estudos Geol., 3: 47-54.
- GONZALEZ GARCIA, S. and SANCHEZ CAMAZANO, M., 1965: «Adsorption complexes of clay minerals with dimethyl sulfoxide». *An Edafol. Agróbiol.* 24: 495-520.
- GONZALEZ GARCIA, S. and SANCHEZ CAMAZANO, M., 1967: «Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with dimethyl sulfoxide». *Clay Miner.* 7: 447-450.
- GONZALEZ GARCIA, S. and SANCHEZ CAMAZANO, M., 1968: «Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with dimethyl sulfoxide». *Clay Miner.* 7: 447-450.
- JACKSON, M.L., 1962: «Significance of kaolinite intersalation in clay mineral analysis.» *Clays Clay Miner.* 9: 424-429.
- JACKSON, M.L., 1975: *Soil chemical analysis-advanced course*. Second Ed. 10th. printing. Published by the author. 895 p.
- KELLER, W.D., 1967: «Geological occurrence of the clay mineral layer silicate». in *Layer silicates short course lecture notes*. pp WK, 6-WK, 11. Am. Geol. Inst., Washington, D.C.
- KODAMA and OINUMA, 1963: «Identification of kaolin minerals in clays by X-ray and infrared absorption spectra». *Clays Clay Miner.* 11: 236-249.
- MACKENZIE, R.C., 1957: «The differential thermal investigation of clays». *London Min. Soc.* 455 p.
- MAREL, H.W., VANDER, 1961: «Quantitative analysis of the clay separate of soils». *Acta Univ. Carol. Geol. Supplem.* 1: 23-32.
- MAREL, H.W., VAN DER and KROHMER, O., 1969: «OH stretching vibrations in kaolinite and related minerals». *Contr. Min. and Petrol.* 22: 73-82.
- MAREL, H.W. VAN DER and BEUTELSPACHER, H., 1976: «Atlas of infrared spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures. Ed Elsevier. Holanda.
- MARTIN VIVALDI and RODRIGUEZ, M., 1961: «Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by X-ray diffraction. I) Chlorite-Kaolinite mixtures». *Clay Min. Bull.* 26 (4): 288-292.
- MARTINEZ MANENT, S. *et al.*, 1977: «Estudio mineralogico y ceramicidad de las arcillas de Monells (Baix Emporda-Gerona)» *Técnica Cer.* 56: 2684-2691.
- MITCHELL, B.D. and V.C. FARMER, 1962: «Amorphous clay minerals in some Scottish soil profiles». *Clay Min. Bull.*, 5: 128-144.
- OLEJNIK, S. *et al.*, 1968: «Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes». *J. Phys. Chem.* 72: 241-249.
- PROST, R., 1969: «Remarques generales sur l'application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des silicates». *Ann. Agron.* 20 (6): 547-567.
- PROST, R., 1970: «Eléments fondamentaux de spectroscopie infrarouge por l'étude des minéraux secondaires et de la matière organique du sol». *Bull. A.F.E.S.* n° 1: 19-29.
- SERRATOSA, J.M. *et al.*, 1962: «Orientation of OH bonds in Kaolinite» *Nature*, 195 (4840): 486-487.
- SERRATOSA, J.M. and J.M. VIÑAS, 1964: Infrared investigation of the OH bonds in chlorites., *Nature*, 202 (4936): 999-1000.
- THOREZ, J., 1975: «Phyllosilicates and clay minerals» Ed. G. Leolotte. Belgique.
- WADA, K., 1961: «Lattice expansion of Kaolin minerals by potassium acetate treatment. *Am. Min.* 46: 78-91.
- WADA, K., 1963: «Quantitative determination of Kaolinite and Halloysite by  $NH_4Cl$  retention measurements. *Amer. Min.* 48: 1289-1299.
- WADA, K. and YAMADA, H., 1968: Hydrazine intercalation-intersalation for differentiation of Kaolin minerals from chlorites». *Amer. Min.* 53: 334-339.
- WEISS, A. *et al.*, 1963: «Kaolinite-Einlagerungs-Verbindungen. Proc. Ist. Int. Clay Conf. (Stockholm) 1: 287-305.
- WEISS, A. *et al.*, 1966: «Neue kaolinite-einlagerungsverbindungen. Proc. 2nd. Int. Clay Conf. (Jerusalem), 1: 277-293.

Recibido, mayo 1986