



CURSO DE
MINERALOGIA DE ARCILLAS

SVCS

BOLETIN TECNICO N° 38

ENERO 1980

Sieffermann Gaston. (1980).

Curso de mineralogia de arcillas.

Maracay : SVCS, (38), 143 p. multigr.

Boletin Tecnico - SVCS ; 38.

CURSO DE
MINERALOGIA DE ARCILLAS

La Sociedad Venezolana de la Ciencia del Suelo, conciente de la importancia que tiene la - difusión del conocimiento en las diferentes ramas de la Ciencia del Suelo, ha considerado conveniente publicar el siguiente material, el cual corresponde al curso de Mineralogía de Arcilla dictado por el Dr. Gaston Sieffermam, especialista de amplia trayectoria del ORSTOM, Francia.

El mencionado curso fue organizado por la Comisión de Química y Mineralogía de la S.V.C.S. y se realizó en la ciudad de Maracay, Edo. Aragua, Venezuela durante el período del 6 al 10 de Junio de 1977.

Participaron profesionales Universitarios que prestan sus servicios en diferentes Instituciones en el país.

Es oportuna la ocasión para agradecer al - Ing° Agr° Idelmo Villalobos la colaboración prestada en la traducción del Portugués, de parte del - material, y a todas las personas que han contribuido en la revisión y preparación del mismo.

TABLA DE CONTENIDO

-	Presentación	Pág.
I	Las arcillas. Localización y definición de los minerales arcillosos.....	1
II	Métodos de estudios de los minerales arcillosos.....	5
III	Rasgos generales de las grandes categorías de minerales arcillosos	16
IV	Nociones generales sobre estructuras minerales	21
V	Los minerales arcillosos	38
	Minerales T-O	38
	a) Los minerales T-O aluminosos	43
	La caolinita propiamente dicha...	43
	Las caolinitas desordenadas	45
	La metahaloisita	47
	La haloisita	47
	La dickita y la macrita	51
	b) Los minerales T-O ferrosos y -ferro aluminosos	51
	c) Los minerales T-O magnesianos ...	52
	d) Los minerales T-O níquelíferos ..	53
VI	Minerales T-O-T	54
	Familia de las ilitas	61
	Familia de las montmorillonitas .	66
	Familia de las vermiculitas	82
	Familia de las cloritas	88
VII	Alofanos	93

VIII	Oxidos e hidróxidos de hierro y aluminio	107
	Los hidróxidos amorfos de hierro ..	107
	Los hidróxidos amorfos de aluminio	110
	Hidróxidos de hierro y aluminio del tipo R (OH) ₃	115
	Hidróxidos del tipo Fe (OH) ₃	115
	Gibbsite	116
	Bayerite y Nordstrandite	118
	Hidróxidos de hierro y aluminio del tipo RO OH	120
	Goethite	120
	Lepidocrocite	123
	Akaganeite	124
	Diásporo	126
	Boehmite	127
	Oxidos anhidros de hierro, aluminio y titanio	128
	Hematite u Oligisto	128
	Maghemite	130
	Magnetite	132
	Wustite	133
	Corindon	135
	Diagrama de equilibrio de los óxidos e hidróxidos de aluminio	136
	Anatase	137
	Oxidos e hidróxidos de manganeso	138

LAS ARCILLAS

I.- LOCALIZACION Y DEFINICION DE LOS MINERALES ARCILLOSOS:

El objetivo de este Curso es el de estudiar la fracción arcillosa desde el punto de vista mineralógico. Veremos que las variedades son tan numerosas del punto de vista mineralógico que desde el punto de vista de sus características. En segundo lugar, vamos a examinar las condiciones de formación de estos minerales, en función de las condiciones físicoquímicas del medio ambiente superficial, y dar por fin su distribución en las principales categorías de suelos que pueden encontrarse en la superficie del globo terrestre.

(Se mantienen, por ejemplo, en suspensión, en soluciones, por sus cargas eléctricas, etc.), y ésto cualquiera que sea la naturaleza mineral y química de esta fracción.

Vamos a indicar ahora todo lo que podemos encontrar en la fracción inferior a 2 micras de un suelo. Son tres tipos de componentes:

- 1.- Componentes minerales cristalizados
- 2.- Constituyentes minerales amorfos
- 3.- Componentes orgánicos que son generalmente amorfos.

En la primera fracción podemos encontrar: arcillas, en el sentido de silicatos hidratados cristalizados de Al, Fe, Cr, Ni, Li, etc.

Minerales primarios de la roca madre, especialmente resistentes desde el punto de vista alteración como el cuarzo, la ortosa, el hiperstenio, la moscovita, el rutilo y el zirconio. La fracción constituida de minerales amorfos presenta a grandes rasgos dos grupos de constituyentes que son: los productos amorfos sílico-alumínicos o sílico-alumino-ferrosos y los componentes amorfos de hidróxidos que pueden ser de aluminio, de hierro o constituidos por los dos.

(NB. La denominación de productos minerales amorfos se refiere a los constituyentes minerales, que no presentan "estructuras" que pueden ser detectadas por la difracción de rayos X).

La tercera fracción, la orgánica, es generalmente desde el punto de vista físico-químico "amorfa" y constituida por los diversos componentes que los pedólogos llaman humus o materia orgánica del suelo.

En conclusión, la fracción arcillosa del pedólogo, en el sentido del tamaño, nunca está constituida en la naturaleza, por una única substancia. Esta fracción está siempre compuesta por un número más o menos grande de constituyentes difíciles de separar.

Las arcillas son principalmente sílico-aluminatos, que se encuentran preferentemente en dos sitios de la superficie de la costra terrestre: en los suelos y en los depósitos sedimentales.

1) En los suelos: generalmente se sabe que la composición mineral de un suelo es diferente de la composición de la roca madre subyacente. Cuando uno examina a vista de ojo una muestra de suelo, pueden observarse:

- Unos residuos reconocibles: animales o vegetales
- Partículas oscuras o negras no identificables
- Fragmentos de rocas o de minerales difícilmente reconocibles
- Materiales muy finos en los cuales nada puede ser identificado a simple vista

Uno puede intentar una separación de estas cuatro partes.

El tamizado permita separar más o menos los residuos vegetales y minerales, pero nunca de forma perfecta.

Las diversas partes están ligadas entre ellas; así la parte 2 está ligada a la parte 4 por uniones químicas, en las cua

les átomos de hierro y de calcio desempeñan un gran papel. Por tamizado se puede separar, por ejemplo, fragmentos de rocas de tamaño superior a 2 mm., de arenas de 2 hasta 0,05 mm. de diámetro y de limo que son las partículas que van de 0,05 hasta 0,002 mm. Las arcillas son todas partículas de tamaño inferior a 0,002 mm ó 2 micras.

Entonces tenemos aquí una primera definición de la fracción arcilla, una definición de tamaño o granulométrica.

Para el pedólogo y el agrónomo, las arcillas son todas las partículas de tamaño inferior a 2 micras.

Uno puede preguntarse, si este valor de 2 micras es algo completamente arbitrario o si hay una razón para escoger el valor de 2, preferiblemente a 4 ó 5. La respuesta es sencilla: el valor de 2 micras es algo significativo, pues todas las partículas minerales de tamaño inferior a este valor, presentan ciertas propiedades físico-químicas, que son las llamadas propiedades coloidales.

2) En los depósitos sedimentarios, las rocas, etc: Las rocas que afloran en la superficie del globo como granitos, basaltos, riolitas, esquistos, etc., no están casi nunca en equilibrio con las condiciones físico-químicas de la superficie de la costra terrestre.

Las rocas madres están generalmente en equilibrio con sus condiciones de formación, que son usualmente condiciones de alta presión y de alta temperatura. Las condiciones físico-químicas del medio superficial son muy diferentes: la presión es más o menos de 1 kg, las temperaturas son raramente superiores a 60° centígrados, y el medio superficial está siempre caracterizado por una humedad más o menos grande. Por ésto resulta en la superficie de la tierra una transformación de los minerales primarios de la roca madre. Estos

cambian, en tales condiciones, para minerales nuevos "minerales arcillosos", que están aproximadamente en equilibrio termo-dinámico con dichas condiciones. Hemos llegado a una segunda definición de las "arcillas", una definición geoquímica, diferente de la definición por el tamaño. Las arcillas son el estado normal de los silicatos de la costra terrestre en las condiciones superficiales que son: baja presión, alta humedad y temperaturas medianas. Sin embargo, un geólogo llamará también "arcilla" una roca más o menos dura, compuesta de un número más o menos grande de minerales entre los cuales hay minerales "arcillosos" en el sentido anteriormente dicho.

En la "arcilla" de un geólogo puede haber:

- una fracción salina (cloruros, nitratos o sulfatos)
- una fracción orgánica (bitumo)
- una parte de caliza (carbonato de calcio o de magnesio)
- una fracción arenosa de cuarzo o de otros minerales primarios, y
- una fracción "arcillosa" en el sentido geoquímico de "silico-aluminatos hidratados cristalizados".

II.- MÉTODOS DE ESTUDIOS DE LOS MINERALES ARCILLOSOS:

1) Separación de los minerales arcillosos. - El primer problema que se presenta cuando un geólogo o químico o pedólogo quiere estudiar las arcillas, en el sentido geoquímico, es aquel de su separación.

Prácticamente todos los métodos llegan, en una primera etapa, a una separación de la fracción mineral de tamaño inferior a 2 micras.

Unos empiezan, según el caso, por tratar la muestra por agua más o menos caliente, para eliminar la fracción salina (cloruros, nitratos, sulfatos, etc.), cuando existe.

Luego se somete la muestra a un tratamiento por un oxidante más o menos poderoso para destruir la fracción orgánica (agua oxigenada, KMnO_4 en solución básica, bromo gaseoso, etc.)

Después se trata usualmente por un ácido diluido, alrededor de pH2, que disuelva la fracción calcárea (carbonatos de calcio o de magnesio) y la fracción mineral amorfa.

Por fin, se procede a la separación de la fracción inferior a 2 micras de aquellas de tamaño superior, por métodos físicos. Usualmente se hace una dispersión seguida por una decantación. En suspensión, la velocidad de caída de la fracción arcillosa es menos rápida que la de las fracciones superiores y se llega así, después de un tiempo calculado, o experimentado, a separar la fracción de tamaño inferior a 2 micras de las demás.

Esta fracción contiene según el uso:

- minerales arcillosos en el sentido geoquímico
- óxidos e hidróxidos cristalizados y según el caso minerales primarios de tamaño inferior a 2 micras

Después no existe ningún método universal para separar dentro de esta mezcla un constituyente en particular.

En la gran mayoría de los casos, los esfuerzos consisten en la identificación exacta de la naturaleza de los diversos constituyentes en la mezcla final.

2) Los métodos de estudio más corrientes para minerales arcillosos:

a) Mediante difracción por los Rayos X: Este método es sin duda el más poderoso, eficiente y más utilizado actualmente en el mundo. La utilización de los Rayos X luego de su descubrimiento, en estudios sobre arcillas hizo aumentar nuestros conocimientos sobre estos minerales en unos pocos años de forma considerable.





La tecnología es simple:

-Se manda sobre una lámina secada de arcilla un estrecho haz de rayos X, con longitud de onda conocida. La corta longitud de onda de los rayos X hace que estos penetren parcialmente en los microcristales de arcilla y se reflejen o no.

Ejemplo Figura 1.-

i.- Sometiendo un depósito de ilita, sobre una placa de vidrio a un haz de rayos X, proveniente de un tubo emisor anticátodo de cobre, se observan simultáneamente 4 reflexiones, siempre a ángulos perfectamente bien definidos con el rayo incidente.

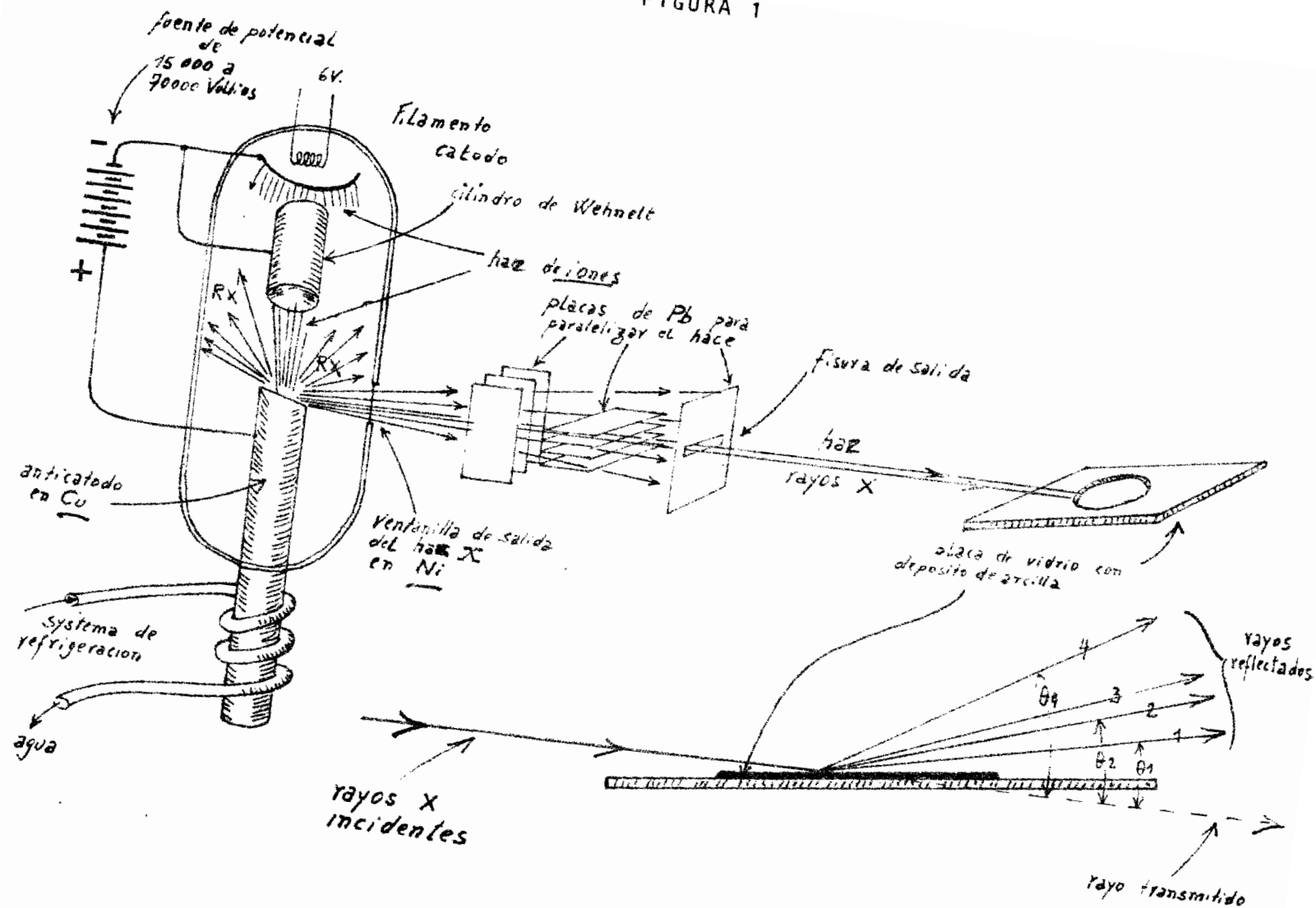
Son:

1) 	=	4°50'	muy intenso
2) 	=	8°55'	mediano
3) 	=	10°	débil
4) 	=	13°15'	muy intenso

ii.- Sometiendo un depósito de clorita sobre la misma placa de vidrio al mismo haz de rayos X, se observarán cinco reflexiones, siempre a ángulos también perfectamente

7,

FIGURA 1



bien definidos en relación al rayo incidente, y dife-
rentes a los de la ilita. Son:

- 1) $\theta = 3^\circ$ muy intensa
- 2) $\theta = 6^\circ 20'$ intensa
- 3) $\theta = 9^\circ 15'$ muy intensa
- 4) $\theta = 12^\circ 30'$ muy intensa
- 5) $\theta = 15^\circ 60'$ intensa

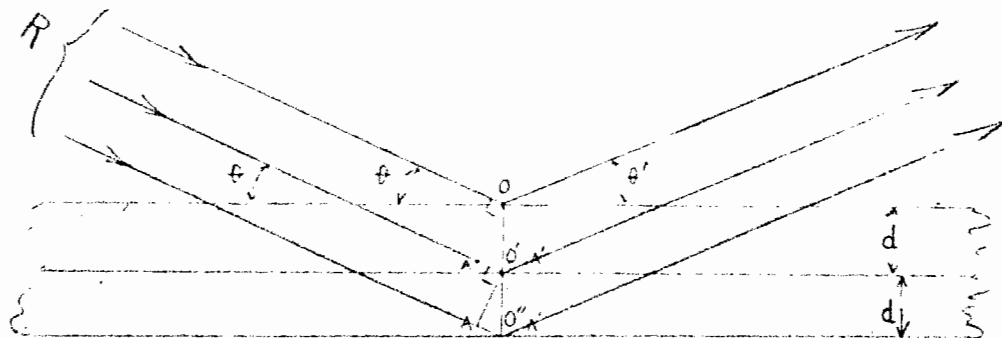
Como para la ilita, no se observan otras reflexiones
fuera de estos valores de ángulos.

En conclusión, las reflexiones ocurren para los diversos mi-
nerales a diferentes valores de ángulo, permitiendo así ca-
racterizar dichos minerales.

Teoría y ejemplos: Para los físicos, los rayos X hacen par-
te de las vibraciones electromagnéticas, conjuntamente con
las ondas radioeléctricas, la radiación infraroja, la luz
visible, las radiaciones ultravioletas y las emisiones de
los elementos radioactivos. Todas las vibraciones electro-
magnéticas están caracterizadas por una longitud de onda.
La longitud de onda de los rayos radioeléctricos varía de
algunos Km hasta 50 micras. La de los infrarojos se sitúa
entre 50 y 1 micra. El infrarojo cercano y la luz visible
oscilan entre 1 y 0,4 micra (10.000 hasta 4.000 Å). La ra-
diación ultravioleta varía entre 4.000 y 100 Å. Los rayos
X se sitúan entre 100 y 0,1 Å. Los rayos γ son inferiores
a 0,1 Å. El haz de rayos X al cual se hizo referencia ante-
riormente, emitido por una placa de cobre bombardeada por
un haz de electrones, está caracterizado por una longitud de
onda perfectamente conocida: la misma es de $\lambda = 1,5373$ Å.
Los ángulos bajos los cuales se hacen las reflexiones en los
dos ejemplos citados arriba, dependen de dos factores:

- 1) De la longitud de onda del haz de rayos X
- 2) De la distancia que separa dentro del mineral estudiado las diversas capas atómicas:

Imaginemos un mineral arcilloso constituido por capas atómicas distantes de "d": Figura 2



que recibe un haz de rayos X R paralelos bajo un ángulo incidente θ . El rayo que pasa por O se refleja bajo un mismo ángulo θ , como también el rayo pasando por O' y O'' . Sin embargo, según la teoría ondulatoria de las vibraciones de tipo electro-magnético para ser detectables los rayos reflejados por O' y O'' deben estar en fase o coherentes con aquel pasando por O . Estos pueden estar en fase con el rayo pasando por O , únicamente cuando $AO' + O'A$ es igual a una unidad de longitud de onda (de R) o a un múltiple entero de esta longitud de onda.

Como AO' es algebraicamente igual a $d \sin \theta$ (y $O'A$ también) podemos escribir entonces que sólo habrá reflexión coherente, cuando $AO' + O'A$ (ó $2 \times d \sin \theta$), será igual a λ ó $n \times \lambda$

$$\text{Hay reflexión cuando: } \underline{2 d \sin \theta = n \lambda}$$

Así conociendo λ , se puede calcular la distancia d que separa dos capas atómicas en un mineral.

En conclusión: por medio de los rayos X cada mineral puede ser distinguido por un difractograma característico. La posición de las reflexiones en el difractograma depende de la distancia entre las diversas capas atómicas del mineral y de la longitud de onda del haz de rayos X utilizado.

Tecnología en la difracción por rayos X:

Algunas indicaciones sobre: las fuentes emisoras
la filtración del haz X utilizado
la preparación de las muestras

Actualmente los problemas en la tecnología de los rayos X son los siguientes:

- 1) Fabricar emisoras que puedan generar rayos de longitudes de onda variables, pero siempre perfectamente definidas por ejemplo $\lambda = 1,5373 \text{ \AA}$
- 2) Inventar artefactos ópticos o mecánicos, o electrónicos para medir con la mayor precisión posible el ángulo de la reflexión en relación al rayo incidente.
- 3) Automatizar al máximo estos artefactos.

Actualmente un técnico carga en la tarde 50 hasta 100 pequeñas láminas de vidrio, soportando cada una, una mancha de arcilla seca, en un cargador. Introduce el cargador en una máquina, apoya sobre algunos botones y se va a dormir. A la mañana siguiente, se saca de la máquina un rollo de papel, en el cual están inscritos las reflexiones de todas las muestras y los ángulos de reflexión con la mayor precisión posible.

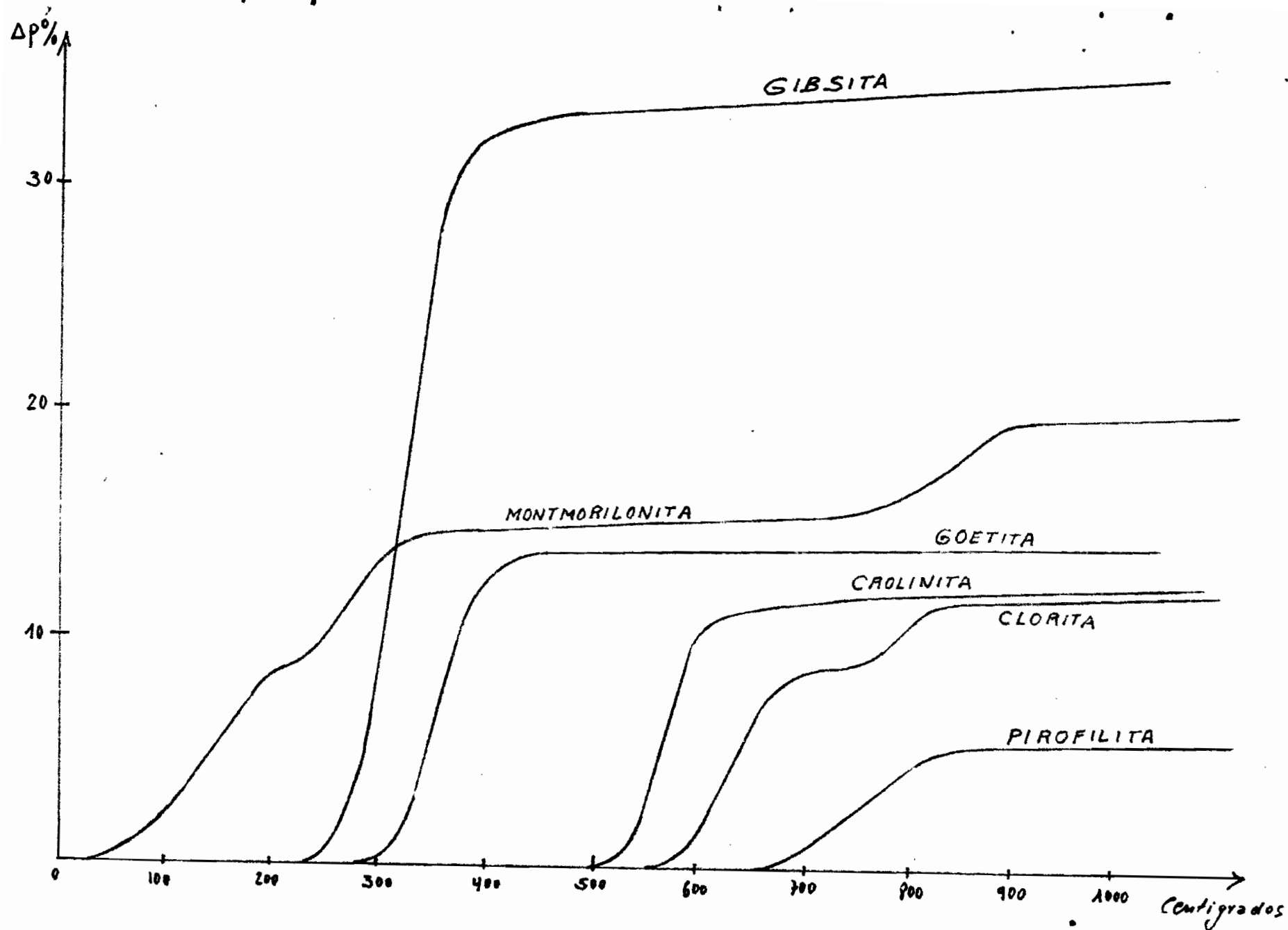


Fig 4

DIAGRAMAS TERMOPODERALES

b) Mediante análisis térmico:

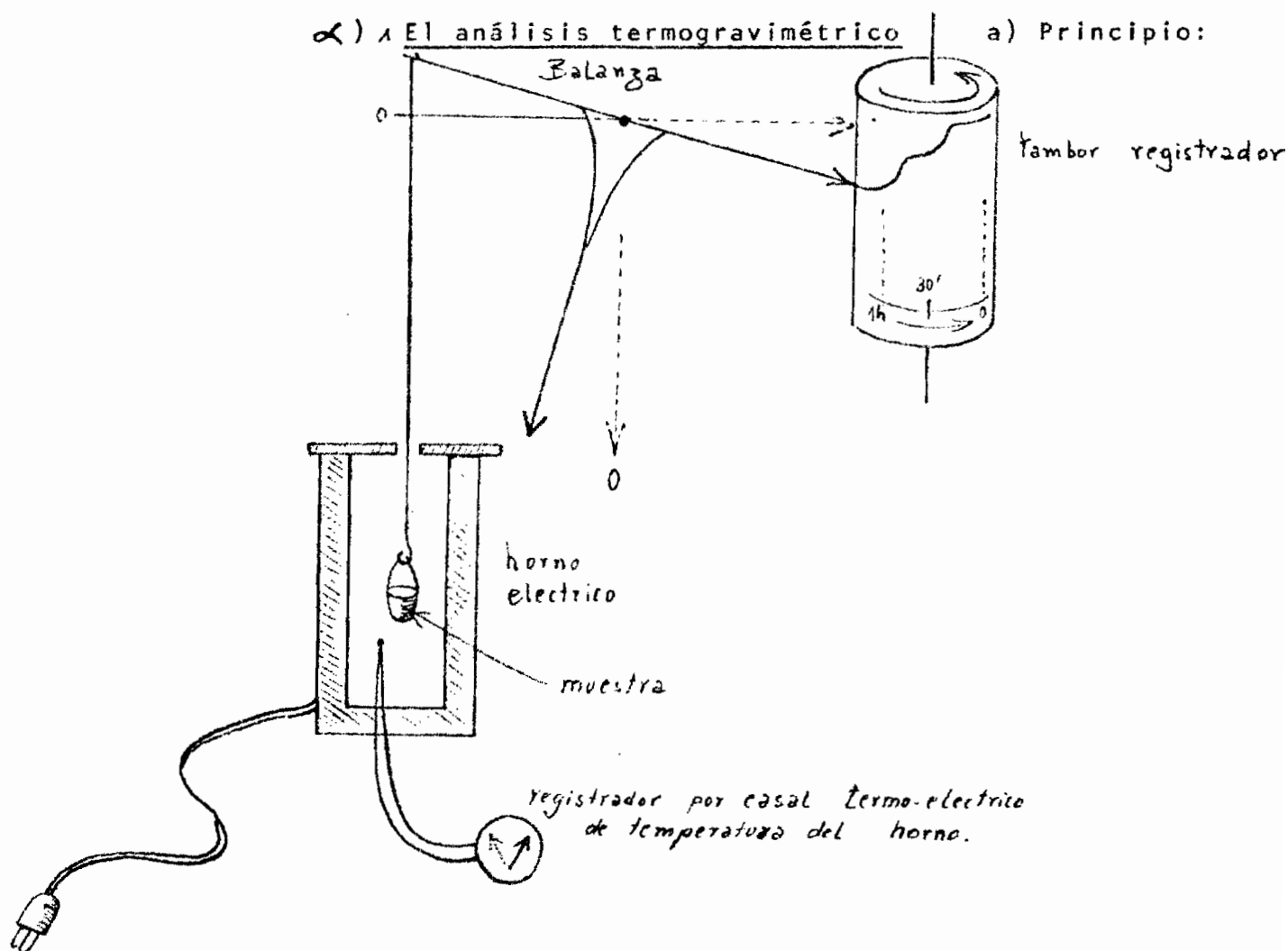
Todas las arcillas contienen en su estructura una cantidad importante de agua. Son silico-aluminatos hidratados específicos de la costra terrestre. Cuando uno calienta una arcilla, ésta pierde su agua estructural y se transforma en otro producto mineral. Los diversos minerales arcillosos, caracterizados por estructuras atómicas muy diferentes, pierden cada uno su agua estructural a una temperatura bien definida y característica.

El análisis térmico permite registrar la temperatura a la cual se realiza la pérdida de agua y concluir así a la probabilidad de tal o cual mineral arcilloso.

Existen dos técnicas: el análisis termogravimétrico y el análisis termodiferencial.

α) El análisis termogravimétrico

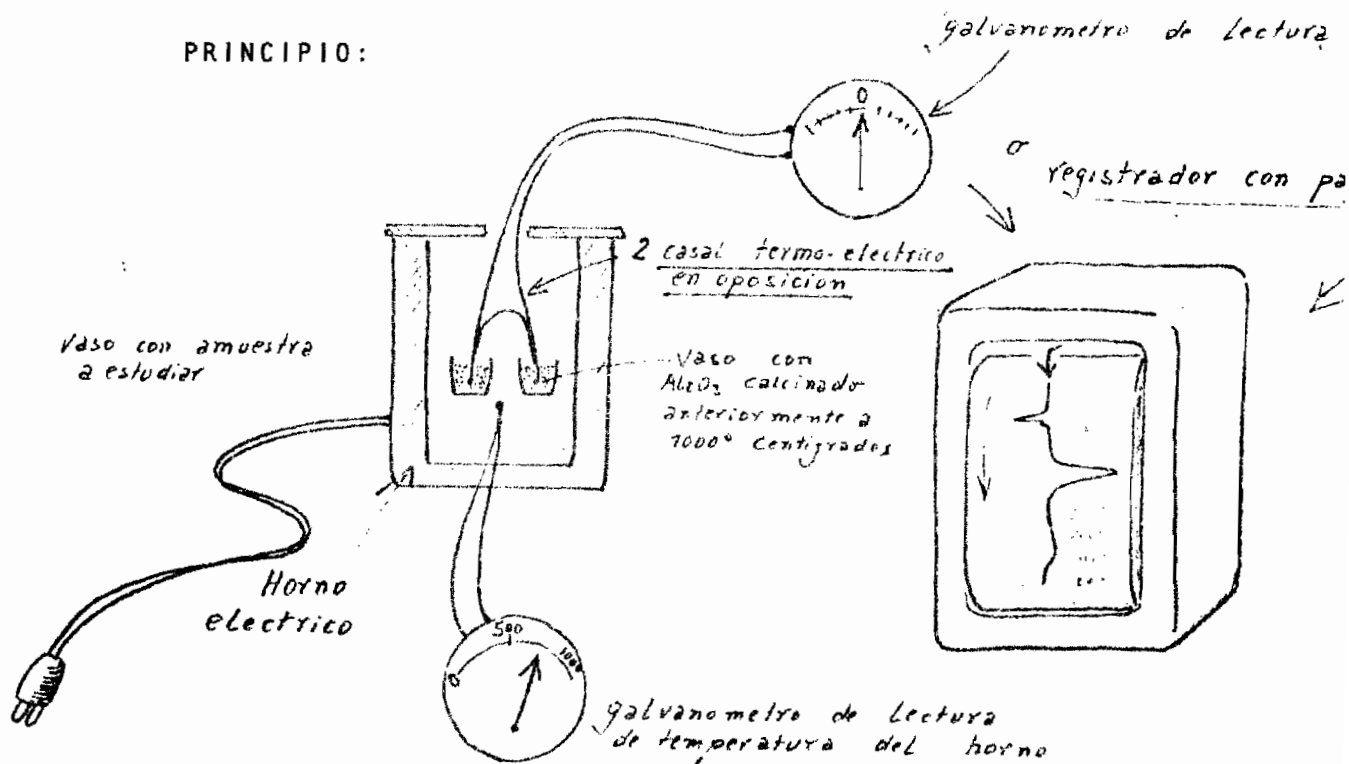
a) Principio:



Otro método de registrar las temperaturas de salida del agua cuando una arcilla es calentada en el: (B) análisis térmico diferencial.

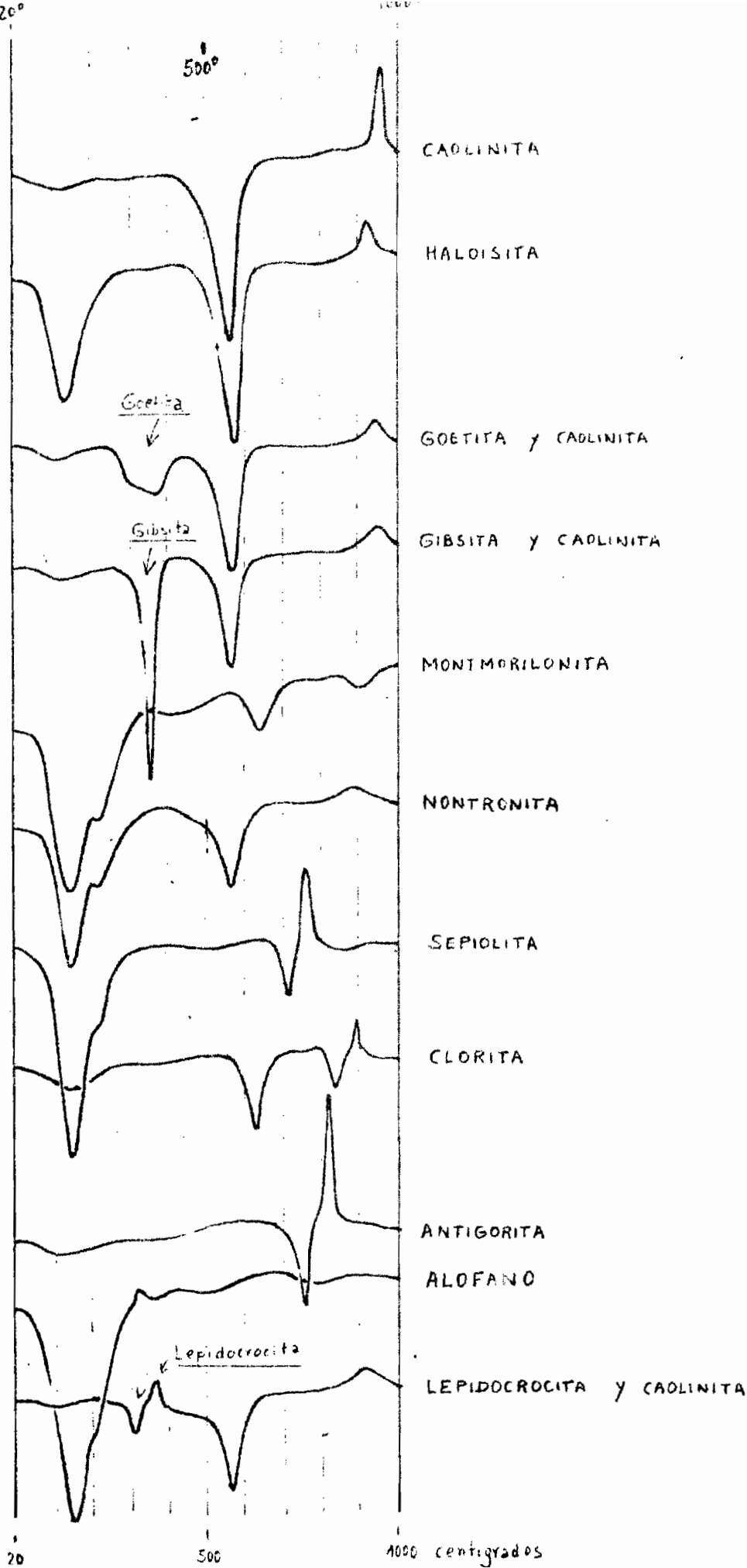
Es un método eléctrico:

PRINCIPIO:



Ejemplos: El análisis térmico-diferencial permite registrar la temperatura de salida del agua, su importancia cuantitativa mediante la superficie de la inflexión, y de concluir a la presencia de tal o cual mineral arcilloso. El análisis térmico-diferencial es complementario del análisis termoponderal.

Ejemplos de diagramas termo-diferenciales. Figura 6



DIAGRAMAS TERMO - DIFERENCIALES.

Fig 6

c) El análisis químico: por medio del análisis químico clásico, por tratamiento ácido o después de fusión alcalina, o por medio de técnicas físico-químicas, como la espectometría con descarga de chispa sobre polvo, se miden las cantidades de iones, Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, etc., y la cantidad de agua que se queda en la estructura por encima de 120° centígrados.

d) La microscopía electrónica clásica: Hoy en día, todos los grandes laboratorios de estudios de arcilla están equipados de microscopios electrónicos. Estos poderosos instrumentos de investigación permiten no sólo detectar, mediante registradores, los minerales arcillosos, sino al mismo tiempo de "ver" las arcillas. El poder separador de los equipos utilizados actualmente en investigaciones sobre arcillas, se ubica entre 2 y 5 Angstroms.

Frecuentemente, la simple observación de una muestra al microscopio electrónico, permite diagnosticar en algunos minutos, su naturaleza y decir sus propiedades, evitándose así perder tiempo en largos análisis.

El principal interés de la microscopía electrónica, entre otros, es que uno vé de inmediato si se trata de una muestra mineral más o menos pura, o de una mezcla de minerales. Se vé también de inmediato la forma y el tamaño de los cristales, que son muchas veces característicos, y permiten de inmediato hacer predicciones sobre características físico-químicas como la CIC y la superficie específica de dichos minerales.

e) La microscopía electrónica con microanálisis: Son poderosos instrumentos de investigación, que empiezan a ser comercializados desde unos 10 años, infelizmente de muy alto costo. Con estos instrumentos no sólo se puede hacer todo

lo que permiten los microscopios electrónicos clásicos (ver por transparencia, ver la superficie, hacer microdifracción electrónica), sino también decir casi de inmediato la composición química semi-cuantitativa de casi todos los elementos existentes. Los mismos permiten el análisis, en unos minutos, de superficie y partículas tan pequeñas como 0,2 μ^2 .

Haciendo la combinación de los resultados de todos estos métodos, que acabamos de ver, y que veremos a lo largo de este curso con más detalles, se llega poco a poco a un cierto conocimiento de los minerales arcillosos.

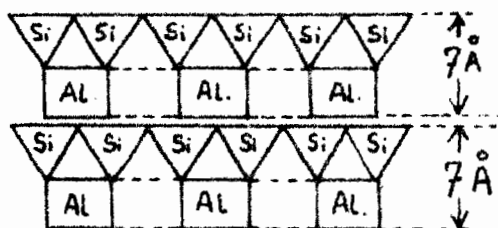
III - RASGOS GENERALES DE LAS GRANDES CATEGORIAS DE MINERALES ARCILLOSOS

A grandes rasgos, todos los minerales arcillosos que se conocen, pueden ser agrupados en tres categorías que son:

- los minerales constituidos por dos capas
- los minerales constituidos por tres capas
- los minerales fibrosos é interstratificados

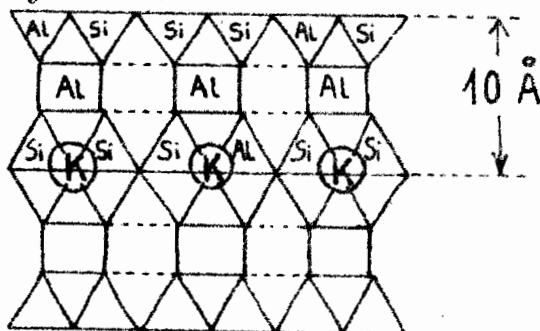
1) Los minerales constituidos por dos capas, también llamados T-O (tetraedro-octaedro):

Estos minerales están constituidos por una capa de átomos de silicio situadas en el centro de los tetraedros de oxígeno, y por una capa de átomos de aluminio o magnesio situada en el centro de los octaedros, cuyas cumbres son átomos de oxígeno ú oxhidrilos. Los principales minerales de este tipo son la Caolinita y la Antigorita.



El espesor de una hojita de estos minerales es más o menos de 7 Å

2) Los minerales constituidos por tres capas, también llamados T-O-T (tetraedro-octaedro-tetraedro), que son las Micas, Illitas, Montmorillonitas, Vermiculitas y Cloritas.



a) En el caso de las Micas

En estos minerales la capa central de átomos de aluminio o magnesio es rodeada por dos capas simétricas de átomos de silicio, como en un sandwich.

El espesor de una tal hojita es mas ó menos de 10 Å. Los diversos tipos de micas, a pesar de no pertenecer al grupo de las arcillas, están construidas así y pueden servir de modelo.

En la mica Muscovita (blanca) la capa octaédrica es aluminosa

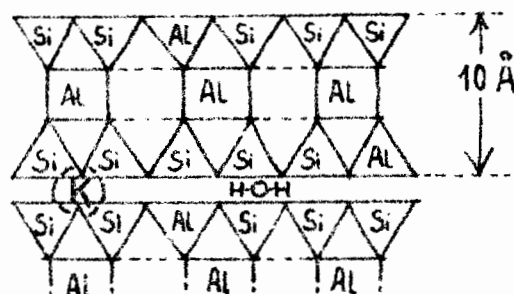
En la mica Flogopita la capa octaédrica es magnésica

En la mica Biotita (negra) la capa octaédrica está ocupada simultáneamente por átomos de aluminio, de hierro y de magnesio.

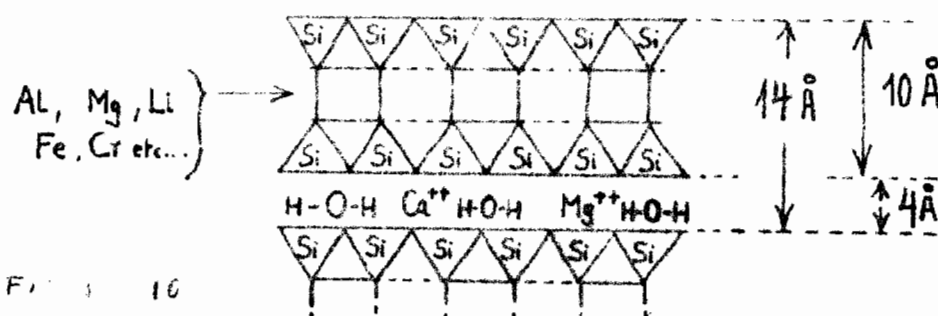
Veremos más adelante que si uno establece para una estructura de mica, el balance de las cargas negativas y positivas, aparece un fuerte exceso de cargas negativas. Este exceso de cargas, debido a la sustitución de un cierto número de elementos tetravalentes por elementos trivalentes, está ubicado en la zona periférica de la hojita, y en el caso de las micas se encuentra compensado por iones de potasio que ocupan sitios entre los tetraedros de silicio.

En el caso de las micas, son estos iones K^+ los que aseguran la muy fuerte cohesión de las diversas hojitas. En promedio, en el caso de las micas, hay un silicio sobre cuatro que es sustituido por un aluminio en las capas tetraédricas.

b) En el caso de las ilitas: La arquitectura general de la hojita de ilita es igual a la de la mica. Las ilitas se distinguen de las micas por una sustitución menor de elementos tetravalentes mediante elementos trivalentes en las capas tetraédricas. En el caso de las ilitas, hay en promedio un silicio sobre seis hasta ocho que es sustituido por un aluminio. La consecuencia de esto es que la hojita de ilita tiene un exceso de carga negativa menos grande que la hojita de mica y por consiguiente, menos átomos de potasio entre las hojitas, y una cohesión menos grande entre estas hojitas. Algunas moléculas de agua consiguen infiltrarse entre las hojitas.



c) En el caso de las Montmorillonitas: Una vez más la arquitectura general de la hojita es igual a la de la mica. En las montmorillonitas pueden ocurrir todas clases de sustituciones, tanto en las capas octaédricas como en las capas tetraédricas. El exceso de carga negativa de la hojita es menos grande que el de las ilitas, lo mismo menos grande que el de las micas. Sin embargo, lo principal que distingue las montmorillonitas de las ilitas y micas es la ubicación de este exceso de carga negativa. El exceso de carga negativa está siempre ubicado en la zona periférica en el caso de las micas é ilitas.



Al contrario, el mismo está situado en la zona central de la hojita en el caso de las montmorillonitas. Casi todas las propiedades derivan de esta ubicación céntrica del exceso de carga negativa:

Los iones positivos que compensan el exceso de carga negativa, nunca pueden acercarse bien a la zona central del exceso negativo. Cuando uno pone una montmorillonita en agua, los cationes positivos que compensan el exceso negativo hacen casi parte de la solución, y por tal motivo son intercambiables.

En el caso de las montmorillonitas, los cationes compensadores son rodeados por un número mas o menos grande de moléculas de agua. Esta zona interfoliar, constituida de cationes y moléculas de agua, tiene en promedio 4 angstroms de ancho (figura 10). Veremos mas adelante que el ancho de la zona interfoliar es variable según la naturaleza del catión dominante.

d) En el caso de las cloritas: Una vez más la arquitectura general de la hojita es igual a la de las micas. Lo que distingue las cloritas de las micas es la compensación del exceso de carga negativa. En vez de ser compensada por cationes ésta es compensada por una capa cargada positivamente. Una capa de oxhidrilos de aluminio y magnesio, en disposición octaédrica (figura 11).

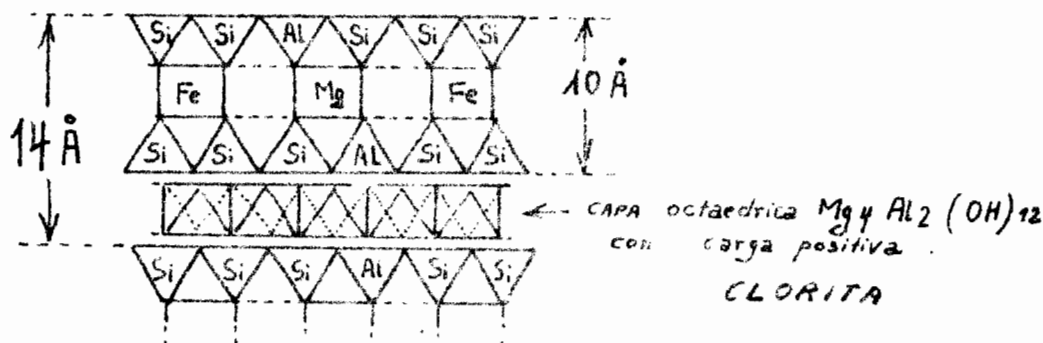
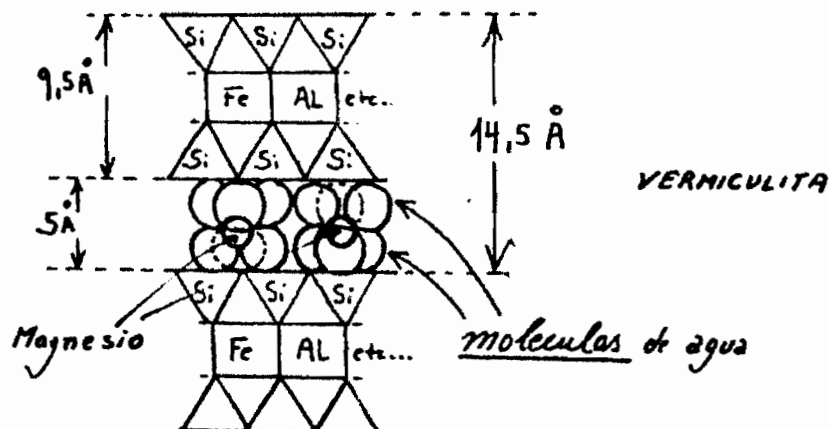


Figura 11

- e) En el caso de las vermiculitas: Una vez mas la arquitectura general de la hojita es igual a la de las micas. Lo principal que distingue estos minerales de las micas y de las montmorillonitas, es que los cationes compensadores del exceso de carga negativa, entre las hojitas son casi siempre Magnesio.



Estos átomos de magnesio son rodeados, cada uno, de seis moléculas de agua, formando algo que parece una capa de octaedros, pero en realidad se trata de una capa de moléculas de agua en disposición octaédrica, lo que representa agua en forma muy concentrada.

3) Los minerales interestratificados y fibrosos

Estos minerales son nada mas que VARIANTES DE LA ESTRUCTURA T-O-T:

- a) Los minerales interestratificados. son constituidos por una sucesión periódica, pero regular, de dos, tres o más hojitas de tipo diferente:

ejemplarizando: CLORITA - ILITA (C-I)

H₁

H₂

tendremos una sucesión H₁

H₂

H₁

H₂

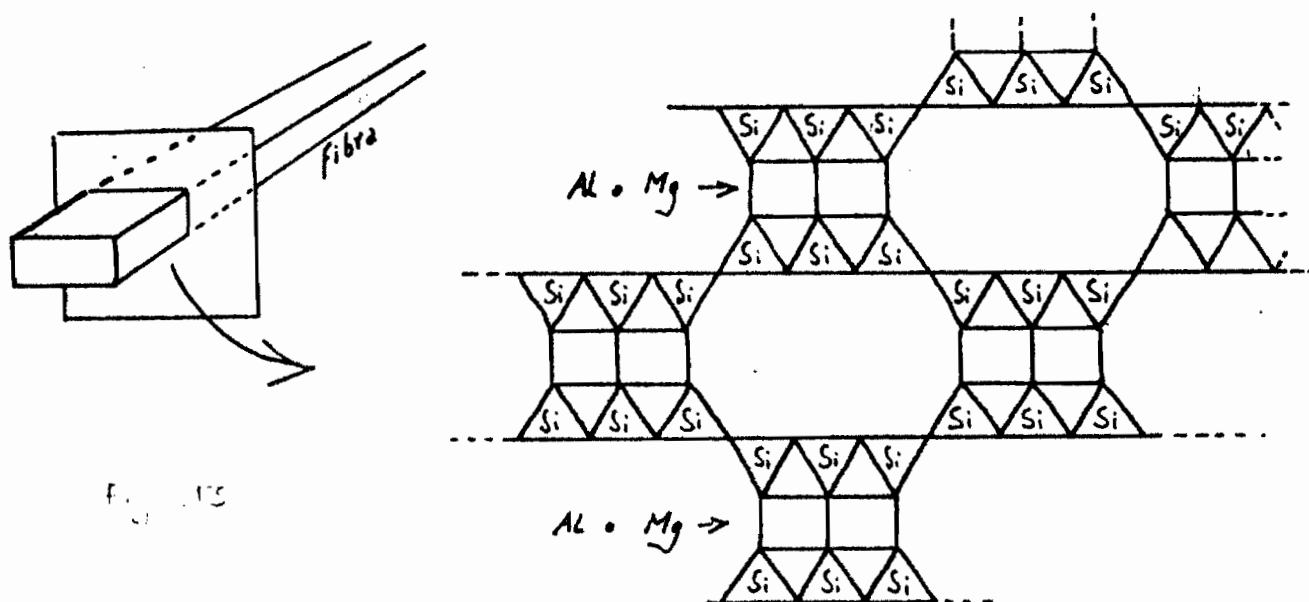
H₁ etc.

son conocidos así: Clorita - montmorillonitas (C-M)

Ilitas - montmorillonitas (I-M) etc.

b) Los minerales fibrosos

Como los otros minerales arcillosos, son nada más que variaciones en la estructura T-O-T fundamental que se desarrolla preferiblemente en una dirección formando así fibras o tubos.



Estos minerales, cuya estructura T-O-T se desarrolla preferiblemente en una dirección, son fibras o tubos, con canales vacíos. El ancho de los canales es variable de 3 hasta 6 silicios. En la capa octaédrica predominan siempre Al ó Mg.

Otras moléculas pueden colocarse en los canales de estos minerales (agua, moléculas orgánicas, etc). Estos minerales sirven en la industria como filtros minerales y por su gran superficie específica, como catalizadores industriales en los procesos de "Cracking" de petróleos.

Después de ésta vista general, a grandes rasgos, sobre las arcillas me parece indispensable recordar algunas nociones físico-químicas que vamos a encontrar frecuentemente así como algunas estructuras cristalinas especialmente frecuentes en estos minerales, tal como la estructura tetraédrica y octaédrica.

IV NOCIONES GENERALES SOBRE ESTRUCTURAS MINERALES

1) Naturaleza de los enlaces entre dos átomos

Cada átomo está constituido por un núcleo de protones con carga positiva y neutrones. Alrededor de éste núcleo giran electrones cargados negativamente. Los electrones negativos siguen girando a lo largo de capas esféricas bien definidas y numeradas por los físicos según ciertas letras del alfabeto K, L, M. etc.

Aquí nos interesan únicamente algunos átomos, y únicamente la capa electrónica exterior de estos elementos.

El hidrógeno tiene 1 electrón periférico

El sodio " 1 " "

El cloro " 7 electrones periféricos

El oxígeno " 6 " "

El aluminio " 3 " "

El silicio " 4 " "

De una forma simplista, pero suficiente para nosotros podemos decir que la valencia de un elemento es el número de electrones que faltan a un átomo para saturar su capa exterior.

ejemplarizando:

H: 1, Cl: 1, O: 2, N: 3

Usualmente en un átomo el número de cada tipo de cargas es igual: Así el sodio tiene 11 protones y 11 electrones (2+8+1); el cloro 17 protones y 17 electrones (2+8+7)

- a) El enlace iónico. Cuando uno disuelve cloruro de sodio en agua, cada uno de los dos constituyentes cloro y sodio se rodean de una capa electrónica completa; sea tomando o perdiendo un electrón.

ejemplarizando: El sodio, larga su electrón periférico para el cloro y se torna en un ion sodio, siempre con 11 protones positivos pero únicamente (2 + 8) electrones negativos, presentando así una carga positiva

Al contrario el cloro toma el electrón que larga el sodio para completar a ocho su capa electrónica exterior y vuelve a ser un ion cloro. Este ión cloro tiene siempre 17 protones (+) pero 18 electrones (2+8+8) (-) por eso mismo el ión presenta una carga negativa.

Este tipo de enlace entre dos átomos, por medio de un electrón perdido por un elemento y ganados por el otro, se llama "enlace iónico"

En el enlace iónico las trayectorias electrónicas de dos átomos nunca son comunes, siempre distintos.

El enlace iónico también a veces es llamado "enlace por fuerzas heteropolaras". Es por ligazón iónica que son unidos los metales y metaloides en las sales.

La realidad de las cargas de los iones es fácil de demostrar: en la electrólisis los iones se desplazan según su carga y según la orientación del campo eléctrico, llegando a los electrodos los iones Na^+ y Cl^- ganan ó pierdan respectivamente el electron anteriormente perdido o ganado y vuelven a ser átomos de sodio y de cloro con todo su comportamiento químico habitual.

b) El enlace por covalencia, ó ligazón homopolar.

En este tipo de enlace las trayectorias electrónicas de dos átomos son confundidos. Por causa de esto mismo los átomos de estas moléculas no se disocian en solución, ó solo un poco.

Muchos son los enlaces entre átomos de este tipo, un ejemplo es el caso de cloro gaseoso Cl_2

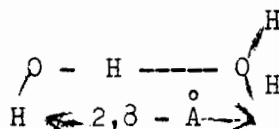
solo figuran aquí las electrones de las capas periféricas.



La molécula de óxido de carbono puede ser interpretada de forma similar. Enlaces por covalencia pueden también establecerse entre mas de dos átomos. Es el caso en la molécula de metano, de agua, del PCl_3 etc. Cuando un átomo es ligado a otro por covalencia el es siempre ubicado en posición central. La expresión "coordinancia" ó número de coordinación del átomo indica el número total de átomos, moléculas ó radicales rodeando directamente este átomo central. Ejemplo: La coordinancia del silicio es de cuatro, la del hierro ó del silicio de 4 ó de 6.

c) El enlace hidrógeno

Un hidrógeno "preso" entre dos oxígenos muestra una cierta tendencia a establecer simultáneamente, a pesar de su monovalencia, un cierto enlace con los dos oxígenos, que es llamado "enlace hidrógeno", se representa así:



Es por enlaces de este tipo que es posible de interpretar las estructuras de algunos hidróxidos de hierro y de aluminio.

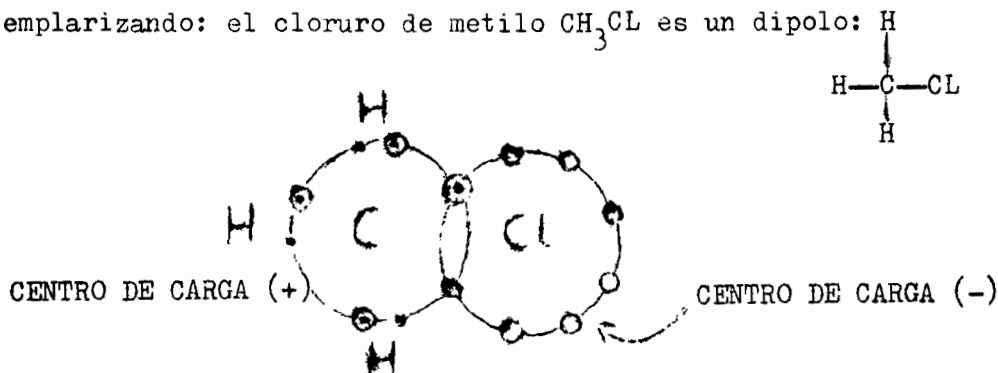
d) La ligazón metálica (que no se encuentra en mineralogía de arcilla) corresponde a una situación en la cual todos los electrones son comunes y móviles, de esta situación resulta la conductividad eléctrica y el estado metálico.

e) El enlace por fuerza de Van der Waals

Corresponde a fenómenos de campos eléctricos entre dos moléculas cercanas. Usualmente en el interior de un volumen molecular la repartición de las cargas + y - no es igual en todas las direcciones del espacio. Generalmente hay lo que se llama un centro de carga positiva y un centro de carga negativa como dos centros de gravedad.

Es costumbre de tratar estos tipos de moléculas de "dipolos"

Ejemplarizando: el cloruro de metilo CH_3Cl es un dipolo: H

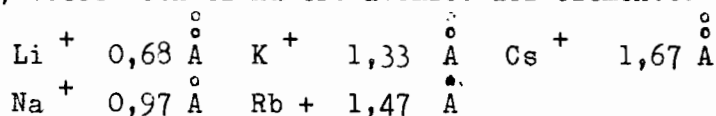


Los enlaces Van der Waals son mucho menos fuertes que los cuatro precedentes y no alcanzan las mismas distancias.

2) Tamaño de los iones - Rayo ionico - potencial ionico

Las primeras medidas de rayos iónicos fueron hechas por Pauling y Goldschmidt en 1925. Razonando sobre redes vintólicas y por métodos indirectos como la refracción molecular, estos autores consiguieron determinar rayos cristalinos.

El tamaño del rayo iónico, para una misma columna de la tabla de Mendeleiev, crece con el número atómico del elemento.



Para una misma configuración electrónica y un mismo estado, el rayo iónico disminuye cuando crece el número atómico, ejemplo:

Nº atómico	ión	rayo iónico A	ión	rayo iónico A
3	Li ⁺	0,63		
4	Be ⁺⁺	0,35		
5	B ⁺⁺⁺	0,23		
6	C ⁺⁺⁺⁺	0,16	C ⁻⁻⁻⁻	2,60
7	N ⁺⁺⁺⁺⁺	0,13	N ⁻⁻⁻⁻⁻	1,71
8			O [—]	1,32
9			F ⁻	1,33
11	Na ⁺	0,97		
12	Mg ⁺⁺	0,66		
13	Al ⁺⁺⁺	0,51		
14	Si ⁺⁺⁺⁺	0,42		

Para los elementos ión valencia variable el rayo iónico depende de la valencia o del estado de oxidación

Mn ⁺⁺	0,80	Ti ⁺	0,96
Mn ⁺⁺⁺	0,66	Ti ⁺⁺	0,94
Mn ⁺⁺⁺⁺	0,60	Ti ⁺⁺⁺	0,76
Mn ⁺⁺⁺⁺⁺	0,46	Ti ⁺⁺⁺⁺	0,68

Todo lo que precede es sólo válido para los iones en redes cristalinas, Cuando los iones pasan en solución, el rayo iónico cambia. G. Sutra en 1946 hizo las primeras medidas de rayos iónicos, por su velocidad de desplazamiento, cuando son sometidos en solución o un campo eléctrico.

A grandes rasgos, los resultados son los siguientes:

Para numerosos iones, el rayo iónico aumenta en solución, muchas veces considerablemente, ejemplo: El rayo iónico del Litio pasa de 0,68 para 2,37 Å

Algunos iones, como el del Cs, Rb y K, no aumentan, o apenas, de rayo iónico cuando están en solución. Ejemplos:

	Rayo en solución	Rayo cristalino
Cs ⁺	1,67	1,67
Rb ⁺	1,80	1,47
K ⁺	1,90	1,33

Algunos aniones disminuyen de rayo iónico en solución. Ejemplos:

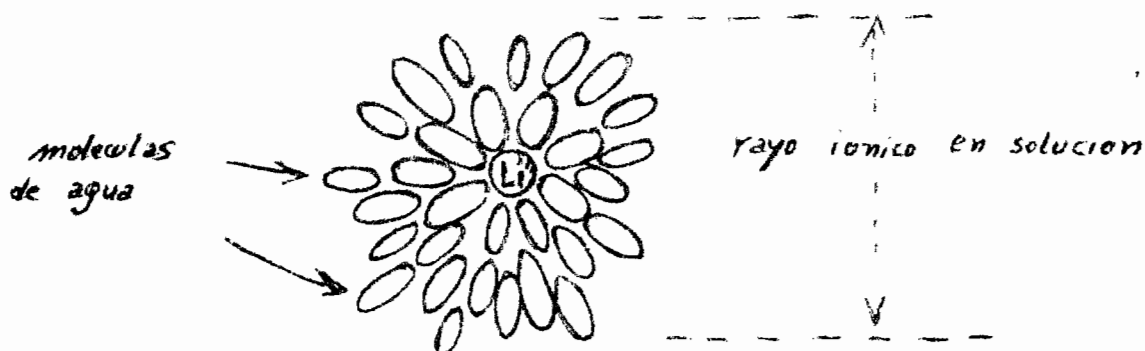
	Rayo en solución	Rayo cristalino
Cl ⁻	1,20	1,81
Br ⁻	1,17	1,96
I ⁻	1,19	2,20

Los elementos cuyo rayo iónico no cambia o disminuye en solución son llamados ANTISTOCKES.

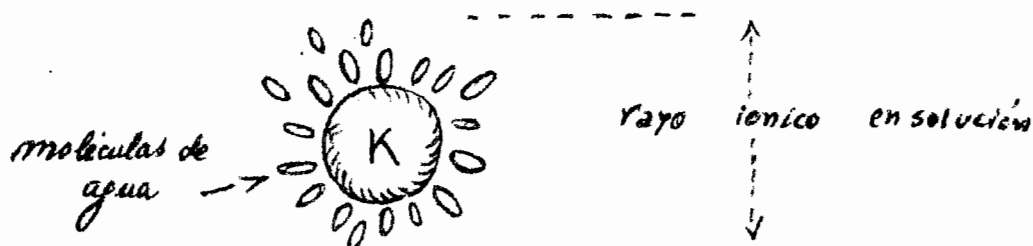
El potencial iónico fué definido por Cartledge en 1928:

$$\text{Potencial iónico} = \frac{\text{carga iónica}}{\text{rayo iónico}}$$

Por medio de la noción del potencial iónico se consigue explicar el comportamiento anormal de algunos iones en solución acuosa. Por ejemplo: En el caso de un ión pequeño, como el del Litio, toda la carga está localizada sobre una pequeña superficie, de esto resulta una gran densidad de carga por unidad de superficie, hay atracción de un gran número de moléculas de agua, y por fuerzas de Van der Waals, y por consiguiente una gran hidratación.



En caso de un ion grande, como del Potasio, la misma carga está repartida sobre una superficie mayor, y de ésto resulta una densidad de carga menos grande que en el caso precedente. Hay atracción de menos moléculas de agua y por consiguiente un aumento menor del radio iónico en solución.



3) LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS: Cuando uno hace un análisis químico de una arcilla, se da cuenta rápidamente de que los principales constituyentes son Oxígeno, Silicio, Aluminio, Hierro e Hidrógeno. Vimos anteriormente que el radio iónico del Oxígeno y del Oxidrilo son grandes, alrededor de 1,33 Å, y que el radio iónico del Silicio (0,39), del Aluminio (0,51) y del Hierro (0,60) son pequeños.

El análisis químico de una caolinita secada a 120° centígrados en porcentaje es la siguiente:

SiO ₂	:	43,5
Al ₂ O ₃	:	37,0
H ₂ O	:	19,5
T O T A L		100,0 %

Pero, usted puede expresar este resultado en porcentaje, por elemento:

Si	%	= 20,32	
Al	%	= 19,58	Caolinita
O	%	= 57,93	
		=====	
H	%	<u>2,17</u>	
TOTAL		= 100,0	

Este ejemplo muestra que en una arcilla son los grandes iones, electronegativos, como el oxígeno, que son los más numerosos y por consiguiente la estructura de las arcillas será determinada por la disposición de estos iones numerosos y voluminosos.

Los pequeños iones, electropositivos, van a alojarse en los huecos de estas estructuras de oxígenos y oxhidrilo, de forma a restablecer la electroneutralidad.

Se puede también tratar el problema de las estructuras de otra forma:

En las arcillas, los iones electronegativos son principalmente O^{--} y OH^- con un rayo iónico bien conocido: $1,32 \text{ \AA}$. Cuando se toma un ión electropositivo, más pequeño ($r = 0,55 \text{ \AA}$ por ejemplo), se puede intentar alojar alrededor sucesivamente 4, 6, u 8 esferas de oxígeno de $1,32 \text{ \AA}$ de rayo:

- Utilizando 4 esferas de oxígeno $1,32 \text{ \AA}$, de éstos no se tocan entre ellos, pues la esfera central de $r = 0,55 \text{ \AA}$ es demasiado grande.
- Utilizando 6 esferas de oxígeno $1,32 \text{ \AA}$, se puede comprobar que todas las esferas, inclusive la esfera central de $0,55 \text{ \AA}$, se tocan exactamente.
- Utilizando 8 esferas de rayo $1,32 \text{ \AA}$ se puede hacer que las 8 esferas se toquen entre ellas, constituyendo un cubo, pero en este caso la esfera central de $0,55 \text{ \AA}$ no toca ninguna de las 8 esferas, pues el hueco central es demasiado grande.

Por razones evidentes la estructura más sólida será aquella donde todas las esferas se toquen exactamente.

Para las esferas escogidas, como ejemplo con $1,32 \text{ \AA}$ y $0,55 \text{ \AA}$, la estructura más resistente será aquella de 6 esferas de rayo de $1,32 \text{ \AA}$ cuyo hueco central permite alojar exactamente la esfera de $0,55 \text{ \AA}$.

Las seis esferas que se tocan constituyen un edificio geométrico llamado "octaedro".

Escogiendo ahora una esfera más pequeña de $0,29 \text{ \AA}$ de radio, evidentemente la cavidad central del octaedro anterior, constituida por seis esferas con oxígeno de $1,32 \text{ \AA}$ será demasiado grande, pero, arreglando 4 esferas de $1,32 \text{ \AA}$ alrededor se puede comprobar que todas se tocan perfectamente, inclusive la esfera central de $0,29 \text{ \AA}$.

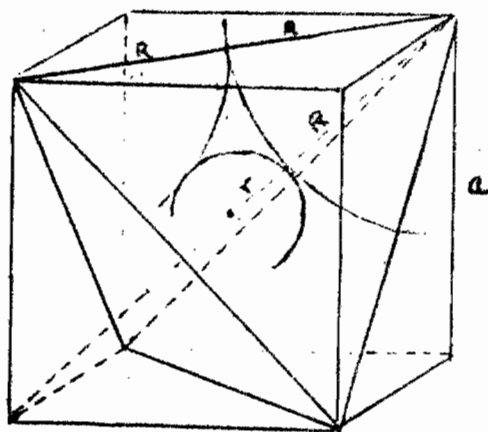
Por razones evidentes de estabilidad, un ión electropositivo que tendrá un radio iónico vecino de $0,29 \text{ \AA}$, se alojará preferiblemente entre 4 esferas (oxígenos) de $1,32 \text{ \AA}$ constituyendo una estructura tetraédrica.

Lo que acabamos de ver empíricamente é intuitivamente, puede ser escrito más doctamente por la primera regla de Pauling: "alrededor de cada catión, los aniones ocupan las cumbres de un poliedro regular. La distancia anión-catión es igual, a la suma de los radios iónicos y el número de aniones que rodean el catión (o coordinancia) es determinado por la relación de estos radios iónicos".

Veremos ahora, por medio de cálculos en cual caso un catión se rodeará preferiblemente de cuatro, seis, ocho o doce aniones de oxígeno o de oxidrilas.

a) La estructura tetraédrica

Se pregunta lo siguiente: en que condiciones un catión se alojará preferiblemente entre cuatro aniones, o en una estructura tetraédrica. En un tetraedro hay cuatro vecinos alrededor del catión, su coordinancia es de cuatro. Se verá ahora en que condiciones el contacto entre el catión central y los cuatro aniones es máximo:



$2 R =$ arista del tetraedro

$a =$ lado del cubo en el cual puede ser inscrito el tetraedro

$$(2 R)^2 = a^2 + a^2$$

$$= 2a^2$$

$$2 R = a \sqrt{2}$$

$$R = \frac{a \sqrt{2}}{2} \quad (1)$$

como sabemos que en un cubo la diagonal $= a \sqrt{3}$ podemos escribir:

$$\begin{aligned} 2 (r + R) &= a \sqrt{3} \\ (r + R) &= \frac{a \sqrt{3}}{2} \quad (2) \end{aligned}$$

dividiendo (2) por (1) :

$$\frac{r}{R} + \frac{R}{R} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \frac{2}{a\sqrt{2}} \quad \text{y simplificando}$$

$$\frac{r}{R} + 1 = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \quad \text{y} \quad \frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,22$$

Esto quiere decir que si la proporción entre el rayo del catión (r) y el rayo del anión (R), es igual a 0,22, el contacto entre el catión y los cuatro aniones será perfecto. Si ésta proporción es igual a 0,22 o vecina, se establecerá una estructura tetraédrica preferiblemente a cualquier otra.

En el caso común donde el anión es el oxígeno, o el hidrógeno, con un radio iónico de $1,32 \text{ \AA}$, el radio del catión ideal será entonces $\frac{r}{1,32} = 0,22$

$$r = 0,22 \times 1,32 = 0,29 \text{ \AA}$$

Lo que significa que mientras un catión tenga un radio iónico vecino a $0,29 \text{ \AA}$ éste se alejará mas preferiblemente en una estructura tetraédrica de oxígenos.

Lo anteriormente dicho hace que los cationes y aniones siguientes:

	radio A
B ⁺⁺⁺	0,23
P ⁺⁵	0,35
S ⁺⁶	0,29
Be ⁺⁺	0,35
Si ⁺⁺⁺⁺	0,42
V	0,45 se encuentran preferiblemente en es-

estructuras tetraédrica. Se aprovecha la oportunidad para llamar la atención de los agrónomos sobre el caso del Fósforo que es especialmente adaptado al tetraedro de oxígeno, lo que explica la gran facilidad con la cual este elemento sustituye al silicio, pero al mismo tiempo se vuelve inadmisible para la vegetación.

b) La estructura octaédrica Se va a ver en que condiciones un catión va a alojarse preferiblemente en una estructura de 6 aniones, o en una estructura octaédrica. En un octaédro hay 6 vecinos alrededor del catión, su coordinación es de 6. Un octaedro puede ser representado en un cubo de lado a. Entonces la diagonal del octaedro es:

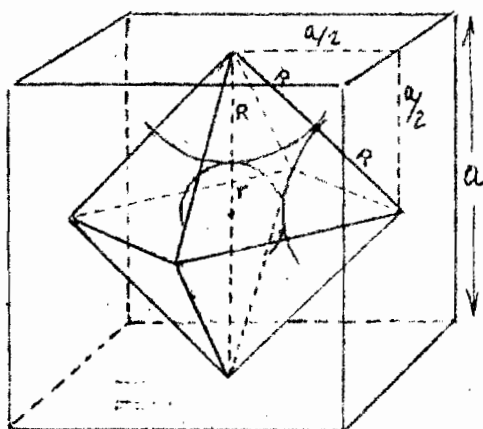
$$2(r + R) = a ; \text{ por otra parte } (2R)^2 = \frac{2a^2}{4}, \text{ lo que da } R^2 = \frac{a^2}{8}$$

$$\text{y } R = \frac{a}{\sqrt{8}}$$

$$\text{y } a = R\sqrt{8}$$

substituyendo en $2(r + R) = a$, a por $R\sqrt{8}$

$$2(r + R) = R\sqrt{8} \rightarrow r + R = \frac{R\sqrt{8}}{2}$$



$$\frac{r + R}{R} = \frac{\sqrt{8}}{2}$$

$$\frac{r}{R} + 1 = \frac{\sqrt{8}}{2}$$

$$\frac{r}{R} = \frac{\sqrt{8}}{2} - 1 = 0,414$$

Esto quiere decir que si la proporción entre el rayo del catión (r) y el rayo del anión (R), es igual a 0,414 el contacto entre el catión y los 6 aniones será perfecto. Si ésta proporción es igual a 0,414 o vecina, se establecerá una estructura octaédrica preferiblemente a cualquier otra.

En el caso común donde el anión es el oxígeno, o el oxidrilo, con 1,32 angstroms de rayo iónico, el rayo del catión ideal será entonces:

$$\frac{r}{1,32} = 0,414 \quad r = 0,414 \times 1,32 = 0,54 \text{ \AA}$$

Se verá de inmediato que el aluminio, con un rayo iónico de 0,51 Angstroms, se alojará preferiblemente en un octaedro de oxígeno ú oxidrilo.

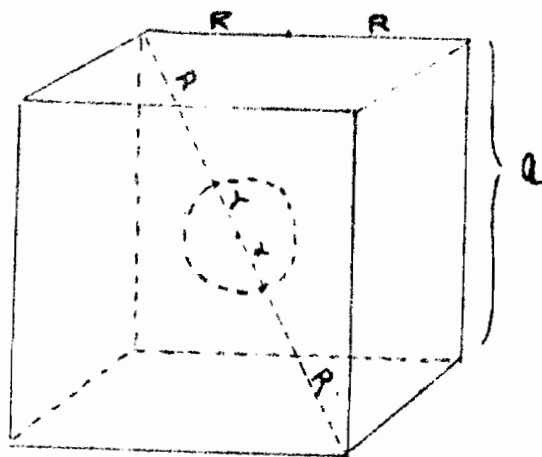
c) La estructura cúbica Se pregunta en que condiciones un catión se alojará preferiblemente entre 8 aniones, una estructura cúbica?. En un cubo hay 8 vecinos alrededor del catión central, su coordinancia es de 8. En el caso del cubo el cálculo es muy sencillo, La diagonal del cubo es $2(R + r) = a\sqrt{3}$ el lado del cubo $a = 2R$; de estas dos ecuaciones resulta:

$$2(R + r) = 2R\sqrt{3}$$

$$\frac{R + r}{R} = \sqrt{3}$$

$$1 + \frac{r}{R} = \sqrt{3}$$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0,732$$



Esto significa: cuando la proporción entre el rayo del catión (r) y el rayo del anión (R) es igual a 0,73 el contacto entre el catión y los ocho aniones será perfecto.

En el caso común donde el anión es el oxígeno, o el oxidrilo, con su rayo aniónico de 1,32 Å el rayo del catión ideal será:

$$\frac{r}{1,32} = 0,732 \quad r = 0,732 \times 1,32 = 0,97 \text{ Å}$$

Veamos de inmediato que el Sodio, con un rayo iónico vecino de 1, tendrá preferencia a alojarse en un cubo de oxígeno u oxidrilo.

d) La estructura hexagonal. La pregunta es: en que condiciones un catión se alojará preferiblemente entre 12 aniones? Es muy sencillo mostrar que en el caso de 12 esferas, la esfera central que toca exactamente todas las 12 otras es del mismo diámetro:

$$\frac{r}{R} = 1$$

En el caso común donde el anión es el oxígeno, o el oxidrilo, con un rayo iónico de 1,32 Å, el rayo del catión ideal tendrá igualmente 1,32 Å.

Veremos de inmediato que el potasio, con un rayo iónico de 1,33 angstroms, tendrá preferencia a alojarse en un hexágono de oxígeno ó de oxidrilo.

e) Conclusiones relativas a las estructuras cristalinas

- 1) Mientras más pequeño sea un catión, menos se rodeará de aniones
- 2) En el caso común donde el anión es el oxígeno, o el oxidrilo, con un rayo iónico de 1,32 Å, según el rayo iónico del catión (r) tendremos preferiblemente las estructuras siguientes:

rayo óptimo		
$r < 0,20 \text{ Å}$	0,29 Å	estructura tetraédrica coordinación 4
$r \approx 0,38 \text{ Å}$	0,54 Å	
$r \approx 0,80 \text{ Å}$	0,97 Å	estructura cúbica coordinación 8
$r \approx 1,13 \text{ Å}$	1,32 Å	
$r > 1,70 \text{ Å}$		estructura hexagonal coordinación 12

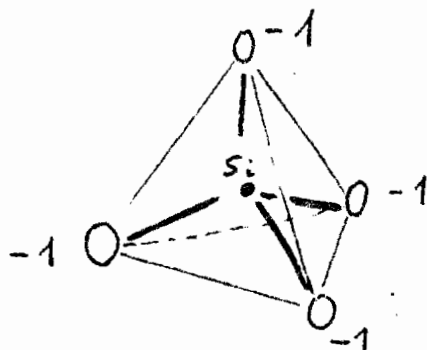
Para nosotros, en mineralogía de arcillas, ésto significa

- 1) que los cationes con un rayo iónico más o menos inferior a 0,40 angstrom se ubicarán preferiblemente en una estructura tetraédrica, es el caso de Si, V, Be, P, B y S.
- 2) que los cationes con un rayo iónico mas o menos ubicado entre 0,40 y 0,80 angstroms, se alojarán preferiblemente en estructuras octaédricas, es el caso de Al^{+++} , Ti, Cr^{+++} , Fe^{+++} , Ni^{++} , Nb, Mo, Li^+ , Co^{+++} , Ga^{+++} y Mn^{+++}
- 3) que los cationes con un rayo iónico mas o menos superior a 0,80 angstroms se ubicarán preferiblemente en posición interfoliar, es el caso de Na^+ , - Ca^{++} , Ce, K^+ , Sr^+ , La, Ba^{++} , Rb y Cs.
- 4) Cationes, con un rayo iónico vecino a 0,90 Angstroms, pueden encontrarse según el caso en la capa octaédrica o en posición interfoliar, o en los dos, es el caso de Mg^{++} y de Li^+

4) Repartición de las cargas eléctricas en las diversas estructuras

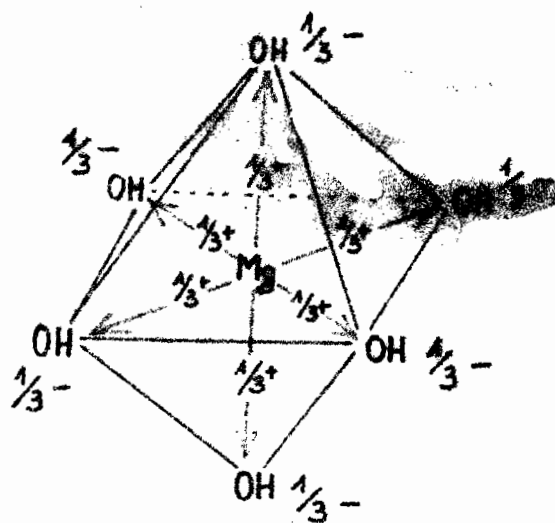
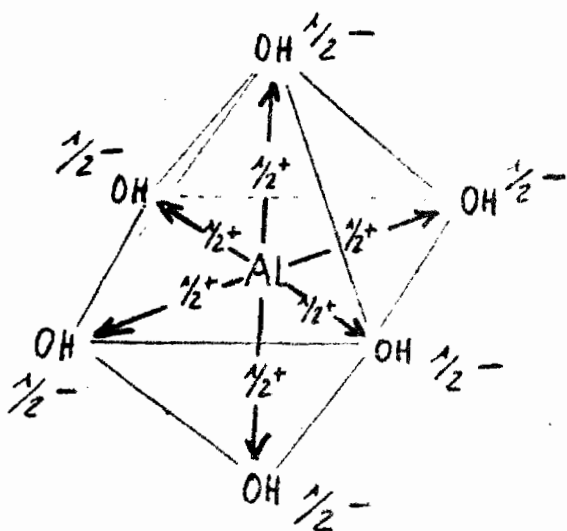
Regla de distribución de las cargas: Esta distribución es muy sencilla: El catión central reparte su carga en partes iguales entre los aniones que lo rodean.

Por ejemplo, en las arcillas el silice es siempre en una estructura tetraédrica de oxígeno y manda $\frac{1}{2}$ de su carga (1 valencia) a cada oxígeno.



Como cada oxígeno es divalente aparece entonces una carga negativa en cada cumbre del tetraedro; son estas cargas negativas las que permiten a los tetraedros de encadenarse entre ellos, ó de ligarse a la capa octaédrica subyacente.

El aluminio y el magnesio también, en la estructura octaédrica, reparten sus cargas en partes iguales entre los aniones que los rodean.



Lo que acabamos de decir constituye la segunda regla de PAULING.

Ahora que conocemos los principios según los cuales se reparten en los silicatos los aniones, los cationes y sus cargas, vamos a examinar las diversas estructuras que pueden elaborarse.

5) Las asociaciones de estructuras mas frecuentes en los silicatos

Los elementos químicos dominantes en los suelos son Si, Al y Fe, y por lo anteriormente dicho (pag.) vemos inmediatamente que los motivos fundamentales que nos vamos a encontrar serán el tetraedro y el octaedro.

Al centro de los octaedros tendremos Al, Fe ó Mg, serán octaedros Al $(OH)6^{--}$ con 3 cargas negativas, octaedros Fe $(OH)6^{--}$ con tres cargas negativas, octaedros Fe $(OH)6^{--}$ con 2 cargas negativas para el hierro bivalente y octaedros Mg $(OH)6^{--}$ para el magnesio.

En mineralogía los silicatos son clasificados según el modo por el cual los tetraedros SiO_4^{--} se enlacen. Hay cinco modos diferentes de enlace.

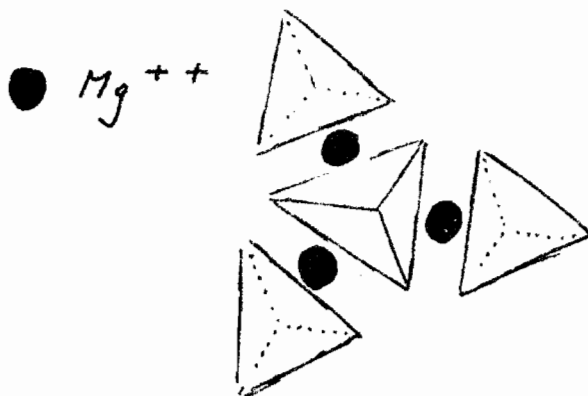
a) Silicatos con tetraedros independientes

Es el caso de los silicatos muy básicos del tipo Peridot, la OLIVINA

$SiO_4 Mg_2$ es un ejemplo.

En estos minerales los tetraedros son distribuidos de forma a ser opuestos por los lados.

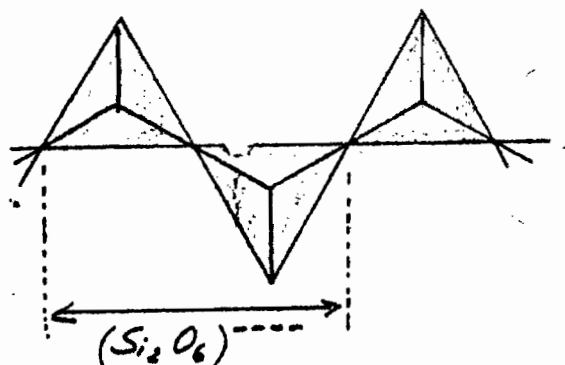
Entre las fachadas que se hacen frente hay siempre un magnesio preso como en un sandwich



b) SILICATOS CON CADENAS INFINITAS DE TETRAEDROS

Este tipo de enlace se encuentra en los silicatos llamados PIROXENOS como en la AUGITA y el DIOPSIDIO.

Los tetraedros de silicio constituyen una cadena recta infinita. Veamos inmediatamente que el motivo elemental de ésta estructura es $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$

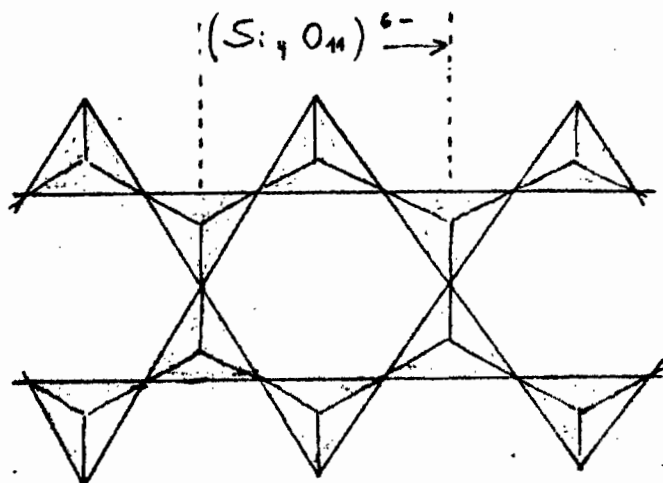


En las PIROXENOS las cargas negativas son compensadas por cationes Ca^{++} o Mg^{++} .

En este tipo de cadena todos los tetraedros tienen la cumbre volteadas del mismo lado. La cadena simple no es siempre recta, ésta puede ser cíclica, es en particular el caso en el Berilio.

c) SILICATOS CON DOBLE CADENA INFINITA DE TETRAEDROS

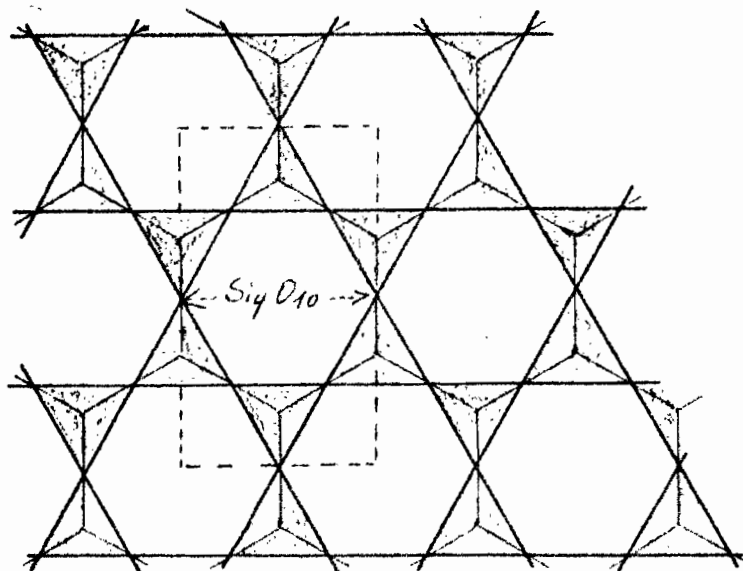
Este tipo de enlace entre tetraedros de silicio se encuentra en los AMFIBOLES por ejemplo todos los tipos de HORNBLENDAS son hechas así constituidos por una doble cadena infinita de tetraedros de Silicio.



En la doble cadena el motivo elemental es $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ con un exceso de seis cargas negativas. La cumbre libre de los tetraedros son todos del mismo lado. En los anfíboles las dobles cadenas se hacen frente, alternativamente, por las cumbres de los tetraedros y por las bases, pero sin tocarse. Las cargas negativas en exceso son compensados, como en los piroxenos, por cationes Ca^{++} y Mg^{++} situados entre las dobles cadenas.

d) SILICATOS CON CAPAS INFINITAS DE TETRAEDROS Y OCTAEDROS (ARCILLAS)

En este tipo de estructura, cada tetraedro de silicio es ligado a otros tres, todos tienen la punta del tetraedro que no es ligado a un silicio volteado en la misma dirección, formando así un plano infinito de átomos de silicio.



Este tipo de enlace se encuentra en las micas y en las arcillas. El motivo elemental del enlace es $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$.

El motivo elemental de esta capa es la superficie delimitada por la línea punteada. Cualquiera que sea su posición arriba de una capa infinita de tetraedros tendrá siempre 4 tetraedros completos y 10 átomos de oxígenos $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$.

El exceso de cargas negativas es compensada en las arcillas por suposición de esta capa a otra positiva.

e) SILICATOS CON ESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL

En este tipo de estructura cada cumbre de tetraedro de silicio es ligado a otro tetraedro de silicio.

Este tipo de estructura se encuentra en todas las formas de Silica, en el CUARZO, LA OPAL, LA TRIDIMITA y LA CRISTOBALITA. Como cada tetraedro $(\text{SiO}_4)^{-- --}$ es ligado a otro por un oxígeno la composición química global es SiO_2 .

Este tipo de estructura se encuentra igualmente en los feldespatos y las Zóolitas, pero en estos minerales hay substitución en algunas tetraedros del Silicio por aluminio. El exceso de carga negativa que resulta de este substitución es compensado, según el caso por K^+ (ORTOSA), Na^+ (ALBITA) Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ y Na (PLAGIOCLASES)

V LOS MINERALES ARCILLOSOS

Vamos a empezar ahora el estudio de los diversos minerales arcillosos.

Vimos anteriormente que todos los tipos de minerales arcillosos pueden agruparse en dos grandes categorías:

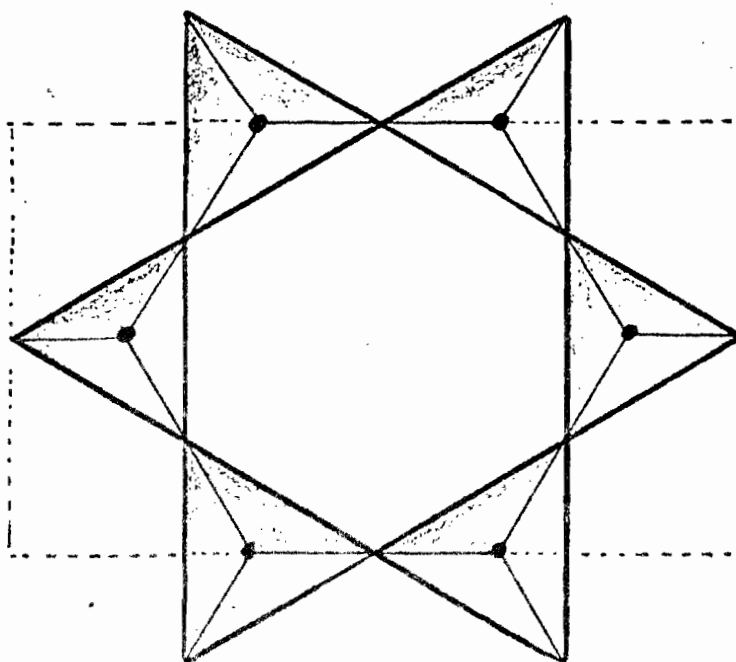
- Una categoría de minerales constituidos por dos capas o minerales T-O
- Una categoría de minerales constituidos por tres capas o minerales T-O-T

Veremos en lo que va a seguir que los diversos minerales se diferencian uno del otro.

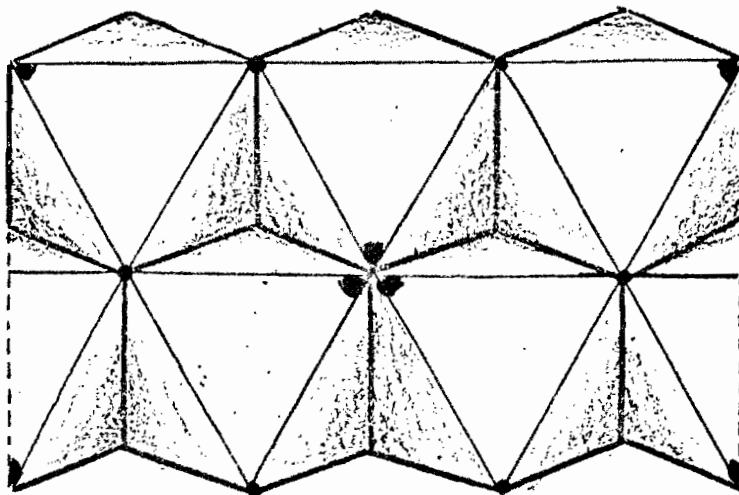
- 1) Por la naturaleza de los cationes asociados en cada hojita.
- 2) Y también por la sucesión del empilamiento de las diversas hojitas una sobre la otra.

1) LA HOJITA TETRAEDRO - OCTAEDRO ó T-O

Vamos a iniciar el estudio de los minerales T-O por aquellos cuya hojita es constituida por dos capas. Ya hemos visto que la hoja de estos minerales es constituida por una capa de átomos de Silicio, y que estos tienen todos una punta de su tetraedro volteados en la misma dirección, formando así una capa de átomos de silicio como la de la Fig. siguiente; una capa cuyo motivo elemental es $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$ con cuatro cargas negativas por motivo:



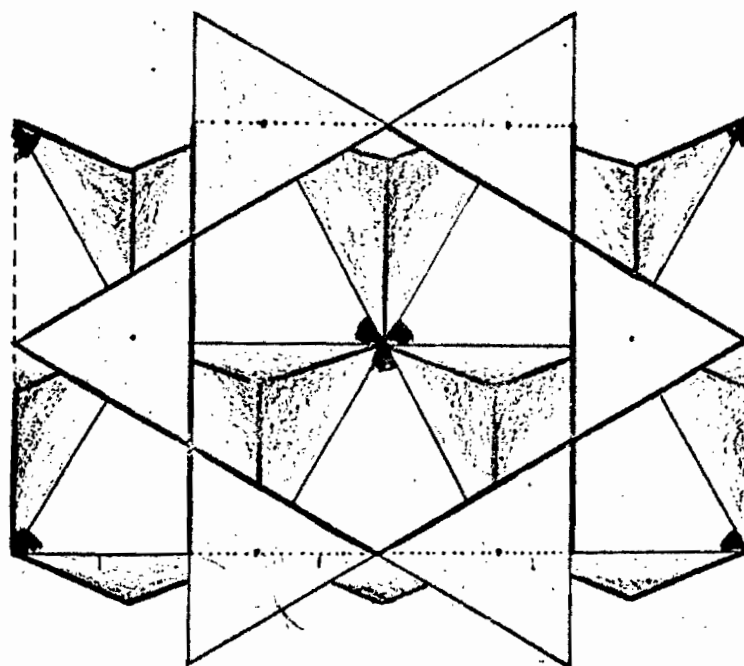
La segunda capa de la hojita de estos minerales está constituida por cavidades octaédricas como aquellas del motivo siguiente, en las cuales nos vamos a encontrar principalmente átomos de aluminio, de magnesio y de hierro.



La parte superior y la parte inferior de esta capa está constituida por átomos de oxígenos y por grupos de oxidrilos. Los átomos de oxígeno de la parte superior de la capa octaédrica son los mismos que aquellos de la parte inferior de la capa de silicio.

Son estos oxígenos comunes que aseguran la ligazón química entre las dos capas. Las cuatro valencias negativas del motivo $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ van al aluminio magnesio ó hierro de la capa octaédrica.

En el conjunto constituido por una capa tetraédrica y una octaédrica, químicamente ligada el motivo elemental será el mas grande de los dos motivos elementales, en nuestro caso, aquel de la capa tetraédrica. La porción de capa octaédrica que corresponde al motivo elemental $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ es constituido por sus cavidades completas. Es siempre difícil hacer un dibujo del conjunto - capa tetraédrica - capa octaédrica; vamos a intentar ésta representación con la capa tetraédrica visto por arriba.



En la capa octaédrica cada cumbre de octaedro es común a tres octaedros. Vamos a suponer de llenar todas las cavidades de la capa octaédrica por un elemento bivalente, por el magnesio por ejemplo. Este magnesio va entonces a enviar para cada cumbre del octaedro $1/3$ de valencia. Cada cumbre del octaedro recibirá $3 \times 1/3$ de valencia o una valencia positiva completa.

En el caso que ésta cumbre esté ocupada por un oxígeno común a un tetraedro de silicio, la electroneutralidad de este oxígeno es asegurada, pues el recibe una carga positiva del silicio y una otra mandado para el conjuntamente por tres cavidades octaédricas.

En el caso que ésta cumbre es ocupada por un radical oxidrilo la electroneutralidad de este oxígeno es igualmente asegurada pues el recibe una carga positiva del hidrógeno y una que mandan para el conjuntamente las tres cavidades octaédricas.

Por consiguiente podemos decir, en caso que uno utilice elementos divalentes, que es necesario llenar cada cavidad octaédrica por este elemento para asegurar una estructura electricamente neutral. Es decir que para la malla elemental Si_4O_{10} se necesitará 6 Magnesio ++.

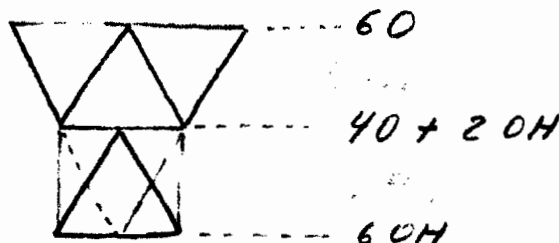
Vamos ahora a poner en la capa octaédrica elementos trivalentes (Fe^{+++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , etc). Se verían inmediatamente que solo vamos a necesitar de 4 aluminio para una malla elemental pues cuatro aluminios trivalentes (4×3), formen la misma cantidad de cargas eléctricas que seis magnesios bivalentes (6×2). En consecuencia, en caso de elementos trivalentes, dos cavidades de las seis de la malla elemental serán vacías, solo cuatro cavidades serán ocupadas, ó dos sobre tres.

De el punto de vista de nomenclatura:

- En el primer caso, donde todas las posiciones octaédricas son ocupadas por elementos bivalentes o seis sobre seis, ó tres sobre tres, se habla de estructuras trioctaédricas.
- En el segundo caso, donde hay apenas cuatro de las seis cavidades ó solo dos sobre tres, ocupados por elementos trivalentes se habla de estructuras dioctaédricas.

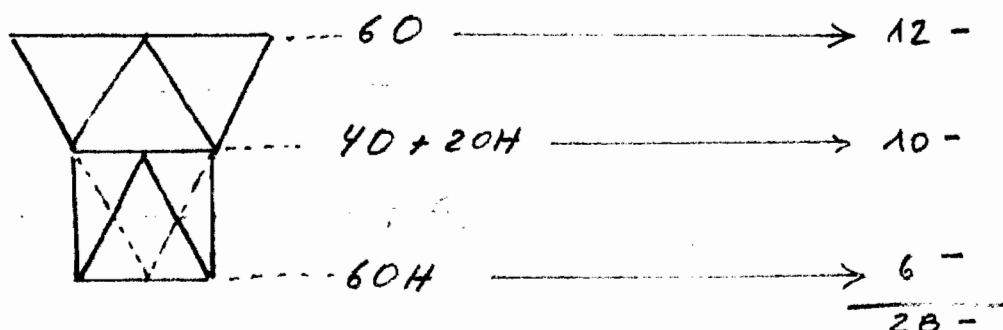
Esta nomenclatura puede generar al inicio de una corta confusión en el espíritu de aquellos que estudian estructuras de arcillas, pues las estructuras dioctaédricas corresponden a minerales constituidos por metales trivalentes y al inverso los minerales trioctaédricos son constituidos por elementos bivalentes.

A partir de ahora para establecer la fórmula estructural de un mineral arcilloso en general vamos siempre a utilizar la representación simbólica siguiente:



Con la ayuda de la estructura establecida anteriormente vamos a anotar simplemente el número de átomos encontrados por malla de arriba hacia abajo. Son sucesivamente 6 oxígenos, 4 silicios, 4 oxígenos y dos radicales oxidrilas, 4 aluminios y por fin 6 oxidrilas.

Si ponemos ahora sobre la misma representación simbólica las cargas eléctricas respectivas de estos átomos.



Se ve de inmediato que en la malla elemental de este tipo hay un número igual de cargas positivas y negativas, lo que quiere decir que el mineral será eléctricamente neutral.

Sin embargo en el mismo dibujo que nos muestra una hojita de tipo T-O, eléctricamente neutral, se vería también de inmediato que esto presenta una disimetría en las cargas: Hay mas cargas negativas por arriba de la hojita que por abajo. El lado externo de la capa octaédrica es menos cargada negativamente que aquellos de la capa arriba y se comporta por fin como un lado positivo.

Cada hojita se comporta como un dipolo eléctrico.

La representación simbólica autoriza también el establecimiento inmediato de la fórmula estructural de la malla elemental.

Los químicos están acostumbrados a expresar la composición de un análisis elemental bajo forma de óxidos.

En el caso del caolín, utilizando la representación simbólica usted puede escribir $4 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ y después simplificación $2 \text{ SiO}_2, \text{ Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ que es la fórmula química de la media malla de la CAOLINITA.

El espesor de la hojita se anota usualmente de la forma siguiente ($001=7,12\text{\AA}$) veremos ulteriormente la significación de esta notación.

Los minerales de tipo T-O están representados por cuatro grupos: (con Al, con Fe y Al, con Mg, con Ni, etc.

a) Los minerales T-O aluminosos

Son seis tipos, Caolinita S.S, Caolinitas desordenadas, Metahaloisita, Haloisita, Dikita y Nacrita, pero cuatro únicamente son frecuentes en los suelos. En casi todos los minerales T-O aluminosos la composición química es siempre la misma $2 \text{ SiO}_2, \text{ Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. Estos minerales se diferencian uno del otro únicamente por la sucesión del empilamiento de las diversas hojitas una sobre la otra.

↳ La caolinita propiamente dicha:

El término de Caolinita proviene de la localidad de KAO-LING un suburbio de HONG-KONG (Infelizmente el mineral extraído en Kao-Ling no es una Caolinita, sino una haloisita). Ya vimos que la composición de la caolinita es $2 \text{ SiO}_2, \text{ Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. La estructura del mineral se conoce desde Pauling (1930) y ha sido establecido por Brindley y Robinson en 1.946.

Se trata de un mineral probablemente del sistema triolínico cuyas características cristalinas son los siguientes:

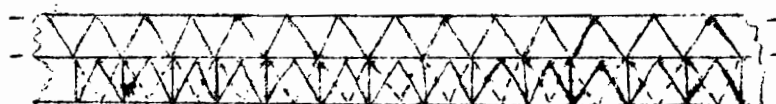
a_0	b_0	c_0	α	β	γ
5,14	3,93	7,15	$91,8^\circ$	$104,5^\circ$	90°

La espesura de las hojitas (lo que corresponde a c_0) es de $7,15 \text{\AA}$.

La caolinita es un mineral cuyas características de rayos X son muy bien definidas y representados en la tabla recapitulativa anexada.

Indicamos simplemente aquí que las dos principales reflexiones del mineral $7,15$ y $3,56 \text{\AA}$ son siempre muy intensos, finos y agudos.

- Otra característica del mineral es su pérdida de agua entre 70 y 1000° centígrados de 13 a 14 % (Fig. 4)
 - El diagrama de análisis térmica diferencial de la caolinita es también muy característico (Fig. 6)
- En el diagrama se puede observar: un pequeño fenómeno endotérmico a 130° centígrados que corresponde a la pérdida del agua de hidroscopticidad un gran fenómeno endotérmico a 575° centígrados que corresponde a la pérdida de los oxidrilos de la estructura, y su destrucción, y por fin una reacción isotérmica alrededor de 975° que corresponde a la neoformación de un silicato anhidro llamado MULITA.
- En la microscopia electrónica la caolinita se presenta bajo el aspecto de cristalitos hexagonales cuyo tamaño usual es de 0,05 hasta 5 micras.
 - Ya vimos que la hojita de la caolinita es electricamente neutral, y que no hay ninguna razón que la hojita atraiga cationes Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ ó Na^+ del medio exterior. Teóricamente no hay ninguna fijación de cationes exteriores, ninguna capacidad de cambio cationico. En realidad cuando uno hace medidas de C.I.C sobre caolinitas se consiguen valores de 3 hasta 15 me/100 gr. de mineral. Esta C.I.C. viene de las extremidades de las hojitas donde se encuentran valencias no saturadas.



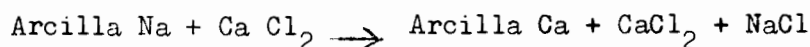
Es en las extremidades de las hojitas que se fijan en la caolinita las bases cambiables. Esto ha sido demostrado por varios investigadores: La capacidad de cambio catiónico aumenta cuando el tamaño de la caolinita disminuye:

<u>Tamaño promedio</u>	<u>C.I.C en me/100 gr.</u>
50 a 10 μ	2,4
10 a 5 μ	2,6
4 a 2 μ	3,6
1 a 0,5 μ	3,8
0,5 a 0,2 μ	3,9
0,2 a 0,1 μ	5,4
0,1 a 0,05 μ	9,5

Cuando el tamaño de las hojitas disminuye tenemos mas extremidades, y por consiguiente una capacidad de cambio catiónico mas grande.

Se aprovecha la oportunidad para dar algunas indicaciones sobre la C.I.C. Que significa la expresión "bases cambiables". Sencillamente los cationes cambiables que están fijados al exterior de la estructura cristalina y pueden intercambiarse con otros del medio ambiente.

Si uno pone una arcilla sódica (saturada por Na^+) en una solución de cloruro de calcio la casi totalidad de los cationes Na^+ de la arcilla van a ser sustituidas por cationes Ca^{++} :



Las bases cambiables se expresan bajo la forma de una unidad especial; el miliequivalente.

El me, (miliequivalente) de un cualquier catión M^+ es el peso atómico de este catión, expresado en miligramas, dividido por la valencia del catión.

$$\text{Así } 1 \text{ me de } \text{Na}^+ = \frac{23}{1} = 23 \text{ mg. de } \underline{\underline{\text{sodio metálico}}}$$

$$1 \text{ me de } \text{Ca}^{++} = \frac{40}{2} = 20 \text{ mg. de } \underline{\underline{\text{calcio metálico}}}$$

$$1 \text{ me de } \text{Mg}^{++} = \frac{24,3}{2} = 12,16 \text{ mg. de } \underline{\underline{\text{magnesio metálico}}}$$

$$1 \text{ me de } \text{K}^+ = \frac{39,1}{1} = 39,1 \text{ mg. de } \underline{\underline{\text{potasio metálico}}}$$

Uno puede preguntarse porque fueron escogidos unidades tan curiosas que corresponden a 23 mg de sodio, 39 mg. de potasio etc. La razón es que el me, de sodio puede ser substituido sobre una arcilla exáctamente por 1 me. de calcio, de magnesio ó de potasio. De hecho, la utilización de las unidades me. simplifica los cálculos.

(3) Las caolinitas desordenadas

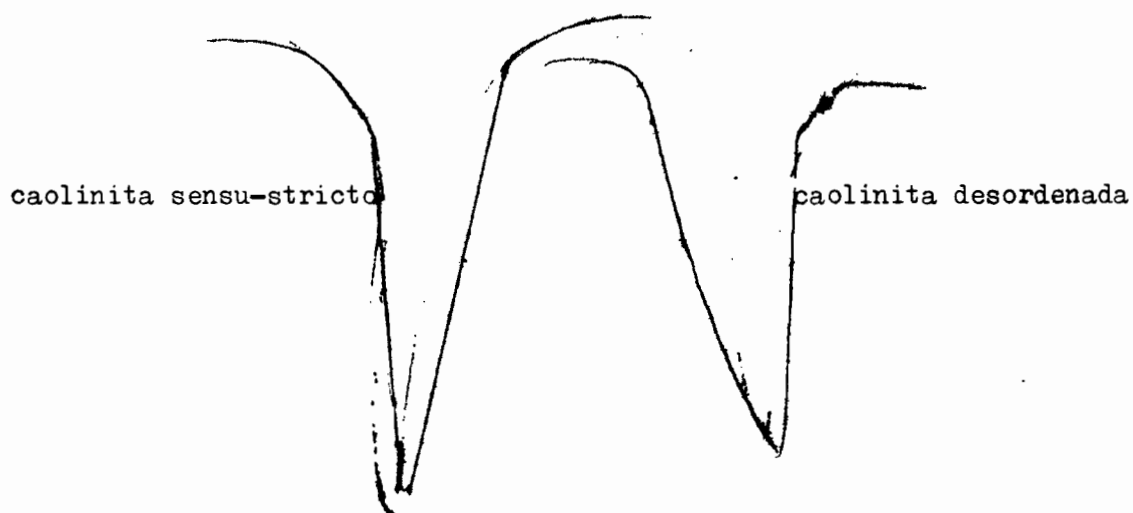
Son mas frecuentemente conocidas como los "Fire-clays" de los ingleses ó como caolinitas de los suelos, ya vimos que su composición química es igual a aquella de la caolinita sensu estricto.

La estructura del mineral, también estudiado en 1946 por Brindley y Robinson. Según estos autores se tratará de un mineral monoclinico (?) con características casi semejantes a los de la caolinita sensu estricto.

a_0	b_0	c_0	α	β	γ
5,14	8,93	7,37	90	104,5	90

Espérandos que los cristalógrafos se pongan de acuerdo vamos a dejar aquí las discusiones sobre la estructura, y ver lo que distingue en la práctica para nosotros las caolinitas desordenadas de la caolinita sensu stricto.

- Al microscopio electrónico la caolinita desordenada se presenta como la caolinita sensu stricto sobre la forma de plaquitas hexágonoles, pero las plaquitas muy raramente 1 micra de tamaño. En la gran mayoría de los casos el tamaño de las plaquitas se ubica entre 0,05 y 0,2 micras.
- Las características de rayos X son bien definidas y representada en la tabla recapitulativa anexada. Indicamos simplemente aquí las principales diferencias que son :
 - la faja casi continua entre 4,12 y 4,43 angstroms
 - la ausencia de los dos grupos de tres picos nítidos en las zonas 8,5 y 2,3 angstroms
 - En el análisis térmico (ponderal y diferencial) el valor global de pérdida de agua es idéntica a aquella de la caolinita sensu stricto (13 ó 14 %). Pero la pérdida ocurre a temperaturas un poco inferior a aquellas de la caolinita sensu stricto: entre 540 y 570° centígrados. También el aspecto del pico de deshidroxilación es mas disimétrico en el caso de la caolinita desordenada, y mas ancho.



- Del punto de vista físico-químico la C.I.C que raramente ultrapasa 4 me en el caso de la caolinita sensu stricto alcanza frecuentemente 10 hasta 17 me en el caso de la caolinita desordenada.

Y) La metahalosita Se trata de un mineral muy frecuente en la naturaleza, principalmente en los suelos y alteraciones originadas de rocas básicas. En la naturaleza este mineral parece derivar de la haloisita por deshidratación natural irreversible.

La composición química es igual a aquella de la caolinita propiamente dicha y de la haolinita desordenada.

La que distingue en la práctica este mineral de los demás del grupo T-O aluminosos son las características siguientes:

- Al microscopio electrónico el mineral presenta un aspecto tubular ó de esferitas con una estructura cebollar de hojitas muy diferente de las formas hexagonales de la caolinita propiamente dicho y desordenada.
- Las características de rayos X son bien definidas y representada en la table recapitulativa. Indicamos simplemente aquí que en difractograma de polvo el mineral no puede ser distinguido de la caolinita desordenada; pero en difractograma de lámina orientada, los dos minerales se distinguen.
- En el análisis térmico el valor de pérdida de agua es idéntica a aquella de la caolinita propiamente dicho y desordenada (13 - 14%). El diagrama del análisis termodiferencial es muy semejante a aquel de la caolinita desordenada.
- Del punto de vista físico-químico la C.I.C es superior a aquella de la caolinita propiamente dicho y de la caolinita desordenada y se ubica mas frecuentemente entre 15 y 25 me. por 100 gr. de mineral

8) La Haloisita

La haloisita y sus derivados es el mineral arcilloso mas común en los suelos y en las alteraciones de rocas y cenizas volcánica bajo climas húmedos y calientes.

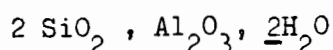
La composición química del mineral es igual a los demás del grupo T-O aluminoso en lo que concierne las proporciones relativas SiO_2 , Al_2O_3 ;

pero del punto de vista de composición global la teoría en agua estructural es mucho mas grande.

compo- sición en %	Mineral	-Caolinita propiamente dicho. -Caolinita desordenada -Metahalosita (1)	Halositas	
			(2)	(3)
	SiO ₂	46,5	43,5	40,8
	Al ₂ O ₃	39,5	37,0	34,6
	H ₂ O	14,0	19,5	24,6
TOTAL:		100,00	100,00	100,00

Los análisis corresponden a minerales naturales secados en las mismas condiciones: 48 horas a 50 centigrados, en estufa.

La primera columna indica minerales de fórmula estructural:



El mineral (2) corresponde a $2 \text{ SiO}_2, \text{ Al}_2\text{O}_3, \underline{3\text{H}_2\text{O}}$

El mineral (3) " " $2 \text{ SiO}_2, \text{ Al}_2\text{O}_3, \underline{4\text{H}_2\text{O}}$

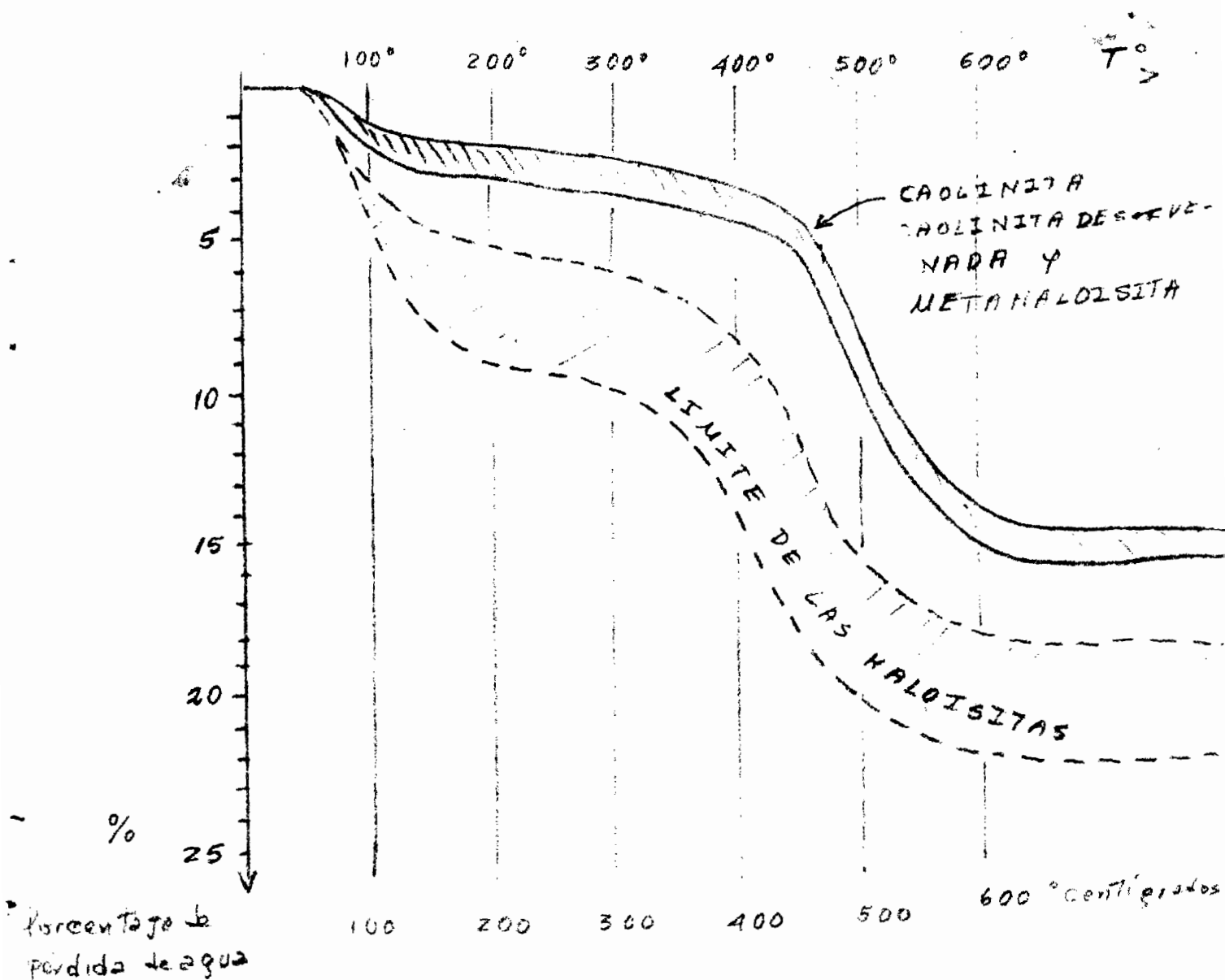
Cuando los minerales (2) y (3) son secados 12 horas a 110° centigrados se torna idéntica a aquella de la columna (1)

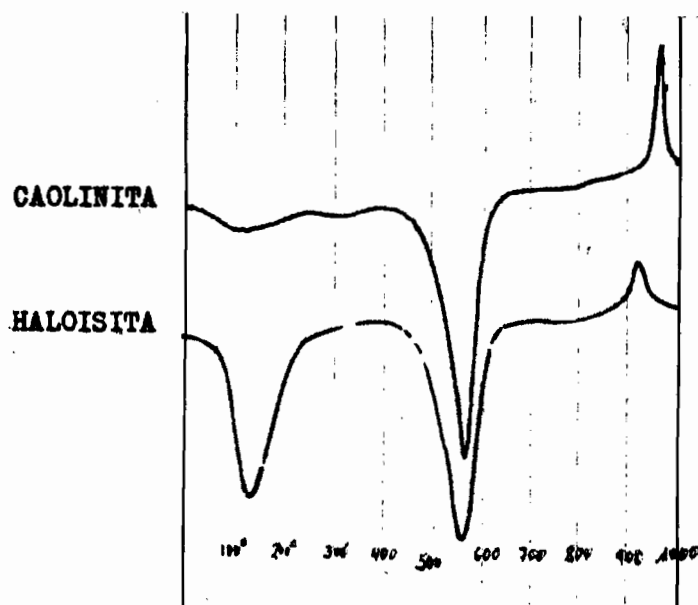
El mineral (2) es el mas frecuente en la naturaleza. Las demás características son las siguientes:

- Al microscopio electrónico el mineral presenta un aspecto tubular o de esféritas idénticas a aquellas de la metahalosita; no se puede distinguir por microscopia electrónica Metahalosita y halosita.
- Las características de rayos X son bien definidas, y muy características ellas en todos los casos. diferenciar sin dificultad la halosita de los demás minerales T-O aluminosos. Indicamos simplemente aquí las principales diferencias:
- Una reflexión a 10 \AA (El mineral debe ser secado a menos de 50° centigrados.
- Tratado con glicerol, esta reflexión se muda para 11 \AA
- Tratado 30 minutos a 70° centigrados (o más) el pico a 10 \AA se muda para $7,3 \text{ \AA}$

En el análisis térmico el valor de pérdida de agua entre 400 y 600° centígrados es idéntica (13-14%) a aquella de los demás minerales T-O aluminosos.

Pero los diagramas termoponderales y termodiferenciales se distinguen de aquellos de los demás minerales T-O aluminosos por una importante pérdida de agua entre 70 y 130° centígrados.

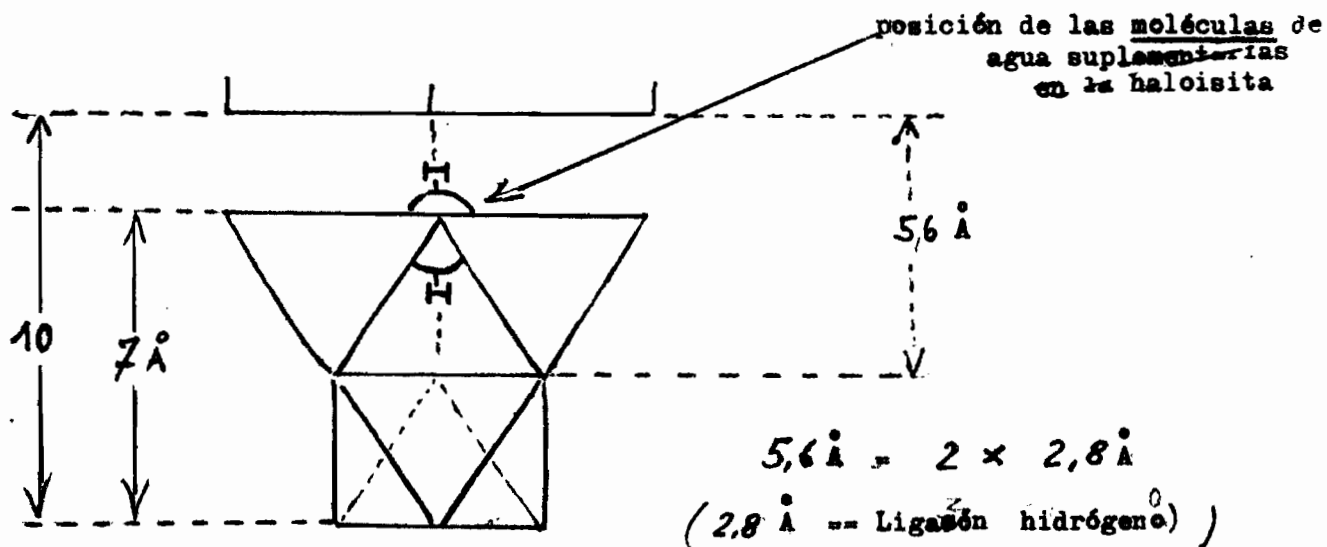




- Del punto de vista físico-químico la C.I.C. es inferior a aquella de la caolinita propiamente dicha, de la desordenada, y de la metahaloisita y se ubica mas frecuentemente entre 20 y 30 me por 100 gr.

NOTA:

Del punto de vista estructural, la equidistancia de 10 Å de la Haloisita puede explicarse por una doble ligazón hidrógeno entre las moléculas de agua suplementarias y las hojitas.



Estas moléculas de agua se pierden de forma irreversible. Cuando el mineral es calentado por mas de 70° centígrados por mas de media hora.

8) La dickita y la nacrita

Ya vimos que los minerales T-O se diferencian uno del otro principalmente por la sucesión del empilamiento de las diversas hojitas una sobre la otra.

- En la caolinita principalmente dicho el empilamiento es bastante regular para llegar a cristales de 5-10 micras de diámetro y de mas de 0,1 micra de espesor, lo que corresponde ya a un empilamiento de mas de 100 hojitas elementales. ($0,1 \mu = 1000 \text{ \AA}$)
- En la caolinita desordenada el empilamiento no es regular, los cristales son de diámetro y de espesor mucho menor.
- En la metahaloesita y la haloesita el empilamiento es totalmente desordenada.
- La dickita y la nacrita son dos minerales que se encuentran en las zonas de alteración hidrotermales ellas muestran un empilamiento periódico mas regular que la caolinita propiamente dicho.

La dickita es un mineral constituido por una sucesión de 2 hojitas de caolinita presentando siempre el mismo ángulo de ~~dislocamiento~~ ^{desplazamiento} entre ellos.

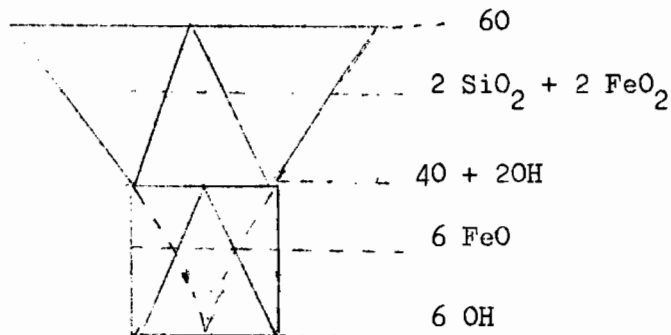
La nacrita es un mineral constituido por una sucesión de 6 hojitas de caolinita dislocada entre ellos de una forma que se repite siempre igual: la malla elemental y constituida de 6 hojitas.

b) Los minerales T-O hierrosos y hierro-aluminosos

Hablaremos aquí muy poco de estos minerales, son excepcionales en los suelos.

- La Greenalita es el equivalente hierroso de la caolinita: $2 \text{ SiO}_2, 3 \text{ FeO}, 2 \text{ H}_2\text{O}$ que se encuentra raramente en la alteración de algunas rocas básicas y en depósitos hidrotermales.

- La cronstedtita es un mineral semejante a la greenita pero con sustituciones de silicio por Fe^{+++} y Fe^{++} también en la capa tetraédrica



- La Bertierina es un mineral bastante raro en ciertas minas de hierro del secundario. Se trata del punto de vista estructural de una Greenalita, con sustituciones de silicio en la capa tetraédrica por Al^{+++} . (1 silicio sobre 4 en promedio por malla) El exceso de carga (-) que resulta de esta sustitución es parcialmente compensado por sustitución en la capa octaédrica de Fe^{++} por Fe^{+++} .
 - La Bertierina hierroso o chamosita de los autores ingleses, presenta sustituciones de Si por Al y Fe^{+++} .
 - La Grovesita es un mineral vecino de la Bertierina pero con Al^{+++} y Mn^{++} en la capa octaédrica.
 - La Amesita Es también un mineral vecino de la Bertierina, pero mas aluminoso, su carga octaédrica contiene Al y Mg.
- Todos estos minerales T-O hierrosos y de hierroso-aluminosos fueron al inicio confundidos por los mineralogos con cloritas.

(C) Los minerales T-O magnesianos

Son minerales que presentan la misma estructura que la caolinita pero con la capa octaédrica ocupada por Mg^{++} . El principal mineral de este grupo es la Antigorita : $2\text{SiO}_2 \cdot 3 \text{MgO}, 2\text{H}_2\text{O}$.

La forma bien cristalizada de la antigorita es llamado Crisotilio. La antigorita no es un mineral corriente en los suelos; pero algunos suelos que se desarrollan a partir de rocas ultrabásicas ricas en magnesio pueden presentar cantidades importantes.

- la pérdida de agua estructural es mas ó menos la misma que aquella del

caolin: 13,2 %, pero la deshidroxilación se hace usualmente entre 600 y 700° centígrados.

- Unas antigoritas muestran substituciones de Mg por Fe, lo que se manifiesta por una reacción isotérmica a 750° en el análisis térmico.
- La antigorita se presenta mas frecuentemente sobre forma de fibras y tubos pero a veces también como plaquitas *antigoritas*.



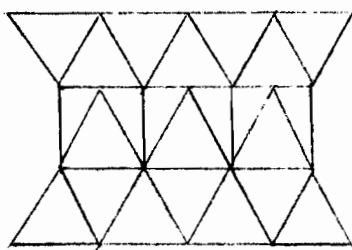
d) Los minerales T-O Nickelíferos.

Son minerales raros con substituciones en la capa octaédrica, sobre todo de Mg^{++} por Ni.

Estos minerales presentan en Nueva-Caledonia un potencial industrial considerable como minería de Nickel, el principal es la Noumeita

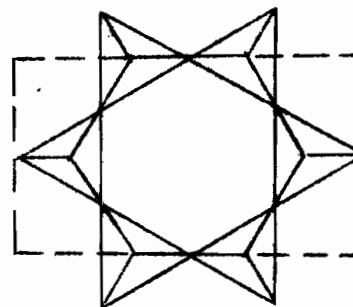
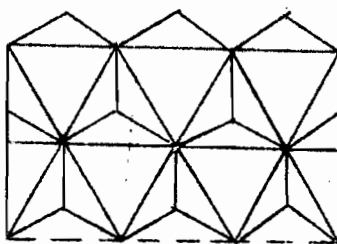
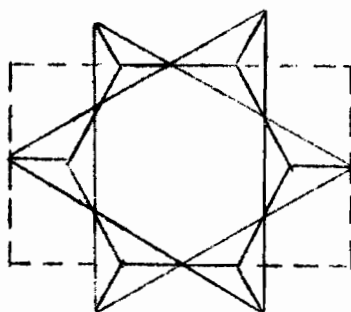
VI. La hoja del tipo tetraédro-octaédro-teraédro o:
T-O-T.

En los minerales de este tipo de capa octaédrica tiene átomos de aluminio, magnesio o hierro envueltas simetricamente por dos capas de silicio o también la hoja de estos - minerales parece como la del tipo T-O la cual tiene además una segunda capa de tetraédros de silicio.

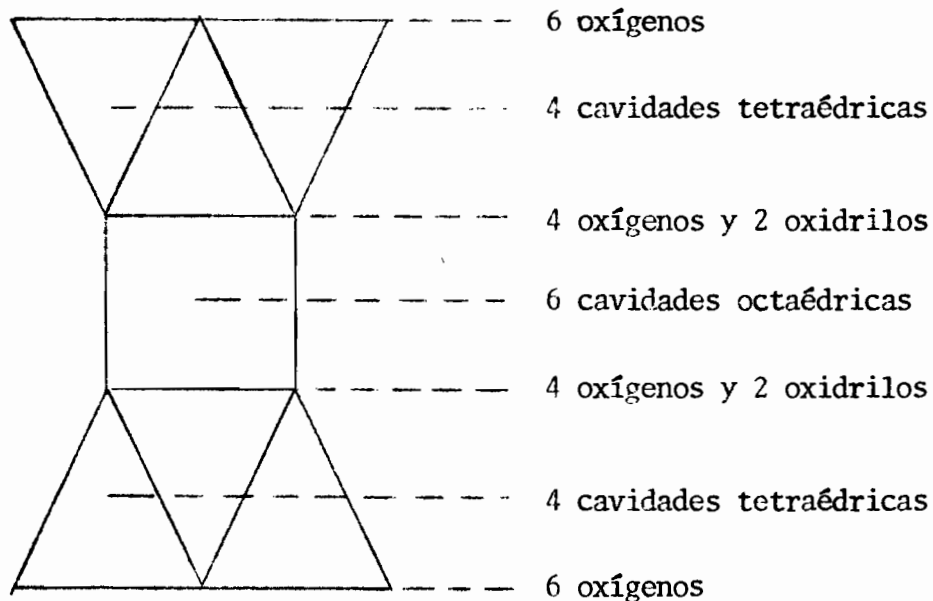


Se tiene pues dos capas tetraédricas opuestas por sus topes y separadas por una capa octaédrica.

Veamos ahora cual es la composición de la malla elemental de un mineral del tipo T-O-T. La superficie de la malla elemental va nuevamente a ser como en los minerales del tipo T-O, a la del motivo elemental Si_4O_{10} que es el mayor. La malla elemental comprende las tres partes siguientes:



Esto nos dá para la malla elemental del mineral T-O-T, la composición siguiente:



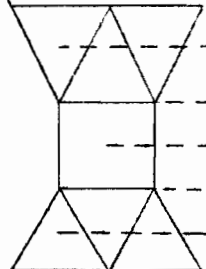
Para tener un mineral electricamente neutro es preciso:

- 1) Que todas las cavidades tetraédricas estén ocupadas por un elemento tetravalente.
- 2) Que todas las cavidades octaédricas estén ocupadas por un elemento bivalente, o que 4 cavidades octaédricas estén ocu

pad

adas solamente por un elemento trivalente.

En estas condiciones la representación de las cargas es la siguiente:

	12 cargas negativas	
	-----	16 cargas positivas
	10 cargas negativas	
	-----	12 cargas positivas
	10 cargas negativas	
	-----	16 cargas positivas
	12 cargas negativas	
	<u>44 cargas negativas</u>	<u>44 cargas positivas</u>

La carga total de la hoja es entonces nula.

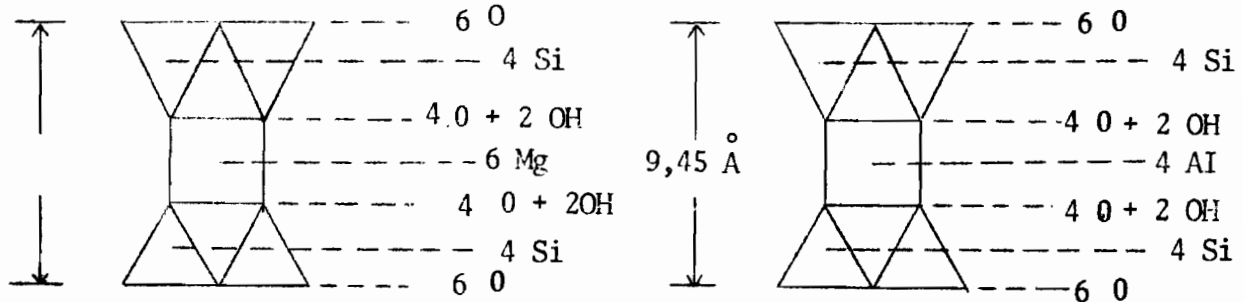
Todos los minerales que tienen esta estructura del tipo T-O-T, no son arcillas.

Los minerales arcillosos del tipo T-O-T son clasificados según la naturaleza de los cationes metálicos que están alojados en los espacios, según su grado de sustitución; y también según el agrupamiento de las diferentes hojas.

A. Silicio-Magnesio-Silicio

Si hubiera silicio en todos los tetraédros, y magnesio o aluminio en los espacios octaédricos, se tienen minerales que no poseen ninguna de las propiedades de las arcillas.

Estos minerales son el Talco y la Pirofilita.



En el talco la equidistancia 001 es de $9.27\ \text{\AA}$ y en la Pirofilita es de $9.15\ \text{\AA}$.

Estos minerales son electricamente neutros - ellos no poseen propiedades de las arcillas, ellos están muy bien ordenados desde el punto de vista es tructural.

Se ve inmediatamente que la fórmula química de estos minerales es $4SiO_2, 3MgO, H_2O$ para el talco y $4SiO_2, Al_2O_3, H_2O$ para la pirofilita.

Existe un tercer mineral de este tipo la MINE-SOTAITA en el cual el magnesio es parcialmente sus tituido por hierro bivalente. La Minesotaita se encuentra en los minerales de hierro.

B. (Silicio-Aluminio) -M- (Silicio-Aluminio).

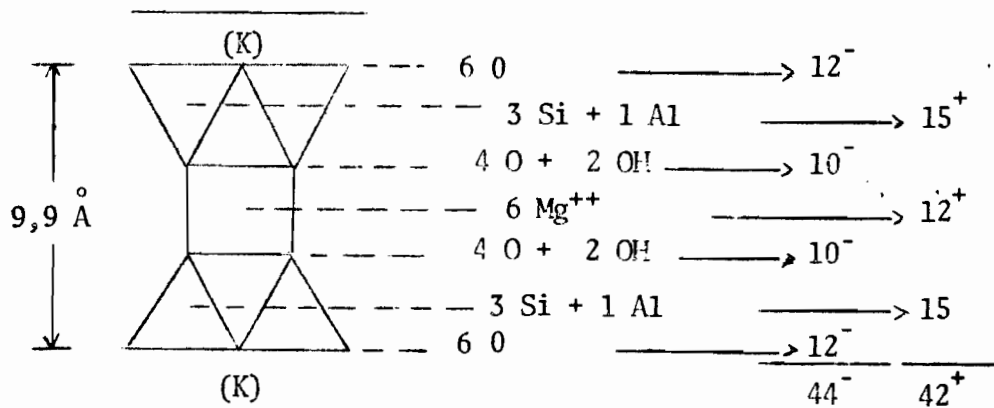
Si hubiera en los tetraédros silicio y aluminio, eso provoca un déficit de cargas en las capas tetraé

dricas. Ese déficit de carga puede ser compensado por cationes K^+ , Na^+ , Ca^{++} , etc.

Los minerales de este tipo son las micas, - que tampoco son arcillas.

Según la naturaleza del catión compensador, y según la naturaleza del metal en la capa octaédrica, se tendrá diferentes tipos de mica.

En la FLOGOPITA 1 silicio de los 4 es sustituido por un aluminio y el catión compensador es el potasio.



La carga negativa-2 es compensada por 2 iones de potasio. Entonces podemos escribir inmediatamente la fórmula de la Flogopita: $6SiO_2$, - Al_2O_3 , $6MgO$, K_2O , $2H_2O$.

A veces cuando se quiere diferenciar los cationes que figuran en los tetraédros y en los octaédros, se utiliza la notación siguiente: (Si_3Al) , 3Mg , $2(\text{OH})$, O_{10}K , esto es para media malla

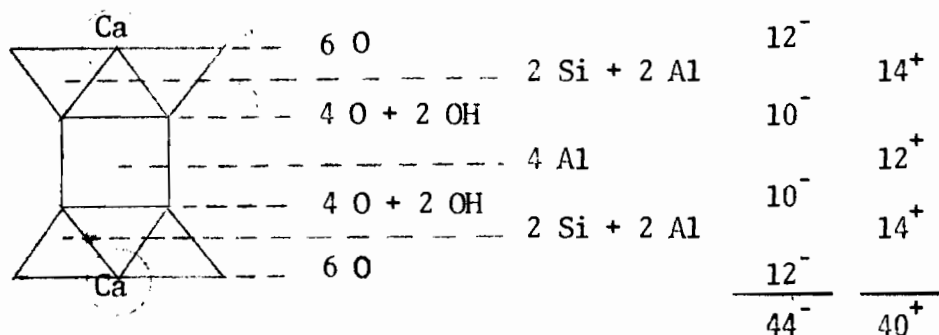
En las micas el potasio es envuelto de una configuración hexagonal de oxígeno, él tiene la coordinación 12.

En la BIOTITA o mica negra, la estructura es parecida, pero los 6Mg son sustituidos por 6Fe bivalente. Esto nos da como fórmula: 6SiO_2 , Al_2O_3 , 6FeO , K_2O , $2\text{H}_2\text{O}$ y para la fórmula estructural de la media malla: (Si_3Al) , 3Fe^{++} , $2(\text{OH})$, O_{10}K .

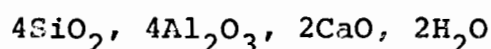
En la muscovita o mica blanca, la estructura es también parecida a la de la flogopita, pero los seis magnesios de las cavidades octaédricas son sustituidos por cuatro aluminios. Esto nos da como fórmula: 6SiO_2 , $3\text{Al}_2\text{O}_3$, K_2O , $2\text{H}_2\text{O}$, y para la fórmula estructural de la media malla: (Si_3Al) , -2Al , $2(\text{OH})$, O_{10}K .

Es estos tres tipos de mica que acabamos de ver hay siempre 1 silicio de los 4 que es sustituido por un aluminio. Existe un segundo modelo de mica en el cual 2 silicios de los 4 son sustituidos por aluminio. En las micas de este tipo el catión compensador es el calcio.

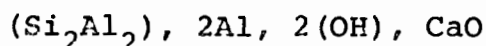
Las dos micas de este tipo son la MARGARITA y la CLINTONITA.



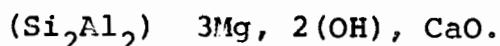
En la Margarita el déficit de carga de la hoja es de -4, este déficit es compensado por 2 iones Ca^{++} . Esto nos da como fórmula de la malla:



y como fórmula estructural de la media malla



La estructura de la CLINTONITA es parecida pero los 4 aluminios de las cavidades octaédricas son sustituidas por 6 magnesios. Esto nos da para la fórmula estructural de la media malla.



Observación:

1) Existen micas litiníferas, que son construidas sobre el modelo de la flogopita; el litio está siempre en la capa octaédrica y muchas veces con

Al^{+++} o Mg^{++} ; el catión, interfoliar de estas micas litiníferas es el potasio. El principal tipo es la ZINNWALDITE.

2; se conocen micas que tienen el sodio en posición interfoliar en lugar del potasio. Estas micas sódicas son raras e inestables, pues el radio iónico del sodio es demasiado pequeño.

En las dos familias de micas que acabamos de ver, hay respectivamente 1 aluminio para 3 silicios y 2 aluminios para 2 silicios. Existe un tercer modelo de mineral "mineral micáceo" en donde la sustitución del Si por el Al es desordenada y en donde hay más o menos 1 Al para 6 Si. Es la familia de las ILITAS.

Familia de las Ialitas:

Las ilitas son conocidas desde los trabajos de GRIM y BRADLEY (1937). Fueron estos dos autores los que propusieron el término Iilita. Las ilitas tienen la estructura general de las micas, pero poseen propiedades de las arcillas. Son arcillas micáceas.

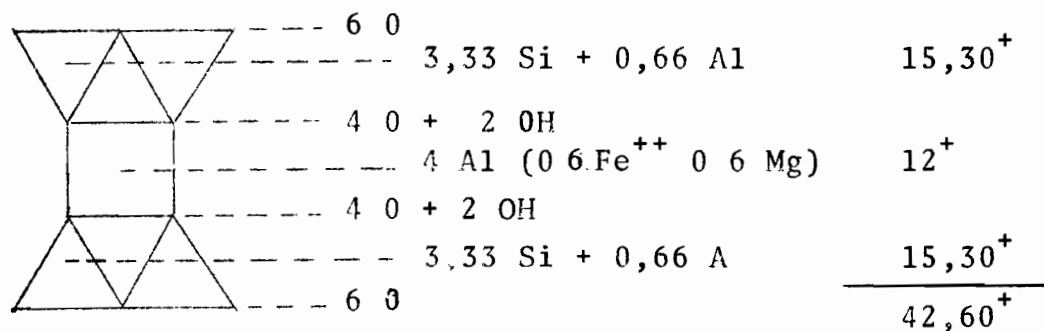
Ya se dijo en la clase anterior que en las ilitas 1 silicio de los 6 era sustituido por el aluminio. Esta disminución del tenor en aluminio en la capa tetraédrica provoca una disminución del déficit de la hoja y por consiguiente una disminución de la cantidad de cationes entre las hojas.

Otra diferencia entre las micas y las ilitas es que el potasio en las ilitas puede ser parcialmente sustituido por otros cationes: Ca, Mg o H.

Las plaquetas de las ilitas son mucho menores que los cristales de mica. El tamaño raramente sobrepasa las 2 μ . Esto es debido al hecho de que la sustitución de 1 silicio de los 6 por aluminio se hace al azar y ~~eso~~ perturba la red cristalina; los cristales no pueden crecer normalmente.

En las ilitas el agrupamiento de las hojas se hace también al azar.

El motivo elemental es el siguiente:



explicación: 1 Al para 6Si = 0,66 Al para 4 Si
 3,33 Si⁺⁺⁺ da una carga de 3,33 x 4 = 13,32⁺
 0,66 Al⁺⁺⁺ " " " 0,66 x 3 = 1,98⁺
 15.30

Vemos inmediatamente que el déficit de l ho-
ja es de 1,4 (44-42,6).

Esto hace que la ilita contenga menos pota-
sio; esta es la diferencia esencial entre la ili
ta y las micas.

La muscovita contiene 11,8% de K_2O ; las ili
tas contienen entre 2 y 8 % de K_2O según la can-
tidad de silicio sustituido por el aluminio. De
manera general el K está mas solidamente fijado
en las ilitas que en las micas y no es intercam-
biable.

El potasio se viene a colocar al lado de -
los Al^{+++} de la capa tetraédrica; él nunca será
pérdido porque la distancia Al-K es demasiado pe-
queña y porque el K^+ esta bien fijado.

Las ilitas de este tipo tienen una C.I.C. -
(capacidad de intercambio de cationes) muy débil,
del orden de 10 a 20 meq/100g. Esta C.I.C. es -
debida como en las caolinitas a la interrupción
de las redes de las extremidades de los crista--
les.

En las ilitas la C.I.C. no solamente está -
ligada a las interrupciones de las redes. Cuando
el tamaño de los cristales es pequeño puede ha--

ber intercambio de los potasios localizados en la extremidad de la hilera. Entonces se puede observar que la capacidad de intercambio llega hasta 40 meq/100g.

En realidad en las ilitas con débil capacidad de cambio (10 a 20 meq/100 g), el potasio no se intercambia porque el agua y las soluciones no pueden penetrar entre las hojas.

En estas ilitas hay solamente de vez en cuando, una hoja apartada por una capa de agua.

Se conocen ilitas con equidistancia normal de 10 Å, cuyas hojas se separan cuando son tratadas con glicerina (ilitas abiertas). La capacidad de cambio aumenta mucho en este momento porque el potasio puede ser intercambiado.

Desde el punto de vista de la nomenclatura, se distinguen ilitas dioctaédricas y trioctaédricas, según que 2 de las 3 cavidades ó 3 de las 3 cavidades octaédricas estén ocupadas por cationes metálicos.

En las ilitas de los suelos se constata frecuentemente que parte del aluminio de la capa octaédrica es intercambiado por Fe^{++} y Fe^{+++} . Los tenores en hierro pueden variar en las ilitas entre 2 y 18% (expresado en forma de Fe_2O_3). Son las ilitas ferríferas.

LA GLAUCOMITA es una variedad de ilita donde los tenores en hierro alcanzan a 18%. Este mineral de origen marino puede ser observado en ciertos suelos; pero no es bien conocido. En la Glaucomita se observan picos superiores a 10 \AA - que parecen indicar un agrupamiento regular de las hojas semejantes a la de la dickita o al de la nacrita.

LA CELEDONITA es otra variedad de ilita - que contiene aproximadamente 8% de Fe_2O_3 .

LA SERICITA es una variedad de ilita aluminosa que constituye un estado transitorio de la alteración de los feldespatos.

LAS LEDIKITAS son ilitas trioctaédricas - (con Fe^{++} Mg^{++}).

Caracterización de las ilitas.~

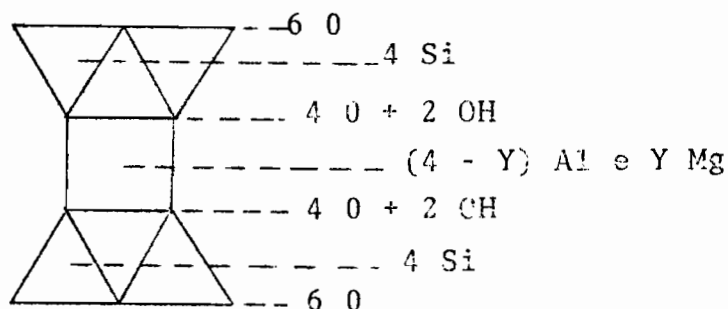
La ilita se determina fácilmente con rayos X. Los principales picos están en 10 \AA , $3,33 \text{ \AA}$ y 5 \AA . a veces se observa un pico a $4,45 \text{ \AA}$. Estos picos no cambian ni al glicerolado, ni al calentamiento de 3 horas a 490°C .

C.- FAMILIA DE LAS MONTMORILLONITAS.

Vimos en clases precedentes que se puede hacer aparecer una estructura de mica o de illita a partir de hojas electricamente neutras del talco o de la pirofilita, sustituyendo en la capa tetraédrica una cierta cantidad de silicio por aluminio.

Haciendo ahora sustituciones en la capa octaédrica de la pirofilita, veremos que se llega a otro tipo de mineral: LA MONTMORILLONITA.

Si tomamos una pirofilita y sustituimos en el motivo elemental los 4 aluminios de la capa octaédrica por $(4 - y) Al^{+++}$ y yMg^{++} , obtendremos la malla elemental de la MONTMORILLONITA SS.



Como acabamos de sustituir una cierta cantidad de aluminio trivalente por Mg bivalente, la hoja no será mas electricamente neutra porque falta una cierta cantidad de carga positiva.

Como el número de oxígenos y oxidrilos es siempre el mismo, habrá un exceso de carga negativa localizada en el medio de la capa octaédrica.

En la Montmorillonita clásica, aproximadamente 0,66 Al^{+++} de los 4 Al^{+++} , están sustituidos por Mg^{++} (Esto quiere decir más o menos un Al de 6). Se obtiene entonces la siguiente malla elemental.

	6 O	12 ⁻	
	4 Si		16 ⁺
	4 O + 2 OH	10 ⁻	
	3,33 Al + 0,66 Mg		11,34 ⁺
	4 O + 2 OH	10 ⁻	
	4 Si		16 ⁺
	6 O	12 ⁻	
		<hr/> 44 ⁻	<hr/> 43,34 ⁺

Esta malla posee déficit de carga de: -0,66. Los cationes que saturan este déficit de carga están localizados entre las hojas. La carga negativa de -0,66 localizada en el centro de la hoja está muy apartada de los cationes compensadores y la fuerza con la cual van a ser atraídos estos cationes compensadores va a ser débil.

Estos cationes estarán mal retenidos: son cationes interfoliares muy bien intercambiables. Ellos casi participan de la solución que envuelve la montmorillonita.

Vemos que el déficit de carga de la hoja de la montmorillonita es inferior al de la hoja de la illita. En las illitas el cristal está constituido por una sucesión de aproximadamente 10 hojas muy bien mantenidas, seguido de 11 hojas abiertas.

En la montmorillonita el cristal se limita, casi prácticamente a una hoja T-O-T. La atracción entre las diferentes hojas es demasiado débil para mantener las hojas ligadas. Esta débil atracción permite a la arcilla llenarse de agua o de sustancias orgánicas polares (glicol, glicerina, alcohol, etc), entre las hojas.

En agua, la equidistancia (001) de la montmorillonita aumenta por penetración del agua entre sus hojas y se dice que la montmorillonita se hincha.

La montmorillonita seca tiene una equidistancia de $9.8 \overset{\circ}{\text{Å}}$, para obtenerse esta equidistancia se precisa calentar la montmorillonita como mínimo a 200 °C.

Si se coloca la montmorillonita en una atmósfera saturada en vapor de agua su equidistancia - puede alcanzar y sobrepasar los 20 Å. En una atmósfera media saturada de agua (atmósfera ambiente y montmorillonita seca en el aire) la equidistancia que se observa en los rayos X, se sitúa entre 15 y 12 Å. Esta equidistancia depende de la naturaleza del catión interfoliar.

Montmorillonita	Na	12,4 Å
Montmorillonita	Mg	14,0 Å
Montmorillonita	Ca	15,5 Å

Generalmente los cristales de la montmorillonita SS son pequeños, sobrepasando raramente 0,1 μ y el agrupamiento de las hojas se hace al azar.

Como los cationes localizados entre las hojas son intercambiables, la capacidad de intercambio de la montmorillonita es fuerte, generalmente comprendida entre 80 y 150 meq/100 g de suelo.

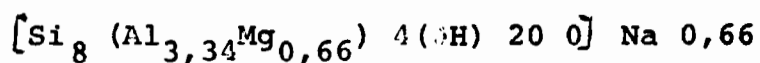
El cálculo de la capacidad de intercambio a partir de la fórmula estructural no es difícil:

Tomemos el ejemplo de la montmorillonita, que tengamos establecido el déficit de carga -0,66.

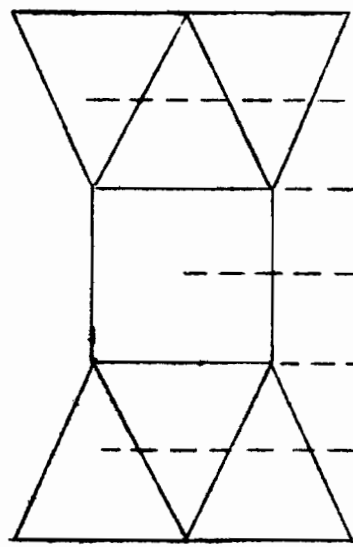
$$= 70 =$$

La fórmula estructural de esta montmorillonita es: $\text{Si}_8 (\text{Al}_{3,34} \text{Mg}_{0,66})_4 \text{OH}_{20} \text{O}$.

Además 0,66 de cationes intercambiables que compensan el déficit de carga, supongamos que sea Na. Escribimos entonces la fórmula estructural siguiente:



Se calcula el peso molecular de la malla.

	6 O	96
	4 Si	112
	4 O + 2 OH	98
	(3,34 Al + 0,66 Mg)	106
	4 O + 2 OH	98
	4 Si	112
	6 O	96
		<hr/> 718

El peso molecular de la malla sin los cationes (Na) intercambiable es 718 gramos.

Si tiene en posición interfoliar $0,66^+$ cargas positivas, o sea:

$$\begin{array}{lcl} 0,66 \text{ equivalente para } & 718 & \text{gramos} \\ x \text{ es para} & & 1 \text{ gramo} \end{array}$$

$$\frac{0,66}{718} \text{ equivalente/gramo}$$

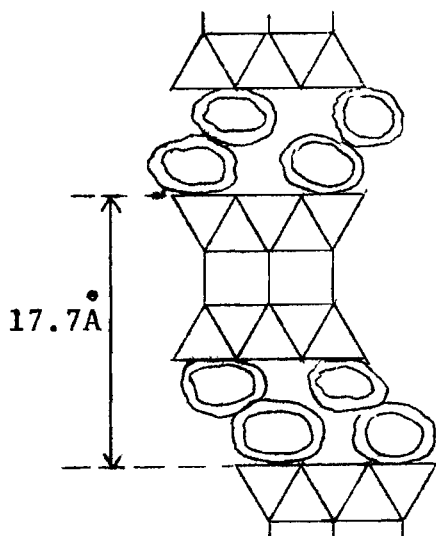
$$\text{o, en meq } \frac{0,66 \times 1.000}{718} \text{ meq/g}$$

y para 100 gramos:

$$\frac{0,66 \times 1.000 \times 100}{718} \text{ meq/100g} = 92 \text{ meq\%}$$

Las montmorillonitas tienen la propiedad de fijar moléculas orgánicas. Las moléculas orgánicas penetran entre las hojas de las montmorillonitas y se depositan en

una, dos o en tres capas. El número de capas que se deposita está en función del tamaño de la molécula orgánica, esto quiere decir del número de carbonos constituyentes.



En el caso de la glicerina (glicerol) se depositan dos capas entre las hojas

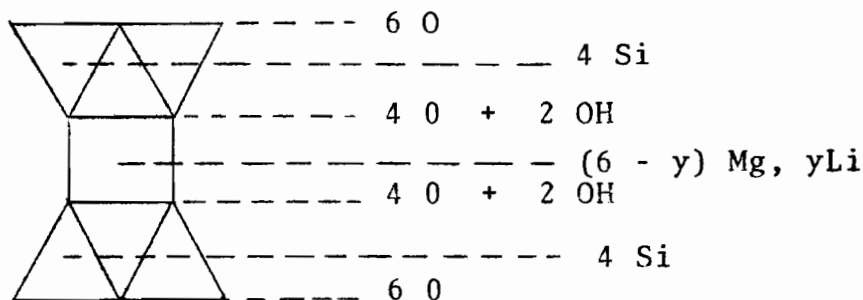
de la montmorillonita y la equidistancia pasa de 14 a 17.7 Å. Es el mejor medio de caracterización de la montmorillonita.

El nombre de la montmorillonita es originado de la localidad de Montmorillon, vecino de Poitiers, Francia. Las arcillas de este tipo fueron analizadas desde: 1847 por Damom y Salvetat, después por Lechatelier en 1897.

La estructura de las montmorillonitas fué dilucidada por Ross, Shannon, Hoffman, Marshall, Hendricks, Edelman y Favejeé entre 1926 y 1950.

De la misma manera que hicimos derivar la montmorillonita de la pirofilita, se podría hacer derivar una montmorillonita del talco, haciéndose sustituciones en la capa octaédrica.

Se obtiene entonces el análogo magnesiano y trioctaédrica de la montmorillonita: es la familia de la HECTORITA y de la STEVENSTITA.



Tomemos el talco y sustituyamos en el motivo elemental los 6 Mg^{++} de la capa octaédrica - por $(6 - Y)Mg^{++}$, YLi ; obtenemos la malla elemental de la serie STEVENSITA-HECTORITA.

La stevensita es el término más magnesiano de esta serie $[8Si, (5,84Mg, 0,16Li) 4(OH), 20 O]$ Na 0,16.

La hectorita es la variedad más litinífera - $[8Si, (5,34Mg, 0,66Li) 4(OH) 20 O]$ Na 0,66.

Las arcillas de la serie tevensita-Hectorita presentan propiedades un poco diferentes de - las montmorillonitas SS:

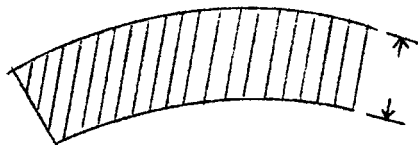
Ellas son mucho más sensibles a los ácidos - y se destruyen muy rapidamente.

Hay diferencias de forma y de tamaño entre - los cristales de montmorillonita y los de la serie Stevensita-Hectorita.

Una montmorillonita bien dispersada, muestra en el microscopio electrónico plaquetas pseudo hexagonales, generalmente de diámetro comprendido entre 0,05 y 0,03 μ (500 a 300 Å)



La hectorita se presenta bajo la forma de -
fajas de aproximadamente $0,02\mu$ (200 Å) de ancho.



Otros minerales de la familia de la montmorillonita:

1) LA BEIDELITA es un mineral arcilloso -
que presenta todas las propiedades de una montmorillonita (hinchamiento en el agua, capacidad de intercambio elevada, etc).

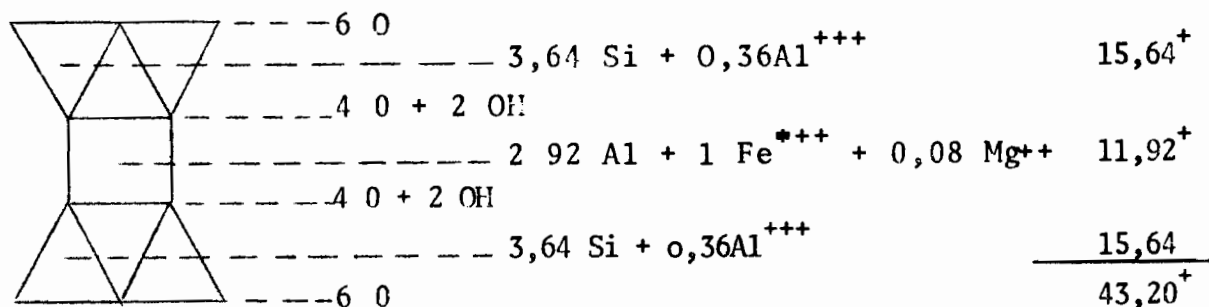
El análisis químico muestra que es un mineral más rico en aluminio que una montmorillonita SS.

Es en verdad, una motmorillonita en la cual hay sustitución parcial del silicio de los tetraédros por el aluminio.

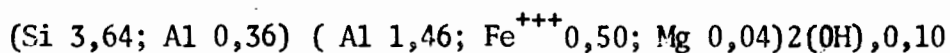
La capa octaédrica de la beidelita puede ser parecida a la de la montmorillonita SS; esto es,

= 75 =

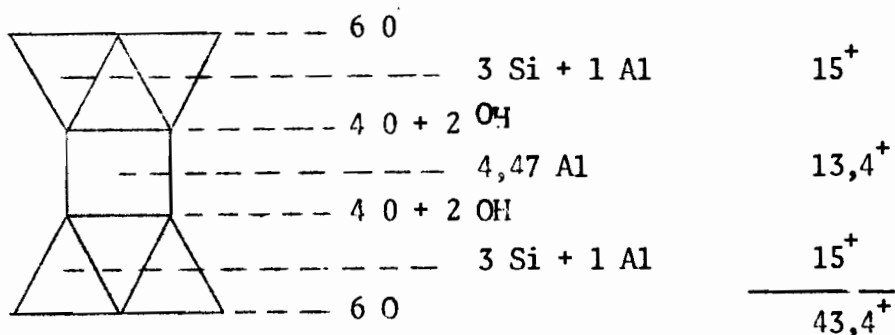
con sustitucion parcial de los 4Al^{+++} por 4Mg^{++} y Fe^{+++} . Por ejemplo:



Si se hace el balance eléctrico de esta hoja se encuentra un déficit de carga de $-44 + 43,20 = -0,80$. La fórmula estructural de la media malla de este mineral, puede ser escrita de la manera siguiente:



La capa octaédrica de la beidelita puede ser también enteramente aluminosa, pero entonces con más de 4Al^{+++} por malla elemental.



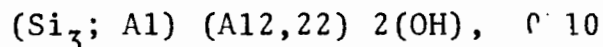
El déficit de carga de esta hoja es de

$$43,4 - 44 = 0,6$$

Calculándose la malla gramo de esta hoja. se encuentra 729 g. Este mineral posee una capacidad de intercambio T de:

$$T = \frac{0,60 \times 1000 \times 100}{729} = 82 \text{ meq g.}$$

La fórmula estructural de la semimalla de este mineral se puede escribir de la siguiente forma



Tetraédro

En la realidad la montmorillonita y la beidelita constituyen los dos polos de una serie continua en la cual todos los intermediarios existen:

Se puede llamar esta serie diotaédrica la serie MONTMORILLONITA-BEIDELITA; o más simplemente: LAS MONTMORILLONITAS-ALUMINOSAS.

Ya Ross estimaba que no se justificaba dar dos nombres diferentes a la montmorillonita y a la beidelita.

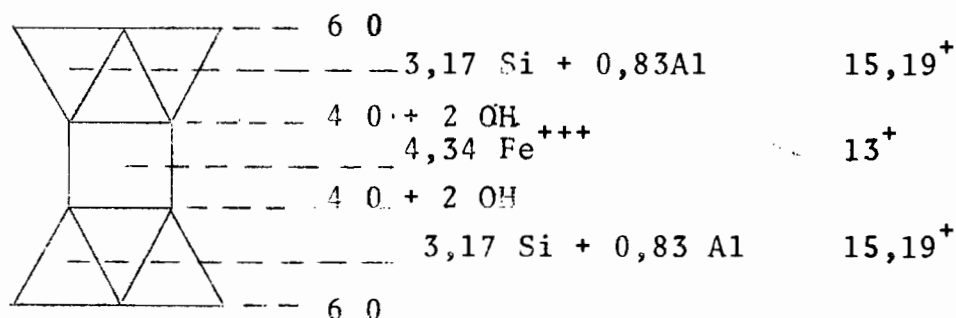
2) LA NONTRONITA. La nontronita es un mineral arcilloso que tiene su nombre originado de la localidad de Nontron en Francia. Es un mineral que presenta las propiedades generales de una montmorillonita, con una capacidad de intercambio un poco menos elevada:

60 - 75 meq/100 g.

Ella fué descubierta por Berthier en 1827. Sus relaciones con la montmorillonita fueron establecidas por Collins en 1877. Su estructura - fué estudiada por Ross, Kerr, Larsen, Steige, - Gruner entre 1928 - 1935.

Es en realidad una beidelita ferrífera; una beidelita en la cual el Al^{+++} octaédrica es sustituida por Fe^{+++}

Por Ejemplo:

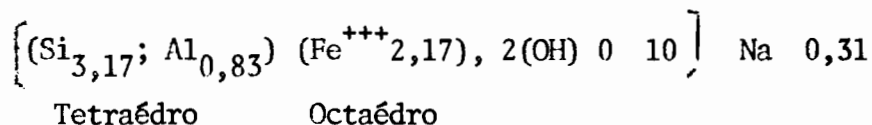


El déficit de la carga de esta hoja es de - 43,38 - 44 = -0,62. Calculándose la malla-gramo de esta hoja, se encuentra: 852,2g.

La capacidad de intercambio calculada es:

$$T = \frac{0,62 \times 1000 \times 100}{852,2} = 72,7 \text{ meq/100g}$$

Es efectivamente una capacidad de intercambio cercano (70 meq%) que se mide para este mineral cu ya fórmula estructural de la media malla, sería.



En realidad el hierro trivalente puede sustituir el aluminio octaédrico en todos los intermedios de la serie precedente montmorillonita - beidelita.

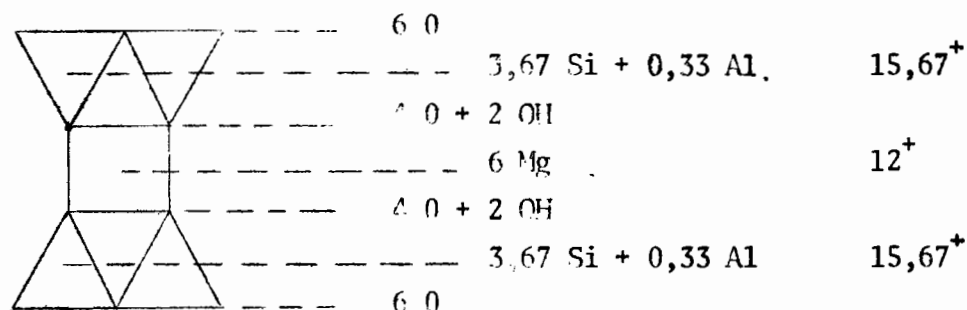
Se llega pues a una serie MONTMORILLONITA-NON-TRONITA, igualmente dioctaédrica. O más simplemente LAS MONTMORILLONITAS FERRIFERAS.

3 LA SAPONITA. es también un mineral que presenta propiedades de montmorillonita.

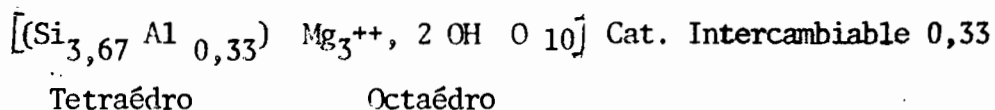
La saponita es en verdad una Stevensita en la cual hay sustitución parcial del silicio de los tetraédros por aluminio.

La saponita es para la Stevensita exactamente la misma cosa que la beidelita para la montmorillonita.

La saponita es el equivalente trioctaédrico de la beidelita. Por ejemplo:



El déficit de carga de esta hoja es de 43,34-44 = - 0,66. La fórmula estructural de la semimalla de este mineral sería:



De la misma forma que la serie montmorillonita-beidelita, existe una serie TRIOCTAEDRICA: STEVENSI-TA-SAPONITA, de la cual la stevensita y la saponita constituyen los dos polos.

Desde el punto de vista morfológico las saponitas son minerales en cintas como las hectoritas.

Terminamos en líneas generales la familia de las montmorillonitas.

Al lado de los 6 tipos clásicos que son: la montmorillonita, beidelita, nontronita, stevensita, hectorita y la saponita, se conoce toda una variedad de montmorillonitas sintéticas a base de níquel, de cromo, de cobalto, etc, una variedad a base de zinc, que es la natural Sauconita (es una variedad trioctaédrica).

La palabra "Bentonita" es el nombre comercial que designa en general las montmorillonitas vendidas al comercio. Este nombre es originado de Fort Benton en U.S.A.

Las montmorillonitas tienen muchas aplicaciones industriales, los petroleros las usan como "lodo de perforación", porque ella constituye junto con el agua una mezcla tixotrópica que sirve para hacer subir los detritos de las perforaciones.

- En agregados secos la montmorillonita sirve como desecante.

- En química, las montmorillonitas sirven -
frecuentemente como soporte catalizador.

Fijándose en el lugar de los cationes, o aminas cuaternarias del tipo R_3NR , en la montmorillonita se obtienen sustancias que son masas lubricantes resistentes a las altas temperaturas.

CARACTERISTICAS A LOS RAYOS X DE LAS MONTMORILLONITAS

Las montmorillonitas son facilmente reconocibles, tanto en diagrama de láminas orientadas como en diagrama de polvo, por la existencia de un pico intenso en 14 \AA .

Muchas veces se puede observar picos de más débil importancia entre 4.9 a 5 \AA , y en aproximadamente $3,10 \text{ \AA}$ y $2,96 \text{ \AA}$.

Los diagramas de polvo muestran igualmente muchas veces un pico en $4,46 \text{ \AA}$.

Con el tratamiento de glicerol el pico en 14 \AA se coloca entre 17 y 18 \AA . (Es el mejor medio de caracterización de montmorillonita). Calentada a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ el pico a 14 \AA de la montmorillonita pasa progresivamente a 10 \AA . Calentada durante 3 horas a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ este pico se coloca en 9.8 \AA aproximadamente. Estas características permiten fa-

mente la distinción de la montmorillonita en los diagramas de rayos X.

LA FAMILIA DE LAS VERMICULITAS

Las vermiculitas son minerales mucho menos abundantes en la naturaleza que las caolinitas y las montmorillonitas. Son igualmente minerales del tipo T-O-T.

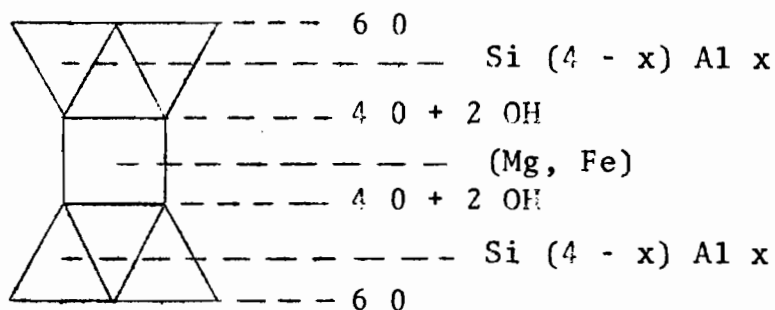
El mineral tipo posee un aspecto de mica, calentándolo brutalmente se hincha más o menos 30 veces en su volumen y toma un aspecto de vermiculita.

La vermiculita es conocida desde hace mucho tiempo como producto de la alteración de la biotita y de la flogopita.

La estructura de la vermiculita fué determinada gracias a los trabajos de GRUNER (1934) y HENDRICKS y JEFFERSON (1938).

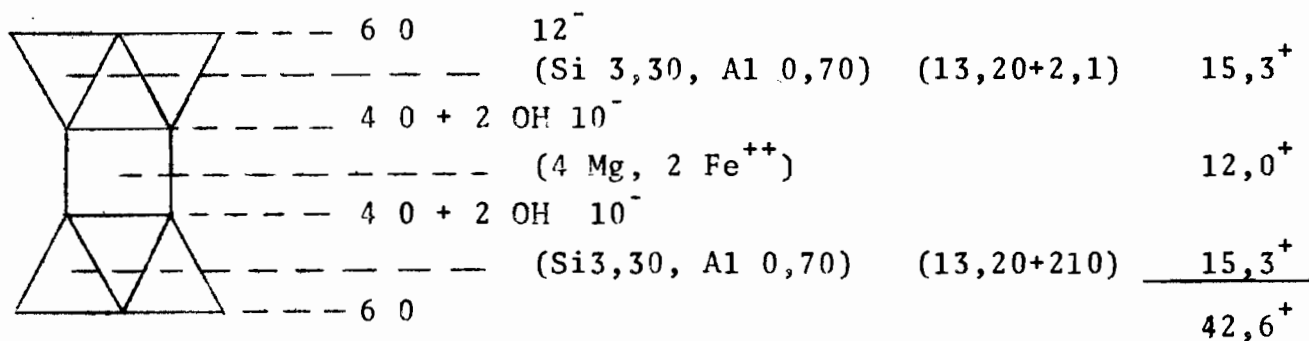
La hoja de la vermiculita se parece a la hoja del talco con sustituciones en los tetraédros y en los octaédros.

La vermiculita normal es generalmente un mineral trioctaédrico.



Resulta de esta sustitución un déficit de carga superior al de la montmorillonita e inferior o igual al de las illitas

Si $X = 0,7$ la repartición de las cargas es la siguiente:

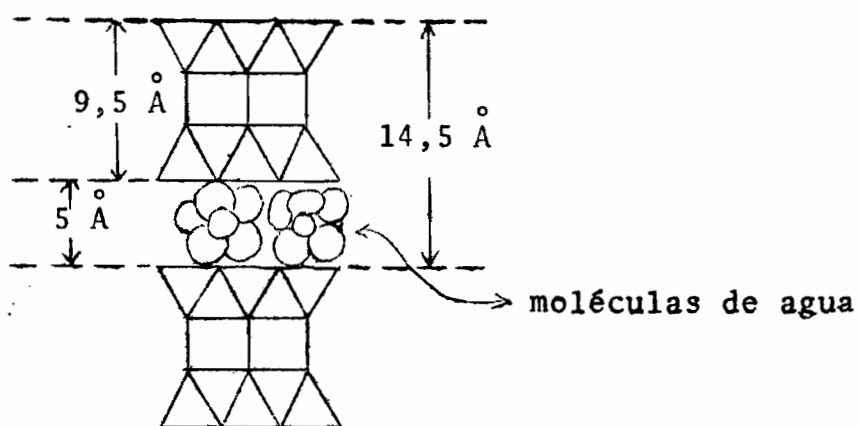


La carga de la hoja es de -1.4(42.6 - 44.0). Los cationes interfoliares de compensación son en la mayoría de las veces Mg⁺⁺ y a veces de Ca⁺⁺. El gran déficit -

de carga se debe a que la mayoría de los cationes interfoliares de compensación son intercambiables, haciendo que la C.I.C. de las vermiculitas se sitúe entre 100 y 150 meq/100 g. Además de los cationes interfoliares se encuentra agua entre las hojas.

La capa interfoliada de la vermiculita presenta un cierto número de particularidades:

Los cationes interfoliares están siempre ligados a moléculas de agua. Estas moléculas de agua envuelven octaédricamente los cationes. Hay pues entre las hojas de la vermiculita alguna cosa que parece una capa octaédrica: capa octaédrica cuyos (OH) serían moléculas de agua (H_2O).



Hay entonces normalmente dos capas de moléculas de agua entre las hojas.

Desecando una vermiculita cualquiera, el agua parte en varias etapas: aproximadamente a 100 °C, la vermiculita se vuelve primeramente un mineral cuya equidistancia aparente es de 12 Å y que sólo posee una capa de agua entre las hojas. Entre 100 y 200 °C ésta capa de moléculas de agua parte igualmente y se observa entonces en los rayos X una espesura de la hoja elemental de 9.5 Å más o menos.

Esta deshidratación de la vermiculita es reversible o sea que se puede rehidratar, mientras que en la haloisita esta rehidratación es imposible.

Colocada en agua o en una atmósfera saturada de humedad, la vermiculita deshidratada a 200 °C retoma su equidistancia de 14.5 Å; no más de esto.

Esto constituye una diferencia con la montmorillonita: en el agua la equidistancia de la montmorillonita puede sobrepasar 20 Å, pero la equidistancia de la vermiculita no es nunca superior a 15.5 Å.

La capacidad de intercambio de cationes de la vermiculita es siempre superior a la de la montmorillonita.

En la naturaleza el catión interfoliar es casi siempre Mg^{++} , y es intercambiable con mayor o menor facilidad con otros cationes.

Generalmente los cristales de la vermiculita son grandes, mejor desarrollados que los de las otras arcillas. Esto viene del hecho de que el desorden de la red es menor que en las otras arcillas; los cristales pueden así crecer mejor.

La vermiculita es un mineral utilizado industrialmente y explotada en las canteras. Cuando la vermiculita se calienta brutalmente el agua deja la hoja dislocándola: Un cristal de 1 mm puede llegar así a 1 cm. Esta expansión por calentamiento (entre 700 °C y 800 °C) da cuerpos con débil densidad que son excelentes aislantes térmicos y fónicos.

Todo lo que acabamos de decir concierne al mineral vermiculita o si preferimos la "vermiculita de los mineralogistas" que es generalmente trioctaédrica.

En los últimos veinte años entre tanto, los investigadores señalaron en los suelos y en los sedimentos otros minerales, que tienen en los rayos X un comportamiento parecido al de la vermiculita MAC EWAN (1948); JACKSON (1952); MILLOT (1949); AOMINE (1966); UCHIYAMA (1966); TARDY (1969); SIEFFER MANN (1969).

¿Qué son estas vermiculitas? Son vermiculitas por su comportamiento en los rayos X. Actualmente su estudio químico es prácticamente imposible, pues este mineral sólo existe en medio mezclado. Se sabe entretanto (por criterios de

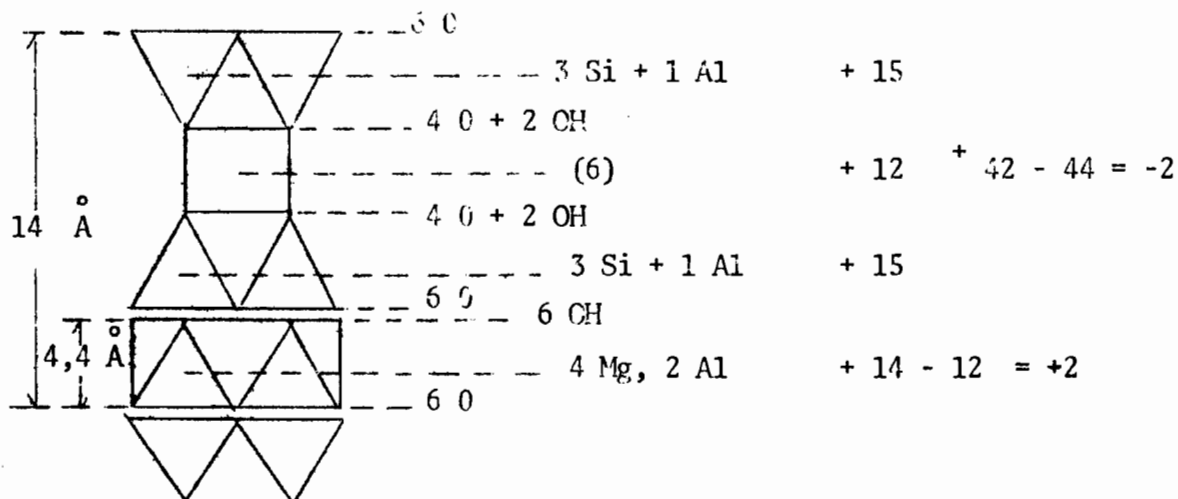
rayos X), que esos minerales son tanto DIOCTAEDRICOS como TRIOCTAEDRICOS.

Ciertos autores hacen derivar estas vermiculitas de los suelos, de minerales primarios (AOMINE 1966, TARDY - 1969); otros hacen una etapa intermediaria en la transformación de montmorillonitas en clorita aluminosa (SHOJI y OCHI YAMA, 1966), SIEFFER MANN, 1969).

LA FAMILIA DE LAS CLORITAS.

El término clorita fué utilizado en 1800 por Wener - para designar minerales arcillosos de color verde y ricos en hierro bivalente. La composición y la estructura del grupo de cloritas fué establecida principalmente por los trabajos de Orcel, de Mauguin, de Pauling, de Mac Murchy y Brindley.

La hoja de la clorita está formada por dos partes - distintas: 1) una capa de mica trioctaédrica; y 2) una capa octaédrica a base de magnesio y de aluminio.



Así, finalmente es una hoja de mica trioctaédrica cuyo déficit de carga (-2) no es compensada por ningún catión, sino por una capa octaédrica de Al y de Mg con carga positiva (+2).

En la hoja T-O-T, los intercambios en la capa octaédrica y en las capas tetraédricas pueden ser muy variados. El déficit de carga de la hoja T-O-T puede variar de -4 hasta -1 (sustitución de 0,5 a 2 silicios de los cuatro, por aluminio).

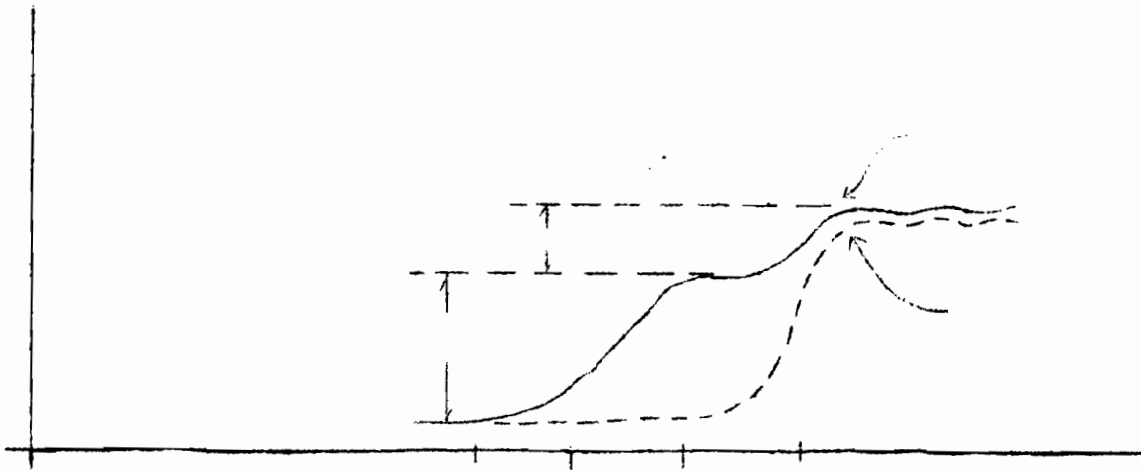
La composición de la capa octaédrica (llamada también "capa brucítica") cambia en relación con el déficit de carga de la hoja T-O-T.

Si el déficit de la hoja T-O-T es de -2 se tiene: $Mg_4 Al_2 (OH)_{12}$; si es de -4 se tiene: $Mg_2 Al_4 (OH)_{12}$ y si es de -1 se tiene: $Mg_5 Al_5 (OH)_{12}$. Dicho de otra forma, si el déficit de carga de la hoja T-O-T es de -X (en la malla) la composición de la capa octaédrica intermedia es $Mg(6-X)Al_x(OH)_{12}$.

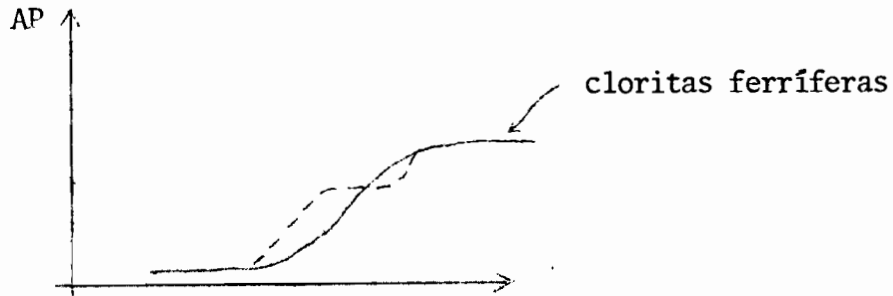
En realidad las sustituciones son muy importantes. En la hoja T-O-T, los silicios de la capa tetraédrica también pueden ser sustituidos por Fe^{+++} , mientras que en la capa octaédrica pueden ser encontrados Al, Mg^{+++} y Fe^{++} . De la misma manera en la capa octaédrica interfoliar el Al y Mg pueden ser sustituidos principalmente por Fe^{+++} y Fe^{++} .

Normalmente en una clorita como en una caolinita, la capacidad de intercambio de cationes es solamente provocada por las interrupciones de la red de las extremidades de los cristales. En realidad se observa una capacidad de intercambio de cationes de 10-30 meq/100g, esta capacidad de intercambio se debe en parte a las numerosas imperfecciones que puede presentar la red.

Cuando la clorita se calienta se observa dos pérdidas de agua: una primera más o menos a 550 °C (más o menos 8 % de agua) y una segunda después de 750 °C (más o menos 4 % de agua).

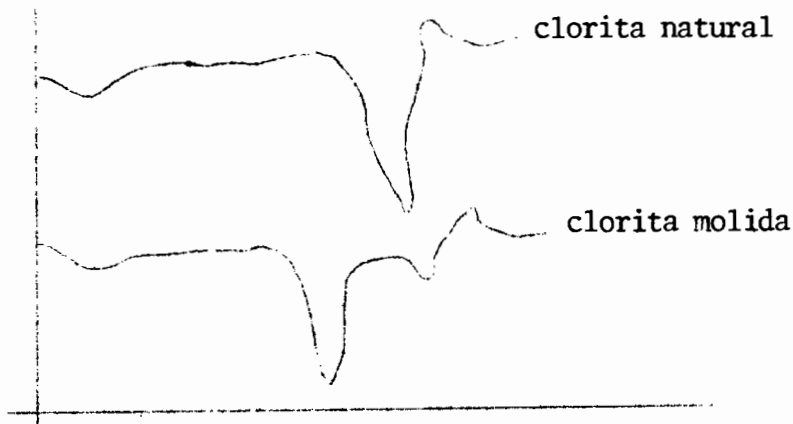


La posición de las pérdidas de agua depende del tamaño de las partículas y de la composición química.



La pérdida de 4% corresponde a la pérdida de los oxidrilos de la hoja T-O-T; la pérdida de 8% corresponde a la destrucción de la capa octaédrica interfoliar.

Las curvas de ATD, así como las curvas del análisis térmico ponderal, son variadas debido a la composición de la clorita estudiada y al tamaño de las partículas.



En el microscopio electrónico las cloritas se presentan con la forma de plaquetas más o menos rectangulares o hexagonales.

Caracterización de las cloritas.- Las cloritas no presentan ningún hinchamiento con el agua y ninguna absorción de glicerol.

En el diagrama normal la clorita presenta generalmente picos bien marcados y fuertes: 14 Å, 7,1 Å, 4,6 Å, 3,50 Å y 2,85 Å. Con la flicerina estos picos no cambian de posición.

Cuando es calentada a 600 °C aproximadamente, y la capa octaédrica interfoliar se destruye, subsisten apenas los picos 14 Å, 4,6 Å y 2,85 Å. Se observa frecuentemente un refuerzo considerable del pico de 14 Å.

En los suelos es poco frecuente observar cloritas verdaderas. Existen minerales que se llaman pseudo-cloritas, que se pueden hinchar con glicerol (STEPHEN y MACEWAN 1951) y que poseen en verdad una camada octaédrica interfoliar incompleta.

Así como existen "vermiculitas de los suelos", -
"existen cloritas de los suelos", esto es, minerales pequeños de los cuales no se conoce la composición química y que se comportan en los rayos X como cloritas. Estos -
minerales son tanto di como trioctaédricos. Estas "clori

tas" se encuentran principalmente en los horizontes superiores de los suelos ferralíticos más evolucionados.

Son probablemente "vermiculitas" que se cargan progresivamente, en los suelos ferralíticos en aluminio (SHOJY y UCHIYAMA, 1966; SIEFFERMANN 1969) y de esta forma se tornan minerales con comportamiento de cloritas.

VII.- ALOFANOS

A) Composición Química. Origen. Significado del Término.

Todos los autores están de acuerdo en designar con la palabra "alofanes" a las sustancias minerales amorfas hidratadas; pero la unanimidad está lejos de concordar con su composición química. El término fué creado por Stromeyer y Hausmann (1916), para designar una sustancia azul celeste, hialina, formando revestimiento de superficie y elevando cavidades, en un calcáreo ferruginoso de Thuringe; Stromeyer y Hausmann, que pensaban haber descubierto una sal de cobre, quedaron sorprendidos de encontrar en el análisis un compuesto sílico-aluminoso con relación $m1\text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,15$ y conteniendo 41% de agua. Ellos bautizaron la sustancia con la palabra griega "allophane" que significa "apariencia diferente". Entretanto, el mismo producto ya había -

sido estudiado en 1909 por Riemann y fué rebautizado por Breithaupt y Hoffman (1918) con el nombre de Riemannit.

Actualmente algunos autores designan con el término alófanos, también a mezclas de aluminio y sílica amorfa, no ligadas químicamente (Allophane B de Fieldes) así como geles sílico-aluminosos (Allophane A de Fieldes) (Fieldes 1955, 1966).

Otros aplican la palabra alófano al conjunto de sustancias amorfas de las alternaciones, inclusive hidróxidos de hierro.

Ciertos autores como Tamura y Jackson (1953) utilizan la palabra igualmente para geles esencialmente férricos y aluminosos (sin sílica)

Hasta un período reciente, un producto era calificado como amorfo o alófano cuando su difractograma de Rayos X no presentaba reflexiones. Actualmente, sabemos que este criterio es insuficiente y que pequeñas cantidades de sustancias amorfas pueden esconder tenores importantes de productos cristalizados. Las composiciones químicas extremadamente variables $0.4 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 7$, que figuran en la literatura deben por consiguiente ser examinados con prudencia.

Chuckrov (1964) señala que "allophanes" a los cuales fueron atribuidas relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5 a 7, contienen minerales arcillosos y sílica libre. Los autores japoneses (Sudo y Takahashi - 1956) conocían mediante el uso de la microscopía electrónica, de la gran impureza de los alófanos, e intentaron extraer estos geles por procesos físicos y químicos, a fin de observar más de cerca sus relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reales; así diversos - autores japoneses: Yoshinaga y Aomine 1962, Kanno y Arimura 1966, Aomine y Egashira 1967, determinaron relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comprendidas entre 1.3 y 2.0 (Yoshinaga 1966). Conviene señalar - aquí que estos métodos de purificación de alófanos, experimentados en Strasbourg por Novikoff y en Alemania por Jaritz 1967, se muestran difíciles de realizar en la práctica y lejos de dar separaciones perfectas; la utilización de los productos químicos, crea riesgos de modificar los geles - así obtenidos.

Las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las fracciones inferiores a 1 y 2 \angle de los andosoles del Camerun más ricos en alófano y los menos ricos en minerales arcillosos, se sitúan entre 0.8 y 1.6; - los valores más próximos de 1 corresponden a las fracciones extraídas de los suelos más pobres en minerales arcilloso. La interpretación de esas

queda difícil, pues todas las fracciones contienen pequeñas cantidades de caolinita, montmorillonita, gibbsita y detritos de carapazas de diatomáceas. Es imposible obtener alófanos puros.

Entretanto el hecho de que los alófanos de los suelos muy bien drenados de la zona hiperpluviosa (9.000 a 12.000 mm/año) sin estación seca, presentan relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cercanas de 1, autoriza a pensar que la sílica y la alúmina están efectivamente químicamente ligadas en los geles. Si fuese de otro modo, nosotros observaríamos bajo una tal percolación de agua, relaciones mucho menores. La efectividad de las ligazones Si y Al por intermedio de oxidrilos, fue mostrada por la espectografía infraroja (De Mumbrun y Chesters 1964, Wada 1966, Gastuche y Herbillon 1962).

ORIGEN: Es un hecho innegable que muchos suelos ricos en alófanos derivan de rocas volcánicas ricas en vidrio (América Central y América del Sur; Indonesia; Nueva Zelandia; Japón); así mismo sobre las mismas rocas, se pueden observar igualmente alteraciones en haloisita o en montmorillonita pobres o sin alófano (Birrel y otros 1955); Sudo y Takahashi 1956; colmuet-Daage y otros 1968.

Por otro lado se encuentra igualmente suelos ricos en alófanos sobre derrames basálticos pobres en vidrio (Sieffermann y Millet 1968), pero ninguna referencia bibliográfica señala suelos ricos en alófano sobre rocas graníticas, si bien que pequeñas cantidades de productos amorfos sí lico-aluminosos semejantes a los alófanos, han sido descritos en la alteración de esas rocas (Delvigne 1965 Novikoff 1968). Los montones de cenizas volcánicas ricas en vidrio y los basaltos de derrames pobres en vidrio son mucho más permeables y por consiguiente más rápidamente alterables que los granitos, se puede decir que el factor permeabilidad es de mayor importancia que la presencia o ausencia de vidrio, que parece ser el elemento litológico necesario para la elaboración de cantidades importantes de alófano. Esto no es sin embargo un factor suficiente pues la conservación y la acumulación de los alófanos (o formaciones de andosoles) exige factores climáticos y topográficos suplementarios, que verenos más adelante, esto explica el porque rocas volcánicas permeables y ricas en vidrio pueden igualmente alterarse en haloisita o montmorillonita.

Por todas esas razones, el alófano debe ser considerado, al igual que una caolinita, como una neoformación susceptible de formarse y conservarse en ciertas condiciones litológicas, climatológicas y topográficas. La definición es la siguiente:

"Producto amorfo sílico-aluminoso, hidratado, frecuentemente asociado a hidróxidos de hierro amorfos y a minerales neoformados o heredados".

B.- Reconocimiento del alófono.-

1.- Prueba de Fieldes y Perrot: Una reacción de cambio entre los oxidrilos del alófono y el anión fluor de una solución de fluorato de sodio da una cierta alcalinidad de cambio que se puede revelar por el viraje al color rojo de un papel de Fenolf táleina. Con el alófono la reacción es rápida y provoca una coloración intensa. El procedimiento no se puede aplicar a suelos con pH básico; y la reacción es igualmente debilmente positiva con geles alumino-ferruginosos.

2.- Difracción de Rayos X.- El alófono es difícil de diagnosticar por la difractometría, ella no da sino una banda ancha con ordenada ac ma de 3,5 Å y ningún pico. En presencia de hidróxilos de hierro amorfos, esta banda se torna aún más ancha y menos característica.

Intercambiándose el Mg interfoliar con otro catión, se constata que la equidistancia de la base cambia según la naturaleza del catión que introduzca.

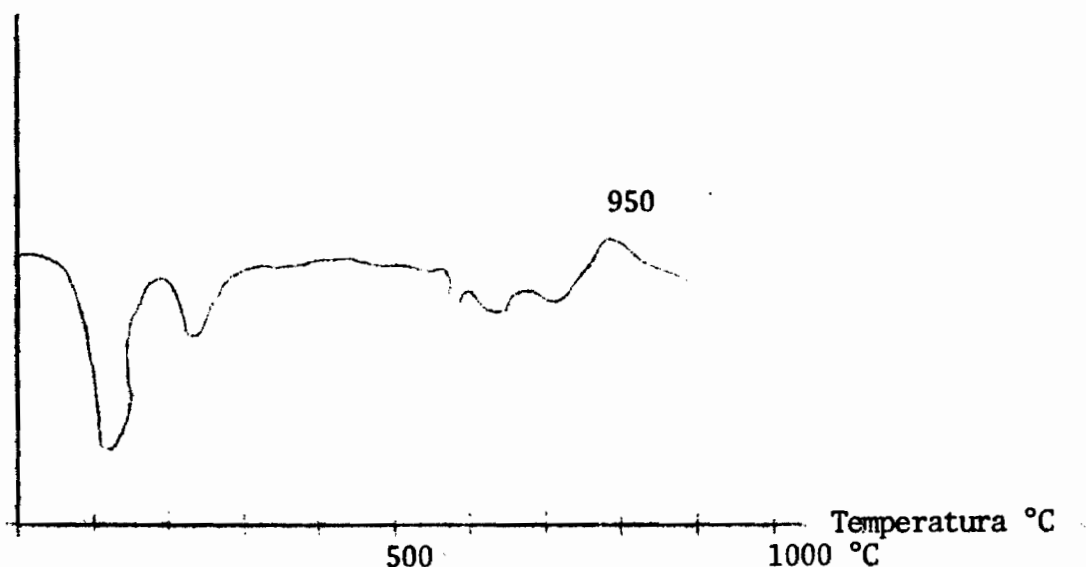
Li y Na ——— 12 Å, NH y Li ——— 11 Å

Medios de caracterización de la vermiculita

La vermiculita presenta en los rayos X un diagrama con pocos picos. El pico principal del mineral se sitúa alrededor de 14 Å y coincide con el pico de la montmorillonita.

El mineral es sin embargo fácil de distinguir de la montmorillonita por el hecho siguiente: tratada al glicerol la equidistancia de la vermiculita no cambia prácticamente, en cuanto que el de la motmorillonita pasa a 17.7 Å.

Las curvas del análisis térmico de la vermiculita son muy variables y poco características.



3.- Análisis Térmico Diferencial. - Todos los diagramas de alófono presentan un importante pico endotérmico de pérdida de agua entre 140 y 180 °C. El resto del diagrama puede estar exento de toda manifestación térmica o presentar un fenómeno exotérmico, de intensidad y duración variable, a temperaturas comprendidas entre 700 y 1000 °C. Para Birrel y Fieldes (1952) este fenómeno exotérmico sería característico del alófono A, pero Myanchi y Aomine (1964) muestran que su significado queda enigmático.

4.- Microscopía Electrónica. - Para todos los autores, los alófonos presentan en la observación por transparencia aspectos de grumos y cúmulos (aglomerados) sin forma definida.

C) Técnicas de extracción y de dosificación. -

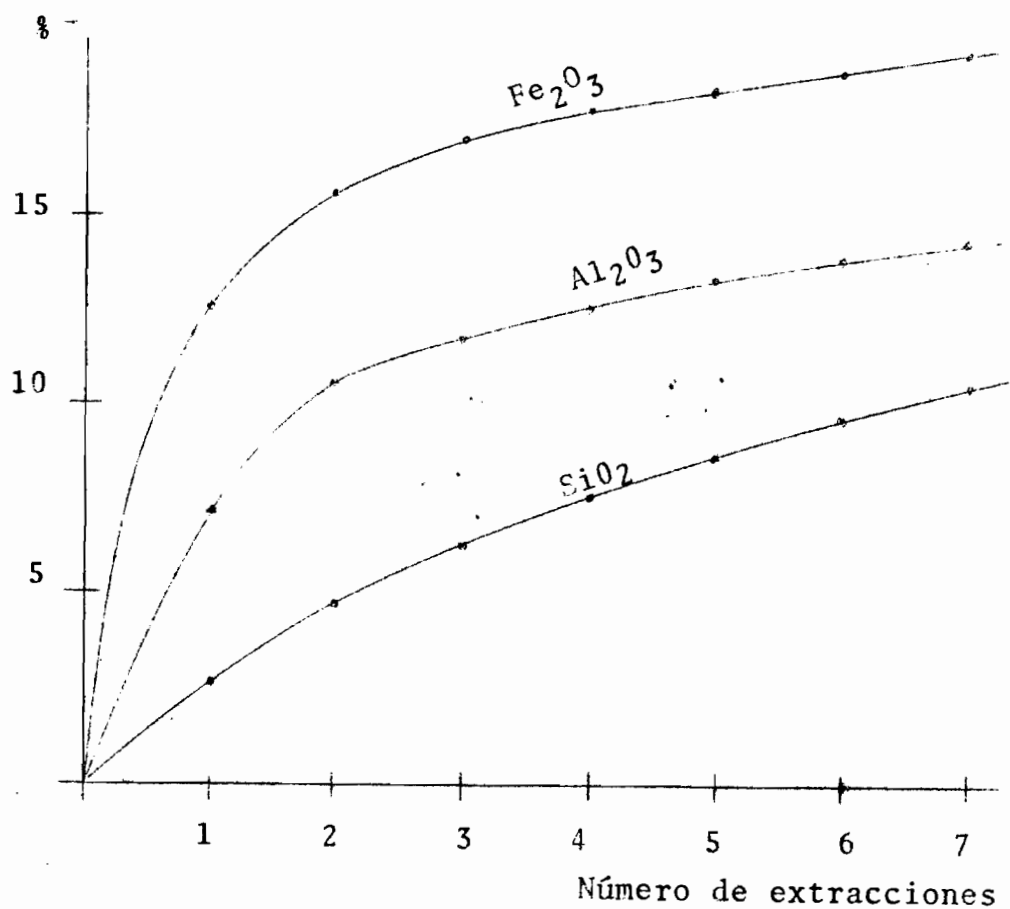
La extracción de los alófonos por los métodos habitualmente utilizados para los minerales arcillosos generalmente falla; técnicas nuevas fueron experimentadas; (Yashinaga y Aomine, 1962; Tada y Yamazaki, 1963; Kanno y Arimura, 1967), ninguna es segura y todas no dan sino dispersiones parciales. De un modo general las dispersiones son más fáciles de obtener con muestras que no ha

yan sufrido ninguna deshidratación preliminar y da suspensiones más estables si se procede a una agitación por ultraondas de intensidad moderada. El alófono es dispersable en proporciones variables, parcialmente en medio ácido y parcialmente en medio alcalino (Yoshinaga, 1962; Tada y Yamazaki, 1963; Colmet-Daage y otros y otros, 1967; Kanno y Arimura, 1967). La difícil colocación en suspensiones del alófono, hace que la mayoría de las fracciones inferiores de 2 de los andosoles sean sub-evaluadas. Diferentes métodos de dosificación del alófono fueron adelantados (Hachindo y Jackson, 1960; Duchaufour y Soychier, 1966; Segalen 1968).

Los métodos cinéticos parecen ser los que dan los mejores resultados. Están basados en el hecho de que los productos amorfos son más rápidamente atacados que los cristalizados.

Generalmente las dosificaciones son efectuadas sobre la tierra fina. La muestra es tratada con HCl 8 N durante 30 minutos y en seguida tratada con NaOH, 0,5N durante 5 minutos. Se repite 8 veces.

Los elementos pasados en solución se dosifican después de cada tratamiento.



D) Principales propiedades físico-químicas.-

- 1.- El alófono tiene una capacidad de retención de agua muy fuerte (superior a 100%) que baja de modo importante e irreversible por la disecación al aire (Colmet y Daage y otros, 1967).

- 2.- La superficie específica del alófono es elevada, cercana de aquellas de los cambiadores de iones de síntesis, significativamente más elevada que aquella de los minerales arcillosos comunes.

Los valores medidos sobre los alófonos obtenidos por dispersión se sitúan en torno a $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Entretanto fracciones de andosoles inferiores a 60% conteniendo 50 a 60 % de alófonos, obtenido por tamizado al seco, dan valores de $300 \text{ m}^2/\text{g}$; lo que nos permite pensar que las técnicas de dispersión disminuyen la superficie específica de los alófonos. Esta gran superficie específica explica el fuerte poder de adsorción de los alófonos para el agua, los cationes, los aniones, los hidróxidos de hierro amorfos y las materias orgánicas.

- 3.- En su medio natural, el alófono tiene más frecuentemente un pH debilmente ácido (5 a 6). - Medido en KCl este pH no baja sino raramente más de una unidad, lo que indica una débil acidez intercambiable.
- 4.- La capacidad de intercambio de cationes del alófono es muy variable según el tenor de agua en la muestra y según las condiciones de

medida: en condiciones de pH semejantes, las muestras secas muestran C.I.C. de 20 a 95%, inferiores a aquellas determinadas sobre las mismas muestras no secas (Shermann, 1953; - Sherman y otros, 1964; Colmet-Daage, 1965, 1967). Medidas en condiciones de humedad semejantes, los resultados varían muy fuertemente según el pH de la solución de medida; el desvío de los valores determinados con pH 3,5 y 10,5, puede alcanzar 100 meq/100 (Fiel des y Schofield, 1960, Timura, 1966; Nagata y Muramatsu 1966). La capacidad de intercambio catiónico es mínimo en pH ácido y máxima en pH básico.

- 5.- Contrariamente a la capacidad de intercambio de cationes, la capacidad de intercambio aniónico es máximo en pH ácido y mínima en pH básico (fieldes y Shofield. 1960; Timura, 1960; Sherman y otros 1964). Los aniones VO_4 , PO_4 , MoO_4 , están mucho más energicamente fijados - que SO_4 , Cl y CO_2 (Tercinier y Quantin, 1968). La saturación en aniones tiene por efecto bajar la capacidad de intercambio catiónico.

E) Alófanos y Materias Orgánicas.-

La importancia del papel de los productos de degradación de la materia orgánica, fué mostrado por los trabajos de investigadores japoneses, Neo

Zelandeses y Franceses. Estos autores ponen en evidencia que el alófono produce rápidamente con los productos de descomposición de la materia orgánica complejos "alófono-orgánico" en los cuales el componente materia orgánica adquiere propiedades nuevas, en particular una mayor resistencia a la degradación biológica. En 1963 Tokudome y Kanno muestran la existencia de complejos entre los hidróxidos, el alófono y los componentes húmicos en los andosoles de Japón.

En 1964 y 1965 los mismos autores mostraron que en los perfiles de los andosoles la tasa de ácidos fulvicos de la fracción orgánica aumenta con la profundidad; y que en el archipiélago Nipón la tasa del alófono de los suelos aumenta de norte hacia el sur, más caliente y más húmedo. Kobo y Fujusawa muestran en 1963 que la capacidad de absorción de los ácidos húmicos del alófono es más elevada que la de la montmorillonita y que la de los minerales de la familia de la caolinita. Los mismos autores muestran que los minerales arcillosos saturados de hierro, y sobre todo de aluminio, absorben más ácidos húmicos que si estuvieran saturados con Ca; y hacen hincapié sobre el papel particularmente importante de los hidróxidos de hierro y de aluminio amorfos con esta fijación. Broadbent y M. Nicoll, 1964, mostraron por experimentaciones sobre suelos con alófonos y suelos con metaholoisi

tas:

- 1) La formación de complejos alófano- orgánicos.
- 2) Mayor resistencia de la parte orgánica de esos complejos a degradación biológica.
- 3) Que la metahalosita no confiere efecto protector a la materia orgánica.

Kyuma y Kawaguchi (1964) constataron que los productos de alteración de alófano, fijan lo veces más polifenoles provenientes del tanino de avelava que los productos de alteración de arena, y de otras partes por la espectrografía infra rojo observan mudanzas en la estructura de los polifenoles colocados en contacto con el alófano. Wada y Ioune (1967) compararon por experiencias semejantes a aquellas de Broadbent colaboradores, el comportamiento de la montmorillonita y del alófano en la aparición de las materias orgánicas naturales. Ellos observan poder de fijación de compuestos orgánicos 3 a 7 veces superior para el alófano y un aumento de resistencia a la degradación biológica de las materias orgánicas. Las sustancias orgánicas fijadas en menores cantidades por las montmorillonitas presentan al contrario una disminución de la resistencia a la degradación.

Estos hechos y la conservación misma de los alófanos bajo las más fuertes precipitaciones, permiten a la luz de los trabajos citados, pensar que la mayor parte de la fracción inferior a 2 μ de los andosoles de la zona muy lluviosa esta formada de complejos orgánicos.

Si en los complejos orgánico-alofánicos, la parte orgánica adquiere nuevas propiedades, es permitido pensar que podría ser, del mismo modo en la parte mineral. El hecho parece entretanto más verosímil que transformaciones de alófanos en haloisita han sido descritas en los horizontes de suelos donde precisamente la materia orgánica está en proceso de destrucción y en el cual su renovación es detenida: Aomine y Miyacucci (1963) muestran y datan de 8 a 5.000 años un suelo sobre cenizas volcánicas, enterrado con haloisita y alófano (35 y 37%) recubierto por 1,4 m de cenizas más recientes, alterada en alófano (70%).

En conclusión, el factor ácido orgánico, siempre se presenta en los andosoles, aparece como un elemento fundamental, necesario para la conservación y acumulación del alófano. La ausencia de este factor explica porque en las alteraciones profundas de los suelos ferralíticos sobre basaltos, no se acumulan productos amorfos silico-aluminosos.

VIII. Oxidos e hidróxidos de hierro y aluminio.

Los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio - y titanio son los productos normales en los cuales convergen la evolución pedológica en la zona tropical con el clima donde se alternan regularmente períodos secos y períodos lluviosos.

Los óxidos e hidróxidos de hierro y de aluminio serán estudiados conjuntamente porque poseen propiedades muy próximas y hay frecuentemente un equivalente aluminoso a un producto ferruginoso.

Los hidróxidos amorfos de hierro.-

La fórmula de estos productos se puede escribir $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Estos productos fueron designados con bastantes nombres que no tienen ninguna significación: Stilpnosiderita, Limonita, etc.

Estos productos existen en un número muy grande de suelos. La gran mayoría de los suelos de la zona intertropical, contienen una tasa importante de estos productos, particularmente las formas más evolucionadas de suelos ferralíticos. Cantidades de hidróxidos de hierro amorfos, expresadas como Fe_2O_3 - anhídrido, superiores a 15% son corrientes.

Los hidróxidos de hierro amorfos pueden ser considerados como los primeros productos que aparecen cuando ocurre la alteración de los minerales primarios. Se caracterizan por su alto contenido en agua y por la falta de organización de su red.

Una buena técnica de identificación y dosificación de estos productos en los suelos fué efectuada recientemente por P. SEGALÉN (1967) del ORSTOM. Los hidróxidos de hierro amorfos son difíciles de estudiar en los materiales naturales, porque están siempre mezclados con óxidos e hidróxidos cristalizados. Para estudiar sus propiedades han trabajado principalmente con hidróxidos de hierro amorfos artificiales.

Los principales autores que estudiaron las propiedades de los hidróxidos de hierro amorfos son: MacKenzie (1949); Gheit (1952); Shurygina (1958); Schwertmann, Papendorf, Fisher y Lenze (1964 a 1969).

Todos esos autores mostraron que los geles de hierro amorfo evolucionan bajo la influencia de factores diversos (pH, CO₂, materia orgánica, etc). Los geles de hierro amorfo tiene una C.I.C. que puede alcanzar a 25 meq/100 g (para el producto puro).

Uno de los factores más importantes fué mostrado por el equipo de Schwertmann: mostraron - que todos los geles de hierro amorfos sintéticos evolucionan en un período máximo de cuatro a cinco años, en productos cristalizados (goetita o - hematita).

Se obtiene la goetita en medio básico y la - hematita en medio ácido.

Este hecho de que los geles sintéticos de hierro cristalizan en 4 ó 5 años, muestra un problema importante:

En efecto, en los suelos ferralíticos, en los que la edad se valora bajo grandes posibilidades de errar que tienen varias centenas de millares - de años, se puede observar hasta 25% de hidróxido de hierro amorfo.

¿Porqué este hidróxido de hierro amorfo no - cristaliza? Este problema importante señalado en 1964 por Segalen y por mi en 1969, está lejos de ser resuelto.

Personalmente pienso que se forma en los sue- los ferralíticos complejos entre los hidróxidos - de hierro amorfos y los productos de degradación de compuestos húmicos (radicales oxálicos, verúlicos, etc). Complejos análogos son los complejos

alófono-orgánicos, en los cuales el componente orgánico y el componente mineral se establecen reciprocamente.

Hay un asunto de investigación que podría ser fácilmente abordado en el Centro de Geoquímica de Salvador, más si se dispone de una instalación de radiocarbono que permite datar la edad de las fracciones orgánicas.

Los hidróxidos amorfos de aluminio.-

Estos productos se encuentran en los suelos con sus homólogos a base de hierro. Pero en forma contraria a los hidróxidos de hierro amorfo, apenas si se encuentran raros trabajos antiguos citando los hidróxidos amorfos naturales de aluminio.

Pero gracias a la puesta en operación de mejores técnicas de extracción, de numerosos trabajos, después de una veintena de años: Tamm (1922); Rendelet (1960), Gorbunov (1961), Herbillion y Tran-Vin-An (1964), Hackson (1965), Mitchell (1964), Skenn y Summer (1965), Duchaufour y Souchier (1966) Segalen (1969).

Los hidróxidos de aluminio amorfos recibieron diversos nombres: Alumogels, Cliechite, etc, que no tienen ninguna significación al igual que los hidróxidos de hierro amorfos.

Como sus homólogos de hierro, los geles de aluminio amorfo artificiales fueron activamente estudiados: Houldsworth y Cobb (1923), Wiser (1935), Milligan (1942), Souza Santos P. (1952), MacKenzie (1957), Papee (1958), Gestouche (1962), Herbillon (1963).

Estos geles se obtienen en el laboratorio tratando una solución de aluminio con una base, o un aluminato con un ácido (con pH de 4 a 5). Si se trabaja con un pH más elevado se obtiene una mezcla de productos amorfos y pseudo-cristalinos. La presencia de aniones absorbidos por los productos en el estado de gel, permite mantener el estado amorfo.

Los geles amorfos de aluminio tienen una superficie específica muy grande (hasta $200 \text{ m}^2/\text{g}$), y tienen una capacidad de intercambio de cationes mucho más elevada que los geles amorfos de hierro; Fieldes señaló valores de 350 meq/100 g. (1952).

Si se des-ioniza el producto, el gel se transforma rapidamente en productos cristalizados. Todo tratamiento destinado a eliminar los cationes o los aniones adsorbidos provoca la evolución rápida del gel hacia una forma cristalizada del hidróxido.

Todos los estudios muestran que los geles - amorfos de aluminio evolucionan mucho más rapidamente que los de hierro, y dan a la temperatura ambiente boemita o bayerita.

Los suelos de la zona intertropical contienen frecuentemente hidróxidos de aluminio amorfos. En los suelos ferralíticos del Camerum Central, los tenores pueden alcanzar 8% y varían dentro de una misma muestra, según la fracción granulométrica. Los mayores tenores se observan generalmente en - las fracciones de 50 a 200 μ (Sieffermann, 1969).

Como los hidróxidos de hierro amorfos, la existencia de geles aluminosos amorfos, en cantidades no negligibles, en los suelos muy evolucionados y desaturados de muchas centenas de millares de años de edad, está en contradicción con la rápida cristalización de geles artificiales (Sieffermann 1969).

Es verdad que se forman, como para los alófanos, complejos alumino-orgánicos y minerales estableciéndose reciprocamente.

Este problema igualmente se puede estudiar en el Centro de Geoquímica de Salvador, gracias a la instalación de Carbono 14, cuyo montaje está en fase de complementación.

Diferentes tipos cristalizados de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio.

Para evidenciar mejor los equivalentes entre los diferentes tipos de óxidos y de hidróxidos, se puede clasificar según la tabla siguiente:

R_2O_3	αFe_2O_3 Oligisto Hematita (romboédrico)	γFe_2O_3 maghemita (cúbico)
R_2O_3, H_2O	$\alpha FeO(OH)$ Goetita	$\gamma FeO(OH)$ Lepidocrocita
$R_2O_3, 3H_2O$	 $FeO_x(OH)$ Akaganeita $Fe(OH)_3$ 	
		Al_2O_3 Corindón (romboédrico)
		 Al_2O_3 No exista en la natu<u>r</u> raleza (cú<u>b</u> ico).
		$\alpha AlO(OH)$ diásporo
		$\gamma AlO(OH)$ boemita
		$\alpha Al(OH)_3$ gibbsita
		 $\gamma Al(OH)_3$ bayerita $Al(OH)_3$ nordstrandita
\times no señalado en la naturaleza \times no frecuente		

Los óxidos e hidróxidos de hierro y de aluminio de los suelos son de tres tipos.

- 1.- Oxidos anhidros, practicamente todos del tipo R_2O_3
- 2.- Oxidos hidratados con una molécula de agua, del tipo $R_2O_3 \cdot H_2O$.
- 3.- Oxidos hidratados con tres moléculas de agua, del tipo $R_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Hidróxidos de hierro y aluminio del tipo $R(OH)_3$

a) Hidróxidos del tipo $Fe(OH)_3$

No existe en la naturaleza porque son inestables $Fe(OH)_3$ se descompone alrededor de los 50 °C.

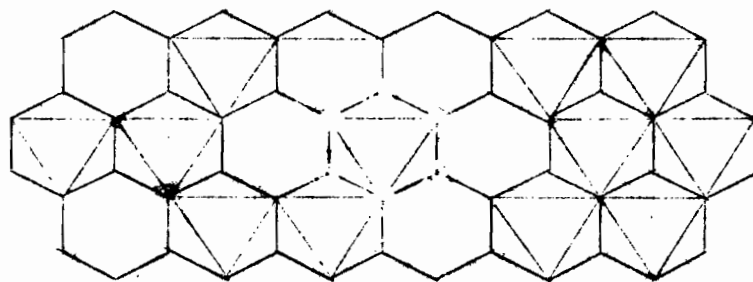
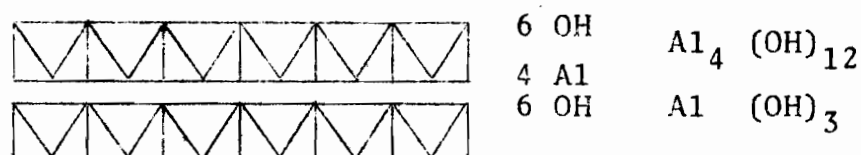
El equivalente ferroso $Fe(OH)_2$ es aún más inestable, es tan oxidable que se inflama espontáneamente.

Los equivalentes de níquel y de cobalto $Ni(OH)_2$ y $Co(OH)_2$ tienen aproximadamente las mismas propiedades y son muy inestables.

b) Gibbsita: $\text{Al}(\text{OH})_3$

La gibbsita es a veces llamada hidrargilita. Es un constituyente muy comun de las bauxitas y de los suelos. La estructura de la gibbsita fué determinada en 1934 por MEGAW, es un mineral que fué después asunto de numerosos trabajos.

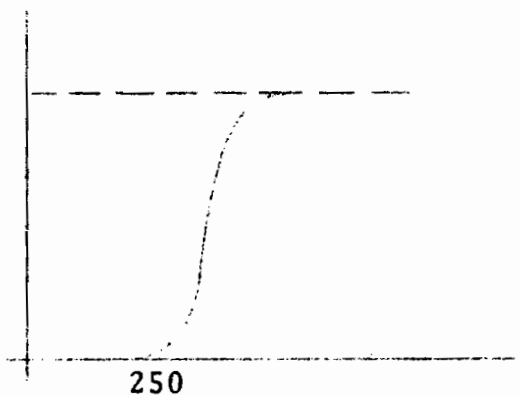
Los autores interpretan la gibbsita como fórmula por una sucesión de capas octaédricas ligadas entre sí por ligaziones hidrogénicas.



Todas las posiciones octaédricas no son ocupadas debido a la valencia 3 del aluminio 1 de las 3 cavidades de la capa octaédricas queda vacía

La capacidad de intercambio de la gibbsita es practicamente nula. Generalmente la gibbsita no es visible al ojo. A los rayos X, la gibbsita es fácil de ser evidenciada - por su pico a 4.83 Å; a los rayos X, se puede determinar hasta 5% de la gibbsita.

En el análisis térmico ponderal, la gibbsita es igualmente fácil de ser diagnosticada: su pérdida de agua es del orden de 31%. Esta pérdida de agua que corresponde a la destrucción de la estructura, comienza a los 250 °C.



En el análisis térmico diferencial, la gibbsita presenta un pico endotérmico por los 350 °C. Este pico es muy importante y permite diagnosticar hasta 2 % de gibbsita (con pares cromel-alumel finos: 0.3 mm de diámetro).

Ciertos investigadores que trabajan con los rayos X, a veces tratan las muestras con ácido oxálico para eliminar el hierro y hacer aparecer mejor los picos de los diferentes minerales (pues el hierro y sobre todo el hierro amorfo, perturba mucho a los rayos X), pero este tratamiento con ácido oxálico retira frecuentemente la totalidad de la gibbsita. Siempre se debe verificar la presencia de gibbsita por el análisis térmico, antes de este tratamiento.

c). Bayerita y Nordstrandita.-

La gibbsita no es el único hidrato de aluminio, existen dos formas polimorfas: la Bayerita y la Nordstrandita.

La bayerita es el mejor conocido, es un producto industrial de síntesis muy común. Su estructura fué determinada por UNMACK en 1951.

Las propiedades de la bayerita y de la nordstrandita son muy próximas a las de la gibbsita.

El análisis térmico diferencial no permite distinguir la bayerita de la gibbsita porque su pico endotérmico se sitúa a apenas 10 °C del de la gibbsita: 340 °C.

Los rayos X permiten teóricamente distinguir la bayerita de la gibbsita por su pico a $2,21 \text{ \AA}$, (que es el segundo pico más importante del mineral). Este pico no interfiere con el de ningún mineral arcilloso con excepción de la atapulgita.

Pero en los suelos tropicales es prácticamente imposible diagnosticar la bayerita, - aún cuando ella exista. Debido a que la hematita (Fe_2O_3) tiene un pico a $2,20 \text{ \AA}$ y la goetita $\text{FeO}(\text{OH})$ un pico a $2,19 \text{ \AA}$ y a $2,25 \text{ \AA}$, y - estos picos enmascaran el pico $2,21 \text{ \AA}$ de la bayerita.

El principal pico de la bayerita: $4,17 \text{ \AA}$ es generalmente inutilizable porque mezclado con la gibbsita, este pico se confunde con el de 4.83 \AA de la gibbsita.

Por envejecimiento la bayerita se puede - transformar en gibbsita. Ciertos autores dicen que es la razón por la cual la bayerita no existe en la naturaleza.

Pero yo pienso que la verdadera razón es que en las muestras naturales, no hay siempre

hierro, la bayerita es prácticamente imposible de diagnosticar.

Nada permite afirmar que este mineral - no existe en la naturaleza; y yo mismo estoy convencido de lo contrario, pues frecuentemente los picos de la gibbsita a $4,83 \text{ \AA}$ son muy desimétricos hasta $4,71 \text{ \AA}$.

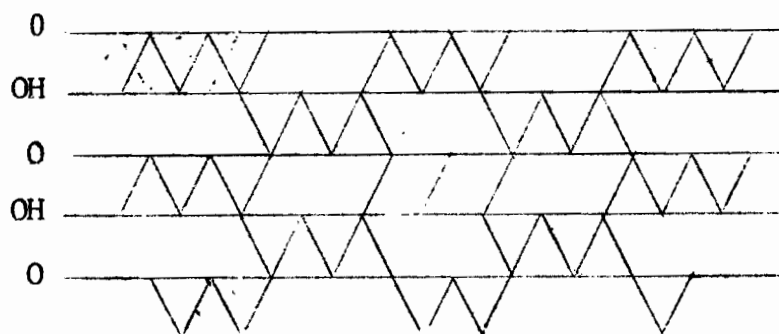
Los hidróxidos de hierro y de aluminio del tipo ROOH.-

Después de haber visto los hidróxidos de hierro y de aluminio del tipo $R(\text{OH})_3$ veamos ahora los del tipo $\text{RO}(\text{OH})$, o $\text{R}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$.

a) Geotita - $\text{FeO}(\text{OH})$

La estructura de la goetita fué primeramente estudiada por Goldsztaub y después por Erwin y Pauling.

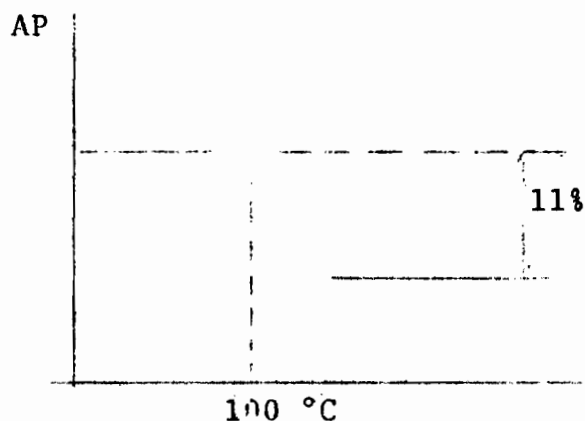
En la goetita, los octaédros presentan - de un lado oxígenos y del otro lado oxidrilos.



Se trata de un conjunto que no forma verdaderamente planos, sino filas dobles orienta das diferentemente y separadas por intervalos vacios.

Se tiene sucesivamente planos de oxígenos y planos de oxidrilos. En los intervalos va cios, entre las filas, hay ligazones hidrogé nicas. Todas las cavidades octaédricas están ocupadas.

En el análisis termoponderal la goetita tiene una pérdida de peso mucho más débil que la gibbsita: cerca de 11% y comienza a 200 °C.



En el análisis térmico la goetita presenta un pico cerca de 50 °C más bajo que el de la gibbsita: por los 300 °C. Este pico es mucho menor - que el de la gibbsita y más largo.

Hay una opinión corriente de que la goetita es difícil de ser puesta en evidencia por los rayos X en presencia de la caolinita y de la hematita (lo que ocurre casi siempre en el caso de los suelos ferralíticos).

Sus dos picos 4,18 y 2,48 Å se superponen a los de la caolinita. Solamente el pico de 2,44 Å que es débil queda como característica; pero si la muestra contiene pequeñas cantidades de ilita o de clorita se torna inutilizable.

Su pico de $2,67 \text{ \AA}$ es común a la hematita y permite unicamente afirmar en la presencia de la caolinita, la existencia del par goetita-hematita.

Pero no se sabe si se trata de goetita sola, de hematita sola, o de una mezcla de los dos.

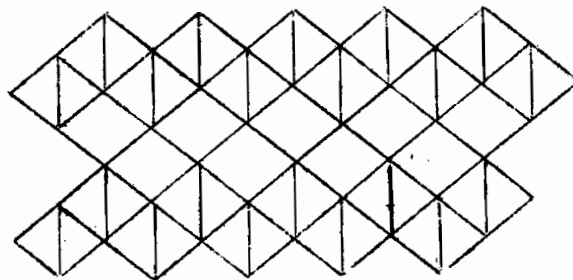
Lo más frecuente es que no se puede decir lo cierto, pues el único pico que permite notar la proporción de hematita: $3,67 \text{ \AA}$, es una raya poco intensa y frecuentemente invisible.

La goetita es un constituyente común tanto de los suelos de la zona tropical como los de la zona templada.

b) Lepidocrocita-FeO (OH)

La lepidocrocita tiene la misma fórmula que la goetita. Es un hidróxido raro en los suelos de la zona intertropical. La estructura también fué estudiada por Ewing y Pauling.

El conjunto es menos compacto que en la goetita, la disposición de los octaédros presenta semejanza con folletos.



El mineral esta vez es fácil de determinar a los rayos X por su radio principal de 6.27 Å.

La Lepidocrocita es difícil o imposible de caracterizar en presencia de feldespatos, de tlapulgita y de ciertas zeolita.

c) Akaganeita FeO (OH)

Existe una tercera forma polimorfa de la goetita: la Akaganeita o FeO (OH).

En el laboratorio ese monohidrato es obtenido por la hidrólisis de cloruro o fluoruro férrico.

La estructura del mineral parece cuadrática (MACKAY, 1960).

Los diagramas de análisis térmico del mineral, muestran siempre una reacción exotérmica muy característica entre 350 y 450 °C (WEISER, 1935; MACKENZIE, 1951 y 1952; LAMOUROUX, 1970).

Es un mineral extremadamente difícil de caracterizar a los rayos X en presencia de caolinitas desordenadas y de cuarzo (que es casi siempre el caso en los suelos ferralíticos).

Su radio principal $3,32 \text{ \AA}$ es común al de cuarzo y al de la ilita. Sus dos picos más intensos: 7,4 y 2,54 \AA se superponen a los picocos de las caolinitas. En presencia de caolinitas y de cuarzo, el único radio utilizable es 2,62 \AA , pero es un pico muy débil que para aparecer necesita de tenores grandes (además este radio no es utilizable en presencia de vermiculitas). Es un mineral prácticamente indeterminable en los suelos de la zona intertropical. Es probable que se encuentre más frecuentemente y más abundante que la lepidocrocita.

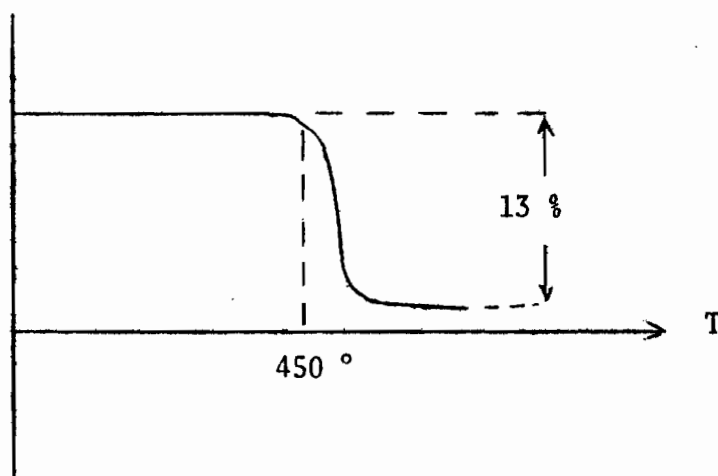
Veamos a continuación cuales son los equivalentes aluminosos de estos tres minerales.

d) DIASPORO AlO (OH)

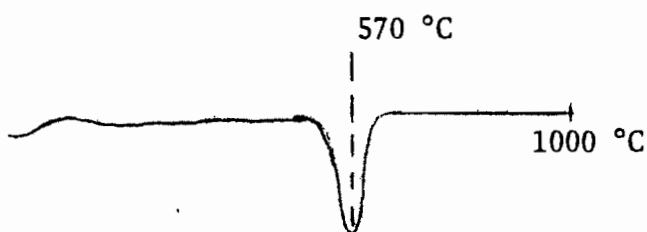
Los diásporos tienen exactamente la misma estructura que la goetita. Este monohidratado de aluminio existe muy raramente en los suelos pero se encuentra frecuentemente en las bauxi--tas.

La determinación del mineral por los rayos X es fácil. Su pico principal a $3,98 \text{ \AA}$ no interfiere con el de ningún mineral común en los suelos ferralíticos.

En el análisis termo-ponderal, el diásporo muestra una pérdida de cerca de 13% y esta pérdida se produce a la misma temperatura que la de la caolinita (a partir de 450°C).



En el análisis térmico diferencial el diásporo da un pico endotérmico, de la misma grandeza y a la misma temperatura que la caolinita - (cerca de 570 °C).



La única diferencia es que no existe pico exotérmico a 975 °C. En el análisis térmico - si no se está atento, el diásporo (como la boemita que veremos de seguida) se puede confundir con una caolinita.

e) BOEMITA $\text{AlO}(\text{OH})$

La boemita es otro monohidratado de aluminio que se encuentra a veces en las bauxitas pero raramente en los suelos.

La estructura de la boemita es semejante a la lepidocrocita. La determinación por difracción de rayos X no presenta dificultades particulares gracias a su pico principal de 6,1 Å. Solamente la lepidocrocita y ciertos zeólitas dan picos próximos.

El análisis termo-ponderal da como para el diásporo una pérdida de 13% a la misma temperatura. El diagrama del análisis térmico, también es semejante al del diásporo. El pico endotérmico se produce a la misma temperatura del diásporo y de la caolinita (560 a 570 °C).

OXIDOS ANHIDROS DE HIERRO, ALUMINIO y TITANIO

a) Hematita u Oligisto Fe_2O_3

La hematita es el óxido de hierro más frecuente en los suelos de la zona intertropical, se encuentra también en los minerales de hierro. En la hematita el hierro es trivalente y ocupa el centro de octaédros de oxígenos.

Los octaedros se tocan por las caras. Los octaedros están reunidos de manera de formar folletos, los vacíos subsisten para asegurar el equilibrio de las cargas. Cada hierro está envuelto por 6 oxígenos, cada oxígeno está envuelto por 4 hierros.

A los rayos X la hematita posee un par de picos muy característicos: 2,51 y 2,67 Å.

Es difícil de saber en presencia de minerales del grupo de la caolinita, si se trata de hematita sola, o de una mezcla de goetita-hematita (ver goetita).

El radio de 3,67 Å de la hematita es frecuentemente invisible; y su radio de 2,20 Å que es el más frecuente, forma junto con los dos picos de la goetita (2,19 y 2,25 Å) un sólo pico.

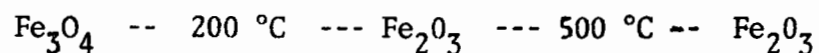
El examen de numerosos casos deja pensar entretanto que la goetita y la hematita coexisten en los suelos ferralíticos en la mayoría de los casos.

b) Maghemita Fe_2O_3

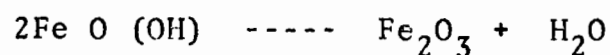
La maghemita es otro óxido anhidro de hierro de la misma fórmula química que la hematita. Es un óxido dotado de propiedades magnéticas. Es el óxido que se encuentra en el óxido de hierro.

La maghemita se encuentra principalmente en los minerales de hierro y en los suelos ferralíticos en rocas básicas. En los suelos se deriva de la magnetita por oxidación del Fe^{++} en Fe^{+++} (con intervención de agua). En la parte superior de los suelos, ella se transforma en hematita.

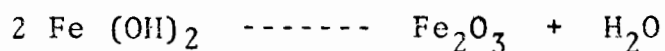
Se puede obtener artificialmente por oxidación moderada de la magnetita:



Se puede obtener igualmente por deshidratación de la lepidocrocita:



Se puede obtener también por oxidación del hidróxido ferroso:



La estructura será estudiada más adelante conjuntamente con la de la magnetita.

La maghemita dá a los rayos X un diagrama - muy próximo al de la magnetita. Todos los radios parecen ligeramente dislocados.

Maghemita - 4,82, 2,95, 2,514, 1,604, 1,474

Magnetita - 4,85, 2,97, 2,100, 1,617, 1,485

Estas cifras muestran que no es un óxido fácil de caracterizar. Generalmente en los suelos la maghemita y la magnetita coexisten y sus picos se confunden.

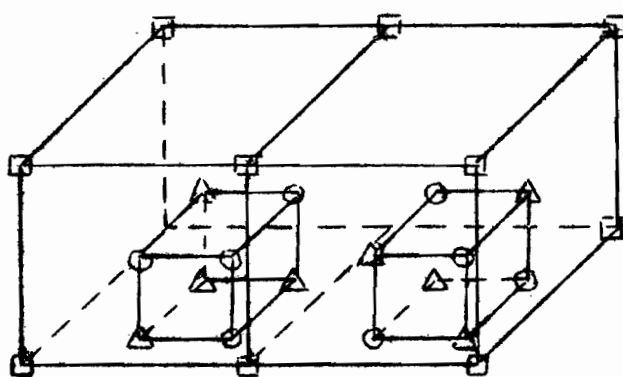
La maghemita posee radios suplementarios - (radios de estructura) que no posee la magnetita; pero estos radios son tan débiles que son prácticamente invisibles.

c) Magnetita Fe_3O_4

La magnetita es un óxido heredado de la roca madre, muy frecuente en la mayoría de los suelos ferralíticos. Se encuentra con abundancia en los basaltos.

La magnetita constituye también la mayor parte de importantes yacimientos de minerales de hierro en Suecia, en el Sahara, en la URSS, etc.

La estructura de la magnetita es la siguiente:



○ Oxígeno

△ Fe^{+++}

□ Fe^{++}

La maghemita tiene una estructura que deriva de la magnetita por dislocamiento de Fe^{++} por Fe^{+++} . Pero al mismo tiempo es necesario introducir oxígeno suplementario en la malla, para equilibrar las cargas. Se sabe que en la maghemita un cierto número de oxígenos son sustituidos (OH^-).

La mezcla magnetita-maghemita es generalmente fácil de determinar a los rayos X. Entretanto en pequeñas cantidades (inferior a 15 %), ella es difícil de determinar en presencia de piroxenos, de feldespatos y de zeólitos que dan picos entre 2,9 a 3,0 Å.

d) WUSTITA FeO

La Wustita es un cuarto tipo de óxido de hierro anhidro. Es un óxido fácil de determinar por los rayos X, gracias a su radio principal de 2,14 Å.

Es un óxido raro en los suelos debido a su inestabilidad a baja temperatura.

Una vez lo encontré en un suelo proveniente de escorias basálticas del Macizo Central Francés. Es posible que este óxido también se pueda encontrar en ciertos suelos bajo condiciones reductoras (gley).

e) Al₂O₃

Es un óxido cúbico del mismo tipo que la maghemita. Es un producto artificial que nunca fué encontrado en la naturaleza.

Se obtiene por la deshidratación, por calentamiento de la boemita.



Generalmente a temperaturas elevadas (próximamente a 1.000 °C).

A temperatura mayor (1200 a 1400 °C) también el Al₂O₃, se transforma en Al₂O₃ (Corindon); esta reacción es exotérmica y puede ser detectada por el análisis térmico diferencial (con pares de platina-platina y radio).

El Al_2O_3 puede ser caracterizado por su diagrama de rayos X (ver Brown, G. - X Ray - Minerals, Londres 1961).

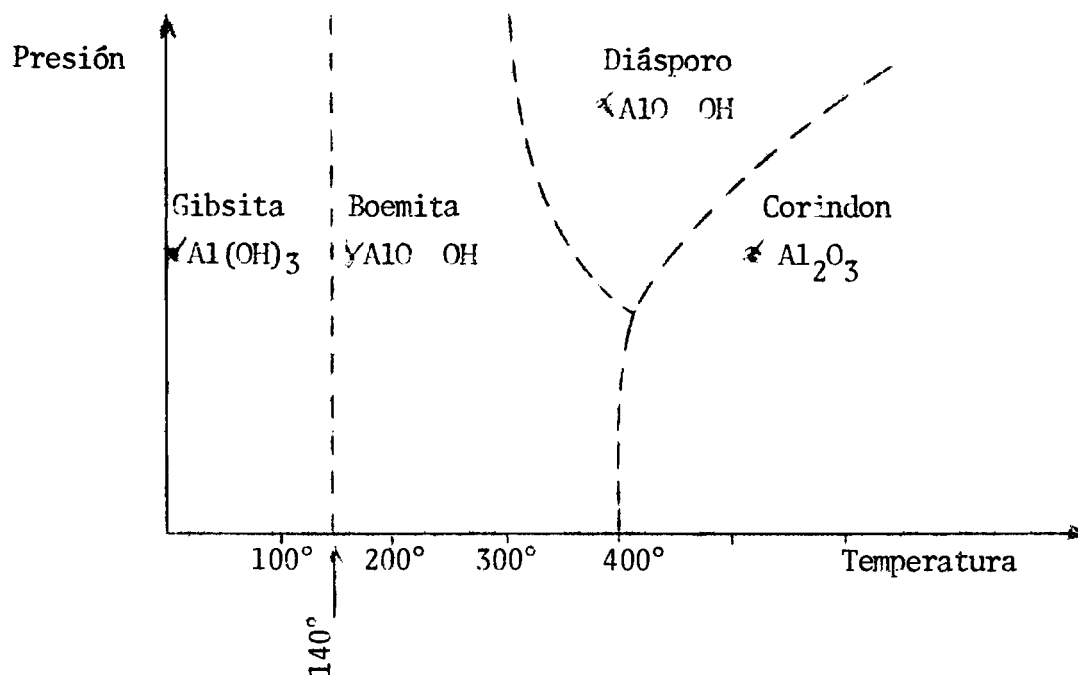
f) CORINDON Al_2O_3

El corindón es el tipo isomorfo de hematita. Es el único óxido anhidro natural de aluminio, pero es raro. yo nunca lo encontré en ninguna muestra de suelo.

Es un mineral muy resistente a la alteración y es tan estable al calentamiento que sirve de testigo es el análisis térmico diferencial.

El corindón es romboédrico. El mineral puede ser caracterizado por su diagrama de rayos X (ver Brow, G. X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Londres, 1961).

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE LOS OXIDOS E HIDROXIDOS
DE ALUMINIO



Este diagrama señala las zonas de estabilidad de la gibsita, de la boemita, del diásporo y del corindón. En términos generales, puede concluirse que:

- La gibsita es la forma estable a la presión atmosférica.

- La boemita resulta de una diagé^osis en condiciones de presión poco alta.
- El diásporo resulta de una presión y temperatura elevadas.

g) ANATASIO TiO_2

El anatasio es un óxido de titanio frecuente en los suelos derivados de basalto. Contenidos del 10% se observan comunmente. Se conocen suelos que contienen hasta 30% de TiO_2 (Islas Hawwai)

El mineral se identifica difícilmente en un difractograma de rayos X en presencia de minerales de la familia de la caolinita. Su único pico generalmente visible ($3,51 \overset{\circ}{\text{Å}}$) se confunde con el pico $3,56 \overset{\circ}{\text{Å}}$ de la familia de la caolinita. Se obtiene así un pico único alrededor de $3,53 \overset{\circ}{\text{Å}}$

Si no se tiene atención, eso hace concluir la presencia de caolinitas ferríferas (Chamositas y Amesitas) que tienen picos por los $3,52 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

Se puede demostrar facilmente la presencia del mineral, calentándose la placa del polvo o la lámina orientada, 4 horas a 490°C , entonces subsiste solamente el pico de $3,51 \text{ \AA}$ del anatasio, porque los minerales de la familia de la caolinita son destruidos a esa temperatura.

OBSERVACION:

Nunca se puede mostrar la existencia en la naturaleza del hidrato de titanio. Varios autores dieron nombres : DEOLTERITA, LEUCOXENIO ($\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ; pero no se tiene ninguna prueba real que estos minerales existan. El titanio puede provenir de minerales primarios tales como la Ilmenita $\text{Fe}^{2+} \text{TiO}_3$, la Brookita y el Tutilo TiO_2 y la Perovoskita CaTiO_3 ; pero la fuente más importante es la Augita titanífera, un piroxeno muy frecuente en los basaltos.

h) OXIDOS e HIDROXIDOS DE MANGANESO.

El manganeso forma diferentes minerales tales como la pirolusita MnO_2 , el psilomelano $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

la manganita MnO (OH) , la grutita MnO (OH) y la pirocroita Mn (OH)_2 .

El número elevado de valencias de este metal hace que se encuentre una gran variedad de formas en los suelos. Estos hidróxidos son reconocibles por su calor; ellos se descomponen con agua oxigenada.

La determinación en cantidades pequeñas -- (menos de 10%) por los rayos X, es generalmen-
te muy difícil.

COMISION DE DOCUMENTACION Y PUBLICACIONES

Presidente: Ing° Agr° Emilio Hidalgo Torres

Suplente: Ing° Agr° Fernando J. Granados M.

FONAIAP-CENIAP

APDO. 4653

MARACAY 200

Impresión a cargo de la Oficina de
Comunicaciones Agrícolas
FONAIAP-CENIAP - Maracay, Edo. Aragua
300 ejemplares