

## LA ESTRUCTURA DE LAS GARNIERITAS

*Juan de Dios Varela\**

VARELA, J. de D. (1984): La Estructura de las Garnieritas.- Geol. Colomb. 13, pp. 29-40, 2 Figs., 1 Tabl., Bogotá.

### RESUMEN

Es ampliamente aceptado el término garnierita para designar minerales niquelíferos con estructuras cristalinas arcillosas trioctaédricas de tipos 1:1 y 2:1. En el mismo sentido, aunque menos conocido, se emplea también el término kerolita. Sin embargo, en estas denominaciones, desde el punto de vista mineralógico, no existe concreción taxativa. En la naturaleza a estas corresponden generalmente mezclas mecánicas de fases trioctaédricas de tipo serpentínico y talcoso y a veces fases interstratificadas. Se confronta esta situación con resultados experimentales de transformaciones hidrotérmicas de la caolinita en medios niquelíferos, realizados por el autor, mediante los cuales se lograron sintetizar separadamente las fases antes mencionadas en condiciones controladas de presión, temperatura y concentración. Los resultados experimentales se discuten y se comparan con fases naturales similares descritas en diversas publicaciones.

### ABSTRACT

It is widely accepted the term Garnierite to designate nickelous minerals with triohedral claycrystalline structure of the type 1:1 and 2:1.

In the same sense, although less known, is also used the term kerolite. However, in these denominations, from the mineralogic point of view, there is no taxative concretion.

In nature, to these two terms correspond generally mechanical admixtures of trioctahedral phases of serpentinitic and talcous types and, sometimes, intra-stratified phases.

---

\* Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

This situation is confronted with experimental results of hydrothermic transformations of kaolinite in nickelous media, carried out by the author, by which it was possible to synthesize the phases mentioned above in conditions of controlled pressure, temperature and concentration. The experimental results are discussed and compared to similar natural phases described in several publications.

## INTRODUCCION

Amplia aceptación tiene la denominación de *garnierita* para designar los silicatos níquelíferos, muy frecuentes en yacimientos de mineralización secundaria. Menos conocido es el nombre *kerolita*, a veces también aplicado a los mismos minerales. En el presente artículo, sobre la base de la bibliografía conocida, se hace una reseña de la interpretación que estos términos han tenido desde el punto de vista estructural y de la composición de los minerales en mención. Se presentan algunos resultados experimentales relacionados con el tema obtenidos por el autor.

## LAS KEROLITAS

El término *kerolita* por primera vez fue propuesto en 1823 por J.A.F. Breithaup para un silicato magnésico de aspecto ceroso cuya composición era  $MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ; de estas *kerolitas* también se ocuparon H. Fisher en 1869 y A. E. Fersman en 1913, quien tomó la *kerolita* como fundamento de una clasificación de los silicatos magnésicos (en VITOVSKAYA y BERJIN, 1968). Pero fue G.S. GRITSAIENKO (1936), quien después de realizar análisis mineralógicos y con difracción de rayos X sobre muestras níquelíferas de algunos yacimientos de los Urales, indicó la similitud entre los *kerolitas* magnésicos y níquelíferos.

Con mayor precisión las *kerolitas* fueron analizadas por GUINSBURG y RUKOVISHNIKOVA (1951), quienes señalaron la existencia de dos modificaciones de *kerolitas* níquelíferas:  $\alpha$ -*kerolita*, que suele ser más estable en la naturaleza con una estructura predominante similar a la de la *serpentina*, y  $\beta$ -*kerolita* de tipo *talcoso*. Sin embargo, los criterios de esta división no resultaron suficientemente consistentes.

DIKONOV (1963), luego de analizar nuevamente con rayos X algunas muestras de Guinsburg y Rukovishnikova, concluyó que tanto las *kerolitas*  $\alpha$  como las  $\beta$  son mezclas de minerales estructuralmente similares al *talco* y la *serpentina*, pero con la particularidad de que la *serpentina* se puede considerar apenas como impureza. Por esta razón, este investigador propuso conservar el término *kerolita* para minerales de tipo *talcoso*, caracterizados por su escasísima expansividad al ser tratados con líquidos orgánicos.

VITOVSKAYA y BERJIN (1968), a partir de análisis paragenéticos consideran que las kerolitas son mezclas de los minerales ya indicados que se diferencian únicamente por las condiciones de su formación: unos como resultado de sustituciones metasomáticas inmediatas de serpentinitas en el proceso de meteorización y otros mediante precipitación en aguas superficiales que se infiltran en zonas de modificaciones tectónicas profundas y en grietas de las serpentinitas, en donde se las encuentra en forma de cemento. Sin embargo, todos los investigadores citados coinciden en que los minerales ricos en Mg o Ni con una composición aproximada de  $R_3^{2+}Si_4O_{10}(OH)_2nH_2$  deben relacionarse con las kerolitas. Generalmente se da por entendido que en estos casos el contenido de NiO es relativamente bajo, hasta un 15-20% del peso.

BRINDLEY ET. AL. (1977), consideraron el problema con el estudio de una kerolita magnésica (talco) y dieron una definición de la misma teniendo en cuenta la composición química, el contenido de agua, la posición de los reflejos difractométricos basales, los parámetros de la celda y la conducta del mineral cuando se le satura con alguna sustancia orgánica. Con estos mismos criterios el Comité de Nomenclatura de la Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas, recomendó el término de kerolita para minerales niquelíferos con estructura de tipo talco con estratificación en desorden cuyos reflejos difractométricos basales 001 tengan un valor  $d_{001} = 9.6$  angstroms y una composición aproximada:  $Ni_3(Si_2O_5)(OH)_2nH_2O$ , donde  $n = 0.8 - 1.2$  (BAILEY, 1980).

### LAS GARNIERITAS

El nombre de garnierita se empleó en 1867 para denominar los minerales niquelíferos de Nueva Caledonia en homenaje al descubridor de aquellos yacimientos. En años más recientes esta denominación se ha empleado para silicatos portadores de níquel en general (BRINDLEY y WANG, 1973; FAUST, 1966; GUINSBURG y RUKIVISHNIKOVA, 1951; PECORA et. al., 1949; PONCELET et. al., 1979; VITOBSKAYA y BERJIN, 1970). Sobre la naturaleza estructural de las garnieritas no existe unanimidad entre los especialistas. Como en el caso de las kerolitas, después de múltiples análisis con rayos X y otros métodos, se ha encontrado que estas también representan una mezcla mecánica de fases, incluyendo a veces impurezas de formaciones interestratificadas de tipo serpentina-talco y clorita.

FAUST (1966) ha dado un interesante resumen de lo estudiado al respecto hasta mediados de la década del 60, de los silicatos niquelíferos relacionados con la garnierita. En años posteriores, a este problema se

han dedicado trabajos importantes. VITOVSKAYA y BERJIN (1970) detalladamente estudiaron la génesis y ocurrencia de la garnierita y establecieron así una diferencia de esta con la kerolita; la garnierita, contrariamente a lo que sucede con la kerolita, no se encuentra conjuntamente con carbonatos y su formación ha sido diferente. Las kerolitas níquelíferas se forman a partir de análogos magnésicos como resultado de consiguientes meteorizaciones por la vía de sustituciones isomórficas del magnesio por el níquel. Esto se refleja en un incremento de la componente difractométrica de 10 angstroms. Según VITOVSKAYA y BERJIN, la garnierita ocurrió durante procesos de infiltración de aguas enriquecidas con níquel de las cuales este es precipitado directamente; la relación de componentes difractométricos de aproximadamente 7 y 10 angstroms, depende de las condiciones locales de precipitación y particularmente del contenido de sílice en la solución que da origen al mineral.

BRINDLEY y WANG (1973) analizaron diferentes muestras de garnieritas con rayos X, microscopía electrónica y otros métodos. Tales análisis confirmaron que la garnierita en general se compone de una mezcla de minerales, fundamentalmente de serpentina y talco. Sin embargo, no se observó ninguna correlación entre la cantidad de NiO en la muestra y su morfología. Es decir, la sustitución del Mg por el Ni no conduce a cambios sustanciales en la estructura de los cristales. PONCELET et. al. (1979) investigaron la distribución del níquel en las diferentes componentes de las garnieritas e indicaron que él no está uniformemente distribuido en las fases de 7 y 10 angstroms, y además establecieron que buena parte de éste se encuentra disperso amorfamente y no en las componentes cristalinas de la garnierita.

De tal manera, en el concepto de garnierita como estructura no existe concreción, lo cual impide emplear este término para denominar un mineral determinado. BRINDLEY (1980) uno de los investigadores más autorizados en el campo de las arcillas, recomienda conservar este término como nombre genérico para los filosilicatos níquelíferos, en el mismo sentido en que ya en 1949 lo había hecho PECORA (1949).

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

El autor realizó una serie de experimentos sobre transformaciones de la estructura de algunos minerales arcillosos en medios hidrotérmicos simplemente acuosos y también níquelíferos, con el objeto de establecer la influencia de tales factores como la presión hidrostática, la temperatura y la concentración de la soluciones sobre los procesos de mineralización y formación de las diversas fases níquelíferas, síliceas y alumosíliceas.

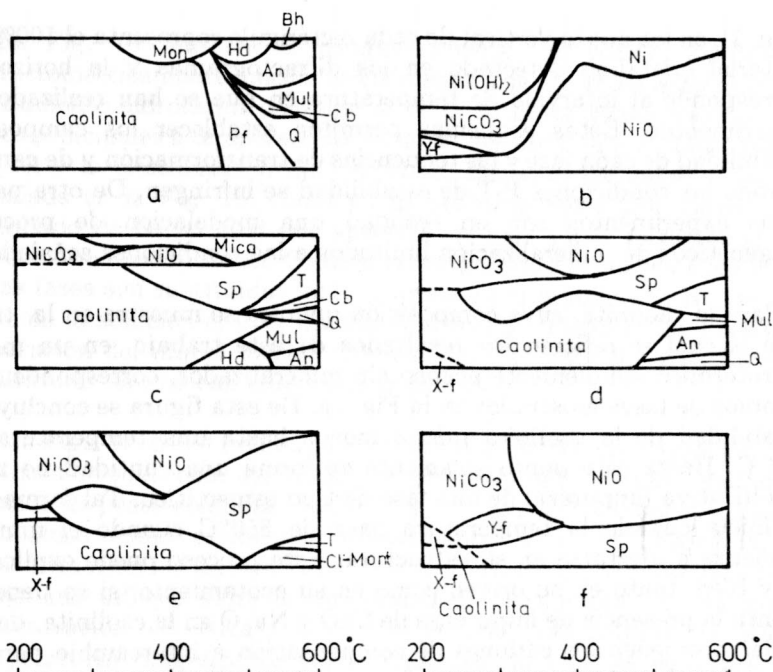


Fig. 1 Diagramas de transformaciones de fases en condiciones hidrotérmicas ( $\text{PH}_2\text{O} = 1.000$  atmósferas,  $T = 200-600^\circ\text{C}$ , 72 horas de exposición). a-caolinita en medio simplemente acuoso; b- $\text{NiCO}_3$  amorfo en las mismas condiciones de a; c-f-caolinita +  $\text{NiCO}_3$  amorfo en relaciones de pesos 4:1, 3:2, 2:3 y 1:4 respectivamente. Convención de fases: Mon-montmorillonita, Bh-bohemita, An-andalucita, Mul-mulita, Cb-cristobalita, Q-cuarzo, Pf-pirofilita, Hd-hidralcita,  $\text{NiCO}_3$ -carbonato de Ni cristalizado, NiO-gaspeita,  $\text{Ni(OH)}_2$ -hidróxido de Ni cristalizado, Sp-(Ni, Al)-serpentina, T-talco níquelífero (willemseita), Cl-Mont-fase interestratificada del tipo clorita- montmorillonita, X-f y Y-f son fases sin identificar.

Durante los experimentos en un reactor del tipo TUTTLE (1948) (KOTOV y KOPEIKIN, 1972), la presión del vapor de agua se mantenía constante a  $1000 \pm 50$  atmósferas y la temperatura sufría variaciones no mayores de  $5^\circ\text{C}$ . Cada experiencia se realizaba para una temperatura fija y la serie de estas cubría valores comprendidos entre 200 y 600 grados centígrados con duración de 72 horas en cada caso. La concentración del mineralizador ( $\text{NiCO}_3$ ) se establecía mediante la relación de pesos de los materiales iniciales colocados en el reactor. Los materiales resultantes de cada experimento luego de lavarlos en agua destilada para separar las sustancias solubles, se analizaron mediante difracción de rayos X. Fundamentados en la medición de las intensidades relativas de los picos difractométricos más característicos de cada fase, se construyeron los diagramas de fase semicuantitativos

(Fig. 1), en los que la vertical de cada rectángulo representa el 100% del material cristalino detectado en los difractogramas y la horizontal corresponde al intervalo de temperatura en que se han realizado los experimentos. Estos esquemas permiten establecer los campos de estabilidad de cada fase y las tendencias de transformación y de cambio cuando las condiciones P-T de estabilidad se infringen. De otra parte, estos experimentos son en realidad una modelación de procesos diagenéticos de mineralización limitados a las condiciones señaladas.

Para la caolinita, cuya composición química se muestra en la tabla 1, a la cual se refieren los resultados de este trabajo, en un medio hidrotérmico simplemente acuoso sin mineralizador, corresponden los cambios de fases mostrados en la Fig. 1a. De esta figura se concluye la estabilidad de la caolinita más o menos hasta una temperatura de 450°C. Hasta este punto solamente se forma una cantidad no muy significativa (impureza) de una fase de tipo esmectítico. Tal formación se inicia cuando la temperatura pasa de 350°C cuando el mineral comienza a afectarse en su estructura. Este proceso puede explicarse muy bien, tanto en su origen como en su acotamiento, si se tiene en cuenta la presencia de impurezas de CaO y Na<sub>2</sub>O en la caolinita, de las cuales provienen los cationes de compensación e intercambio para la formación de la fase esmectítica. La caolinita cuando la temperatura se acerca a 500°C se transforma en pirofilita e hidralsita y a mayores temperaturas en andalusita, cristobalita, mulita y cuarzo.

Oxidos	%
SiO <sub>2</sub>	46.15
TiO <sub>2</sub>	0.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.67
MgO	0.28
CaO	0.97
Na <sub>2</sub> O	0.13
K <sub>2</sub> O	0.34
H <sub>2</sub> O	13.81
H <sub>2</sub> O	0.91 (a 105°C)
Suma	100.37

Tabla 1 Composición química de la caolinita inicial.



La Fig. 1b muestra el comportamiento del  $\text{NiCO}_3$  analítico y difractométricamente amorfo inicialmente, cuando se ha sometido a un tratamiento hidrotérmico similar al de la caolinita arriba descrito. Sus fases principales a temperaturas menores de  $300^\circ\text{C}$  son un hidróxido de níquel y la cristalización del carbonato inicialmente amorfo. La fase señalada en la Fig. 1b, como y-f es probablemente una variedad de hidróxido de Ni, el cual por ausencia de más picos difractométricos dificultó su identificación. Cuando la temperatura se acerca a los  $400^\circ\text{C}$  estas fases son sustituidas intensivamente por el óxido de Ni, dejando libre en la solución el  $\text{CO}_2$  del material inicial. También se observa la separación del níquel metálico, fenómeno que hace del NiO un buen catalizador en muchas reacciones químicas.

Las Figs. 1c, d, e, f muestran los resultados de la transformación de la caolinita en presencia del  $\text{NiCO}_3$  en el medio hidrotérmico, cuando la relación de pesos caolinita:  $\text{NiCO}_3 = 4:1, 3:2, 2:3, 1:4$  respectivamente. Señalamos como momentos sobresalientes en estos esquemas de transformación los siguientes: a) la concentración de carbonato de Ni en el sistema influye sobre la estabilidad de la caolinita. A una mayor concentración de  $\text{NiCO}_3$  corresponde una más rápida (a menor temperatura) disgregación de la caolinita, lo cual es resultado del incremento de la concentración del  $\text{CO}_2$  en la solución. b) Cuando la concentración de  $\text{NiCO}_3$  es baja, a temperaturas mayores de  $450^\circ\text{C}$  el Ni participa en la formación de fases trioctaédricas de tipo serpentínico y talcoso, mientras que el residuo de la caolinita se transforma en fases ya conocidas (como aparece en la Fig. 1a). Se observa también la acentuación de una impureza micacea. c) Cuando la concentración de  $\text{NiCO}_3$  crece, la formación de fases trioctaédricas aumenta predominando la fase (Ni-Al)-serpentínica sobre la talcosa. Se observa algunas veces una fase interestratificada con relativo ordenamiento del tipo clorita-montmorillonita (Fig. 1e). d) El proceso de transición del  $\text{NiCO}_3$  a NiO cuando la temperatura es aproximadamente de  $400^\circ\text{C}$  se refleja en la cantidad de serpentina que se forma (Fig. 1d, e). Las fases a temperaturas más bajas no ofrecen dificultad para su interpretación si se les compara con los resultados de las experiencias mostradas en la Fig. 1a, b. Las fases y-f, x-f no pudieron ser plenamente identificadas.

### *DISCUSION Y CONCLUSIONES.*

Estos resultados nos permitieron intentar la síntesis monomineral de las fases más comunes entre las garnieritas, la serpentina y el talco, a partir de la caolinita. Los resultados más plausibles para la serpentina se obtuvieron en experiencias en las que la relación de pesos caolinita:  $\text{NiCO}_3 = 2.3: 3:2$  y la temperatura era de  $550^\circ\text{C}$ . Para el talco

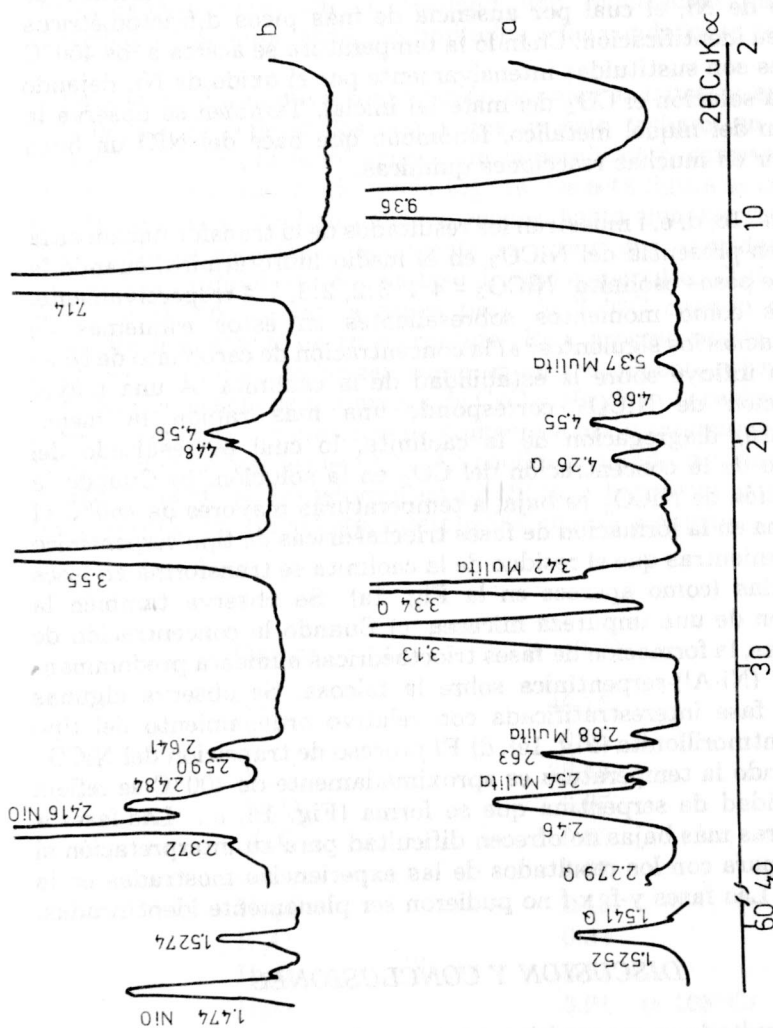


Fig. 2 Difactogramas de las fases garnieríticas sintetizadas.

a- del talco niquelífero con impurezas de mulita y cuarzo.  
b- de la (Al-Ni)-serpentina con impurezas de NiO.



niquelífero (willenseita), fue necesario agregar  $\text{SiO}_2$  así: Caolinita:  $\text{SiO}_2 : \text{NiCO}_3 = 6:5:7$ , mientras que la temperatura en esta experiencia se mantuvo a  $650^\circ\text{C}$  obteniéndose aproximadamente un 80% de talco y un 20% de impurezas de cuarzo y de mulita. Las Figs. 2a y 2b muestran los patrones de difracción con rayos X de los materiales resultantes en estas experiencias.

El cuadro difractométrico de nuestra (Ni, Al)-serpentina (Fig. 2a), corresponde bien al conocido para la (Mg, Al)-serpentina natural del yacimiento de Tracy Mine, Michigan (A.S.T.M. 12-583) y es también muy cercano al de la (Ni, Al)-serpentina registrada en Woodline Wels, Australia. En cuanto a la fase talcosa (Fig. 2b), difractométricamente ésta corresponde muy bien a la de la Willemseita, una variedad de talco níquelífero descubierta recientemente en los yacimientos de Barberton en Suráfrica (A.S.T.M. 22-711) (DE WAAL, 1970). La presencia siempre de impurezas de mulita y algunas veces de clorita, imposibilita la síntesis monomineral de la willemseita a partir de la caolinita. Esta circunstancia es explicable si se tiene en cuenta la bajísima tolerancia al contenido de Al, con la que se caracteriza la estructura del talco.

En consecuencia, este grupo de experiencias con la caolinita nos ha permitido obtener las fases de 7 y 10 angstroms en forma de mezclas mecánicas de ellas y también separadamente, las cuales corresponden respectivamente a la serpentina y al talco níquelíferos, fases ambas trioctaédricas análogas a las de estos minerales en el caso magnésico. Como se observa en la Fig. 1, la formación de la fase talcosa tiene mayores limitaciones, no solamente de la temperatura, sino también en cuanto a la concentración de Ni y  $\text{CO}_2$  en la solución. En la naturaleza sólo la willemseita se ha hallado monomineralmente de tal manera que permita su análisis detallado; en los demás casos, esta fase talcosa níquelífera se encuentra asociada o en mezclas como se señaló anteriormente. Por su parte, la serpentina en nuestras experiencias ha mostrado un amplio campo de existencia tanto desde el punto de vista de la temperatura como de la concentración, cosa que concuerda con la predominancia de este mineral en la naturaleza donde se conocen varias modificaciones como la nepuíta, pecoraita, brindleyita y otros (BRINDLEY, 1980; BAILEY, 1980; FAUST y JOSEPH, 1969).

#### AGRADECIMIENTOS

Agradezco muy especialmente al Profesor V. A. Frank-Kamenetsky, Director del Departamento de Cristalografía de la Universidad de Leningrado y al Doctor N.V. Kotov, Jefe del Laboratorio de Altas Presiones y Temperaturas de la Corteza Terrestre de la misma Universidad, quienes hicieron posible la realización de los experimentos aquí considerados.

## REFERENCIAS

- BAILEY, S. W. (1980): Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee.- *Can. Miner.* 18, pp. 143-150.
- BRINDLEY, G. W. y PHAN THI WANG (1973): The nature of garnierite I, II, III.- *Clays and Clay Minerals* 21, pp. 37-57.
- BRINDLEY, G. W., DAVID, L. B. y HSIENG-MING WANG (1977): The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite.- *Miner. Magazine* 41, pp. 443-452.
- BRINDLEY, G. W. (1980): The structure and chemistry of hydrous nickel-containing silicate and Ni-aluminium hydroxy minerals.- *Bull. Miner.* 103, 2, pp. 161-169.
- DE WALL, S. A. (1970): Nickel minerals from Barberton, South Africa III. Willemseite- A nickel-rich talc.-*Am. Mineral.* 55, pp. 31-42.
- DIAKONOV, Yu. S. (1963): Resultados del análisis con rayos X de algunas kerolitas.- *Doklady de la Academia de Ciencias de la URSS* 148, 4, pp. 909-911 (en ruso).
- FAUST, G. T. (1966): The hydrous Nickel-Magnesium Silicates. The garnierite group.- *Am. Mineral.* 51, 3-4, pp. 279-298.
- FAUST, G. T. y JOSEPH, J. F. (1969): Pecoraite  $\text{Ni}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Nickel analog of clinochritile, formed in the Wolf Creek meteorite.- *Science* 165, 4, pp. 59-60.
- GRITSAIENKO, G. S. (1936): El sistema de hidrosilicatos magnesianiquelíferos.-Serie "Materias Primas", vol. 3, Moscú (en ruso).
- GUINSBURG, I. I. y RUKOVISHNIKOVA, I. A. (1951): Minerales de antiguas meteorizaciones en los Urales.- *Academia de Ciencias de la URSS, Moscú* (en ruso).
- KOTOV, N. V. y KOPEIKIN, N. N. (1972): Aparatos y algunos métodos de investigación bajo altas temperaturas y presiones hasta  $850^\circ\text{C}$  y  $\text{PH}_2\text{O} = 2000 \text{ Kg/cm}^2$ .- *Noticiero de la Universidad de Leningrado* 12, pp. 139-143 (en ruso).
- PECORA, W. T., HOLBS, S. E. y MURATA, K. J. (1949): Variations in garnierite from the Nickel deposit near Riddle, Oregon.- *Economic Geology* 44, 1, pp. 13-23.
- PONCELET, G. P., JACOBS, P., DELANNOY, F. et. al. (1979): Etude préliminaire sur la localisation du nickel dans une garnierite naturelle.- *Bull. Mineral.* 102, pp. 379-385.
- RILEY, J. F. (1975): A nickel-bearing aluminium serpentine (septe chlorite) from western Australia.- *Miner. Magazine* 40, pp. 200-202.
- VITOVSKAYA, I. V. y BERJIN, S. I. (1968): Acerca de la naturaleza de las kerolitas.- *Kora Vyvetrivañia* 10, pp. 134-166 (en ruso).
- VITOVSKAYA, I. V. y BERJIN, S. I. (1970): Acerca de la naturaleza de las garnieritas.- *Kora Vyvetrivañia* 11, pp. 26-39 (en ruso).

TUTTLE, O. F. (1948): A new hydrothermal quenching apparatus.- Amer. Jour. Sci. 246, p. 1727.

*Manuscrito recibido, Enero de 1984*

*Juan de Dios Varela, Ph. D.*

*Facultad de Ciencias*

*Departamento de Física*

*Universidad Nacional de Colombia*

*Apartado Aéreo 14298, Bogotá, Colombia*