

Geociências, Aveiro, 1987, vol. 2, fasc. 1-2

SISTEMÁTICA, CARACTERIZAÇÃO E INTERESSE DOS DEFEITOS ESTRUTURAIS DA CAULINITE

C. S. F. Gomes

Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro
3800 Aveiro

RESUMO

Apresenta-se uma proposta de sistemática dos principais defeitos estruturais da caulinite, faz-se uma tentativa de caracterização desses defeitos e referem-se alguns exemplos do interesse aplicado dos defeitos estruturais.

Palavras chave; caulinite, defeitos estruturais.

ABSTRACT

A defect systems for the Kaolinite structural defects is proposed herein. The defects included in such systems are characterized and some examples of the applied importance of the defects are reported.

Key words; Kaolinite, structural defects.

INTRODUÇÃO

Os minerais argilosos contêm, porventura, mais defeitos estruturais do que quaisquer outros minerais devido às respectivas condições de formação. Esta verificando-se na interface ou próximo da interface litosfera-hidrosfera-atmosfera, influencia sobremaneira o seu equilíbrio metaestável. Como consequência, os minerais argilosos procuram adaptar-se às condições ambientais prevalecentes através de modificações da sua cristaloquímica.

Habitualmente, os defeitos estruturais nos minerais argilosos os quais incluem todos e quaisquer desvios relativamente à respectiva perfeição cristaloquímica são referidos como ordem-desordem (O-D) estrutural ou ainda mais frequentemente por cristalinidade. Todavia, a designação defeitos estruturais deve ter preferência. De facto, o conceito de ordem-desordem estrutural nos minerais, em geral está relacionado com ordem-desordem atômica. Porém, nos minerais argilosos além da O-D atômica muitos outros tipos de defeitos estruturais podem ocorrer tais como: desordem por translação e rotação de grandezas aleatórias no empilhamento das camadas estruturais, interstratificação de camadas estruturais de tipos diferentes, desordem nas ocupações dos espaços intercalares por catiões ou moléculas de água, etc.

Por outro lado, cristalinidade pode ser sinónimo de perfeição da morfologia dos cristais. No entanto, conhecem-se muitos exemplos nos minerais argilosos em que a morfologia dos cristais não reflecte a perfeição da estrutura cristalina. Não obstante, a cristalinidade é sem dúvida o termo de uso mais comum em mineralogia de argilas.

Correntemente, a cristalinidade dos minerais argilosos é expressa por índices gráficos ou numéricos de carácter empírico com significado pouco preciso uma vez que

a natureza e o teor efectivos dos efeitos não são devidamente caracterizados e exprimidos.

A difracção de raios - x (DRX) e a espectrometria de absorção de infravermelhos (EAIV) assim como as análises térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG) têm sido as técnicas analíticas que há mais tempo têm sido utilizadas para a identificação, caracterização e quantificação dos defeitos estruturais nos minerais argilosos. Porém outras técnicas se têm vindo a revelar com muito interesse para a caracterização dos defeitos estruturais, particularmente os de natureza pontual, tais como: espectrometria Mössbauer, ressonância electrónica paramagnética, ressonância nuclear magnética, difracção electrónica, microscopia electrónica de transmissão e alta resolução, espectrometria de microsonda electrónica e termoluminiscência.

Utilizando, por exemplo, a DRX no estudo da cristalinidade dos minerais argilosos, vários índices de cristalinidade têm sido estabelecidos, tendo em conta por exemplo a forma (agudez, abertura ou difusividade e assimetria) dos máximos de difracção, a resolução ou a sobreposição de certos máximos de difracção e a ocorrência ou ausência de certos máximos de difracção ou de uma sequência racional de ordem elevada de certos máximos de difracção.

Na década de setenta, para além da análise directa dos perfis experimentais de DRX, investigadores particularmente da França e da URSS desenvolveram modelos em que a intensidade e a forma dos máximos de DRX são calculados para estruturas-modelos com determinados defeitos (deslocações aleatórias, translações e rotações das camadas estruturais no plano (\vec{a}, \vec{b}) e depois são confrontadas e comparadas com os perfis-modelos experimentais. Trata-se do denominado "modelling method" em que se calcula o efeito nos perfis de DRX de certos defeitos ou associações de defeitos.

DEFEITOS ESTRUTURAIS DA CAULINITE

A caulinite é de entre os minerais argilosos a espécie mineral com mais interesse aplicado e onde os defeitos estruturais têm sido melhor estudados.

As determinações de cristalinidade na caulinite remontam à década de quarenta quando certos investigadores utilizando a DRX identificaram caulinites contendo em comum pouco mais do que as reflexões basais.

A caulinite com cristalocímica idealmente perfeita possui simetria triclinica (politipo 1T). Se os grupos atómicos poliédricos (tetraedros e octaedros) que formam as folhas estruturais tetraédrica e octaédrica respectivamente se organizassem em arranjos hexagonais regulares e se nos empilhamentos das camadas estruturais entre elas se verificassem deslocamentos relativos de $-a/3$, a simetria da respectiva célula unitária seria monoclinica (politipo 1M) com $\beta = 104^\circ$. Contudo a existência de distorções nos poliedros das folhas tetraédrica e octaédrica proporcionam simetria triclinica. O grau de distorção é dependente de defeitos estruturais tais como: interrupções no crescimento cristalino, deslocamentos relativos entre os cristalitos e entre as camadas estruturais que os formam, substituições atómicas isomórficas, etc.

Apresenta-se a seguir uma breve resenha histórica dos estudos relativos aos defeitos estruturais da caulinite.

Brindley e Robinson (1946, 1947) distinguem caulinite s.s. (triclinica) da caulinite denominada "fire-clay mineral" por eles estudada e que ocorria nas argilas refractárias do Carbónico-Pérmico do Yorkshire (Inglaterra). No "fireclay mineral" as reflexões do tipo $k \neq 3n$ são indistintas, justificando aqueles autores o respectivo desaparecimento por translações sucessivas paralelas ao eixo \vec{b} , dum vector com módulo $\pm nb/3$.

Brindley e Robinson (1948) propõem uma sistemática simples para as caulinites, compreendendo 4 tipos: caulinite bem cristalizada, caulinite comum, caulinite "fire-clay" e hidrocaulinite.

Murray (1954), Engelhart e Goldschmidt (1954), Murray e Lyons (1956) e Sudo e Takahashi (1956) consideram pela primeira vez a possibilidade de desordem simultânea ao longo de outras direcções que não só a direcção \vec{b} . Para além de translações

segundo \vec{b} deveriam existir também translações segundo \vec{a} , umas e outras traduzidas por rotações de $2\pi/3$ em torno de \vec{c} .

Convém referir que Murray e Lyons (op.cit.) consideram 13 tipos de caulinites tendo em conta os perfis dos respectivos modelos de DRX (fig.1).

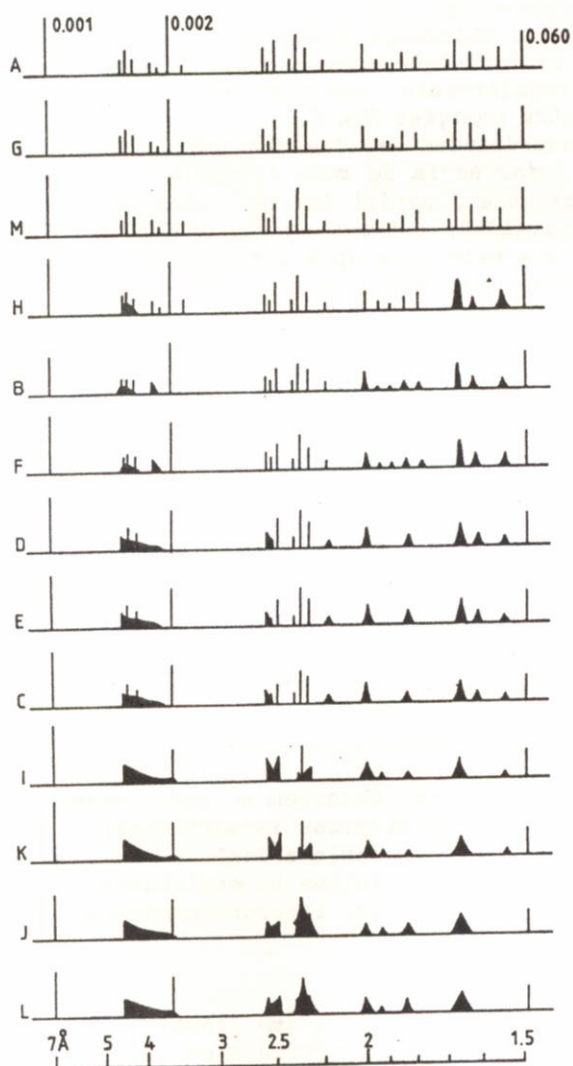


Fig.1. Representação esquemática dos perfis de DRX de caulinites, dispostos por ordem de cristalinidade, segundo Murray e Lyons (1956),

Eles introduziram pela primeira vez o termo cristalinidade como sinónimo de perfeição estrutural, mas em 1959 eles substituíram-no pelo termo ordem-desordem no empilhamento das camadas estruturais.

Robertson, Brindley e Mackenzie (1954) consideraram que a grande desordem estrutural revelada por uma caulinite de Pugu Hills (Tanzânia) podia ser atribuída a

substituições atômicas isomórficas nas folhas octaédrica e tetraédrica.

Worrall e Cooper (1960) consideraram também que a desordem estrutural das caulinites se devia a substituições atômicas (Al por Mg e Fe e Si por Al). Murray e Lyons (1959) encontraram que as caulinites desordenadas designadas por "fire-clay mineral" se caracterizavam por possuírem cristais com menores dimensões, maiores superfícies específicas e maiores capacidades de troca catiónica do que as caulinites ordenadas.

Brindley (1961) propôs para o "fire-clay mineral" a designação "b-axis disordered kaolinite" (caulinite desordenada segundo \vec{b}) ou a designação "pM kaolinite" (caulinite pseudo-monoclinica).

Brindley (1963) propôs uma explicação diferente para a O-D estrutural da caulinite. Considerou que a diferença fundamental entre a caulinite e a diquite se situa na localização e distribuição das lacunas octaédricas. Na caulinite ordenada elas ocorrem alinhadas regularmente nas posições B ou C. Na diquite elas alternam em camadas sucessivas entre posições B e C.

Nas caulinites desordenadas a distribuição das lacunas octaédricas pelas posições B, C e mesmo A far-se-ia de modo irregular. Este defeito, segundo Tchoubar (1980) modifica principalmente o perfil das reflexões em que hk ou $k\neq 3n$.

Range, Range e Weiss (1969) e Kraus et al. (1972) consideraram que o "fire-clay mineral" não expandia a sua estrutura após o tratamento com hidrazina ao contrário da caulinite com melhor ordem estrutural devido, na opinião dos referidos autores, a substituições atômicas tetraédricas e à presença de catiões localizados entre camadas estruturais.

Plançon e Tchoubar (1975) para explicarem as características dos perfis de difracção dos vários tipos de caulinite consideraram que as translacções $\pm nb/3$ seriam insuficientes e que tal só seria possível através de defeitos ou falhas no empilhamento das camadas estruturais resultantes de translacções e rotações de módulos aleatórios no plano (\vec{a} , \vec{b}).

SISTEMÁTICA DOS DEFEITOS ESTRUTURAIS DA CAULINITE

Os defeitos ou imperfeições estruturais da caulinite podem ser classificados utilizando sistemática idêntica à usada correntemente para os defeitos estruturais dos minerais não argilosos.

- i. defeitos pontuais (por ex: desordem no posicionamento de átomos e lacunas atômicas e substituições atômicas isomórficas);
- ii. defeitos lineares (por ex: deslocações);
- iii. defeitos planares (por ex; falhas no empilhamento das camadas estruturais);
- iv. defeitos volumétricos (por ex: intercrescimentos, interestratificações e exsoluções).

Recentemente, Gallego (1985) utilizou uma classificação semelhante a esta para os filossilicatos em geral, os quais compreendem os minerais argilosos.

O quadro I contém uma sistemática dos principais defeitos estruturais que cremos ser mais adequada às características cristalóquímicas dos minerais argilosos em geral e da caulinite em particular.

As figuras 2 e 3 mostram representações esquemáticas dos defeitos estruturais da caulinite mencionados no quadro I.

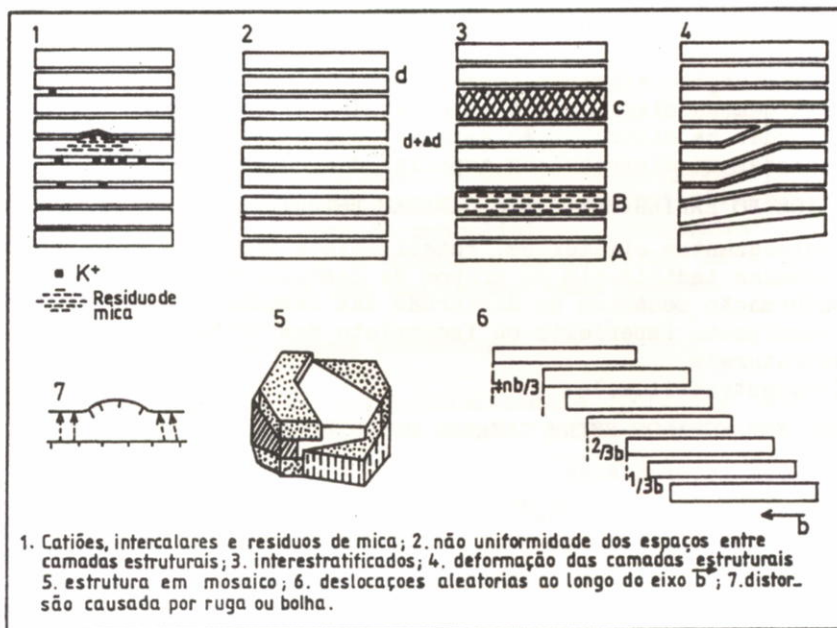


Fig. 2 Representação esquemática dos principais defeitos estruturais da caulinite

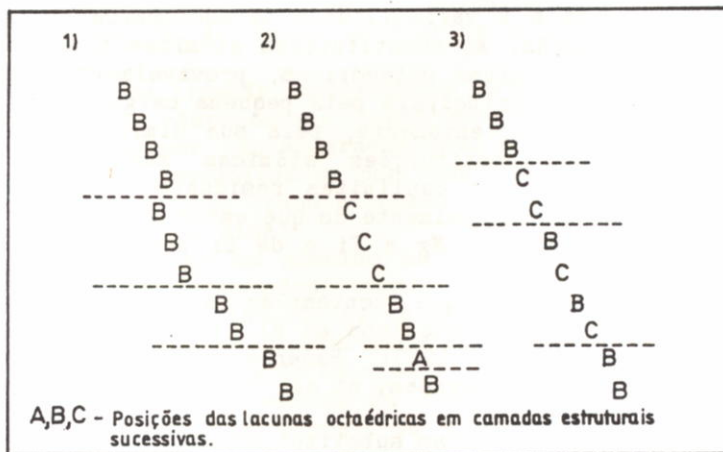


Fig. 3 Representação esquemática de falhas de empilhamento devidas a deformações mecânicas (1) e ao crescimento cristalino (2) e (3) na caulinite.

Quadro I - Sistemática dos principais defeitos estruturais da caulinite

I. DEFEITOS PONTUAIS INTRÍNSECOS AS CAMADAS ESTRUTURAIIS

1. Substituições atômicas isomórficas
2. Desordem na distribuição espacial das substituições atômicas
3. Desordem na distribuição espacial das omissões do Al octaédrico
4. Desordem na distribuição espacial das cargas eléctricas

II. DEFEITOS NO EMPILHAMENTO DAS CAMADAS ESTRUTURAIIS

1. Deslocamentos aleatórios, rotacionais e translacionais entre camadas individuais ou grupos de camadas estruturais.
2. Deformação mecânica ou distorsão das camadas estruturais.
3. Crescimento imperfeito ou incompleto das folhas e camadas estruturais
4. Interstratificações

III. DEFEITOS NOS ESPAÇOS ENTRE CAMADAS ESTRUTURAIIS

1. Catiões intercalares
2. Relíquias ou resíduos de camadas estruturais estranhas
3. Água intercalar
4. "Intergrades"

CARACTERIZAÇÃO DOS DEFEITOS ESTRUTURAIIS DA CAULINITE

I. Defeitos estruturais intrínsecos às camadas estruturais

1. Substituições atômicas isomórficas

Este tipo de defeito pontual não estequiométrico ocorre vulgarmente na caulinite devido à complexidade química e à variabilidade termodinâmica dos ambientes em que pode verificar-se a sua formação. As substituições atômicas tanto podem ocorrer nas folhas tetraédricas como nas folhas octaédricas, provavelmente mais nestas do que naquelas, e são as responsáveis principais pela pequena carga eléctrica negativa das partículas de caulinite e, conseqüentemente, pela sua diminuta capacidade de troca catiónica. Naturalmente, as substituições atômicas são mais apreciáveis nas caulinites sedimentares do que nas caulinites residuais, e aquelas de facto são geralmente mais desordenadas estruturalmente do que estas.

As substituições de Al por Fe, Mg e Ti e de Si por Al, Ti e Fe são as mais referidas.

Registam-se alguns trabalhos que contemplam as substituições atômicas na caulinite: Grimshaw et al. (1945), Robertson et al. (1954) Youell (1958), Worrall e Cooper (1960), Gastuche e Fripiat (1963), Banerjee (1968), Maksimovic e Crnkovic (1968), Herbillon et al. (1975) e Rengasamy et al. (1975).

2. Desordem na distribuição espacial das substituições atômicas.

As posições estruturais onde se verificam as substituições atômicas isomórficas terão naturalmente uma distribuição aleatória dentro de cada cristal e variável de cristal para cristal. Tal desordem proporcionaria uma heterogeneidade na distribuição das energias das forças de coesão intracristalinas.

3. Desordem espacial das omissões do Al octaédrico.

Para além de possíveis omissões ou lacunas de outros átomos a caulinite, por ser dioctaédrica, caracteriza-se por omissões do Al octaédrico. Das três posições octaédricas A, B e C da célula unitária só duas estão preenchidas.

As lacunas octaédricas, na sequência de camadas estruturais que constituem um cristal, devem estar alinhadas regularmente numa direcção que passa pelas posições B (Brindley e Robinson, 1946) ou que passa pelas posições C (Zvyagin, 1960; Drits e Kashaev, 1960).

Porém, elas podem estar aleatoriamente distribuídas pelas posições B e C ou mesmo pelas posições A, B e C. Neste último caso, estatisticamente, a estrutura resultante evidenciará simetria pseudo-monoclínica, intermédia entre a simetria triclínica da caulinite ordenada e a simetria monoclínica da diquite ordenada. A simetria pseudomonoclínica é típica das caulinites desordenadas.

4. Desordem na distribuição das cargas eléctricas

Os cristais de caulinite cristalograficamente perfeita são electricamente neutros. Mas, os cristais reais de caulinite possuem diminuta carga eléctrica negativa devido a isomorfismo atómico e a lacunas atómicas ou ainda a outros tipos de defeitos.

Os catiões substituintes e os respectivos estados de oxidação (casos de Fe e Ti) poderão ter uma distribuição mais ou menos aleatória. Consequentemente, desenvolver-se-á uma heterogeneidade na distribuição da carga eléctrica e na energia das forças de coesão entre camadas estruturais. Tal situação pode explicar a heterogeneidade da desidratação isotérmica e da capacidade de intercalação de determinados compostos inorgânicos e orgânicos que se verificam nas caulinites.

II. Defeitos no empilhamento das camadas estruturais

1. Deslocamentos aleatórios, translacionais ou rotacionais entre camadas individuais ou grupos de camadas.

Na caulinite as folhas estruturais Te e Oc são contínuas nas direcções \vec{a} e \vec{b} e sobrepõem-se ou empilham-se na direcção \vec{c} . A energia de ligação entre camadas estruturais, principalmente de carácter electrostático, resulta de ligações hidrogénio entre grupos OH da folha octaédrica e oxigénios adjacentes da folha tetraédrica.

Todavia, a energia de ligação intracamadas estruturais é consideravelmente mais forte do que a energia intercadas. Assim sendo, as interfaces que separam as camadas estruturais podem ser consideradas como potenciais planos de deslizamento. Por efeito de deformações mecânicas ou por mecanismos de crescimento cristalino são possíveis pequenos deslocamentos translacionais e/ou rotacionais caracterizados pelos parâmetros: módulo, direcção e sinal.

Desenvolvem-se estruturas em mosaico em que os cristais são constituídos por cristalitos diferentemente orientados, (fig.2).

Translações relativas de $\frac{1}{2}b_0/3$ ou $\frac{1}{3}a_0$ ao longo dos eixos \vec{b} e \vec{a} não devem afectar a simetria global da caulinite. Contudo translações com módulos diferentes daqueles proporcionarão a modificação da simetria triclínica em pseudomonoclínica.

Do mesmo modo, rotações ordenadas de $\pm 2\pi/3$ das camadas estruturais no plano (\vec{a}, \vec{b}) não afectarão a simetria global da caulinite. Mas, se os deslocamentos rotacionais tiverem valores diferentes daquele ou se fizerem de modo aleatório produzirão modificações da ordem atómica ao longo de \vec{c} .

Zvyagin (1962) considerou para a caulinite 9 variedades estruturais ou politipos diferentes tendo em conta a inter-relação de deslocamentos translacionais e rotacionais consistentes.

O caso mais extremo de desordem no empilhamento das camadas estruturais pode advir quando camadas sucessivas são transladas e rodadas entre si de modo mais

ou menos aleatório, resultando uma estrutura do tipo turbostrático tão comum nos minerais argilosos do grupo da montmorilonite. Esta estrutura é reconhecida nos perfis de DRX por reflexões (00l) difusas pelo facto de ser muito reduzido o número de camadas estruturais sucessivas que difundem coerentemente os raios x, por reflexões (hko) assimétricas começando abruptamente do lado dos ângulos θ baixos e terminando gradualmente do lado dos ângulos θ elevados e ainda pela ausência de reflexões (hkl).

2. Deformação ou distorsão das folhas e camadas estruturais

Belov (1949) foi o primeiro investigador a sugerir a possibilidade de desvios na simetria hexagonal ideal nos minerais argilosos.

Relativamente à caulinite, estudos cristalográficos baseados na difracção de raios x e na difracção electrónica levados a efeito por Drits e Kashev (1960), Zvyagin (1960), Newnham (1961) Zvyagin (1962), Blount et al. (1969), Drits (1971) e Zvyagin et al. (1972) confirmaram a distorsão das camadas estruturais a qual proporcionava uma simetria global ditrigonal. Ela dever-se-ia ao facto das folhas Te e Oc, por terem dimensões diferentes, necessitarem de se adaptar ao melhor equilíbrio possível quando se empilham de modo a formar as camadas estruturais dum cristal.

As dimensões b das folhas Oc e Te quando livres são estimadas em 8,65Å e 9,05Å, respectivamente. Mas, o valor de b calculado para a unidade estrutural da caulinite é de 8,93Å. Estas medidas sugerem que as folhas Oc e Te quando fazem parte de cristais de caulinite apresentam alguma deformação.

Bailey (1966) considera que na grandeza e no sentido da rotação da folha Te intervêm forças de 3 categorias: i) influência mútua dos catiões da folha Oc tendo em conta a substituição atómica isomórfica e a desordem da distribuição das lacunas; ii) ligações hidrogénio; iii) acção de catiões da camada estrutural sobrejacente. Por outro lado, na folha Oc sendo os poliedros desocupados mais pequenos do que os ocupados, serão por isso desigualmente distorsidos. Geralmente na caulinite, o ângulo médio de rotação do O das bases dos tetraedros é menor do que o ângulo médio de rotação dos O, OH das bases dos octaedros.

Zvyagin et al. (1972) consideram que na caulinite o ângulo médio de rotação dos O das bases dos tetraedros é -10° . Por outro lado as coordenadas z dos O das bases dos tetraedros não são iguais. O mesmo acontece com as coordenadas z dos grupos OH das bases dos octaedros. Consequentemente, as superfícies basais de ambos os grupos de poliedros apresentam-se corrugadas com protuberâncias e depressões fazendo com que as distâncias O-O(H) entre camadas adjacentes sejam diferentes. A corrugação será mais nítida nas caulinites ordenadas (menos estáveis termodinamicamente) do que nas caulinites desordenadas (mais estáveis).

Importa referir ainda que nas caulinites de sedimentos ou de rochas sedimentares que passaram por um ou ambos os estádios da diagénese e da epigénese, as camadas estruturais podem ser afectadas por deformações plásticas que produzem deslocamentos.

A deformação mecânica da caulinite pode ser induzida no laboratório utilizando pressões estáticas que criam de modo artificial falhas de empilhamento (Weiss e Range, 1966), Gomes (1979). Estas falhas também podem ser criadas utilizando a intercalação da caulinite com hidrazina (Barrios et al. 1977). Estes últimos autores trataram o complexo caulinite bem cristalizada - hidrazina sob vácuo à temperatura ambiente. Gomes (1979) provocou a formação de falhas de empilhamento em número mais acentuado submetendo o complexo caulinite - hidrazina a lavagens sucessivas em água auxiliadas por dispersões mecânicas com ultrasons.

3. Crescimento imperfeito ou dissolução incompleta de folhas e camadas estruturais

O crescimento imperfeito ou a dissolução incompleta de folhas e camadas estruturais da caulinite em consequência de descontinuidades ocorridas durante os processos de agradação e degradação afectam a continuidade física das folhas e camadas estruturais.

4. Interestratificações

As interestratificações constituem facto corrente nos minerais argilosos. Por exemplo, sequências de camadas estruturais do tipo 1:1 podem ocorrer no mesmo cristal intercaladas com sequências de camadas estruturais do tipo 2:1 ou vice-versa, quer de modo regular (por ex: ABABAB... para um sistema de dois componentes onde $d_{A+B} = d_A + d_B$, sendo d_{AB} a periodicidade normal às camadas estruturais), quer de modo irregular (por ex: ABBAABAB... também para um sistema de 2 componentes com igual frequência.. As camadas estruturais alheias, isto é, as menos representadas, podem ainda ocorrer segregadas em estratos ou blocos (por ex: AAAABBBAAABB..., o que pode considerar-se uma mistura mecânica de domínios ou sub-cristais sobrepostos.

A presença num cristal de camadas estruturais alheias produz naturalmente, desvios anómalos na energia normal das ligações entre camadas estruturais, ocasiona variações das suas propriedades físicas e químicas e pode proporcionar reduções na espessura do cristal.

Os edificios interestratificados mais frequentes são constituídos por dois tipos distintos de camadas estruturais sendo mais raros os que apresentam constituição mais complexa.

Em cristais de caulinite estão reconhecidas interestratificações diversas, com destaque para as interestratificações caulinite-mica e caulinite-montmorilonite. Referem-se alguns trabalhos que contêm exemplos dessas interestratificações: Sudo e Hayashi, 1956; Altschuller et al., 1963; Shimoyama et al., 1969; Schultz et al. 1971; Wiewiora, 1971, e 1973; Wilson e Cradwick, 1973; Triki et al. 1973; 1975 e Thiry e Weber (1977).

Relativamente às interestratificações mencionadas, os correspondentes perfis de DRX podem mostrar modificações de racionalidade da série de valores $d(001)$ que permitam a respectiva caracterização. Por outro lado a assimetria das reflexões (001) juntamente com modificações dessa assimetria evidenciadas após o recurso a certos tratamentos complementares pode constituir dado importante para a caracterização de determinadas interestratificações.

Para além das técnicas indirectas de determinação das interestratificações, estas podem ser determinadas directamente em estudos sobre secções ultrafinas que utilizam a microscopia electrónica de alta resolução (Lee e Jackson, 1975; Yoshida, 1983).

III. Defeitos nos Espaços Entre Camadas Estruturais

1. Catiões intercalares

A caulinite estruturalmente perfeita não contém catiões localizados entre as camadas estruturais. Porém, como a caulinite resulta frequentemente da alteração de micas (moscovite e biotite) e mais raramente da alteração de outros filossilicatos (por ex: clorite, vermiculite e montmorilonite), durante o processo alguns catiões podem ser enredados entre as camadas estruturais da caulinite. A presença de catiões intercalares foi referida por Range e Weiss (1969) em caulinites do tipo "fire-clay" e consideraram que tal defeito era responsável pela resistência evidenciada por estas caulinites face à intercalação de certos compostos orgânicos e inorgânicos.

2. Relíquias ou residuos de camadas estruturais alheias

A meteorização, a diagénese e a epigénese podem causar modificações nas estruturas dos minerais argilosos ou de outros filossilicatos. Os minerais que forem produtos intermediários ou finais de processos de degradação ou de processos de agradação ou reconstituição podem encerrar relíquias ou residuos das estruturas modificadas os quais afectam a composição, a orientação e a coerência das sequências

das camadas estruturais ao longo de certas direcções. Relíquias de mica, vermiculite, clorite e montmorilonite têm sido referidas inclusas nas sequências de camadas estruturais em cristais de caulinite (Lee et al; 1972; Lee et al; 1973; Lee e Jackson, 1975).

3. Água intercalar

A haloisite difere da caulinite, fundamentalmente, por poder possuir água intercalar. Muitos autores têm considerado a haloisite como um membro da série das caulinites caracterizado por elevada desordem estrutural. Actualmente, é mais dominante a ideia de que as haloisites constituirão uma série independente da série das caulinites, na qual se verificam variações cristaloquímicas. Não obstante, em membros de ambas as séries com elevada desordem estrutural verificam-se comportamentos convergentes.

As características morfológicas (normalmente cristais lamelares na caulinite e normalmente cristais tubulares na haloisite) não são especificamente distintas.

Por outro lado está reconhecida a possibilidade de transformação caulinite \rightleftharpoons haloisite. Assim sendo é perfeitamente admissível a existência de caulinite com alguma água intercalar a qual pode explicar os espaçamentos d(001) ligeiramente superiores a 7,15 Å (espaçamento normal) observados em certos espécimes.

Em caulinites estruturalmente desordenadas, Plançon e Tchoubar (1977) e Tchoubar et al. (1982) utilizando a microscopia electrónica de alta resolução, observaram em posições intercalares certos efeitos que denominaram "bolhas" com extensões de 100-200 Å e espessuras de 10-15 Å. Essas "bolhas", provavelmente com enchimentos gasosos ou líquidos, romperiam a coerência interferencial perpendicularmente aos planos (\vec{a} , \vec{b}), poderiam explicar os espaçamentos d(001) ligeiramente superiores aos normais de 7,15 Å e poderiam facilitar os deslocamentos aleatórios entre camadas estruturais adjacentes.

4. "Intergrades"

Os "intergrades" resultam normalmente de precipitação de hidróxidos de Al, Fe ou Mg ou de sílica amorfa em lâminas contínuas ou descontínuas nos espaços intercalares de certos espécimes de minerais argilosos tais como: clorite, vermiculite, e caulinite, modificando as propriedades características destes minerais.

Tem-se constatado (Allen et al; 1969) em certos espécimes de caulinite que a razão Si/Al é ligeiramente $>$ ou $<$ 1 o que poderia corresponder á presença de lâminas de "sílica" ou "alumina" amorfas em espaços intercalares.

INTERESSE DOS DEFEITOS ESTRUTURAIS DA CAULINITE

1. Os defeitos da caulinite expressos pela cristalinidade têm merecido estudos particulares porque em muitos casos foram estabelecidas correlações significativas entre certas propriedades tais como: plasticidade, viscosidade, refractaridade, sinterização, resistência mecânica em verde e em seco, contracção em verde e em seco, capacidade para revestimento ou cobertura do papel, capacidade adsorvente, capacidade de intercalação, capacidade endurecedora de elastómetros, e outras ainda, com a cristalinidade.

Por outro lado, as avaliações de cristalinidade têm sido interessantes em estudos estratigráficos, paleogeográficos e paleoclimáticos. De facto, existe evidência de que a natureza e o número de defeitos da caulinite depende da sua história genética e pós-genética. Assim, a caracterização correcta dos defeitos da caulinite ou melhor a devida descodificação a partir de investigações cristaloquímicas pode permitir um melhor conhecimento dos ambientes geológicos modernos e até antigos onde ocorrem os materiais caulíniticos.

2. A fig.4 põe em evidência o comportamento face à propriedade viscosidade de duas caulinites, uma com cristalinidade elevada (caulinite de St. Austell, Cornualha - Inglaterra) e outra com cristalinidade muito fraca (caulinite de Pugu Hills - Tanzânia).

Utilizaram-se separados granulométricos com diâmetro esférico equivalente inferior a $1 \mu\text{m}$ na mesma forma homoiónica e suspensões em água com a mesma concentração de sólidos (50% - volume de sólidos/volume total da suspensão).

Utilizou-se um viscosímetro de rotação do tipo cone-prato da marca Shirley-Ferranti e as mesmas condições de medida. A fig. 4 regista as viscosidades aparentes da caulinite ordenada e da caulinite desordenada considerando para cada caso um ciclo de medida.

O número de partículas por unidade de volume sendo maior para o caso da caulinite de cristalinidade muito fraca que tem uma superfície específica quase dupla da da caulinite com cristalinidade elevada proporciona um maior número de contactos interpartículas e consequentemente uma maior viscosidade.

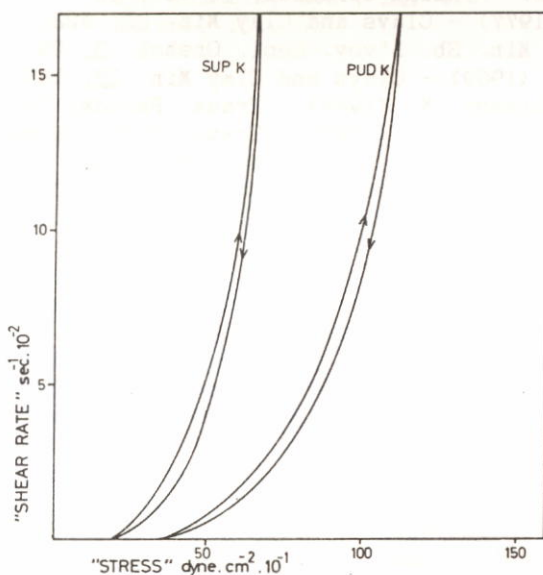


Fig.4 - Comparação da viscosidade aparente de duas caulinites, uma bem cristalizada (SUPK) e outra mal cristalizada (PUD K) relativas à mesma concentração de sólidos (50%) e ao mesmo separado granulométrico ($1\mu\text{m}$).

3. Regra geral as caulinites desordenadas têm diâmetro médio das partículas inferior ao das caulinites ordenadas.

Gomes (1985, 1986) põe em evidência o efeito da cristalinidade da caulinite utilizando as caulinites referidas em 2., no desenvolvimento das metafases e fases de alta temperatura, facto que tem particular interesse nas indústrias de cerâmica e de refractários. De facto verifica-se relativamente ao desenvolvimento das referidas fases um comportamento diferenciado entre as caulinites ordenadas e as caulinites desordenadas estruturalmente. Assim, por exemplo, a velocidade de desenvolvimento e crescimento dos cristais de mulite e de cristobalite é mais rápido nas caulinites desordenadas do que nas caulinites ordenadas.

4. Thiry (1982) põe em evidência a utilização em sedimentologia e estratigrafia das variações de cristalinidade da caulinite verificadas lateralmente e verticalmente dentro dos sedimentos da mesma bacia sedimentar (Bacia de Paris).

Vikulova e Zvyagin (1965) e Shutov et al. (1970) relacionam a cristalinidade da caulinite com a história das rochas argilosas cauliniticas.

Murat e Bachiorrini (1982) põem em evidência a dependência da hidraulicidade da metacaulinite e das propriedades mecânicas dos cimentos pozolânicos à base de caulinite da cristalinidade da caulinite.

Delon et al. (1982) salientam a importância primordial da cristalinidade da caulinite dum caulino quando se pretende investigar a sua eventual utilização no revestimento ou cobertura do papel. A indústria do papel é actualmente a maior consumidora de caulino, quer para revestimento quer para carga, tendo o primeiro um valor financeiro muito mais elevado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Altschuller, z.s. et al (1963). Science, 141, 148.
 Allen, V.T. et al. (1969) - Amer. Mineral., 54, 206.
 Bailey, S.W. (1963) - Amer. Mineral., 48, 1196
 Bailey, S.W. (1966) - Clays and Clay Min., 14, 1
 Banerjee, S. K. (1968) - Indian Ceramics, 13 (1), 22.
 Barrios, J. et al. (1977) - Clays and Clay Min. 25, 422.
 Belov. N.M. (1949) - Min. Sb. L'vov. Geol. Obshch. 3, 29.
 Blount, A. M. et al. (1969) - Clays and Clay Min. 17, 185.
 Brindley, G. W. e Robinson, K. (1946) - Trans. Faraday Soc.; 46 B, 198.
 Brindley, G. W. e Robinson, K. (1947) - Trans. Brit. Ceram. Soc., 46, 49.
 Brindley, G. W. e Robinson, K. (1948) - Min. Mag., 28, 393.
 Brindley, G. W. (1961) - G. Brown (ed), Min. Soc., London.
 Cruz, M.L. et al. (1969) - Proc. of Int. Clay Conf., Tokyo, 1, 776
 Delon, J.F. et al. (1982) - Bull. Mineral., 105, 571.
 Drits, V.A. e Kashev, A.A. (1960) - Soviet Physics, Crystallography, 5, 207.
 Engelhardt, W.V. e Goldschmidt, H. (1954) - Heidelberger Beit. Min. Petrol., 4, 319
 Gallego, M. R. (1985) - Proc. Clay and Clay Mineral. First Italian - Spanish Congresss Seiano de Vico Equense and Amalfi A. Pozzuoli (editor) Mineralogica et Petrographica Acta, vol. XXIX-A, 55.
 Gastuche, M.C. e Fripiat, J.J. (1963) - Clay Min., 5, 227
 Gomes, C.S.F. (1979) - Ph. D. Thesis, univ. Leeds.
 Gomes, C.S.F. (1986) - Geociências, Revista da Universidade de Aveiro, vol.1, fasc. 1-2.
 Gomes, C.S.F. (1985) Proc. Clays and Clay Mineral, . First Italian - Spanish Congress - Seiano di Vico Equense and Amali; A. Pozzuoli (editor). Mineralogica et Petrographica Acta, vol, XXIX - A, 381.
 Grimshaw, R.M. et al. (1945) - Trans. Brit. Ceram. Soc. 44, 20.
 Jepson, W. B. e Rose, J. B. (1975) - Clays and Clay Min. 23, 310.
 Kraus, I. et al. (1972) - Geol. Zbornik, Bratislava, 23, 281.
 Herbillon, A.J. et al. (1976) - Clays and Clay Min., 11, 205.
 Lee, S.Y. et al. (1972) - Abstracts of 21 st Clay Min. Conf., Woods Hole Massachussets.
 Lee, S.Y. et al. (1973) - Agronomy Abstracts, Am. Soc. of Agronomy, Wisconsin, 150.
 Lee, S.Y. e Jackson, M.L. (1975) - Clays and Clay Min., 23 125.
 Maksimovic, Z. e Crnkovic, B (1968) - XXIII Int. Geol. Congress. 1, 95
 Murat, M e Bachiorrini, A. (1982) - Bull. Mineral., 105, 543.
 Murray, H.H. (1954) - Amer. Mineral. 39, 97.
 Murray, H. H. e Lyons, S.C. (1956). Clays and Clay Min., 31-40.
 (1960) - Clays and Clay Min., 8, 11.
 Newnham, R.E. (1961) - Min. Mag., 32, 683.
 Plançon, A. e Tchoubar, C. (1975) - J. Appl. Cryst. 8, 582.
 Plançon, A. e Tchoubar, C. (1977) - Clays and Clay Min., 25, 436.
 Range, K.J. et al. (1969) - Proc. Int. Clay Conf., Tokyo, 1, 3.
 Rengasamy, P. et al. (1975) - Clays and Clay Min., 23, 311.

- Robertson, R. H. S. et al. (1945) - Amer. Mineral. 39, 118.
Shimoyama, A. et al. (1969) - Proc. Int. Clay Conf., Tokyo, 1, 225.
Schultz et al. (1971) - Clays and clay Min., 19, 137.
Shutov, V.D. et al. (1970) - Sedimentology, 15, 69.
Sudo, I. e Takahashi, H. (1956) - Clays and Clay Min. 4, 67.
Tchoubar, C. (1980) - Bull. Mineral., 103, 404.
Tchoubar, C. et al. (1982) - Bull. Mineral., 105, 477.
Thiry, M. e Weber, F. (1977) - Clay Minerals, 12, 83.
Thiry, M. (1982) - Bull. Mineral., 105, 521.
Triki, R. et al. (1973) - C.R. Acad. Sci. Paris, 276, , serie D, 881.
Vikulova, M. E. e Zvyagin, B. B. (1973) - Soviet Geology, vol. 5, 24.
Wiewiora, A. (1971) - Clays and Clay Min., 19, 415.
Wiewiora, A. (1973) - Polska Akad. Nauk Komitet Nauk Geol. Arch. Miner. Varsovia, 31, 5.
Weiss, A. e Range, K. J. (1966) - Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem, 1, 53.
Wilson, M. J. e Cradwick, P. D. (1973) - Clay Minerals, 9, 435.
Worrall, W. E. e Cooper, A. E. (1960) - Clay Minerals, 6, 341.
Yoshida, T. (1973) - Clays and Clay Min., 21, 413.
Youell, R. F. (1958) - Nature, 181, 557.