



---

**HOMENAJE A LOS PROFESORES**

---

**DOUGLAS MC McEWAN**

---

**JOSÉ LINARES GONZÁLEZ**

---

---

**SEA 2001**

---

**XVI Reunión Científica de la  
Sociedad Española de Arcillas**

---

**Baeza (Jaén), del 24 al 26 de Octubre de 2001**

---

## **DOUGLAS MACLEAN CLARK McEWAN (1917-2000)**

**Manuel Rodríguez Gallego**

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

---

El fallecimiento del Dr. DMC McEwan el pasado diciembre de 2000 a la edad de 82 años, supuso la desaparición de una figura señera en el estudio de los minerales de la arcilla y muy especialmente de su análisis mediante la difracción de los rayos X.

Había nacido en Edimburgo el 20 de Junio de 1917. Asistió a un colegio privado excelente, al que accedió a una edad relativamente alta (12 años) y si a Douglas esto le pareció siempre una explicación a su carácter un tanto retraído, creo que por otra parte le supuso una acentuación de su personalidad, de una originalidad y cierto rechazo de lo que puede llamarse “convencional”.

Muy joven (16 años) Ingreso en la Universidad de Edimburgo en donde curso brillantemente la licenciatura de Física e inmediatamente realizó su tesis doctoral en el campo de la cristalografía de Rayos X con el Dr Beevers. En ella se desarrollo un prototipo de computador, que facilitaba el calculo de los términos de series de Fourier, tanto cosenos como senos. Era el año 1940, y la electrónica no estaba suficientemente desarrollada como para resolver satisfactoriamente todos los problemas que generaba el sumar términos positivos y negativos, pero la idea está allí.

En el año 1941 ingreso en el Macaulay Institute for Soil Research de Aberdeen. Su trabajo consistiría en el análisis de la fracción arcilla de suelos, mediante la difracción de rayos X.

En un principio tuvo que luchar con los “caprichos” de un tubo tipo Roentgen (en ellos es crítica la presión de aire en su interior) pero la habilidad manual que le caracterizaba facilitó las cosas y el equipo funcionó

muchos años a plena satisfacción. Igualmente mejoró las cámaras fotográficas, con sistemas originales de vacío y nuevos “bean catcher” que permitían recoger los elevados espaciados de las arcillas. Así mismo, para exaltar las débiles reflexiones ideó la técnica de “agregado orientado” que tanto resalta las reflexiones basales.

El problema que planteaban los minerales de espaciado basal dependiente de su hidratación fue elegantemente resuelto por MacEwan ideando la utilización de polialcoholes (Etilen glicol, glicerina) que lo estabilizaban.

Esta circunstancia suscitó en el siempre curioso espíritu científico de Douglas un interés por la formación de complejos arcilla materia orgánica que aun hoy suscitan tantísimo interés, en campos tan diversos como la catálisis en procesos de condensación-polimerización e incluso en el posible origen de la vida.

Por ese tiempo se inicio su amistad con Robert C Mackenzie, y en conversaciones entre ellos surgió el convencimiento de la necesidad de crear una sociedad científica que integrara al creciente grupo de interesados en el estudio de las arcillas.

Por esos años (1946) Douglas se traslado a la Rothamsted Experimental Station, y su proximidad a Londres seguramente facilitó la creación de I Clay Minerals Group, dentro de la Mineralogical Society, embrión de la que sería mas adelante la AIPEA.

En Rothamsted permaneció durante ocho años (mucho tiempo para el inquieto espíritu de Douglas) y allí ese encontró con George Brown, Keith Norrish, Isaac Stephen y R Green-Kelley. En esos años inicia sus estudios sobre los minerales interestratificados de la arcilla y la aplicación de la transformada de Fourier para su análisis.

Por esos años (1947) se funda el Clay Minerals Group y como secretario del mismo inicia la publicación (en ciclostilo) del Clay Minerals Bulletin que andando el tiempo seria el Clay Minerals.

El espíritu abierto y siempre hambriento de conocer de McEwan, le habían hecho un precoz políglota (algo poco corriente en un anglófono) no solo poseía sólidos conocimientos de latín sino que en lenguas modernas era un perfecto conocedor del español, francés, alemán, sueco, esloveno y danés. (en los años cincuenta y ya en Granada coincidimos en dar clases de ruso con un amigo común el Dr A Pretel). No cabe duda que esto facilitó desde un principio el contacto con científicos europeos con el francés Jacques Mering y nuestro inolvidable Profesor J Martín Vivaldi. La rápida corriente de mutua simpatía que surgió de su conocimiento facilitó que por invitación del Director de la Estación Experimental de Zaidín en Granada, Profesor E Gutiérrez Ríos, el siempre inquieto Douglas se trasladase como Investigador invitado de CSIC a esta última ciudad en 1954.

Se inició entonces su primera etapa española de tres años, como investigador invitado del CSIC y colabora con el incipiente grupo de Martín Vivaldi (Girela Vilchez y el estudiante de Químicas, Rodríguez Gallego). Dos becarios del CSIC, Rausell Colom (Químico) y Ruiz Amil (Físico), realizan sus tesis doctorales bajo su dirección. Colaboradores del Prof Gutiérrez Ríos como Cano Ruiz, A Rodríguez y del Pino colaboran con él en el estudio de complejos de intercalación en montmorillonita y grafito.

Durante esa estancia conoce a la que sería su esposa Jean Hopley, se casa y tiene a su hija Helen. En el 1957 marcha a Dundee, para durante cinco años, trabajar como profesor en el Departamento de Física del Queen's College

En ese tiempo dirige las tesis doctorales de HH Sutherland y de F Aragón de la Cruz sobre complejos orgánicos de vermiculita y ácido grafitico respectivamente. Allí nace su hijo Niel.

En 1962 vuelve a España y permanece parte en Granada en la Estación Experimental del Zaidín con el grupo de Martín Vivaldi y parte en Madrid en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Central, con el grupo de Gutiérrez Ríos (Ramírez García, Cruz Cumplido, etc.)

En Granada inicia sus trabajos sobre la influencia del catión interlaminado en la hidratación y solvatación de la montmorillonita con Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego. Además con estos mismo comienza a realizar, con su conocida habilidad para el “bricolaje científico”, todo un sistema de producción de estructuras tridimensionales fotográfico. Los resultados primeros fueron muy positivos y varias multinacionales de la fotografía se interesaron inmediatamente. Pero el grupo se deshizo al ganar la cátedra de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Murcia, Rodríguez Gallego (1965) y volver a Madrid el Dr McEwan.

En 1966 comienza en Douglas una verdadera crisis de identidad. Muy angustiado ante tres grandes problema de la humanidad (población, recursos y medio ambiente) funda “The Conservation Society” que dirigió durante 20 años, pero los caminos que la ciencia y la mayoría de los científicos siguen, lo que se ha llamado científicismo, le desagradan de tal manera que el 1967 rompe definitivamente con el mundo científico y se retira a Co Waterford en Irlanda, y en una antigua casa del XVII de la Iglesia Irlandesa reformada, funda una pequeña editorial “Volturna Press” y se dedica a publicar cortas ediciones de libros en lenguas poco difundidas (retaco, euskera, etc.). Pero también dicta conferencias sobre muy variados temas de religión, conservacionismo e incluso parapsicología. Como buen humanista todo lo propio del hombre le interesaba.

En el 1985 tuve la satisfacción de invitarle a que diera en la Facultad de Ciencias de Granada, una magistral conferencia sobre lo que seguía siendo motivo e especial preocupación: la cada vez más profunda división entre las dos culturas: la científica y la humanística. Fue su ultima estancia en Granada. Desde 1975 residía en Hythe, Kent y allí murió el 12 de marzo de 2000.

La importancia de su labor científica se manifiesta en la frecuencia que son todavía citados sus trabajos sobre los interestratificados y la aplicación de la transformada de Fourier para su estudio.

Sus trabajos verdaderamente pioneros de los complejos arcilla-materia orgánica, siguen siendo de la máxima actualidad en campos que van desde la catálisis de procesos de polimerización a los relacionados con el origen de la vida. Su pensamiento científico siempre estuvo muy afectado por la filosofía y espiritualidad oriental (siempre se sintió muy próximo a una concepción budista del universo) en el campo de la cosmología coincidía con las ideas últimas del recientemente fallecido Fred Hoyle, incluso en el posible origen extraterrestre de la vida. Sus magistrales capítulos de las sucesivas ediciones de la Monografía de la Mineralogical Society, primeramente editada por su amigo G Brindley "X-ray identification and crystal structure of Clay Minerals" seguirán siendo un modelo de precisión y claridad inigualable. Para los que tuvimos la fortuna de conocerle, siempre recordaremos su maravillosa facilidad para expresar un problema en un elegante lenguaje matemático, su afabilidad y disponibilidad para atender a cualquier consulta y su generosa disposición a prestar libros de los más variados asuntos pero siempre exquisitamente seleccionados.

## **JOSÉ LINARES GONZÁLEZ**

### **Datos biográficos relevantes**

---

- Nacido el 15 de noviembre de 1935.
- Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Granada en octubre de 1958. Este mismo año comienza su formación científica.
- En 1965 es nombrado Colaborador Científico del CSIC.
- Durante 1966 realiza una estancia en Estrasburgo (Francia).
- En 1971 es nombrado Investigador Científico del CSIC.
- En 1978 es elegido Vocal de la Comisión Científica de la Junta de Gobierno del CSIC.
- En 1985 es nombrado Profesor de Investigación del CSIC.
- Durante 1994-1996 es nombrado Coordinador del Área de Recursos Naturales del CSIC.
- En 1996 es nombrado Socio de Honor del Grupo Italiano de la AIPEA.
- Líneas de Investigación:
  - Síntesis Mineral. Alteración experimental de rocas y minerales.
  - Mineralogía y geoquímica de sedimentos y suelos.
  - Geoquímica de isótopos estables.
  - Alteraciones hidrotermales de rocas volcánicas.
  - Tecnología de arcillas (Cerámica y Arqueología).
  - Barreras arcillosas para almacenamientos de residuos radiactivos.

## **SÍNTESIS DE MINERALES DE LA ARCILLA: CAOLINITA. 50 AÑOS DE EXPERIENCIAS**

**F Javier Huertas**

Estación Experimental del Zaidín. CSIC-Granada.

---

### **Introducción**

Los minerales de la arcilla constituyen el grupo de minerales secundarios más importantes de la corteza. En ésta se forman como producto de meteorización y alteración de otros minerales, en ambientes y bajo condiciones muy diversas. Su estructura, tamaño de partícula y propiedades fisicoquímicas y reológicas (i.e., tamaño de partícula, superficie específica, carga superficial, capacidad de adsorción) son la causa de que los minerales de la arcilla controlen las propiedades físico-químicas y mecánicas de suelos y sedimentos.

En un intento de conocer los procesos de génesis de minerales de la arcilla, se han realizado numerosas experiencias de laboratorio, tanto de alteración como de síntesis. De forma muy general, la diferencia entre unas y otras radica en dónde se pone el énfasis, si en el material de partida (alteración) o en los productos resultantes (síntesis). En cualquier caso, el objetivo es comprender los procesos naturales de formación de los minerales de la arcilla. En particular se han atendido algunos de los interrogantes que estos presentan, como son las condiciones termodinámicas de estabilidad, la cinéticas de las reacciones o las condiciones fisicoquímicas de formación (atendiendo tanto a los sólidos como a las soluciones).

Además del interés que tienen las Ciencias de la Tierra, minerales del grupo de las esmectitas se utilizan industrialmente, sobre todo en procesos catalíticos, fundamentalmente a raíz de la crisis del petróleo. El objetivo de estos ensayos es la preparación de materiales con unas características determinadas, los cuales pueden ser escasos en la naturaleza o no



encontrarse con suficiente pureza. Por tal motivo se han registrado patentes para la preparación de, entre otros minerales, hectorita.

De forma simplificada, las experiencias de síntesis consisten en la obtención de un material sólido por tratamiento de un sólido en contacto con una solución, bajo unas determinadas condiciones de temperatura, presión y tiempo. En algunas ocasiones el sólido de partida no existe, pues el producto final se forma por precipitación directa a partir de la solución. Los materiales de partida pueden ser de diversos tipos:

- minerales o rocas molidas,
- mezcla de óxidos,
- óxidos mixtos (vidrios),
- geles deshidratados (calcinados),
- geles hidratados.

Cada uno de estos materiales presenta una serie de ventajas e inconvenientes dependiendo de qué se desee obtener. Los más empleados son los óxidos y los geles, ya que presentan una mayor reactividad que los minerales.

La solución en contacto con el sólido constituye una de las claves del éxito o fracaso de las experiencias. En primer lugar hay que tener en cuenta el pH, que puede oscilar desde muy ácido a muy básico, y las modificaciones que puede sufrir a lo largo del tiempo de reacción. Este va a favorecer la solubilización de ciertos elementos o la precipitación de otros. Otra variable a considerar es la presencia de sales inorgánicas (tipo y concentración), así como de aniones con carácter quelante o de materia orgánica.

La temperatura de trabajo es frecuentemente la variable que controla la experiencia, ya que permite que se superen las barreras energéticas que determinan que el material de partida reaccione. Por encima de la temperatura de ebullición del agua está ligada a la presión, sea porque se trabaja a la presión de vapor a del agua, o porque se controla de forma

activa. Teniendo en cuenta la temperatura, las experiencias de síntesis se pueden clasificar dentro de tres grupos:

- $< 100^{\circ}\text{C}$ : temperatura ambiente y condiciones hidrotermales de baja temperatura.
- $100 - 250^{\circ}\text{C}$ : hidrotermal de baja temperatura.
- $> 250^{\circ}\text{C}$ : hidrotermal de alta temperatura.

La temperatura y la presión determinan además el tipo de material y la complejidad del reactor. Se han utilizado de vidrio, plásticos (i.e., polietileno, PFA), teflón, reactores metálicos, y cápsulas de Au o de Pt.

La última variable a señalar es el tiempo. Cada vez se va constatando más su importancia, ya que son numerosos los procesos que obedecen a un control cinético por encima del control termodinámico.

### **Experiencias preliminares**

Las primeras experiencias de síntesis de minerales de la arcilla datan de la década de los 30, en las que los autores afirman haber sintetizado minerales de la arcilla en condiciones hidrotermales (i.e., Enwell y Insley, 1935; Noll, 1935; Norton, 1939). La II Guerra Mundial introduce un paréntesis importante.

En la década de los 50 se realizan los primeros estudios sistemáticos de síntesis de minerales de la arcilla, dirigidos por Roy y colaboradores (i.e., Roy y Osborn, 1954; Roy y Roy, 1955), en Pennsylvania State University. El objetivo principal era determinar la temperatura de transformación y los límites de estabilidad de los minerales de la arcilla en ambientes metamórficos. Diferentes tipos de materiales de partida (minerales, mezcla de óxidos, geles) se sometieron a altas temperaturas ( $125 - 725^{\circ}\text{C}$ ) y presiones (hasta 2 kbar), en cápsulas de Au y Pt. Los productos se estudiaron mediante DRX (en cámara), microscopía óptica y electrónica (transmisión). La primera conclusión que se extrae es que la síntesis raramente producía fases puras, sino una mezcla de minerales en función de

las condiciones T-P y el material de partida. De éstos, los geles parecían más adecuados a estas experiencias ya que reaccionan más fácilmente. Actualmente se es bastante cauto en la interpretación de algunos resultados de Roy y colaboradores, debido a la escasa cantidad de material disponible al utilizar cápsulas de Au, y al desarrollo de las técnicas instrumentales en aquella época. Así, la presencia de algunos minerales se detectó solamente por estudios morfológicos en microscopía de transmisión.

En el caso de experiencias a baja temperatura hay que dar un salto al otro lado del Atlántico, donde Caillère, Hénin y colaboradores estudian la precipitación de minerales de la arcilla a partir de soluciones que contenían sílice, hierro, magnesio y aluminio, en condiciones de ebullición de agua. Estos autores observan que el pH determina los productos finales. Si el pH es alcalino (8.5-9.5), se forman esmectitas trioctaédricas o nontronitas. Si las condiciones son ligeramente ácidas el sistema evoluciona hacia minerales 1:1. Observan además que el Mg favorece la formación de la capa octaédrica y, por otra parte, que la precipitación de boehmita impide la formación de caolinita.

### **Precipitación de caolinita a baja temperatura**

La caolinita aparece generalmente en suelos ácidos, bien drenados y de baja salinidad. Se forma por precipitación a partir de soluciones o bien como producto de la alteración de rocas. Las experiencias realizadas en condiciones de baja temperatura tienen una marcada orientación edafológica, pues su objetivo es dilucidar el mecanismo de formación de caolinita en suelos.

Las experiencias de síntesis anteriores a 1970 no consiguieron resultados satisfactorios. Los diferentes autores concluyen que es necesario trabajar con soluciones muy diluidas, lo que implica operar con grandes volúmenes y muy pequeña cantidad de sólido, dificultando las determinaciones. Dichas soluciones debían encontrarse a pH ligeramente

ácido, pues en caso contrario se forman esmectitas (Caillère y Hénin, 1962). Por otra parte, la presencia de Mg o de cationes capaces de generar hidróxidos laminares provocaba la aparición de esmectitas o de antigorita (Caillère y Hénin, 1962).

Se han barajado diferentes razones que justificasen este fracaso, como son la necesidad de un aporte secuencial de Si y Al, la estabilización del  $Al^{VI}$  y no polimerización de la sílice (De Kimpe y Gastuche, 1964), o la alta energía de hidratación del  $Al^{3+}$  (Siffert y Wey, 1972).

La hipótesis de trabajo más aceptada consideraba que la sílice se fijaba sobre una capa octaédrica en formación. Sin embargo, a pH ligeramente ácido se produce la transformación de la gibsita (laminares) en boehmita (no laminares). Por ello, el tratamiento de geles amorfos en condiciones ácidas genera boehmita, que actuaba como inhibidor de la formación de caolinita.

Siffert y Wey ensayan el uso de soluciones de ácidos orgánicos ligeros, con objeto de aumentar la solubilidad del  $Al^{3+}$  a pH ácido. Según estos autores, la descomposición del complejo alumínico en una solución con sílice monómera debería de generar cadenas del tipo HO-Si-O-Al-OH que al condensar debían producir minerales de la arcilla. El resultado de estos ensayos es un precipitado de protocaolinita. El desencadenante de la reacción es la hidrólisis del complejo alumínico ocasionada por una variación del pH (Siffert, 1961; Siffert y Wey, 1962).

La primera síntesis de caolinita en condiciones edáficas se debe a Linares y Huertas (1971). A partir de las experiencias previas de Siffert y Wey, Linares y Huertas complejan el  $Al^{3+}$  mediante ácidos fúlvicos naturales, que estabilizaban dicho catión en coordinación octaédrica. La hidrólisis del complejo Al-Fulv. genera un material capaz de fijar la sílice monómera y evolucionar posteriormente hacia caolinita, dentro de una amplia gama de condiciones de pH (2-10) y de razones  $SiO_2/Al_2O_3$  (1-10). Los ácidos fúlvicos son estructuras demasiado complejas y los detalles del mecanismo no se exponen.

La Iglesia y Martín-Vivaldi (1972) continúan profundizando en el papel desempeñado por los ácidos fúlvicos en la síntesis de caolinita, deteniéndose en el efecto de la temperatura y del pH. Encuentran que la energía de activación es máxima a pH 6, en unas condiciones próximas a las que corresponden a la solubilidad mínima de gibsita y caolinita. La energía de activación disminuye a valores de pH ligeramente más ácidos o más básicos. Como en el caso de Linares y Huertas (1971), el envejecimiento de la solución de sílice monómera, aluminio y ácidos fúlvicos genera un precipitado compuesto por caolinita además de un material amorfo. Cuando este gel se trata hidrotermalmente a 135°C, fácilmente se transforma en caolinita si la solución contiene ácidos fúlvicos. Concluyen que dichos ácidos del suelo juegan un papel clave en el mecanismo que da lugar a la formación de caolinita.

En una serie de trabajos posteriores de La Iglesia y colaboradores (La Iglesia y Serna, 1974; La Iglesia y Martín-Vivaldi, 1975; La Iglesia et al., 1976) aplican con éxito las técnicas de precipitación homogénea a la síntesis de caolinita. Estas se basan en la modificación de las condiciones de saturación de la solución mediante una perturbación muy lenta que no genere gradientes de concentración. En los tres casos es la modificación muy lenta del pH mediante el empleo de resinas cambiadoras catiónicas en modo -H, aniónicas en modo -OH o mediante la hidrólisis de feldespatos la fuerza que determina la precipitación de caolinita a partir de una solución muy diluida de sílice y  $Al^{3+}$ .

### **Síntesis hidrotermal a partir de geles**

Las experiencias de síntesis en condiciones hidrotermales han resultado mucho más productivas. Las primeras experiencias a las que se hizo referencia, tanto las realizadas en los años 30 como las debidas a Roy y colaboradores, se realizaron en condiciones hidrotermales. Constituyen los

primeros casos en los que se obtiene caolinita experimentalmente. Sin embargo, los rendimientos obtenidos por debajo de 250°C eran escasos.

Partiendo de las experiencias realizadas en condiciones de temperatura ambiente, De Kimpe y colaboradores (De Kimpe, 1969; De Kimpe, 1976; De Kimpe et al., 1981; De Kimpe y Kodama, 1984) diseñan una serie de experiencias para sintetizar hidrotermalmente caolinita a partir de geles hidratados. La cohidrólisis de tetraetilortosilicato (TEOS) y de triisopropóxido de aluminio (TIPA) genera un precipitado, que secado a 110°C tiene una composición correspondiente a un aluminosilicato hidratado, cuya estructura corresponde a una red de Si, Al<sup>IV</sup> y Al<sup>VI</sup>. La razón Si/Al se puede variar modificando las cantidades de TEOS y TIPA. Las experiencias se realizan en medio ácido, neutro (soluciones salinas o agua destilada) o alcalino. Las temperaturas de trabajo varían entre 175 y 230°C.

En medio ácido y neutro se produce desmezcla del gel, con formación de boehmita o pseudoboehmita y de material amorfo. En medio básico, la evolución del gel depende del catión utilizado. Así en NaOH se forma caolinita, a través de la cristalización intermedia de esmectitas y zeolitas. El comportamiento del gel es muy diferente en presencia de KOH, ya que sólo se forma caolinita, sin pasar a través de otras fases minerales intermedias. Geles con una razón Si/Al ~ 1.25 son los que producen mayor rendimiento en caolinita y mejor cristalinidad. El mecanismo de formación transcurre según estos autores a través de la hidrólisis del gel y la sustracción de Si, que genera cadenas Si-O-Al-OH que condensan para formar caolinita o fases intermedias como zeolitas y esmectitas.

Rodrique et al. (1972) estudiaron la transformación de geles silico-alumínicos hidratados en caolinita, y el efecto del pH (HCl y agua), temperatura (175 - 250°C), y la composición del gel. Observaron que en medio ácido el gel se transforma en boehmita, cristalizando caolinita cuanto más alta era la temperatura. El exceso de Si favorece la cristalización de caolinita. No encuentran fases intermedias. Morfológicamente, el gel

evoluciona hacia partículas esféricas, filamentos, membranas y finalmente láminas. Desgraciadamente no hay datos microanalíticos de las partículas. Sugieren el mecanismo de sustracción de sílice y la condensación de cadenas O–Si–O–Al–OH, más probable a la fijación de SiO<sub>4</sub> sobre una lámina de hidróxido de Al.

El efecto del pH y la concentración de cationes alcalinos fue estudiado por Eberl y Hower (1975). Observaron que en medio neutro el aumento de la razón (alcalinos)/(H<sup>+</sup>) contribuye a inhibir la cristalización de caolinita. En medio ácido Li, Na, K, Mg y Ca también inhiben la cristalización. Estos resultados están de acuerdo con los diagramas de equilibrio. En sus experiencias observan que la temperatura favorece la cristalización de caolinita, así como el efecto inhibitorio de la presencia de fases de alta temperatura.

Tomura y colaboradores toman relevo del grupo de De Kimpe e inician una serie de estudios de cristalización de caolinita en condiciones hidrotermales. La diferencia más importante radica en el material de partida: una mezcla estequiométrica de Si y sol de Al, secada y posteriormente calcinada a 600°C, cuya estructura no corresponde a un aluminosilicato, sino una mezcla de sílice y alúmina. El tratamiento hidrotermal se realiza en agua a 150-350°C. Los productos de reacción están constituidos por caolinita con diferentes morfologías y material amorfo. No aparece ninguna otra fase mineral. Tomura et al. (1983, 1985ab) son los primeros autores que identifican partículas esféricas de caolinita. Interpretan su formación como resultado de la precipitación en condiciones de alta saturación (sin embargo carecen de datos de análisis de las soluciones) en experiencias en las que la relación sólido/líquido es alta. Con el tiempo desaparecen en favor de caolinita laminar.

Después de estos estudios, el grupo de Tomura inicia una serie de ensayos sistemáticos para estudiar el efecto de la presencia de semillas de caolinita o dickita, de los iones en la solución, y del tipo de material de

partida. La presencia de semillas aumenta el rendimiento de la reacción, especialmente si son de caolinita (Tomura et al., 1990ab). Además, modifica la morfología de los agregados de cristales, que en ausencia de semillas forman rosas.

El efecto de la solución depende tanto de la concentración como de los iones presentes (Miyawaki et al., 1991). Así, no hay efectos significativos en concentraciones inferiores a 0.001 M. El efecto inhibitor de cationes divalentes es superior al de monovalentes. Sin embargo,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  interfieren seriamente en la cristalización. Respecto a los aniones, sulfatos y acetatos interfieren más que nitratos y cloruros. El uso de carbonatos o hidróxidos sólo afecta el proceso en concentraciones altas.

Los geles precipitados en medio ácido son más ricos en  $\text{Al}^{\text{VI}}$  que los obtenidos en medio alcalino (Satokawa et al., 1994). Su estructura es próxima a la alofana o a la proto-imogolita. Los productos resultantes consisten en caolinita laminar bien cristalizada, formada a través de un intermedio tipo boehmita. En el caso de los geles obtenidos en medio alcalino, se forma caolinita esférica, que posteriormente evoluciona a caolinita laminar de cristalinidad inferior a la antes citada. Por otra parte, la síntesis a partir de silicato cálcico y soluciones de  $\text{AlCl}_3$  es más lenta que a partir de geles y no produce partículas esféricas (Miyawaki et al., 1993). La molienda del material de partida aumenta su reactividad (Miyawaki et al., 1995). Estos resultados indican que la estructura y ordenación a nivel atómico del material de partida juega un papel muy importante en el proceso de cristalización. Sin embargo, estos resultados no son directamente aplicables a los geles utilizados por De Kimpe y colaboradores.

Otro grupo que ha realizado importantes investigaciones relacionadas con la síntesis de caolinita ha sido el de Decarreau y colaboradores. Sin embargo se han orientado bastante hacia la preparación de materiales especiales, como la síntesis de caolinita rica en hierro, (Petit y Decarreau,



1990) o la inclusión de metales de transición dentro de la estructura (i.e., Petit et al., 1995; Martin et al., 1998).

El siguiente relevo corresponde al grupo de Linares, que aborda la síntesis de caolinita siguiendo el método de De Kimpe y colaboradores. El objetivo principal es el estudio cinético de la formación hidrotermal de caolinita y profundizar en el mecanismo de formación. Es de destacar especialmente el interés por la cuantificación de los procesos. Hay pocos antecedentes, destacando Rayner (1962) y Tomura et al. (1985a), que estudian la cinética de la reacción y obtienen una energía de activación de 66.7 y 60.7 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Los geles coprecipitados con diferentes razones Si/Al (1.8 - 0.7) se trataron en solución de KOH 0.1 M a diferentes temperaturas (150 - 250°C) y tiempos (de 6 horas a 2 meses). El estudio morfológico por microscopía electrónica reveló la cristalización de caolinita con diferentes morfologías (esferas, cristales tabulares y láminas), cuya formación dependía del tiempo y de la composición (Fiore et al., 1995). Tal como señalara Tomura et al. (1985a), las esferas constituían una forma metaestable de la caolinita. Sin embargo, el estudio mediante SEM permitió observar cómo éstas se formaban directamente a partir de la superficie del gel, proponiéndose un mecanismo de formación *in-situ*. Aunque el análisis de las soluciones reveló que las esferas cristalizan tanto en soluciones subsaturadas como sobresaturadas (Huertas et al., 1999), no se puede excluir el mecanismo de precipitación. Por otra parte, las esferas presentaban un diagrama de DTA-TG característico, con temperatura de deshidroxilación inferior al de la caolinita laminar (Huertas et al., 1997). Por otra parte, los cristales tabulares y laminares representan morfologías más estables, originadas por desagregación/disolución de las esferas o precipitación de la solución.

El análisis de la evolución de las diferentes morfologías y el rendimiento total de la reacción frente al tiempo permitieron el estudio cinético detallado (Huertas et al., 1999). Este indicaba que la reacción obedece a un

mecanismo en dos etapas, formándose la caolinita a través de un intermedio, que se identificaba con la caolinita esférica. Esta hipótesis era corroborada por el análisis de los sólidos mediante DTA-TG, donde podía observarse la presencia y evolución de los dos tipos principales de caolinita (Huertas et al., 1997). La primera etapa corresponde a la formación de caolinita esférica, con una energía de activación de  $82 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La segunda etapa, un orden de magnitud más lenta, se asocia a la precipitación de caolinita, con una energía de activación de  $71 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Aunque hay efectos derivados de la composición del gel, estadísticamente no son significativos.

Una implicación importante de estas contribuciones de Linares y colaboradores es el cálculo de las velocidades de precipitación de caolinita en condiciones hidrotermales naturales. A pesar de que una de las grandes dudas planteadas sobre la validez de los datos de laboratorio y su extrapolación a condiciones de baja temperatura, los datos extrapolados son consistentes con la bibliografía. Por otra parte, la aplicación de las velocidades extrapoladas a temperatura ambiente a la formación de caolinita en condiciones edáficas permite estimar tiempos de formación análogos a los obtenidos por otros métodos (Linares y Huertas, 1998).

### **Síntesis hidrotermal de caolinita a partir de otros materiales**

Los ensayos de laboratorio orientados a la conversión de otros minerales o vidrios naturales en caolinita no son demasiado abundantes, especialmente comparados con las esmectitas.

Poncelet y Brindley (1967) obtienen caolinita por tratamiento ácido de montmorillonita intercalada con hidroxipolímeros de Al a  $157\text{-}220^\circ\text{C}$ . En ausencia de los polímeros, sólo en medio muy ácido se inicia la reacción. El mecanismo propuesto considera la formación de una especie de clorita dioctaédrica que actuaría como intermedio; el medio ácido es necesario para romper y reorganizar la red silicatada. Los autores añaden evidencias de esta reacción en suelos.

Por el contrario, Oberlain y Couty (1970) realizan experiencias similares a las de Poncelet y Fripiat (1968), con resultados similares. Sin embargo, en ningún caso encuentran una fase clorítica, sino un gel amorfo (medio muy ácido) o boehmita. Para que cristalice caolinita, la transformación debe ser suficientemente lenta para que la boehmita no se ordene. El proceso transcurre a través de una fase boehmita o pseudobohmita que se comporta como un iniciador de la reacción, capaz de fijar la sílice soluble sobre los numerosos sitios activos.

Srodon (1980) preparó interstratificados Sm/K a partir de esmectita y  $\text{AlCl}_3$  sólido en medio ácido. Esta fase se forma por disolución de algunas láminas de esmectita y cristalización (precipitación) de caolinita en la interlámina. Sus resultados indican que la fase clorítica identificada por Poncelet y Brindley (1967) era probablemente un interstratificado Sm/K. Señala que tanto la transformación directa como a través de una fase Sm/K se dan en la naturaleza. La diferencia entre ambos es dónde cristaliza la caolinita: dentro o fuera de la interlámina.

Por otra parte, De Kimpe y Fripiat (1968), siguiendo las experiencias de Poncelet y Brindley (1967), postulan un mecanismo basado en la aluminización de la sílice. Para probar esta hipótesis trataron hidrotermalmente (175 y 220°C) zeolitas cambiadas con  $\text{H}^+$  y  $\text{Al}^{3+}$ . El resultado fue la conversión de la red tridimensional en caolinita. Según los autores, la hidratación del  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y su desestabilización en medio ácido provoca la despolimerización del tectosilicato y la formación de cadenas  $\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$ , que posteriormente condensan en agujas y láminas. Presentan por tanto un mecanismo alternativo a la sustracción de sílice o a la silificación de una estructura laminar de un hidróxido de aluminio.

Otro grupo de experiencias muy interesantes, que han ido tomando cada vez más relevancia han sido las de alteración de vidrios, ya que proporcionan información sobre los primeros estadios de alteración y formación de minerales de la arcilla. Aunque en este tema la bibliografía es

extensa y las experiencias se vienen realizando desde hace bastante tiempo, se podrían destacar un grupo de trabajos llevados a cabo por Kawano, Tomita y colaboradores. Estos autores someten vidrio volcánico natural (obsidiana y pumita) a diferentes condiciones de alteración hidrotermal (90 - 225°C, en medios ácido, neutro y alcalino). Es muy importante señalar que en todos los casos el material utilizado, aun siendo obsidiana, presenta un cierto grado de hidratación y, por consiguiente, de despolimerización de la red de sílice y presencia de hidroxilos estructurales.

Los productos de la alteración dependen en gran medida del pH de la solución. Así, las condiciones neutras o alcalinas favorecen la formación de esmectita dioctaédrica y zeolitas (Kawano y Tomita, 1992, 1993; Kawano et al., 1993; Tomita et al., 1993), mientras que en condiciones ácidas se forman caolinita y haloisita (Kawano y Tomita, 1993, 1995). En todos los casos detectaron la presencia de boehmita, que se forma inicialmente, para transformarse posteriormente en otra fase, y alofana, además de una capa de alteración envolviendo la obsidiana. La alofana precipita como fase metaestable dentro de un amplio rango de razones Si/Al y de pH. La temperatura favorece la formación de caolinita frente a haloisita. No se observan fases intermedias, por lo que asumen el mecanismo de precipitación. Establecen además que la caolinita esférica es una fase metaestable que se forma a temperaturas superiores a 150°C en lugar de la haloisita. Señalan que las fases formadas a lo largo del tiempo obedecen más a un control cinético que termodinámico.

Las experiencias de alteración de obsidiana fresca (LOI 0.45 %) realizadas por Fiore y colaboradores han aportado información valiosa sobre el mecanismo de transformación del vidrio en fases ordenadas. La cantidad de material cristalino obtenido fue bastante escasa. Así, a 82°C y pH 5-6 se observó la transformación *in-situ* del material vítreo en agujas de protohaloisita, ubicadas dentro de los granos de obsidiana, en la capa de alteración (Fiore et al., 1999). El proceso que desencadena la reacción es el

intercambio de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  por  $\text{H}_3\text{O}^+$ . En medio ligeramente alcalino y temperaturas de 150-200°C la obsidiana evoluciona hacia esmectita (Fiore et al., 2001). En este caso también se han estudiado los primeros estadios de alteración de la obsidiana, con formación de dominios de proto-minerales dentro de la capa de alteración.

### **Síntesis alta temperatura**

El objeto de las experiencias de síntesis a alta temperatura se dirige a establecer el límite de estabilidad de la caolinita y su temperatura de transformación en fases de más alta temperatura. Estas experiencias siguen la línea de los trabajos realizados por Roy y colaboradores (Roy y Osborn, 1954; Roy y Roy, 1955). Por ejemplo, Eberl y Hower (1975) establecen el límite de estabilidad en función de la relación Si/Al: Si esta es superior a 2, la caolinita desaparece a 345°C y 2 kbar, mientras si  $\text{Si/Al} < 2$ , la caolinita permanece hasta una temperatura de 405°C. Por otra parte, De Vijnck (1973, 1976) realiza un estudio similar utilizando geles con diferentes relaciones Si/Al, caracterizando las fases formadas a temperaturas entre 300 y 650°C.

### **Discusión y conclusiones**

Toda esta serie de trabajos destacados, en los que los grupos españoles en general y el del Prof. Linares en particular han tenido un papel relevante, han contribuido a poderosamente a mejorar el conocimiento del mecanismo de formación de la caolinita en condiciones tanto ambientales como hidrotermales.

En condiciones ambientales se pone de manifiesto cómo la caolinita se forma por precipitación de soluciones muy diluidas, con aportes muy lentos de Si y Al, de manera tal que no se alcance la sobresaturación de la solución. Las condiciones termodinámicas no estarían estrictamente controladas por la solubilidad de las fases minerales cristalinas (i.e., gibsita o caolinita), sino por los correspondientes geles o amorfos. La hidrólisis de minerales primarios, la

presencia de materia orgánica o el drenaje del suelo van a crear unas condiciones favorables al desarrollo de este mineral. Queda de forma general excluida la formación de caolinita en medio alcalino, debido a restricciones termodinámicas. La dificultad principal en medio ligeramente ácido es el control de las actividades de sílice y de  $Al^{3+}$ . Estas pueden ser controladas por un drenaje intenso, en el primer caso, y por la presencia de materia orgánica, en el otro. Pone además de manifiesto la importancia de la simultaneidad de los aportes de los dos elementos. En caso contrario se podrán formar depósitos de sílice o hidróxidos de aluminio, difíciles de caolinitizar.

Sin embargo, aún existen aspectos no clarificados y fuertes interrogantes sobre las etapas que dan lugar al mecanismo de precipitación, a su cinética o a las restricciones de tipo termodinámico. Por otra parte son escasos los estudios que permiten una adecuada cuantificación del proceso. Es necesario establecer las similitudes y las diferencias en el mecanismo que genera la caolinita en suelos o en zonas de intensa alteración de rocas. Se asume un proceso de precipitación, lo cual no excluye que pueda producirse una transformación *in-situ*. Esto, sin embargo, parece muy difícil de demostrar en condiciones de laboratorio, donde el tiempo es el factor limitante más importante. Por otra parte se ha puesto de manifiesto la importancia de la materia orgánica, pero es necesario clarificar cómo actúa o qué papel juegan en estos procesos los microorganismos presentes tanto en el suelo como en los sedimentos. El principal reto que demuestra cuánto se desconoce el mecanismo es la obtención de caolinita de buena cristalinidad en condiciones ambientales.

Las experiencias hidrotermales presentan un panorama más optimista, habiéndose conseguido caolinita bien cristalizada, con un alto rendimiento del proceso. Sin embargo la impresión general es de unas investigaciones bastante empíricas, tanto en los materiales de partida como en las condiciones de síntesis.

La caolinita y la haloisita se forman por alteración hidrotermal del vidrios volcánicos. En es este sentido, la utilización de geles parece bastante razonable, al reproducir en cierta manera la estructura del material de partida. La utilización directa de vidrios volcánicos trata de evaluar directamente las condiciones de alteración. Las experiencias con esmectitas apuntan también hacia condiciones de baja temperatura. Aunque es difícil una comparación directa de los diferentes grupos de experiencias, y la extrapolación a baja temperatura puede ser compleja, todos los resultados descritos arrojan luz sobre diferentes aspectos del proceso.

Parece bastante claro que la formación de caolinita se produce en condiciones ligeramente ácidas, es decir, cuando la razón (alcalinos)/(H<sup>+</sup>) es baja. Esto significa condiciones de intenso lavado. Estas condiciones termodinámicas las exponen Eberl y Hower (1975), y responden al efecto negativo de los cationes observado por Miyawaki et al. (1991). Incluso, las experiencias realizadas en soluciones alcalinas con geles (De Kimpe, 1976; De Kimpe et al., 1981; Huertas et al., 1999) transcurren realmente en medio ligeramente ácido, debido a una reacción de intercambio de H<sup>+</sup> del gel con cationes de la solución. Si la solución es ligeramente alcalina la fases estables son esmectitas o zelolitas. Las condiciones muy ácidas producen una desmezcla del material y formación de fases aluminicas.

Una de las cuestiones más controvertidas del mecanismo de formación de la caolinita y de otros minerales de la arcilla es cómo se produce el paso desde el material de partida al producto final. La reacción puede transcurrir por disolución/precipitación o por transformación *in-situ*. Las diversas experiencias indican que ambos casos son posibles y dependen del material de partida. En algunos casos el límite entre ambos mecanismos es bastante sutil. En el caso de la transformación de esmectita en caolinita o en interstratificados Sm/K, la distinción del proceso radica exclusivamente en dónde se produce el cambio de estructura: en el espacio interlaminar o en el exterior de las partículas.

En el caso de los geles o de los vidrios el proceso puede ser más clarificador. En general parece que los cristales de hábito hexagonal son resultado de crecimiento desde la solución. Por el contrario, las partículas de caolinita esférica son una fase metaestable formada en los primeras etapas de evolución del material de partida. Tomura et al. (1983, 1985a), que utiliza una mezcla calcinada de óxidos, sugiere que la formación de la caolinita esférica se debe a un proceso de disolución/precipitación, de acuerdo con las morfologías que se predicen mediante teorías de crecimiento de cristales. Desgraciadamente carece de datos de análisis de la solución. Este es también el mecanismo que propone González Jesús et al. (2000) para las esferas formadas durante la recristalización hidrotermal de caolinita. Pero la gran diferencia es que en este segundo caso las láminas de caolinita se agrupan en torno a cristales de anatasa.

De Kimpe y colaboradores utilizan para la síntesis geles silicoalumínicos, pero no realizan observaciones mediante microscopio electrónico. Sin embargo, el comportamiento de ciertos parámetros como es el área superficial permiten deducir que se forman esferas de caolinita, por analogía con las experiencias de Fiore et al. (1995) y Huertas et al. (1999). Estos autores deducen que la transformación ocurre *in-situ* y no necesariamente en condiciones de sobresaturación. El hecho sorprendente es que cuando se observan cortes de las esferas encontradas por Tomura et al. (1985a) y por Huertas (resultados no publicados) la estructura de ambas es la misma. A su vez, es muy diferente de la estructura de las esferas de haloisita encontradas en la naturaleza o formadas por alteración de vidrio volcánico, o de las esferas crecidas en torno a núcleos de otro mineral. En el caso que se está considerando, los cortes han permitido mostrar claramente que el gel se reorganiza, sin evidencias de que se pase por un proceso de disolución/precipitación (Huertas, no publicado).

Estos resultados son análogos a los encontrados en vidrios naturales, tanto alterados de forma natural (Tazaki et al., 1989, 1992) o



experimentalmente (Fiore et al., 1999, 2001) en los que se forman dominios de proto-arcillas. El mecanismo que desencadena el proceso es la hidratación del vidrio y el intercambio de cationes por protones, lo cual provoca la hidrólisis y reorganización de las cadenas O-Si-O-Al-O. Este debe ser, presumiblemente, el mecanismo que genera las esferas en el gel sintético.

La similitud de las esferas formadas a partir de los dos tipos de geles deja una duda sobre la posible reorganización de la mezcla de óxidos, o la presencia de microambientes supersaturados dentro del aluminosilicato.

Kawano y Tomita (1995) realizan la síntesis utilizando vidrio volcánico. Establecen un límite inferior para las esferas de 150°C, y condiciones de alta concentración de sílice. A temperaturas inferiores encuentra haloisita. Haloisita esférica ha sido identificada mediante microscopía electrónica como producto de meteorización de tobas (i.e., Sudo y Yotsumoto, 1977). También ha sido identificada en sedimentos ricos en carbón (Senkayi et al., 1984; Ward y Roberts, 1990), asociados a cenizas volcánicas alteradas. Querol (comunicación personal) encontró esférulas de caolinita dentro de sedimentos de carbón no asociados a sedimentos de origen volcánico. La formación de éstas parece deberse a la alteración ácida de sedimentos atrapados dentro del carbón, a través de la formación de un gel intermedio. Dicho mecanismo parece similar al que se describe en los geles.

Actualmente se tiene una mejor comprensión del mecanismo de formación de caolinita por alteración hidrotermal de silicatos. Las experiencias se han desarrollado claramente con éxito. Los retos que se presentan actualmente se dirigen más hacia conocer mejor de qué forma la hidrólisis del material de partida da lugar a caolinita o a otro filosilicato. El uso de técnicas espectroscópicas como la resonancia magnética nuclear, o de microscopía electrónica de alta resolución, puede ser de gran ayuda para estudiar la reordenación del material, los cambios de coordinación del Al, o los procesos de eliminación de Si o de Al.

Además es necesario profundizar en las diferencias y similitudes entre la reacción en condiciones superficiales o hidrotermales. La apariencia de mecanismos diferentes puede ser el resultado de diferentes aproximaciones experimentales que induzcan diferentes caminos de reacción.

En cualquier caso, las experiencias descritas son un claro ejemplo de la importante contribución de la geoquímica experimental a la comprensión y cuantificación de los procesos que gobiernan la génesis y alteración de minerales en la corteza terrestre.

Finalmente apuntar solamente la importancia de los estudios realizados por el grupo de Decarreau relacionados con la síntesis de caolinita con contenidos importantes de otros cationes metálicos. El resultados más novedoso del grupo de Linares es la síntesis, por primera vez, de caolinita de gran cristalinidad y con un contenido en hierro octaédrico cercano al 20 %. Estos productos pueden tener aplicabilidad como nuevos materiales.

## **Bibliografía**

- Caillère S, Hénin S (1962) Colloques Int CNRS, Paris, 105: 31-43  
De Kimpe CR (1969) Clays Clay Miner 17: 37-38  
De Kimpe CR (1976) Clays Clay Miner 24, 200-207  
De Kimpe CR, Fripiat JJ (1968) Amer Mineral 53: 216-231  
De Kimpe CR, Kodama H (1984) Clay Miner 19: 237-242  
De Kimpe CR, Gastuche MC (1964) Amer Miner 49: 1-16  
De Kimpe CR, Kodama H, Rivard R (1981) Clays Clay Miner 29: 446-450  
De Vijncck (1973) Silicates Industriels 38: 193-210  
De Vijncck (1976) Silicates Industriels 41: 451-461  
Eberl DD, Hower J (1975) Clays Clay Miner 23: 301-309  
Ewell RH, Insley H (1935) J Res Nat Bur Stand 15: 173-186  
Fiore S, Huertas FJ, Huertas F, Linares J (1995) Clays Clay Miner 43: 353-

- Fiore S, Huertas FJ, Tazaki K, Huertas F, Linares J (1999) *Eur J Mineral* 11: 455-469
- Fiore S, Huertas FJ, Huertas F, Linares J (2001) *Clay Miner* (en prensa)
- González Jesús J, Huertas FJ, Linares J, Ruiz Cruz MD (2000) *Appl Clay Sci* 17: 245-263
- Huertas FJ, Fiore S, Linares J (1997) *Clays Clay Miner* 45: 587-590
- Huertas FJ, Fiore S, Huertas F, Linares J (1999) *Chem Geol* 156: 171-190
- Kawano M, Tomita K (1992) *Clays Clay Miner* 40: 666-674
- Kawano M, Tomita K (1993) *Nendo Kagaku* 33: 59-71
- Kawano M, Tomita K (1995) *Clays Clay Miner* 43: 212-222
- Kawano M, Tomita K, Kamino Y (1993) *Clays Clay Miner* 41: 431-441
- La Iglesia A, Martín-Vivaldi JL (1972) *Proc. Int. Clay Conf.*, 1972. Ed. Serratos JM. 173-185
- La Iglesia A, Martín-Vivaldi JL (1975) *Clay Miner* 10: 399-405
- La Iglesia A, Serna J (1974) *Estudios Geol* 30: 281-287
- La Iglesia A, Martín-Vivaldi JL, López Aguayo F (1976) *Clays Clay Miner* 24: 32-42
- Linares J, Huertas F (1971) *Science* 171: 896-897
- Linares J, Huertas FJ (1998) 2<sup>nd</sup> *Mediterranean Clay Meeting*, Aveiro. 1: 47-65.
- Martin F, Petit S, Decarreau A, Ildefonse Ph, Grauby O., Beziat D., De Parseval Ph, Noack Y (1998) *Clay Miner* 33: 231-241
- Miyawaki R, Tomura S, Samejima S, Okazaki M, Mizuta H, Maruyama S, Shibasaki Y (1991) *Clays Clay Miner* 39: 498-508
- Miyawaki R, Tomura S, Inukai K, Okazaki M, Toriyama K, Shibasaki Y, Kamori M (1993) *Clay Sci* 9: 21-32
- Miyawaki R, Tomura S, Okazaki M, Satokawa S, Sugiyama K (1995) 9: 199-217
- Noll W (1935) *Neus Jahrb Mineral Geol Paleontol Abh Abt A* 70: 67-115
- Norton FH (1939) *Amer Mineral* 27: 1-17

- Oberlain A, Couty R (1970) *Clays Clay Miner* 18: 347-356
- Petit S, Decarreau A (1990) *Clay Miner* 25: 181-196
- Petit S, Decarreau A, Mosser C, Ehret G, Grauby O (1995) *Clays Clay Miner* 43:482-494
- Poncelet GM, Brindley GW (1967) *Amer Mineral* 52: 1161-1173
- Rayner JH (1962) *Colloques Int CNRS, Paris*, 105: 123-127
- Rodrique L, Poncelet G, Herbillon A (1972) *Proc. Int. Clay Conf.*, 1972. Ed. Serratosa JM. 187-198
- Roy DM, Roy R (1955) *Amer Mineral* 40: 147-178
- Roy R, Osborn EF (1954) *Amer Mineral* 39: 853-885
- Satokawa S, Osaki Y, Samejima S, Miyawaki R, Tomura S, Shibasaki Y, Sugahara Y (1994) *Clays Clay Miner* 37: 143-150
- Senkayi AL, Dixon JB, Hossner LR, Abder-Suhman M, Fanning DS (1984) *Clays Clay Miner* 32: 259-271
- Siffert B (1961) *Mém Serv Carte Géol* 21: 1-84
- Siffert B, Wey R (1962) *C R Acad Sci Paris* 253: 142-144
- Siffert B, Wey R (1972) *Proc. Int. Clay Conf.*, 1972. Ed. Serratosa JM. 159-172
- Srodon J (1980) *Clays Clay Miner* 28: 419-424
- Sudo T, Yotsumoto H (1977) *Clays Clay Miner* 25: 155-159
- Tazaki K, Fyfe WS, van der Gaast SJ (1989) *Clays Clay Miner* 37: 348-354
- Tazaki K, Tiba T, Aratani M, Miyachi M (1992) *Clays Clay Miner* 40: 122-127
- Tomita K, Yamane H, Kawano M (1993) *Clays Clay Miner* 41, 655-661
- Tomura S, Shibasaki Y, Mizuta H, Kitamura M (1983) *Clays Clay Miner* 31: 413-421
- Tomura S, Shibasaki Y, Mizuta H, Kitamura M (1985a) *Clays Clay Miner* 33: 200-206
- Tomura S, Shibasaki Y, Mizuta H, Sunagawa I (1985b) *Clay Sci* 6: 159-166
- Tomura S, Shibasaki Y, Miyawaki R, Mizuta H, Yamashita Y (1990a) *Clay Sci* 7: 315-323

- Tomura S, Miyawaki R, Maeda M, Shibasaki Y, Samejima S, Yamashita Y  
(1990b) Proc 9<sup>th</sup> Int Clay Conf, Sci Géol Mém 89: 63-69
- Ward CR, Roberts FI (1990) Clays Clay Miner 38: 501-506