BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
ARTICULO DE REVISION

Características generales, propiedades, yacimientos y aplicaciones de pirofilita. I: Estructura, síntesis y características térmicas

P.J. SÁNCHEZ SOTO Y J.L. PÉREZ RODRÍGUEZ
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.)-Universidad de Sevilla, c/ Américo Vespuccio s/n. Isla de la Cartuja, 41092-Sevilla

La pirofilita es un hidroxialuminosilicato que pertenece a los silicatos laminares de tres capas dioctaédricos, siendo el miembro alumínico del grupo talco-pirofilita. En la primera parte de la presente revisión, se exponen y describen las investigaciones realizadas sobre la estructura de dicho silicato, sus propiedades, su síntesis en el laboratorio y la formación de soluciones sólidas. Seguidamente, se describen, revisan y discuten las investigaciones realizadas sobre sus características propiedades térmicas, en concreto los procesos de deshidroxilación y formación de fases de alta temperatura, así como su rehidroxilación. Se presta atención a las investigaciones realizadas sobre la formación de mullita a partir de pirofilita y materias primas que la contienen mediante tratamientos mecánicos y térmicos, así como aprovechando su alta inercia química en medio ácido fuerte que permite incluso separarla de otros silicatos presentes en mezclas naturales con pirofilita.

Palabras clave: Pirofilita, politipismo, deshidroxilación, mullita, refractarios, alta presión, materiales avanzados.

Pyrophyllite. Part I: General properties, crystal structure, laboratory synthesis, dehydroxylation

Pyrophyllite is a hydroxialuminosilicate that belongs to the three-layer dioctahedral silicates, being the aluminium member of the Talc-Pyrophyllite Group. In the present review article (Part I), it is shown and described the research carried out on the pyrophyllite crystal structure, its general properties, laboratory synthesis and formation of solid solutions. It is also described, reviewed and discussed the research focused on the characteristic thermal properties, in particular the dehydroxylation and rehydroxylation processes, and the formation of high-temperature phases by thermal treatment. It is reviewed the research works on mullite formation from pyrophyllite, and pyrophyllite raw materials, by thermal and combined mechanical (by grinding) and thermal treatment, as well as by chemical treatment in acid media, which allows to separate it from other silicates.

Key words: Pyrophyllite, polytypism, dehydroxylation, mullite, refractories, high-pressure, advanced materials.

1. INTRODUCCIÓN: PROPIEDADES Y DISTINCION ENTRE PIROFILITA Y TALCO

La pirofilita es un silicato de aluminio hidratado de composición química 66,7 % de sílice en peso, 28,3 % de alúmina y 5 % de agua de constitución o estructural. Pertenece a los silicatos de tres capas dioctaédricos, siendo el miembro alumínico del grupo talco-pirofilita (1). Al no sustituirse el aluminio por el magnesio, no se observa entre los minerales del grupo ninguna formación de cristales mixtos. Tanto la pirofilita como el talco presentan propiedades semejantes, como son la escasa dureza (entre 1 y 2 en la escala de Mohs), su completa exfoliación según (001) y sus buenas propiedades térmicas, aislantes y eléctricas (2,3), utilizándose la pirofilita principalmente como refractario por su temperatura de fusión cercana a los 1800°C, a diferencia del talco que posee una refractariedad inferior. Por todas estas razones, durante muchos años ha existido cierta imprecisión a la hora de distinguir estos dos silicatos, sobre todo atendiendo a la similitud de caracteres externos, lo que ha producido a menudo su confusión y, en consecuencia, que los datos estadísticos de producción aparezcan conjuntos. Sin embargo, en la bibliografía de los últimos años se comprueba una separación cada vez más neta entre los dos minerales, siendo la pirofilita más abundante de lo que se pensaba en un principio (2).

La pirofilita se presenta en cristales aislados y, en ciertos casos, en agregados laminares radiales y con aspecto fibroso, blanda y untuosa al tacto, muy parecida externamente al talco, como se ha mencionado, y con una densidad de 2,8 g/cm^3 (1-4). Se distingue del talco cuando se trata con una pequeña cantidad de nitrato de cobalto y se calcina, ya que entonces toma coloración azul debido a la espinela que se forma con el aluminio, siendo la coloración de violeta pálida si es talco el que se somete a este ensayo. Al contrario que el talco, destaca su gran inercia química, no siendo atacada ni por el ácido fluorhídrico en caliente, ni tampoco en mezclas de éste con ácido nítrico y perclórico en un sistema abierto, pero es descompuesta parcialmente por el ácido sulfúrico en caliente (3).

Se conoce una variedad compacta o rocosa de pirofilita denominada «agalmatolito» ó «pagodita» («wonderstone» ó piedra maravillosa, denominada así en Sudáfrica), haciendo alusión a que dicha roca se empleaba para realizar figurillas de ídolos chinos («agalma» en griego significa estatua y «pagoda» ídolo y templo budista). Etimológicamente, el término «pirofilita» se origina combinando dos palabras griegas independientes: pir-pirós (fuego) y phyllon (hoja), siendo la transcripción pyr-phyllon. Esta etimología alude al hecho de ser un mineral que expuesto al calor se transforma en un «haz de hilos brillantes», semejantes a hojas, produciéndose su «exfoliación» en forma de abanico.

Cuando en 1829 se encontró pirofilita en un yacimiento aurífero de Berezovsk, cerca de Ekaterinenburg en Los Urales (Rusia), se pudieron precisar las características de este mineral (3,4). Desde los años treinta, se utiliza cada vez más en la industria, principalmente cerámica y papel. Destaca, además, por poseer un buen comportamiento al ser sometida a presiones elevadas, empleándose con profusión en la síntesis de diamantes y otros materiales, de gran interés, como se pondrá de manifiesto en el presente artículo de revisión.

En esta primera parte del artículo de revisión, se exponen y describen las investigaciones realizadas sobre la estructura de pirofilita, su síntesis en el laboratorio y la formación de soluciones sólidas. Asimismo, se describen, revisan y discuten las investigaciones realizadas sobre sus características propiedades térmicas, en concreto los procesos de deshidroxilación y formación de fases de alta temperatura, así como su rehidroxilación. Se presta atención a las investigaciones realizadas sobre la formación de mullita a partir de pirofilita y materias primas que la contienen mediante tratamientos mecánicos y térmicos, así como aprovechando su alta inercia química en medio ácido fuerte que permite incluso separarla de otros silicatos presentes en mezclas naturales con pirofilita.

2. ESTRUCTURA DE LA PIROFILITA

2.1 Investigaciones estructurales previas

Paralelamente al desarrollo de las técnicas de difracción de rayos X, los primeros trabajos sobre la determinación de la estructura de la pirofilita se deben a Linus Pauling en 1930 (5), estableciendo de manera formal que una capa de gibsita ó brucita en el caso del talco, se situaba entre dos capas opuestas de grupos Si_2O_5, resultando así una lámina eléctricamente neutra del tipo $Si_4O_{10}(OH)_2Al_2$ y la red monoclínica. Gruner (6), en 1934, realizó un nuevo examen de la estructura cristalina del silicato por difracción de rayos X (DRX), coincidiendo con las primeras ideas ya expuestas por Pauling años antes (5). De los resultados obtenidos dedujo un Grupo Espacial C2/c proponiendo, como Pauling, una estructura monoclínica de dos capas con una disposición específica de las mismas (Figura 1). De este modo obtuvo el mejor ajuste entre las intensidades de difracción calculadas y medidas.

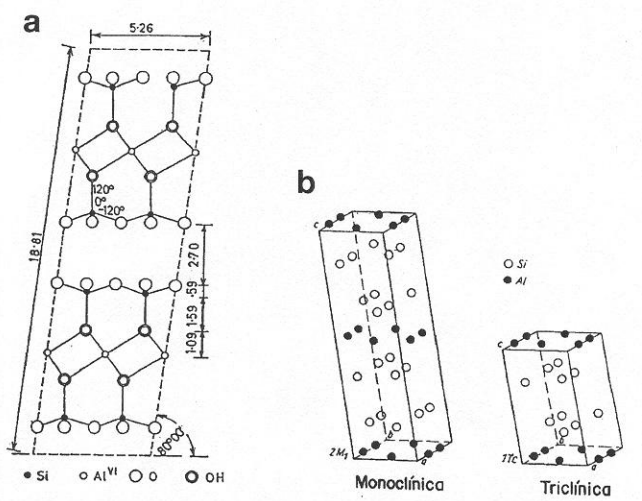

Fig. 1. *a) Estructura de la pirofilita; b) Esquema de las celdas unidad Monoclínica y Triclínica.*

Hendricks (7), utilizando métodos de monocristal, confirmó la interpretación dada por Gruner (6) sobre la estructura de la pirofilita, proponiendo a su vez un Grupo Espacial C2/c ó Cc. Este autor mostró que la estructura de capas individuales propuesta por Gruner (6) resultaba ser la correcta, pero existía desorden en la superposición de las mismas. Años más tarde, Rayner y Brown (8) examinaron de nuevo la estructura de este silicato, confirmando las investigaciones anteriores ya mencionadas y determinando las coordenadas y distancias interatómicas. Asimismo, estos autores demostraron la existencia en la estructura de la pirofilita de las mismas distorsiones de coordinación que suelen ocurrir en otros filosilicatos. Las muestras utilizadas por estos investigadores eran de tipo 2M (monoclínica), con un desorden estructural basado en una pequeña subcelda de simetría C2 ó C2/m. No obstante, determinaron la estructura media a partir de los resultados obtenidos por DRX, indicando las posibles formas de empaquetamiento de capas adyacentes. La yuxtaposición precisa no pudo quedar resuelta debido a los resultados medios obtenidos.

Los tetraedros Si-O se encuentran rotados 10-10,5° respecto a la posición ideal, lo que conduce a una distribución ditrigonal de los oxígenos sobre las superficies de las capas, siendo el ángulo O(*apical*)-Si-O(*basal*) de 109,47° que es casi exactamente el ángulo de un tetraedro ideal (9,10). Estos resultados han sido discutidos por Lee y Guggenheim en 1981 en un detallado estudio estructural (11).

Empleando difracción de electrones, Zvyagin y colaboradores (12) indicaron que la pirofilita natural adopta, generalmente, la estructura 2M, mientras que la 1Tc (Triclínica) se observa en muestras obtenidas por síntesis, de ahí que Nemecz (9) indicara que la variedad 2M es mucho más abundante en la naturaleza que la 1Tc. De este modo, se estableció la secuencia correcta de apilamiento para ambas estructuras con una cantidad mínima de repulsión entre átomos Si-Si de capas adyacentes (12). En un estudio sobre distintas pirofilitas, Brindley y Wardle (13) demostraron la existencia de las estructuras 1Tc y 2M en pirofilitas naturales, así como mezclas de ambas en otras muestras de diverso origen.

Wardle y Brindley (14) realizaron un estudio por DRX de pirofilita, refinando parcialmente los datos estructurales mediante cálculo de las intensidades para todos los posibles modelos. Así confirmaron la validez del modelo propuesto por Zvyagin y colaboradores (12). Sin embargo, Rosenberg (15) y más tarde Durovic y Weiss (16a) y Weiss y Durovic (16b) indicaron que la identificación de los politipos mediante difractogramas DRX de polvo es difícil y bastante compleja debido a diversas razones: (1) interferencia de las fases coexistentes; (2) débiles reflexiones originadas por defectos de la orientación y (3) baja cristalinidad de las muestras examinadas. Por otra parte, Rosenberg y Cliff (17) estudiaron la formación de soluciones sólidas de pirofilita partiendo de muestras naturales de pirofilita (Glendon, NC, EE.UU.), ligera e intensamente sometidas a un proceso de molienda, y gel de pirofilita obtenido según el procedimiento debido a Rosenberg (15).

Aplicando la difracción de electrones en textura oblicua, Sidorenko y colaboradores (18) analizaron muestras de pirofilita 1Tc de Nueva Zelanda y 2M de Los Urales, analizando 320 y 230 reflexiones, respectivamente, de las mismas. Según estos autores, la existencia de dos politipos originales en pirofilita es sorprendente y enigmática, puesto que no sólo las capas sino también los pares de capas son los mismos, comenzando las diferencias desde las capas triples. El descubrimiento de grandes reservas de pirofilita cerca de Ibitiara (Bahia, Brasil), per-

mitió obtener un material cristalizado útil para un detallado estudio estructural por DRX, estudio llevado a cabo por Lee y Guggenheim en 1981 con un monocristal (11). Los resultados obtenidos, pirofilita 1Tc y Grupo Espacial C(-1), coincidieron con las determinaciones previamente realizadas por Wardle y Brindley (14) en la década de los setenta, además de suministrar información sobre los efectos de parámetros geométricos en las características estructurales. Así, por ejemplo, puede mencionarse el denominado «efecto de corrugación» de los tetraedros SiO_4 (11).

Posteriormente, Hillebrand y colaboradores (19) estudiaron muestras de pirofilita mediante microscopía de alta resolución (HREM), aplicando los dos modelos cristalográficos 2M y 1Tc para la simulación numérica de las imágenes obtenidas y así contrastarlas convenientemente, siguiendo los métodos propuestos por Heydenreich et al. (20). Comparando las imágenes simuladas con las experimentales, Hillebrand et al. (19) llegaron a la conclusión de que la estructura 2M aparece a menudo alterada por regiones 1Tc, extendiendo su análisis a secuencias más complejas de otros minerales análogos, como la mica. En el mismo sentido, Newmann et al. (21) mostraron que el apilamiento en el silicato puede ser determinado mediante análisis de muchas imágenes de muestras orientadas según la dirección <110>, aunque no representen la proyección del cristal, en especial a grandes espesores del mismo.

En resumen, las investigaciones estructurales ya expuestas indican que el silicato pirofilita puede existir en tres formas politípicas principales: una monoclínica (2M), otra triclínica (1Tc) y una forma desordenada de acuerdo con diversos trabajos (6,12,13). En la Tabla 1 se dan los parámetros de celda unidad de los politipos de pirofilita, de acuerdo con diversos autores.

Debido a la dificultad de obtener muestras bien cristalizadas, no se pudo realizar un estudio detallado de la estructura de la pirofilita. A pesar de ello, Rayner y Brown (8) analizaron un cristal parcialmente desordenado de pirofilita (2M). En la década de los 70, Wardle en colaboración con Brindley (14) estudiaron por DRX de polvo muestras de politipos 1Tc y 2M para establecer la estructura ideal, refinando parcialmente los resultados. Este trabajo confirmó el modelo anterior propuesto por Zvyagin et al. (12). Por último, no fue hasta 1981 cuando Lee y Guggenheim (11) realizaron el refinamiento de la estructura 1Tc mediante el método del cristal único en una muestra bien cristalizada de pirofilita, coincidiendo en esencia con los resultados de DRX de polvo obtenidos previamente por Wardle y Brindley (14), como muestra la Tabla 1.

Los problemas de identificación de pirofilita existente en muestras naturales compuestas de otros silicatos, su purificación y comportamiento al ser sometida a molienda, así como los efectos de tratamientos térmicos y químicos en medios fuertemente ácidos, han sido objeto de diversos trabajos por integrantes del Grupo de investigación de los autores (22-26). El conocimiento de la composición química y mineralógica de pirofilita y varias observaciones realizadas sobre dicho material sometido a la influencia de un tratamiento mecánico por molienda sugieren una aproximación a la alteración estructural del silicato desde el punto de vista del politipismo.

Los datos estructurales dados por Lee y Guggenheim (11) pueden ser utilizados para la simulación de diagramas DRX y su comparación con los resultados experimentales. De este modo, se ha estudiado el politipismo de una muestra de pirofilita de nuestro país, purificada por vía química (22,26), procedente de un yacimiento en la provincia de Badajoz (Figura 2), además de la alteración estructural inducida mediante tratamiento mecánico por molienda en seco.

Se han empleado diversas técnicas experimentales, en particular los métodos de DRX por reflexión y transmisión (16,26), para estudiar el politipismo de pirofilita y realizar una amplia discusión sobre este aspecto. Como se ha mencionado anteriormente, los datos estructurales dados por Lee y Guggenheim (11) se han utilizado para la simulación de diagramas DRX de polvo, teniendo en cuenta orientaciones al azar y preferenciales (con coeficientes de orientación o textura g=1 y g=3) y su comparación con los resultados experimentales (Figura 2). A partir de los resultados obtenidos, se ha encontrado que la pirofilita en cuestión está en la modificación politípica 1Tc $1A_A$-II,1 como símbolo indicativo del máximo grado de orden, de acuerdo con Weiss y Durovic (16b). Comparando los diagramas simulados y experimentales, se ha deducido que la disminución de las intensidades de las reflexiones tipo 11*l* y 02*l* está originada por translaciones al azar según el eje *b*; tiempos cortos de molienda producen una degradación que repercute en esas mismas reflexiones. Este último hecho conduce a la detección de formas desordenadas producidas por dicho tratamiento y no a la formación del politipo monoclínico de pirofilita, como se creía hasta ahora.

Los resultados de DRX se han comparado con aquellos obtenidos utilizando otras muestras de pirofilita (antigua Yugoslavia y Venezuela, además de Ucrania y de Honami, Japón). En la Figura 3 se muestran algunos diagramas de rayos X, concluyéndose que la formación del politipo triclínico de una capa o bien formas desordenadas es más verosímil que la

TABLA 1
PARÁMETROS DE CELDA UNIDAD DE POLITIPOS DE PIROFILITA

Símbolo	Grupo Espacial	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α°	ß°	γ°	Referencias
		5.16	8.966	9.347	91.18	100.46	89.64	Lee and Guggenheim (11), Wiewióra et al. (26)
$1A_A$-II,1	$C\bar{1}$	5.161	8.957	9.351	91.03	100.37	89.75	25-22 ASTM (Wardle y Brindley, (14)
		5.16	8.966	9.350	90	100.6	90	Weiss y Durovic (16b)
$2M_A$-IV,1		5.16	8.966	18.700	90	100.6	90	
($2M_A$-*)	C 2/c	5.26	9.10	19.1	90	99.5	90	Zvyagin et al., (12)
		5.26	9.10	19.1	90	95.5	90	Chukhrov et al., (28)

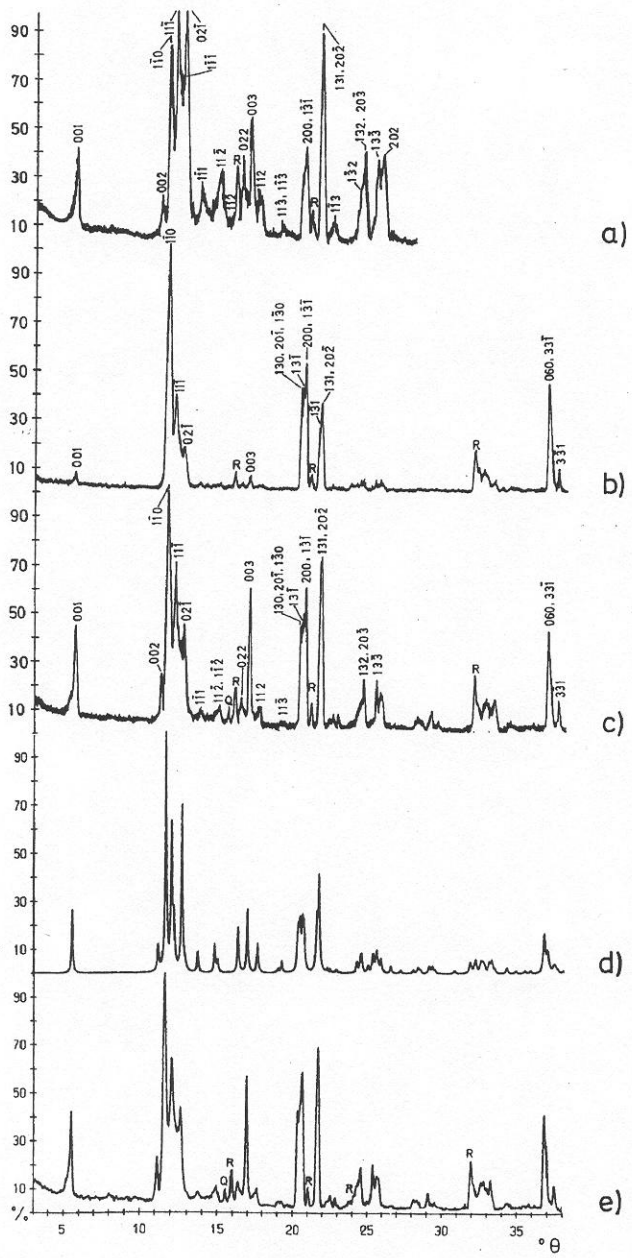

Fig. 2. *Difractogramas de rayos X de polvo (transmisión) correspondientes a pirofilita de Zalamea de la Serena purificada por vía química (22), usando radiación CoKα: a) muestra orientada al azar; b) muestra con una orientación preferencial en disposición simétrica (ángulo = 90°); c) muestra orientada en disposición oblicua (ángulo = 55°), mostrando las intensidades mayores de las difracciones politípicas de pirofilita (02l y 11l); d) y e) diagramas simulados a partir de los datos estructurales de Lee y Gugenheim (11) para un coeficiente de textura g=1 y para g=0 (muestra orientada al azar), respectivamente. Q= Cuarzo; R= Rutilo (26).*

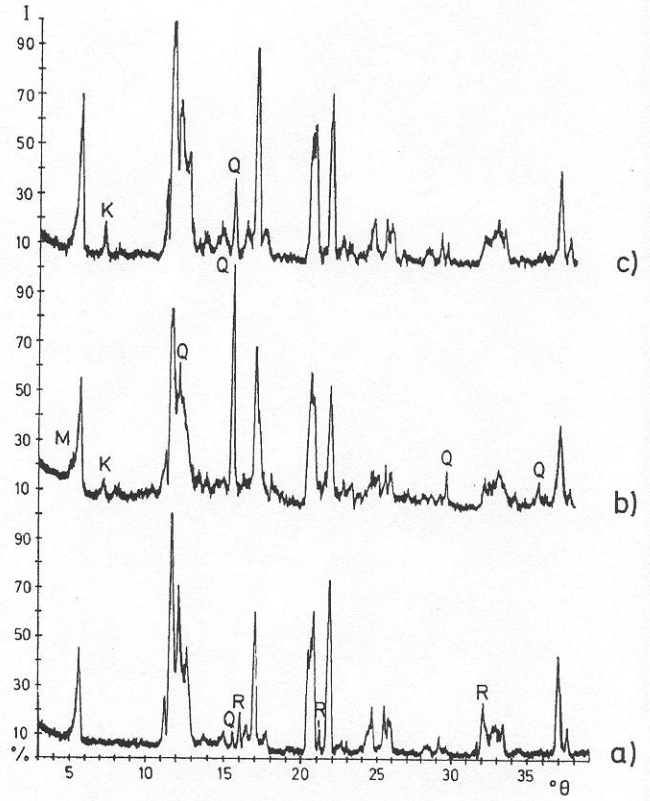

Fig. 3. *Comparación de difractogramas de transmisión utilizando radiación CoKα: a) Pirofilita de Zalamea de la Serena purificada por vía química mediante disolución ácida selectiva (22); b) Pirofilita desordenada de Yugoslavia, y c) Pirofilita parcialmente desordenada de Venezuela. K= Caolinita; M= Mica; Q= Cuarzo; R= Rutilo (26).*

formación de una variedad monoclínica de dos capas. El único criterio para distinguir los politipos de pirofilita *de una capa* y *de dos* por el método de difracción de rayos X de polvo son los parámetros de celda unidad (Tabla 1), pero la constante *c* no puede ser determinada para muestras que presenten un alto desorden, ya que desaparecen reflexiones características *hkl* con $k \neq 3n$.

Parece ser que la formación de una variedad monoclínica menos estable debe estar justificada por las condiciones de cristalización, por ejemplo baja temperatura (27) o bien una composición química diferente, como es el caso de la ferripirofilita (28).

Así, leves diferencias o cambios en las condiciones de cristalización podrían conducir a la coexistencia de capas únicas o pares de capas en el mismo dominio, como se ha probado por microscopía electrónica de alta resolución (20). En consecuencia, estas estructuras mezcladas mostrarían desorden en los difractogramas de polvo de rayos X debido al promedio estadístico de los efectos de difracción.

2. Descripción de la estructura del silicato

Básicamente, la estructura de la pirofilita está formada por una lámina indefinida de anillos hexagonales constituidos por grupos tetraédricos SiO_4 cuyos vértices apuntan a la misma dirección. Existen además grupos OH ocupando el centro de los hexágonos definidos por los seis vértices libres de cada anillo. Si dos de estas láminas se colocan de modo que se sitúen una frente a otra, el plano de oxígenos y oxhidrilos de ambas definen una serie de intersticios octaédricos que pueden ser ocupados por diversos cationes. Se constituye así la denominada «red de tres capas», formada por dos capas de tetraedros Si-O entre los cuales queda situada una tercera de octaedros (Al^{3+}), $(O, OH)_6$ como se muestra en la Figura 4. Esta red de tres capas entra como elemento base fundamental de la estructura del talco, pirofilita, micas y otros filosilicatos (1).

En el talco, todos los intersticios de la capa octaédrica están ocupados por iones Mg^{2+}. Si cada $3Mg^{2+}$ se sustituyen por

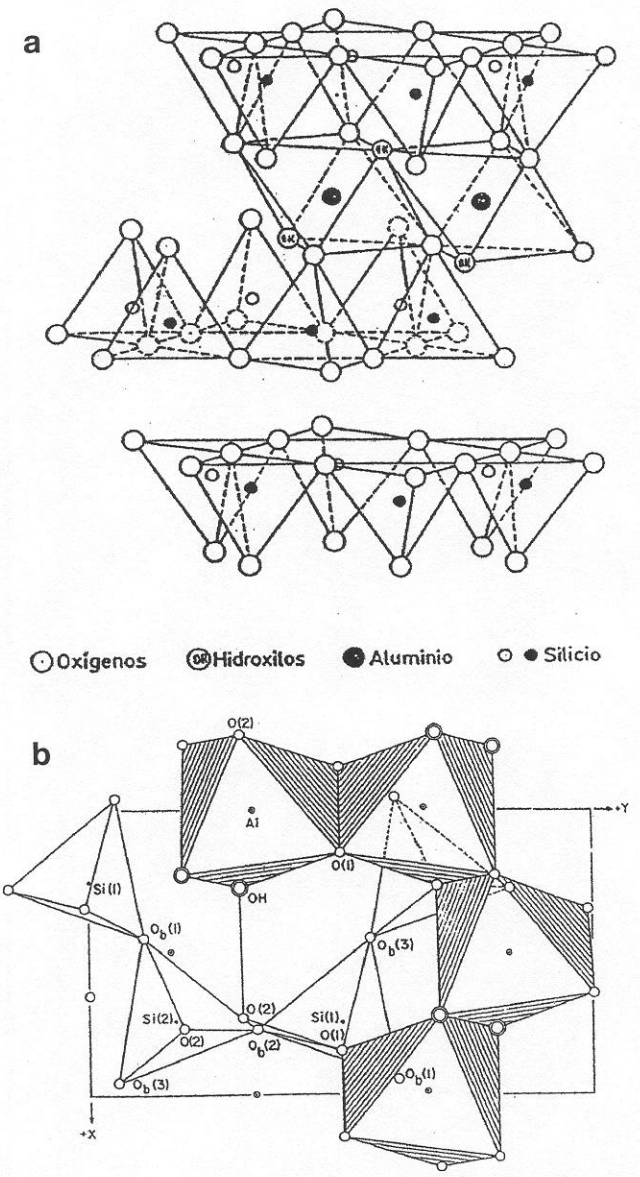

Fig. 4. *a) Estructura ideal de la pirofilita mostrando los tetraedros SiO_4 y octaedros $AlO_4 2OH$; b) Celda unidad de pirofilita 1Tc en la proyección del plano XY (11).*

$2Al^{3+}$ se tiene la red de pirofilita. La distribución de cargas es la siguiente:

Plano de $6O^{2-}$		-12
Plano de $4Si^{4+}$	+16	
Plano de 4O, $2OH^-$		-10
Plano de $4Al^{3+}$	+12	
Plano de 4O, $2OH^-$		-10
Plano de $4Si^{4+}$	+16	
Plano de $6O^{2-}$		-12
Total	+44	-44

Por tanto, en el caso ideal la lámina resulta eléctricamente neutra y la unión entre láminas se debe sólo a fuerzas de van der Waals, por lo cual se exfolia fácilmente (29). Sin embargo, Giese (30) ha calculado que incluso para láminas neutras el enlace tipo van der Waals está adicionado por una pequeña atracción iónica entre láminas adyacentes. Este mismo autor utilizó un modelo iónico simple para aproximarse al estudio de estructuras laminares mediante una teoría que explicase las propiedades de expansión de los silicatos laminares, deduciendo que la dificultad de expansión como tal en el talco y la pirofilita no está relacionada con la ausencia de cationes interlaminares (31).

Posteriormente, Alcover y Giese (32) han utilizado un método de cálculo de la energía total de la estructura cristalina para estudiar comparativamente una serie de filosilicatos (talco, pirofilita, moscovita y flogopita).

Según las investigaciones realizadas, pirofilita y talco son silicatos laminares difíciles de expandirse, con una energía de unión entre las láminas del orden de 30 Kcal/mol y no poseen catión interlaminar susceptible de hidratarse. En contraposición, la energía necesaria para desplazar las láminas es relativamente débil (unas 4 Kcal/mol). Estos resultados están en concordancia con la ausencia de compuestos de intercalación conocidos y con la facilidad de deslizamiento de las láminas de ambos silicatos. Además de lo anterior, algunos autores han mencionado la existencia de pequeñas sustituciones octaédricas y tetraédricas en muestras naturales (15,17). En consecuencia, a las fuerzas interlaminares se le sumarían atracciones de tipo iónico.

2.3. Síntesis de pirofilita y sus soluciones sólidas. Desarrollo de cargas superficiales

Mediante síntesis en el laboratorio, se ha comprobado la formación de pirofilita a partir de geles obtenidos por coprecipitación de hidróxidos de aluminio y silicio (33), donde las relaciones Si/Al y álcalis/H^+ juegan un papel importante (34). De este modo, se han podido establecer las relaciones de equilibrio en el diagrama de fases ternario Al_2O_3-SiO_2-H_2O (35-37). Se ha demostrado que la formación de pirofilita 1Tc se produce a temperaturas superiores a 375°C, mientras que el politipo 2M y una fase desordenada se forman a temperaturas más bajas (27). Como ha indicado Fonarev (38), existe un límite estrecho de temperatura de síntesis en la formación de estructuras ordenadas y desordenadas.

Asimismo, se ha mencionado en la bibliografía que la formación de soluciones sólidas del tipo $Al_2Si_{4-x}Al_xO_{10-x}(OH)_{2+x}$ por sustitución de iones Si^{4+} por Al^{3+} (15,17,35). Este hecho puede ocurrir tanto en muestras naturales de pirofilita como en las obtenidas por síntesis, pero la sustitución de aluminio por silicio en coordinación tetraédrica se cree que debe estar compensada de algún modo por la hidroxilación de oxígenos basales, lo que conduce a la formación de enlaces de hidrógeno y, en consecuencia, aumenta la estabilidad térmica (15).

Cabe destacar que la unión de β-FeOOH coloidal a las superficies basales de pirofilita (39) se asemeja a la adsorción de partículas de AgI cargadas positivamente a la superficie basal de caolinita, según el ya clásico experimento de Thiessen (40). Este resultado sugiere la existencia de lugares o puntos activos de carga negativa originados por sustituciones isomórficas.

Investigaciones llevadas a cabo por Okuda y colaboradores (41) han mostrado que la formación de cargas negativas basales en pirofilita y talco, independientemente del pH del medio, están probablemente originadas por sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica en la pirofilita, contribuyendo la octaédrica al aumento de la densidad de cargas negativas a elevados pH.

En un trabajo posterior, Madrid y colaboradores (42) han aplicado un modelo matemático, propuesto y desarrollado previamente (43), para estudiar las propiedades superficiales de un material en lo que respecta a su reacción con iones H^+ y OH^-. La Figura 5 presenta los resultados experimentales obtenidos para una muestra de pirofilita molida en seco durante 32 minutos en un molino de bolas. Se observa una región de acumulación de puntos obtenidos, prescindiendo de los errores experimentales, región en la que al incrementarse ligeramente el pH se tiende a una mayor separación de las curvas, haciéndose más negativa la pendiente al aumentar el pH y la fuerza iónica del medio.

La muestra de pirofilita original, sin someter a molienda, no mostraba carga negativa y no se esperaba que un tratamiento mecánico por molienda produjera un cambio de importancia en esta magnitud, prediciendo el modelo un valor de carga permanente de $-5{,}5\times10^{-10}$ eq/cm^2, equivalente a una capacidad catiónica de cambio de 0,24 meq/g. El valor experimental de dicha capacidad resultó ser de 0,19 con un error de 0,01 meq/g. Si este dato se tiene en cuenta en el modelo, se obtiene por cálculo un valor de carga de $-4{,}3\times10^{-10}$ que difiere en sólo 1,2 unidades del teórico. Considerando la pérdida de precisión inherente a la estimación de un gran número de parámetros por iteración, según el modelo aludido, la predicción resulta ser muy satisfactoria.

Por otra parte, la pirofilita molida presenta una afinidad mucho mayor por los iones OH^- que por los H^+, aproximándose al comportamiento de la sílice de acuerdo con los resultados obtenidos por Barrow y Bowden (44) al menos en lo que respecta a la adsorción de iones determinantes del potencial, lo que coincide con la alteración de la estructura cristalina de pirofilita, silicato altamente silíceo, originándose un material más reactivo con un grado mayor de amorfización y creándose un conjunto de cargas superficiales cuyo origen estriba en la rotura de planos cristalinos. Además de lo anterior, la asimetría de las curvas obtenidas (Figura 5), tanto experimentales como teóricas, sugiere una preferencia importante de la superficie del material por el anión del electrolito (en este caso Cl^-), resultando el mejor ajuste entre los valores téoricos y experimentales suponiendo una afinidad muy baja por el catión (Na^+ en este caso), del orden de 0,03 como constante de unión. Levine y Joffe (45), moliendo otra muestra de pirofilita durante 120 horas, obtuvieron una capacidad de cambio de 0,16 meq/g, cercana al valor obtenido en pirofilita molida por Madrid y colaboradores (42). Con 48 horas más de tratamiento, Levine y Joffe (45) obtuvieron valores de incremento hasta 0,38 meq/g. En este sentido, Okuda y colaboradores (41) mostraron también un aumento de la capacidad de cambio en talco y pirofilita inducida por molienda, pero los valores que obtuvieron son inferiores al obtenido por Madrid y colaboradores (42).

Debe mencionarse también que de acuerdo con las características estructurales de pirofilita, este silicato ha permitido el estudio de la orientación de los hidroxilos en los minerales dioctaédricos, comprobándose que el mínimo de energía electrostática se obtiene cuando están dirigidos a la cavidad octaédrica y forman un ángulo de 26° con el plano de la hoja tetraédrica adyacente (46). Según Bailey (47), si se compara con la estructura ideal de la moscovita (ángulo de 53°), el ángulo más pequeño que se obtiene en el caso de pirofilita se atribuye a la repulsión de iones H^+ por la carga más alta de los cationes tetraédricos presentes.

Por último, debe destacarse que ha sido descrito un silicato análogo de pirofilita, conteniendo hierro, de composición ideal

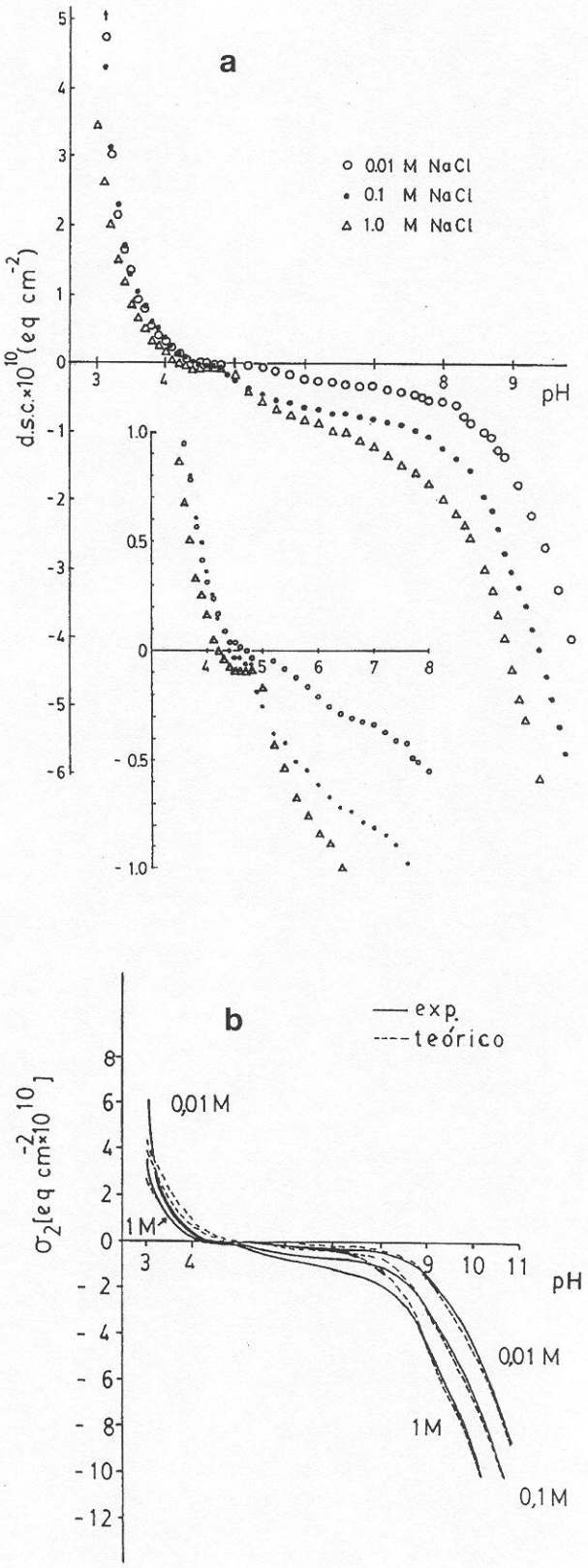

Fig. 5.- a) Variación de la densidad de carga superficial (d.s.c.) de una muestra de pirofilita (Hillsboro, Carolina del Norte, EE.UU.), sometida previamente a una activación mecánica por molienda en seco en molino de bolas durante 32 minutos, en función del pH en medios de distinta fuerza iónica (NaCl). Resultados obtenidos a 25°C en atmósfera de nitrógeno (42); b) Comparación de las curvas experimentales y teóricas según un modelo (43) para la estimación de la densidad superficial de carga de la muestra de pirofilita anterior, en función del pH en medio NaCl de distinta fuerza iónica (42).

$Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$ y estructura monoclínica, producido en precipitados obtenidos en condiciones hidrotermales de baja temperatura (28). Asimismo, se han estudiado mediante espectroscopía Mössbauer sus propiedades magnéticas y la distribución de los cationes presentes (48).

3. CARACTERISTICAS TERMICAS

Desde la antigüedad se conocía a la pirofilita como un material resistente al calor, utilizándose como refractario para altas temperaturas. Con el desarrollo de los métodos térmicos de análisis (49), iniciado a finales del siglo XIX y principios del XX, se pudo investigar de modo más científico y sistemático sobre sus propiedades térmicas, de interés por conducir a la formación de mullita, además de relacionarlas con las de otros silicatos. Los principales aspectos de interés a considerar en la presente revisión sobre sus características propiedades térmicas son la deshidroxilación, la formación de las fases de alta temperatura y la rehidroxilación de este hidroxialuminosilicato laminar.

3.1. Deshidroxilación y formación de fases de alta temperatura

Como precedentes históricos de interés a mencionar entre los primeros estudios sistemáticos sobre el comportamiento térmico de silicatos, en particular de pirofilita, destaca el realizado por Thilo y Schünemann (50). Estos autores mencionan la formación por tratamiento térmico de una «pirofilita anhidra» y posteriormente su descomposición al formarse mullita y cristobalita. Parmelee y Barrett (51) estudiaron las propiedades «piroquímicas» de muestras de pirofilita procedentes de Carolina del Norte (EE.UU.) sometidas a tratamientos térmicos prolongados (10-88 horas), identificando las fases formadas por DRX. Los resultados coincidieron con los obtenidos previamente (50).

Años más tarde, Bradley y Grim (52) realizaron un estudio sistemático de los efectos térmicos producidos en minerales de la arcilla, mostrando que la deshidroxilación y las reacciones de alta temperatura son procesos separados y mostrando por primera vez las relaciones de tipo topotáctico que se originan cuando se descompone la pirofilita. Estos autores llegaron a la conclusión de que los octaedros de Al de la estructura quedan inalterados por tratamiento térmico, formándose mullita sin efectos térmicos apreciables. Mediante DRX de un monocristal (fibra) de pirofilita, Heller (53) estudió las fases formadas en las transformaciones térmicas de dicho silicato, mostrando las relaciones estructurales entre pirofilita y mullita, así como la formación de una fase denominada *«anhidra»* por deshidroxilación muy semejante a la pirofilita original.

Nakahira y Kato (54) utilizaron además la difracción de electrones pra investigar, más en profundidad, el desarrollo topotáctico de mullita y cristobalita a partir de pirofilita. Estos autores mostraron que existe una continuidad estructural entre pirofilita y las fases formadas por tratamiento térmico, sugiriendo que el ión Al emigra para formar mullita y se libera el exceso de sílice que cristalizará más tarde como cristobalita, según la reacción global:

$$3[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4] = 2[3Al_2O_32SiO_2] + 20SiO_2 + 6H_2O$$

En un trabajo posterior, Salvadori y Sousa Santos (55) han estudiado por microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones las transformaciones térmicas de pirofilita, investigando tanto morfológica como cristalográficamente la nucleación y crecimiento de los cristales de mullita.

Se conoce, pues, que al deshidroxilarse pirofilita se forma una fase cristalina muy similar a la original y denominada primero en la bibliografía «anhidra» (13,50,53), siendo más correcta la denominación de pirofilita deshidroxilada (14). La pérdida de peso teórica producida por la eliminación de los grupos OH estructurales es de 5 % en peso.

Autores como Orcel et al. (56) y posteriormente Mackenzie y Caillere (57) y Zelazny y Calhoun (58) mencionaron la gran variabilidad de datos publicados sobre curvas de análisis térmico diferencial (ATD) de muestras de pirofilita. Mackenzie (59) y Mackenzie y Laye (60) indicaron que la técnica de ATD puede utilizarse para distinguir las variedades «normal» y «anormal» de pirofilita en minerales dioctaédricos, siendo la única técnica útil para apreciar las diferencias que no se observan por difracción de electrones o DRX.

En general, en la curva de ATD de pirofilita (Figura 6) se observa un ancho efecto endotérmico en la región entre 600-800°C y, en otros casos, sistemas de dos endotérmicos entre 600-800°C y 750-850°C según diversos autores (59,61-63). El primer efecto de alguno de estos sistemas endotérmicos dobles puede aparecer a temperaturas inferiores a 600EC de acuerdo con MacKenzie et al. (61). La curva termogravimétrica (TG) está en relación a este hecho, puesto que de una lenta y progresiva pérdida de peso en un amplio rango de temperaturas, cuando existe un efecto endotérmico de ATD, se pasa a una situación de pérdida en dos etapas al formarse el doble sistema endotérmico (61).

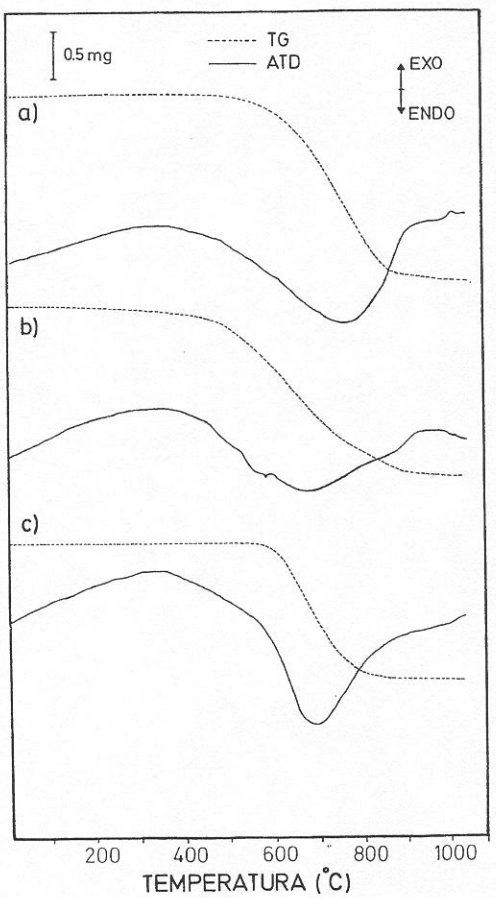

Fig. 6. *Diagramas ATD-TG (β= 12EC/min) correspondientes a muestras de pirofilita: a) procedente de Hillsboro (NC, EE.UU.), b) procedente de Australia (Pambula) y c) pirofilita purificada por vía química por disolución ácida selectiva (22).*

Todor (62) indicó que las curvas térmicas de pirofilita obtenidas por diferentes autores muestran un efecto endotérmico ancho situado desde 650 a 800°C, siendo la anchura del mismo y la temperatura del máximo dependientes del grado de cristalización del material, sin aportar datos que lo justifique. Nemecz (63) indicó la existencia de un triple sistema endotérmico a 540°-655°-845°C, siendo el primero y tercero similares y poco pronunciados. Es el único autor que menciona en sus investigaciones que la pirofilita de politipo 1Tc responde a este comportamiento, frente a uno o dos efectos endotérmicos del politipo 2M, politipos con diferencias estructurales como se muestra en la Tabla 1.

De la revisión realizada, se desprende que estos efectos endotérmicos están originados, en definitiva, por reacciones de deshidroxilación, pero no se conoce con certeza y en profundidad la razón o razones de la variabilidad observada en las curvas de ATD. Se ha mencionado que este comportamiento está asociado con diferencias en la composición de los materiales estudiados y con la energía de enlace de los grupos OH en la estructura (64), aunque varios factores pueden influir en la estabilidad térmica de los silicatos laminares al emplear condiciones dinámicas de calentamiento (64,65). En este sentido, Kristof et al. (65) mostraron la existencia de distintas etapas complejas y solapadas al producirse la descomposición térmica de silicatos isoestructurales con la pirofilita, como son la moscovita e ilita.

El proceso de deshidroxilación también trae consigo una expansión de la red cristalina, como demostraron distintos autores, entre ellos Brindley y Wardle (13) e Inoue y Okuda (66) por DRX y Schomburg (67) por dilatometría. La Figura 7 muestra el diagrama dilatométrico que presentan diversas muestras de pirofilita según Sánchez Soto et al. (68), mostrando el fenómeno de expansión antes aludido.

Ha de indicarse que la fase deshidroxilada y la original presentan ligeras diferencias en sus difractogramas DRX, lo que conduce a la existencia de pequeñas modificaciones en los enlaces y disposición de los átomos. Esta fase deshidroxilada persiste en un rango de temperaturas bastante amplio antes de la formación posterior de mullita y cristobalita.

Por encima de los 1000 °C, en las curvas de ATD se observan

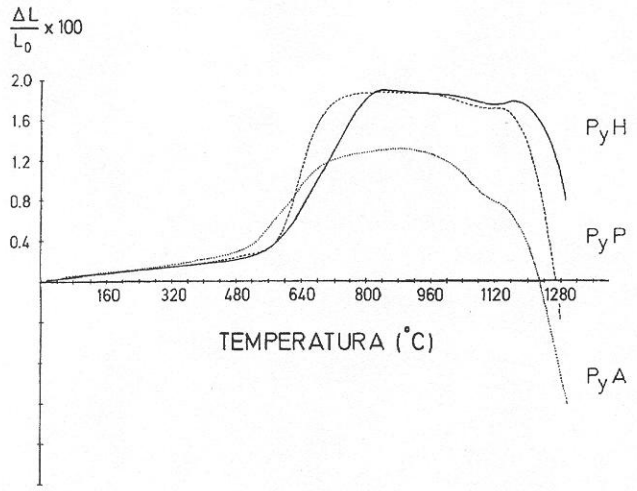

Fig. 7. *Curvas dilatométricas de pirofilita de Hillsboro (PyH, pirofilita de Australia (PyA) y pirofilita purificada (PyP) realizadas a una velocidad de calentamiento de 6°C/min (25,68,71).*

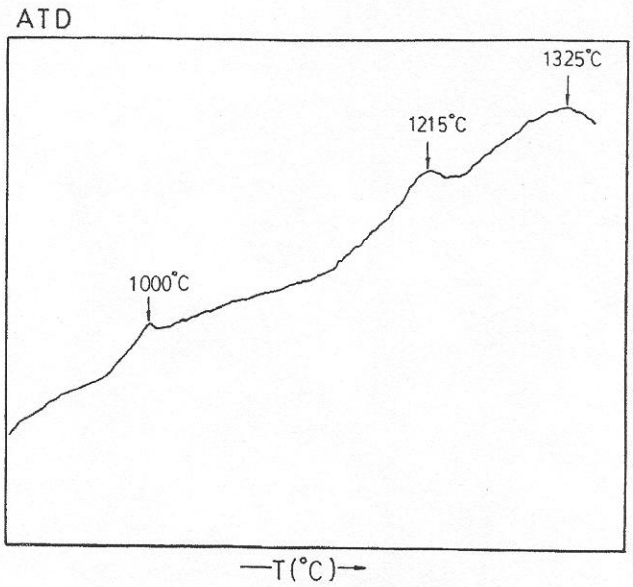

Fig. 8. *Zona de alta temperatura del diagrama de ATD de pirofilita (Hillsboro, Carolina del Norte) (69).*

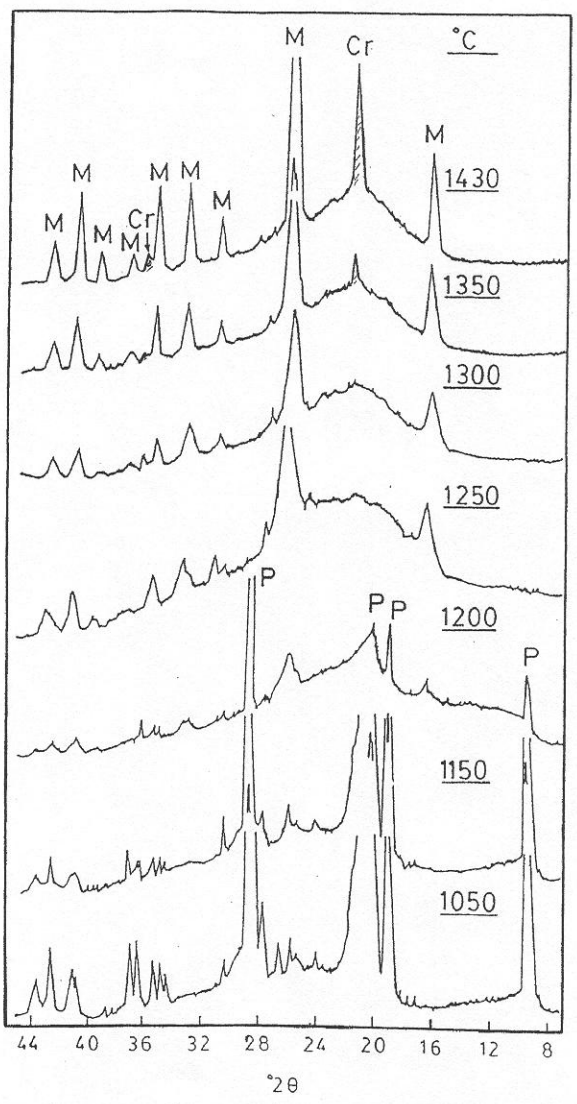

Fig. 9. *Difractogramas de rayos X de una muestra de pirofilita (Hillsboro) sometida a calentamiento dinámico a distintas temperaturas. P= Pirofilita deshidroxilada; M= Mullita; Cr= Cristobalita.*

efectos exotérmicos poco intensos, e incluso se ha señalado en la bibliografía la existencia de un sistema endotérmico-exotérmico en la zona 1100-1200 °C (59). En la Figura 8 se muestra el diagrama de ATD en la zona de alta temperatura correspondiente a una muestra de pirofilita estudiada por Sánchez Soto et al. (69) mostrando tres efectos exotérmicos de alta temperatura. Utilizando la difracción de rayos X (Figura 9), se deduce que el primer efecto se asocia a la presencia de una pequeña cantidad de caolinita como impureza en esta muestra, ya que la pirofilita pura no muestra un efecto en esa zona y dicho efecto, como se sabe, es característico de caolinita (70); el segundo, propio de pirofilita, se asocia a la cristalización de mullita con destrucción parcial de la red cristalina de pirofilita deshidroxilada y el tercero, a la cristalización de cristobalita producida a partir de sílice amorfa, según la reacción de descomposición indicada anteriormente.

Dicho proceso también se ha estudiado por resonancia magnética nuclear de estado sólido para los núcleos 29-Si y 27-Al en un trabajo posterior empleando diversos tratamientos térmicos (71).

Estos resultados son compatibles con lo que se deduce del correspondiente diagrama de equilibrio de fases (Figura 10), pero teniendo en cuenta, además, que la pirofilita deshidroxilada persiste en un intervalo de temperatura (14,67,69,71), a diferencia de lo que ocurre en la caolinita (70).

Más aún, la formación y cristalización de mullita y cristobalita, a diferencia también de lo que sucede en la caolinita, se produce sólo con ligeras modificaciones en la descomposición estructural de la pirofilita deshidroxilada.

En trabajos previos, Heller et al. (72) y Brett et al.(73) mencionaron la posibilidad de formación de aluminio en coordinación 5 al producirse la fase deshidroxilada, condensándose dos grupos OH y dando lugar a un ión O^{2-}. Mediante DRX y espectroscopía IR, Bialoskorski (74) ha discutido también las posibilidades de coordinación 4, 5 y 6 en el aluminio al producirse la fase deshidroxilada.

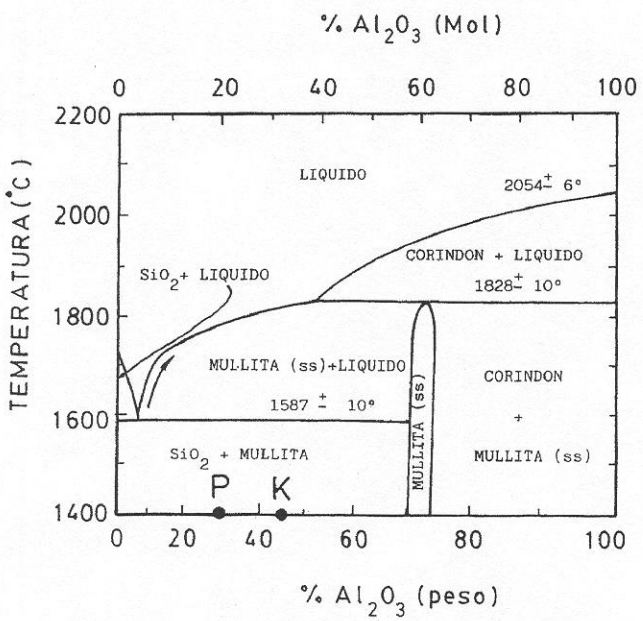

Fig. 10. *Diagrama de fases SiO_2-Al_2O_3 con la situación de pirofilita (P) y caolinita (K).*

Wardle y Brindley (14) realizaron un detallado análisis estructural por DRX tanto de la pirofilita como de su fase deshidroxilada, sugiriendo en esta última fase una disposición del aluminio en una configuración de bipirámide trigonal distorsionada. Este hecho conduce a considerar una coordinación 5 del ión central (Al), extendiéndose el modelo a silicatos isoestructurales como montmorillonita y moscovita al deshidroxilarse. Trabajos posteriores de investigación han aportado nuevas evidencias sobre este importante aspecto, destacando la aplicación de otras técnicas experimentales como son la espectroscopía Mössbauer (75), análisis térmico simultáneo TG-DTG-DTA y detector continuo de agua (65), medidas de vida media de positrones (76) y mediante resonancia magnética nuclear de alta resolución en estado sólido con ángulo mágico (MAS-NMR), técnica espectroscópica que permite estudiar el entorno atómico de Si y Al en silicatos (71,77-82).

Por razones de índole estequiométrica, todo el Al debe estar coordinado pentahédricamente (Al^V) en pirofilita deshidroxilada, según el esquema siguiente:

$$Al^{VI}O_4(OH)_2 \rightarrow Al^{V}O_5 + H_2O$$

Guggenheim et al. (78) han desarrollado un modelo de coordinación 5 en el aluminio al deshidroxilarse la moscovita, indicando que es aplicable a pirofilita y otros silicatos laminares dioctaédricos. Sin embargo, estos autores en sí no han utilizado la técnica de espectroscopía MAS-NMR de estado sólido, sólo aportan evidencias de otros investigadores. Con dicha técnica, MacKenzie et al. (79) y Brown et al. (80) han estudiado las reacciones térmicas de moscovita y montmorillonita, isoestructurales con pirofilita. En ambos casos, estos autores propusieron modelos de fases deshidroxiladas con el aluminio en coordinación 5, ya que el espectro del núcleo de aluminio-27 propio de coordinación 6 muestra un decrecimiento en su intensidad total. Cabe destacar que utilizando MAS-NMR, Sanz et al. (81) han propuesto para metacaolinita un modelo estructural con el aluminio en coordinación 5, puesto que los resultados obtenidos por esta técnica apoyan decididamente esta disposición.

En un trabajo muy reciente, Sánchez Soto et al. (82) han estudiado mediante MAS-NMR de aluminio-27 y silicio-29 la descomposición termica de pirofilita y la influencia de la activación mecánica por molienda en la transformación pirofilita-mullita, demostrando la destrucción parcial de la estructura por la molienda y el reordenamiento de los iones Al en entornos tetra- y pentahédricos. Se produce, además, la rotura de la capa tetraédrica de SiO_4 lo que favorece la difusión atómica de Al y la formación de núcleos de mullita pobre en Si a la temperatura de 10001C, en contraste con lo que ocurre en el silicato sólo tratado térmicamente en condiciones dinámicas (ATD), en el cual la mullita se forma a 1200 °C, como se mencionó anteriormente.

Se detecta un efecto exotérmico intenso y agudo en la curva de ATD de pirofilita sometida previamente a molienda que se ascribe a la transformación de la coordinación pentahédrica del Al, presente en el material molido, a coordinaciones tetra- y octahédrica de Al en mullita. Asimismo, durante la descomposición térmica, se produce una segregación de sílice amorfa, comparándose los resultados obtenidos en este proceso con los de la transformación caolinita-mullita estudiada previamente por Sanz et al. (81).

Por otra parte, se ha demostrado por los presentes autores que cuando la pirofilita está en una mezcla natural con caolinita y mica, el aumento en la intensidad del efecto exotérmico de

ATD producido en el material sometido previamente a un proceso de activación mecánica por molienda se debe sólo y exclusivamente a la presencia de aquélla en la mezcla, al menos hasta 325 minutos de molienda en molino de bolas (83).

3.2. Rehidroxilación

En general, si los silicatos se han deshidroxilado y se someten a una hidratación en ciertas condiciones, tales como exposición a la humedad atmosférica, inmersión en agua o haciendo pasar una corriente de vapor de agua en el sistema térmico donde se realizan las experiencias, se puede producir un cierto grado de rehidroxilación en la estructura (84-86). Estos experimentos producen la formación de efectos endotérmicos en las curvas de ATD, correspondiendo parcialmente a los del mineral original.

En el caso de pirofilita, Heller et al. (72) mostraron que la fase deshidroxilada recupera parte de sus grupos hidroxilos en ciertas condiciones (enfriamiento con vapor de agua a presión atmosférica), pero el material resultante se diferenciaba del original. Según los resultados obtenidos por IR, DRX y análisis térmico, estos autores establecieron que existía cierta similitud entre las fases «rehidroxiladas» de la pirofilita y montmorillonita deshidroxiladas. De aquí que la antigua denominación de «pirofilita anhidra» al material producido por calentamiento del original tendría así cierta razón de ser, además de obtenerse en los dos casos diagramas de DRX muy semejantes (13,14,72). Bialoskorski (74) también ha investigado los procesos de deshidroxilación-rehidroxilación en pirofilita, obteniendo resultados análogos a los mencionados anteriormente.

Por último, ha de mencionarse que Brindley y Lemaitre (86) han sugerido que en estos procesos de rehidroxilación de silicatos están involucrados ordenamientos de corto alcance más que de largo alcance, ya que los resultados obtenidos por IR parecen más claros que los obtenidos por DRX.

AGRADECIMIENTOS

La presente revisión se ha basado sobre la Tesis Doctoral del primer autor, dirigida por el coautor de este trabajo, dentro de los Proyectos de Investigación financiados por la Junta de Andalucía y C.S.I.C. durante 1985-87 al Grupo de Investigación 6044 «Nuevos materiales a partir de silicatos naturales» de la Junta de Andalucía 1989-1995 y la CICYT (Referencia GE090-0060) durante 1990-93, con el disfrute de una Beca de PFPI del MEC (1986-1989), agradeciéndose a todas estas entidades el apoyo económico que ha hecho posible el desarrollo de las investigaciones realizadas descritas en esta revisión. Asimismo, se agradece también la ayuda económica recibida dentro del Proyecto MAT96-0507. ◆

BIBLIOGRAFíA

1. G.W. Brindley, G. Brown (eds), Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, London, 1980.
2. K.C. Rieger, Pyrophyllite-Annual Minerals Review, Am. Ceram. Soc. Bull., **76**, 124-125 (1997).
3. R.F. Hermann, Pyrophyllite-neue mineral, Bull. Goc. Natur. Moscow 11,1, 1829 (citado en: Betejtin A., Curso de mineralogía, Trad. 3ª Ed., Editorial Mir, Moscú, 1977).
4. V.V. Zaykov, V.N. Udachin, Pyrophyllite and pyrophyllite raw materials in the sulfide-bearing areas of the Urals, Appl. Clay Sci., **8**, 417-435 (1994).
5. L. Pauling, Structure of micas and related minerals, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **16**, 123-129 (1930).
6. J.W. Gruner, The crystal structure of talc and pyrophyllite, Z. Krist., **88**, 412-420 (1934).
7. a) S.B. Hendricks, On the crystal structure of talc and pyrophyllite, Z. Krist., **99**, 264-274 (1938); b) S.B. Hendricks, Variable structures and continuous scattering of X-rays from layer silicate lattices, Phys. Rev., **57**, 448-454 (1940).
8. J.H. Rayner, G. Brown, Structure of pyrophyllite, Proc. 13th Int. Conf. Clays and Clay Minerals, 73-84 (1965).
9. E. Nemecz, Clay Minerals, Akadémiai Kiaidó, Budapest, 1981.
10. E. Besoain, Mineralogía de arcillas de suelos, Inst. Interam. de Coop. para la Agricultura, Fd. CIDIA, San José, Costa Rica, 1985.
11. H.L. Lee, S. Guggenheim, Single crystal refinement of pyrophyllite 1Tc, Am. Miner., **66**, 350-357 (1981).
12. B.B. Zvyagin, K.S. Mishenko, S.V. Soboleva, Structures of pyrophyllite and talc in relation to the polytypes of mica-type minerals, Soviet Physics Crystallography, **13**, 511-515 (1969).
13. G.W. Brindley, R. Wardle, Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhidride, Am. Miner., **55**, 1259-1272 (1970).
14. R. Wardle, G.W. Brindley, The crystal structures of pyrophyllite 1Tc and its dehydroxylate, Am. Miner., **57**, 732-750 (1972).
15. P.E. Rosenberg, Pyrophyllite solid solutions in the system Al_2O_3-SiO_2-H_2O, Am. Miner., **59**, 254-260 (1974).
16. a) S. Durovic, Z. Weiss, Polytypism of pyrophyllite and talc. I. OD Interpretation of MDO polytypes, Silikáty, **27**, 1-18 (1983); b) Z. Weiss, S. Durovic, Polytypism of pyrophyllite and talc. II. Classification and X-ray identification of MDO polytypes, Silikáty, **28**, 289-309 (1984).
17. P.E. Rosenber, G. Cliff, The formation of pyrophyllite solid solutions, Am. Miner., **65**, 1217-1219 (1980).
18. O.V. Sidorenko, K.S. Mishtchenko, B.B. Zvyagin, Crystal structures of pyrophyllites 1Tc and 2M (High-voltaje Electron Diffraction Data), 7th Int. Clay Conf. 1981, Bolonia and Pavia, Italia, Abstract Book, 272-273, 1981.
19. R. Hillebrand, O. Werner, J. Heydenreich, On the computer simulation of many-beam electron microscopical images of phyllosilicates, Crystal Res. & Technol., **18**, 249-260 (1983).
20. J. Heydenreich, M. Pasemann, P. Werner, The defocusing dependence of the electron microscopical lattice plane image, Krist. Technol., **12**, 1069-1077 (1978).
21. W. Newmann, R. Hillebrand, P. Werner, High resolution electron microscopy, en: Electron microscopy in solid-state physics (Eds. H. Bethge y J. Heydenreich), Materials Science Monographs 40, Elsevier, Amsterdam, 1987.
22. J.L. Pérez-Rodríguez, C. Maqueda, A. Justo, Pyrophyllite determination in mineral mixtures, Clays Clay Miner., **33**, 563-566 (1985).
23. J.L. Pérez-Rodríguez, L. Madrid, P.J. Sánchez-Soto, Effects of dry grinding on pyrophyllite, Clay Miner., **23**, 399-410 (1988).
24. P.J. Sánchez-Soto, J.L. Pérez-Rodríguez, Formation of mullite from pyrophyllite by mechanical and thermal treatments, J. Am. Ceram. Soc., **72** 154-157 (1989).
25. P.J. Sánchez-Soto, Influencia de los tratamientos mecánicos y térmicos sobre pirofilita y sus efectos en la formación de mullita, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 794 pp., Febrero 1990.
26. A. Wiéwiora, P.J. Sánchez-Soto, M.A. Avilés, A. Justo, J.L. Pérez-Rodríguez, Effect of dry grinding and leaching on polytypic structure of pyrophyllite, Appl. Clay Sci., **8**, 261-282 (1993).
27. D. Eberl, Synthesis of pyrophyllite polytypes and mixed layers, Am. Miner., **64**, 1091-1096 (1979).
28. F.V. Chukhrov, B.B. Zvyagin, V.A. Drits, A.I. Gorshkov, L.P. Ermilova, E.A. Goilo, E.S. Rudmitskaya, The ferric analogue of pyrophyllite and related phases, Proc. Int. Clay Conf. Oxford 1978, Elsevier, Amsterdam, p.55-64, 1979.
29. W. Ward, J.M. Phillips, Calculated lamellar binding. I. Van der Waals bonding in talc and pyrophyllite, Surface Sci., **25**, 379-384 (1971).
30. R.F. Giese, Interlayer bonding in talc and pyrophyllite, Clays Clay Miner., **23**, 165-166 (1975).
31. R.F. Giese, The electrostatic interlayer forces of layer structure minerals, Clays Clay Miner., **26**, 51-57 (1978).
32. J.F. Alcover, R.F. Giese, Energie de liaison des feuillets de talc, pyrophyllite, muscovite et phlogopite, Clay Miner., **21**, 159-169 (1986).
33. I.A. de Vijnck, Crystal phases belonging to the aluminium oxide-silicon dioxide-water system formed by hydrothermal treatment of gels obtained by coprecipitation of aluminium hydroxide and silicon (IV) hydroxide, Silic. Ind., **38**, 193-210 (1973).
34. D. Eberl, J. Hower, Kaolinite synthesis. Role of the silicon-aluminium and alkali-hydrogen ion ratio in hydrothermal systems, Clays Clay Miner., **23**, 301-309 (1975).
35. R. Roy, E.F. Osborn, The system Al_2O_3-SiO_2-H_2O, Am. Miner., **39**, 853-885 (1954).

36. J.J. Hemley, J.M. Montoya, J.W. Marinenko, R.W. Luce, Equilibrium in the system Al_2O_3-SiO_2-H_2O and some general implications for alteration/mineralization processes, Econ. Geol., **75**, 210-228 (1980).
37. J.H. Stout, A general chemographic approach to the construction of ternary phase diagrams, with application to the system Al_2O_3-SiO_2-H_2O, Am. J. Sci., **285**, 385-408 (1985).
38. V.I. Fonarev, B.B. Zvyagin, E.S. Rudnitskaya, O.V. Sidorenko, Synthetic pyrophyllite of a triclinic polytypic modification 1Tk, Ocherki Fiz-Khim. Petrologii, **3**, 95-103 (1973).
39. H. Beutelspacher, H.W. Van der Marel, Atlas of Electron Microscopy of Clay Minerals and their Admixtures, a Picture Atlas, Elsevier Publishing Co., New York, 1968, p.261
40. P.A. Thiessen, Wechselseitige adsorption von kolloiden, Zeitschrift für Elektrochemic, **48**, 675-681 (1942).
41. S. Okuda, K. Inoue, W.O. Williamson, Negative surface charges of pyrophyllite and talc, Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, p.31-41, Israel University Press, 1969.
42. L. Madrid, E. Díaz-Barrientos, P.J. Sánchez-Soto, Description of titration curves of mixed materials with variable and permanent charge by a mathematical model. 3. Influence of the nature of the permanent charge mineral, J. Soil Sci., **40**, 799-806 (1989).
43. L. Madrid, E. Díaz-Barrientos, Description of titration curves of mixed materials with variable and permanent charge by a mathematical model. 1. Theory. 2. Application to mixtures of lepidocrocite and montmorillonite, J. Soil Sci., **39**, 215-225 (1988).
44. a) J.W. Bowden, Models for ion adsorption on mineral surfaces, Ph. D. Thesis, University of W. Australia, 1973; b) N.J. Barrow, J.W. Bowden, A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge mineral surface, J. Colloid Interf. Sci., **119**, 236-250 (1987).
45. A.K. Levine, J.S. Joffe, Fixation of potassium in relation to exchange capacity of soils: mechanism of fixation, Soil Sci., **63**, 407-416 (1947).
46. R.F. Giese, Hydroxyl orientations in 2:1 phyllosilicates, Clays Clay Miner., **27**, 51-57 (1979).
47. S.W. Bailey, Structures of layer silicates, en Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification (Eds. G.W. Brindley y G. Brown), Mineralogical Society, London, 1980.
48. Y.M.D. Coey, F.V. Chukhrov, B.B. Zvyagin, Cation distribution, Mössbauer spectra, and magnetic properties of ferripyrophyllite, Clays Clay Miner., **32**, 198-204 (1984).
49. R.C. Mackenzie, Origin and development of differential thermal analysis, Thermochim. Acta, **73**, 307-607 (1984).
50. E. Thilo, H. Schünemann, Chemical investigations of silicates. IV. The behaviour of pyrophyllite $Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4$ on heating and the existence of an anhydrous pyrophyllite $Al_4(Si_8O_{20})O_2$, Z. Anorg. Allgm. Chem., **230**, 321-335 (1937).
51. C.W. Parmelee, L.R. Barrett, Some pyrochemical properties of pyrophyllite, J. Am. Ceram. Soc., **21**, 388-393 (1939).
52. W.F. Bradley, R.E. Grim, Am. Miner., **36**, 182 (1951) (citado en ref. 53).
53. L. Heller, The thermal transformation of pyrophyllite to mullite, Am. Miner., **47**, 156-157 (1962).
54. M. Nakahira, T. Kato, Thermal transformations of pyrophyllite and talc as revealed by X-ray and electron diffraction studies, Proc. 12th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals, New York, p.21-27, 1964.
55. C. Salvadori, H. Sousa-Santos, Thermal transformation of pyrophyllite by electron optical methods, Summaries-Proceedings of the Sixth Meeting of the European Clay Groups (Euroclay'87), Sevilla, 1987, p.447.
56. J. Orcel, S. Henin, S. Caillère, La texture des pyrophyllites et son influence sur leur courbe thermique différentielle, Compt. Rend., **244** 1383-1386 (1957).
57. R.C. Mackenzie, S. Caillère, The thermal characteristics of soils minerals and the use of these characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay minerals in soils, p. 529-571 en: Soil Components Vol. 2, Inorganic Components (Ed. E. Gieseking), Springer-Verlag, New York, 1975.
58. L.W. Zelazny, F.G. Calhoun, Palygorskite (attapulgite), sepiolite, talc, pyrophyllite and zeolite, pp. 435-470 en: Minerals in soil environments (Ed. T. Dixon y E. Weed), Soil Science Society of America, Madison, 1977.
59. R. C. Mackenzie, Differential thermal analysis Vol. 1, Cap. 9, p. 775-776, Academic Press, London, 1970.
60. R.C. Mackenzie, P.G. Laye, Thermal Analysis, Chemistry in Britain, **23**, 1004-1011 (1986).
61. K.J.D. MacKenzie, I.W.D. Brown, R.H. Meinhold, M.E. Bowden, Thermal reactions of pyrophyllite studied by high-resolution solid-state 27-Al and 29-Si nuclear magnetic resonance spectroscopy, J. Am. Ceram. Soc., **68** 266-272 (1985).
62. D. Todor, Thermal analysis of minerals, p. 207, Abacus Press, Tumbridge Wells, Kent (Inglaterra), 1976.
63. E. Nemecz, Pyrophyllite 1Tc occurrence at Pázmand (Hungary) in fluorine-activized environment, Acta Geologica Hungarica, **27**, 191-202 (1984).
64. I. Horvath, The structural and crystallochemical aspects in dehydroxylation of clays, p. 77-83 en: Proc. 5th Meeting of the European Clay Groups 1983, Praga, Charles University Press, 1985.
65. J. Kristof, J. Vassanyi, E. Nemecz, J. Inczedy, Study of the dehydroxylation of clay minerals using continuous selective water detector, Thermochim. Acta, **93**, 625-628 (1985).
66. K. Inoue, S. Okuda, Abnormal expansion of pyrophyllite and sericite compacts during dehydroxylation, Yogyo Kyokay Shi, **81**, 91-96 (1973).
67. J. Schomburg, Thermal investigation of pyrophyllites, Thermochim. Acta, **93**, 521-524 (1985).
68. P.J. Sánchez-Soto, A. Justo, C. Maqueda, J.L. Pérez-Rodríguez, Caracterización y estudio de pirofilitas naturales y purificadas, pp.39-42 en: Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos España'89 (Editor Científico J.Mª Rincón), Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Faenza Editrice Ibérica S.L., Castellón, 1990.
69. P.J. Sánchez-Soto, J.L. Pérez-Rodríguez, Thermal analysis of pyrophyllite transformations, Thermochim. Acta, **138**, 267-276 (1989).
70. J.A. Pask, A.P. Tomsia, Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2367-2373 (1991).
71. P.J. Sánchez-Soto, I. Sobrados, J. Sanz, J.L. Pérez-Rodríguez, 29-Si and 27-Al Magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the thermal transformations of pyrophyllite, J. Am. Ceram. Soc., **76**, 3024-3028 (1993).
72. L. Heller, V.C. Farmer, R.C. Mackenzie, B.D. Mitchell, H.F.W. Taylor, The dehydroxylation and rehydroxylation of trimorphic dioctahedral clay minerals, Clay Miner. Bull., **5**, 56-72 (1962).
73. N.H. Brett, K.J.D. Mac Kenzie, J.H. Sharp, The thermal decomposition of hydrous layer silicates and their related hydroxides, Q. Rev. Chem. Soc., **24**, 185-207 (1970).
74. J. Bialoskorski, Mechanizm powstawania dehydroksylatu pirofilitu i jego struktura, Ceramika, **14**, 43-46 (1970).
75. J. Rozenson, L. Heller-Kallai, Order-disorder phenomena accompanying the dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates, Clays Clay Miner., **28**, 391-392 (1980).
76. A. Vertes, I. Vassanyi, S. Szabo, C.S. Szeles, Positron annihilation study of the crystal defects of the heat-treated, chlorinated and HF-treated pyrophyllite-1Tc, J. Radioanal. Nucl. Chem., **86**, 379-384 (1984).
77. R.L. Frost, P.F. Barron, Solid-state silicon-29 and aluminum-27 nuclear magnetic resonance investigation of the dehydroxylation of pyrophyllite, J. Phys. Chem., **88**, 6206-6209 (1984).
78. S. Guggenheim, V.H. Chang, A.F. Kooster van Groos, Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies, Am. Miner., **72**, 537-550 (1987).
79. K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, C.M. Cardile, R.H. Meinhold, The thermal reactions of muscovite studied by high-resolution solid-state 29-Si and 27-Al NMR, J. Mater. Sci., **22**, 2645-2654 (1987).
80. I.W.M. Brown, K.J.D. MacKenzie, R.H. Meinhold, The thermal reactions of montmorillonite studied by high-resolution solid-state 29-Si and 27-Al NMR, J. Mater. Sci., **22**, 3265-3275 (1987).
81. J. Sanz, A. Madani, J.M. Serratosa, J.S. Moya, S. de Aza, Aluminum-27 and silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation, J. Am. Ceram. Soc., **71**, C418-C421 (1988).
82. P.J. Sánchez-Soto, J.L. Pérez-Rodríguez, I. Sobrados, J. Sanz, Influence of grinding in pyrophyllite-mullite thermal transformation assessed by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopies, Chem. Mater., **9**, 677-684 (1997).
83. P.J. Sánchez-Soto, A. Justo, J.L. Pérez-Rodríguez, Grinding effect on kaolinite-pyrophyllite-illite natural mixtures and its influence on mullite formation, J. Mater. Sci., **29**, 1276-1283 (1994).
84. R. Roy, G.W. Brindley, Hydrothermal reconstruction of the kaolin minerals, Clays Clay Miner., **4**, 125-132 (1956).
85. J.M. Serratosa, Dehydration and rehydration studies of clay minerals by infrared absorption spectra, Proc. Nat. Conf. Clays Clay Minerals, **9**, 412-418 (1962).
86. G.W. Brindley, J. Lemaitre, Thermal oxidation and reduction of clay minerals, p. 319-370 en: Chemistry of clays and clay minerals (Ed. H. Newman), Mineralogical Society, London, 1987.

Recibido: 9-5-97
Aceptado: 2-4-98