

SOLUBILIDAD DE METACAOLINITA Y DE CAOLINITA EN MEDIO ACIDO

Liberto de Pablo-Galán*

RESUMEN

La caolinita y metacaolinita son solubles en medio ácido, a pH de 0 a 2.3, temperaturas de 100, 150 y 180° C, presión de equilibrio y tiempo de reacción de 3 a 48 h. La metacaolinita es considerablemente más soluble y la reacción se controla por la extracción de aluminio. El silíceo es prácticamente insoluble y pasa directamente a fase amorfa, si bien una fracción es disuelta y precipitada. La energía libre de formación de la metacaolinita se calcula en -764.876 kcal/mol. Se presentan diagramas de solubilidad, diagrama de bloque de solubilidad de metacaolinita como función del pH , relaciones de estabilidad de metacaolinita y de compatibilidad entre metacaolinita, mullita y gibsita en el sistema de $SiO_2-Al_2O_3-H_2O$.

ABSTRACT

Kaolinite and metakaolinite are soluble in acid environments at pH s between 0 and 2.3, temperatures of 100, 150 and 180° C, equilibrium pressure and reaction times from 3 to 48 h. Metakaolinite is more soluble, the reaction being controlled by the leaching of aluminum. Silicon is practically insoluble and collapses directly into an amorphous phase, except by a minor fraction which is dissolved and precipitated. The free energy of formation of metakaolinite is computed to be -764.876 kcal/mole. The solubility diagrams and solubility block diagram for metakaolinite as a function of pH , stability relations of metakaolinite, and compatibilities between metakaolinite, mullite, and gibbsite in the system $SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ are presented.

INTRODUCCION

La lixiviación de aluminio, silíceo y otros iones de silicoaluminatos minerales ha sido el tema de una literatura extensa que, sin embargo, respecto a metacaolinita, no ha sido muy estudiada, particularmente si se considera que ésta representa la forma reactiva de la caolinita en muchos procesos. El presente estudio está enfocado hacia los mecanismos de disolución de aluminio y silíceo de la metacaolinita y de la caolinita, su termodinámica y relaciones de compatibilidad en el sistema sílice-alúmina-agua.

La aplicación inmediata del estudio es para la separación de alúmina y sílice de arcillas caolínicas, problema de particular interés cuando la bauxita no es accesible con facilidad. La caolinita y la metacaolinita, con su contenido relativamente alto de alúmina, representan una materia prima alterna de la que tanto alúmina como sílice tienen interés económico.

De los procesos diversos que se han desarrollado para recuperar alúmina, en los métodos de disolución ácida (Johnson *et al.*, 1964; Peters *et al.*, 1962a y 1962b) y de reducción térmica (Grjotheim y Biwelch, 1981), la caolinita es activada térmicamente a metacaolinita para extraer la alúmina y dejar un residuo de sílice amorfa o "zeolítica". Los estudios sobre la solubilidad de sílice amorfa y de cuarzo (Siever, 1957; Krauskopf,

1956 y 1967) y de diatomitas (García-Hernández y Delmas, 1981) muestran una solubilidad baja constante de unas 120 ppm a pH entre 2 y 9 para la forma amorfa, menos para las otras. En varias publicaciones sobre intemperismo y alteración hidrotermal de feldespatos (Gruner, 1944; Parham, 1969; Petrovic, 1976; Petrovic *et al.*, 1976; Berner y Holdren, 1977; Keller, 1978; Nixon, 1979; Eggleton, 1980; Tsuzuki y Suzuki, 1980) se considera a la interfase feldespato-solución como el factor importante en el control de la alteración, con cambios en el proceso que se manifiestan como zoneamiento en yacimientos de bauxita, caolín o de pirofilita-diáspora (Tsuzuki, 1976). Petrovic y colaboradores (1976) encontraron que, a bajo pH , los feldespatos reaccionan rápidamente a sílice amorfa, mientras que en soluciones más neutras se forman silicoaluminatos a velocidades lentas y uniformes. A 200° C y presiones de hasta 500 bares, la albita se recubre de boehmita y de caolinita en medio ácido, pero en soluciones neutras que contienen unas 150 ppm de SiO_2 la extracción de sílice es muy escasa (Güven y Lafon, 1981). Pacec (1978) supone la formación de un silicoaluminato complejo de composición variable para explicar el comportamiento de silíceo y de aluminio en soluciones naturales. Bartoli y colaboradores (1981), en el sistema agua-sílice amorfa-alúmina aplicado a suelos, identificaron "geles aluminoides" (70-100% Al_2O_3), Clemency y Lin (1981) consideran que la alteración de los filosilicatos, talco, antigorita y mica está controlada por la separación de sílice tetraédrica. Para Stoch y Bahranowski (1981) la capa tetraédrica

* Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510 México, D.F.

se disuelve más lentamente en ácido sulfúrico de 15% que la octaédrica y permanece como tal aún cuando 25% de la última se haya disuelto. Day (1976) sugirió un modelo para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. Garrels y Christ (1965), Helgeson (1968) y Helgeson y colaboradores (1969) presentaron relaciones hipotéticas de solubilidad de caolinita y de gibsita, así como las funciones termodinámicas para silicatos en soluciones acuosas.

Si la información anterior se extrapola a metacaolinita y a caolinita en ambientes ácidos, pueden resultar puntos de vista opuestos sobre los mecanismos de reacción, sobre si el aluminio octaédrico es disuelto preferentemente o sobre si el silíceo tetraédrico controla la reacción permaneciendo insoluble y transformándose a sílice amorfa o disolviéndose y precipitando de una solución saturada. Los efectos de pH , relación de reactivos, temperatura y presión de reacción son importantes en cuanto a la solubilidad y mineralogía desarrolladas. Es de interés conocer los tipos de reacción, velocidades, funciones termodinámicas y relaciones en el sistema de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-H}^+$ para interpretar la disolución de la metacaolinita y de la caolinita y la recuperación de sus contenidos de alúmina y de sílice.

EXPERIMENTAL

MINERAL

El caolín seleccionado es blanco, fino, fractura concoidal del tipo que se estima apropiado para la preparación del llamado grado cubierta en la industria del papel. Procede de la zona de Huayacocotla, en el Estado de Veracruz, antigua productora de caolín y en la que la presencia de cuerpos masivos y de vetas de excelente caolín separados de otros conteniendo escasos óxidos de hierro, calcedonia, cuarzo y algo de alunita, limitadas por paredes de calcedonia, sugiere un intenso proceso hidrotermal. La muestra contiene caolinita de buena cristalización hexagonal, asociada a cuarzo. Su análisis químico indica 51.85% SiO_2 , 35.50% Al_2O_3 , 0.14% Fe_2O_3 y 12.51% de pérdida por calcinación.

METODO

El caolín se formó en capas delgadas que se calcinaron a 600° C hasta que la caolinita se vio amorfa por difracción de rayos X o al microscopio petrográfico bajo prismas cruzadas. Ambas, la caolinita original y la metacaolinita, se reaccionaron con ácido clorhídrico en recipientes de teflón mantenidos en pequeños autoclaves Parr. La relación arcilla/ácido se mantuvo constante en 15 g a 100 ml, con tiempos de reacción de 3 h, a temperaturas de 100, 150 y 180° C. Se controlaron la concentración de ácido y el pH inicial de la suspensión. Antes de la reacción, la suspensión contenía 36,043 ppm de sílice y 28,508 ppm de alúmina en forma de caoli-

nita y de cuarzo, de las que 29,622 ppm y 28,508 ppm, respectivamente, correspondían a caolinita. La suspensión de metacaolinita contenía 33,899 ppm de sílice y 32,621 ppm de alúmina como metacaolinita, más 7,345 ppm de sílice no reactivo en forma de cuarzo. En algunos casos, el tiempo de reacción se prolongó a 48 h. Después de la reacción se enfriaron y filtraron las soluciones, sin lavado alguno, analizándose por sílice y aluminio disuelto total por espectrometría de absorción atómica, mientras que los residuos insolubles se examinaron por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de barrido.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para la disolución de la caolinita como función del pH de la solución inicial. A 180° C y una presión de equilibrio de 10 bares se disuelve un máximo de 24.90% del aluminio de la caolinita (Figura 1), decreciendo la disolución con la temperatura y con la acidez para ser axintótica a pH mayor de 1.3. Simultáneamente, se disuelve 0.85% del silíceo pero, curiosamente, en lugar de ser una disolución paralela a la del aluminio, aumenta a un máximo de 2.25% a un pH de 0.72 antes de disminuir a 0.2% en medios menos ácidos (Figura 2). Los datos equivalentes para la metacaolinita (Tabla 2) indican que en iguales condiciones de reacción se extrae un máximo de 53.31% del aluminio (Figura 3) a pH de cero y de 2.24% del silíceo a pH de 1.0, la disolución de éste también presenta un máximo (Figura 4).

Los datos muestran que el aluminio es disuelto preferentemente al silíceo y que, con el dislocamiento de la estructura de la caolinita a metacaolinita, se aumenta

Tabla 1.- Solubilidad de la caolinita.

pH	Solubilidad (%)					
	180°C		150°C		100°C	
	Al ⁺³	Si ⁺⁴	Al ⁺³	Si ⁺⁴	Al ⁺³	Si ⁺⁴
0	24.90	0.85	17.89	0.62	2.06	0.40
0.10	19.99	1.35	12.73	0.79	1.58	0.49
0.30	14.56	1.26	7.40	0.90	1.31	0.56
0.50	10.70	1.59	3.18	1.20	0.99	0.64
0.60	8.77	2.25	2.31	1.56	1.05	1.07
0.90	3.86	1.88	1.03	1.26	0.76	0.95
1.25	1.58	1.18	0.44	0.72	0.20	0.53
1.30	1.30	1.06	0.35	0.68	0.15	0.50
1.40	0.36	0.92	0.22	0.56	0.10	0.43
1.50	0.35	0.78	0.20	0.49	0.10	0.38
1.70	0.05	0.55	0.15	0.36	0.05	0.28
1.90	0.04	0.33	0.02	0.26	0.05	0.23
2.00	0.03	0.25	0.01	0.19	0.01	0.21
2.30	0.01	0.14		0.12		0.11

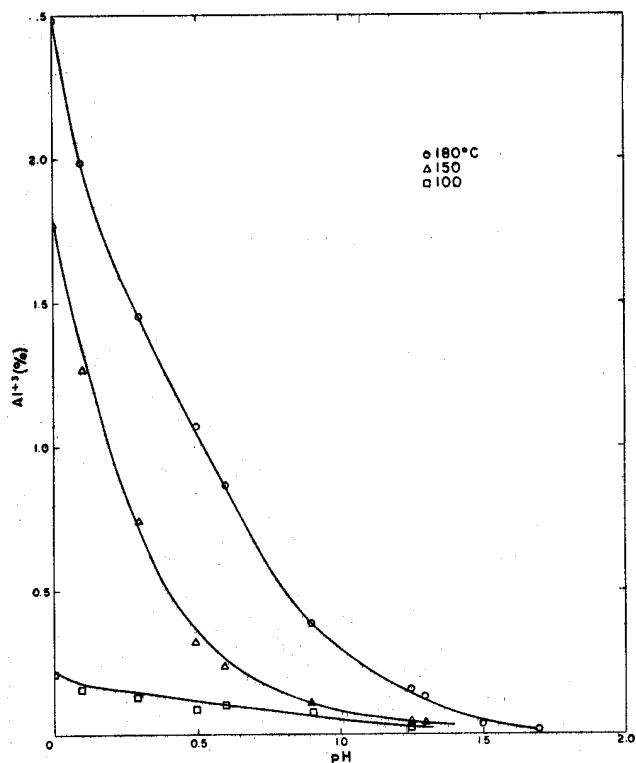


Figura 1.- Solubilidad de la caolinita, expresada como porcentaje de aluminio disuelto. Tiempo de reacción 3 h.

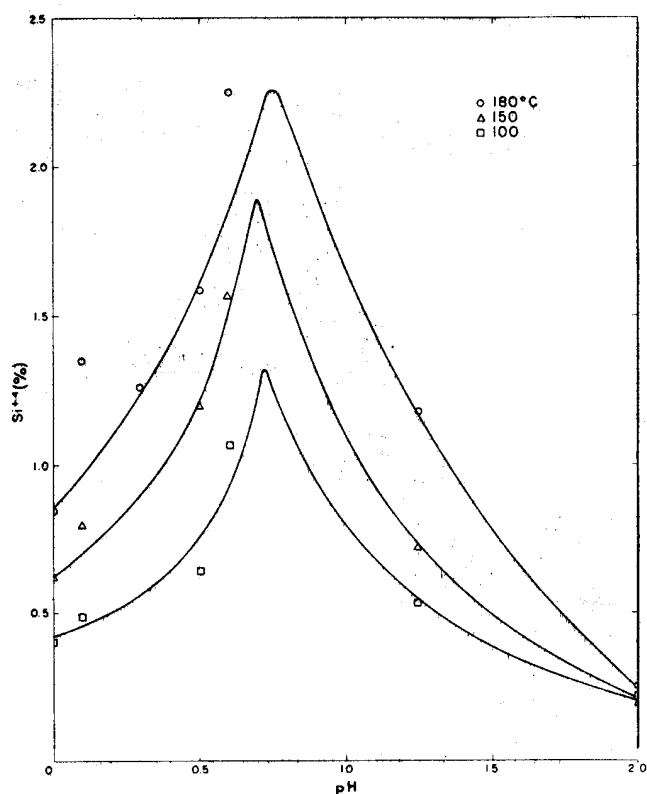


Figura 2.- Solubilidad de la caolinita, expresada como porcentaje de silíceo disuelto. Tiempo de reacción 3 h.

Tabla 2.- Solubilidad de la metacaolinita.

pH	Solubilidad (%)					
	180°C		150°C		100°C	
	Al ⁺³	Si ⁺⁴	Al ⁺³	Si ⁺⁴	Al ⁺³	Si ⁺⁴
0	53.31	0.40	29.66	0.42	24.31	0.28
0.10	48.27	0.47	25.78	0.49	20.69	0.38
0.30	35.03	0.54	21.85	0.51	17.19	0.47
0.50	34.78	0.67	15.89	0.87	16.49	0.53
0.60	22.19	0.68	6.21	0.57	10.97	0.81
0.80	13.80	1.90	8.44	1.14	7.22	0.91
1.25	3.63	1.33	1.92	1.10	2.50	0.56
1.30	2.36	1.03	1.60	0.89	1.60	0.53
1.40	0.72	0.74	1.05	0.70	1.50	0.48
1.50	0.55	0.65	0.60	0.59	0.80	0.44
1.70	0.43	0.70	0.50	0.45	0.30	0.39
1.90	0.21	0.50	0.42	0.38	0.30	0.36
2.00	0.87	0.69	0.36	0.37	0.28	0.35
2.30	0.17	0.59	0.02	0.34	0.07	0.25

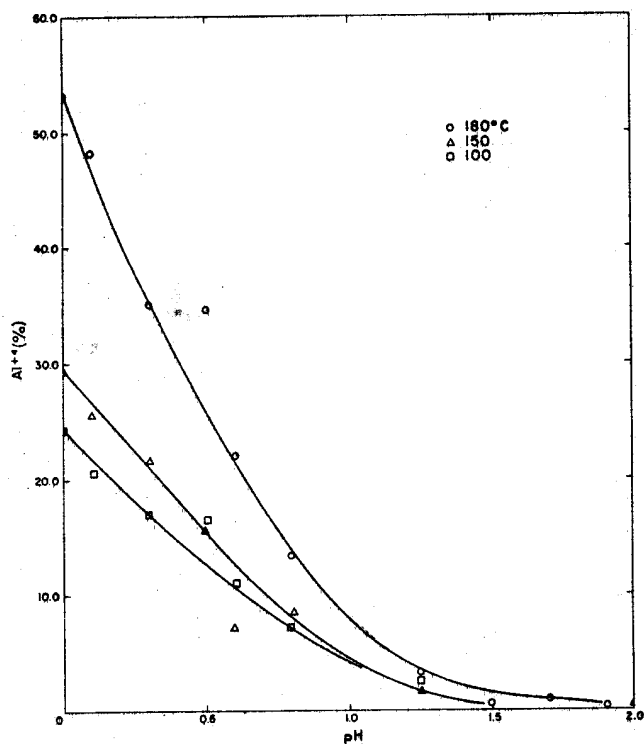


Figura 3.- Solubilidad de la metacaolinita, expresada como porcentaje de aluminio disuelto. Tiempo de reacción 3 h.

en 114% la extracción de aluminio mientras que la del silíceo disminuye prácticamente en igual proporción, indicando además que la capa tetraédrica del filosilicato es más soluble que su correspondiente de la estructura tipo espinel de la metacaolinita. La solubilidad del silíceo aumenta a un máximo (a pH de 0.8 a 1.1), para

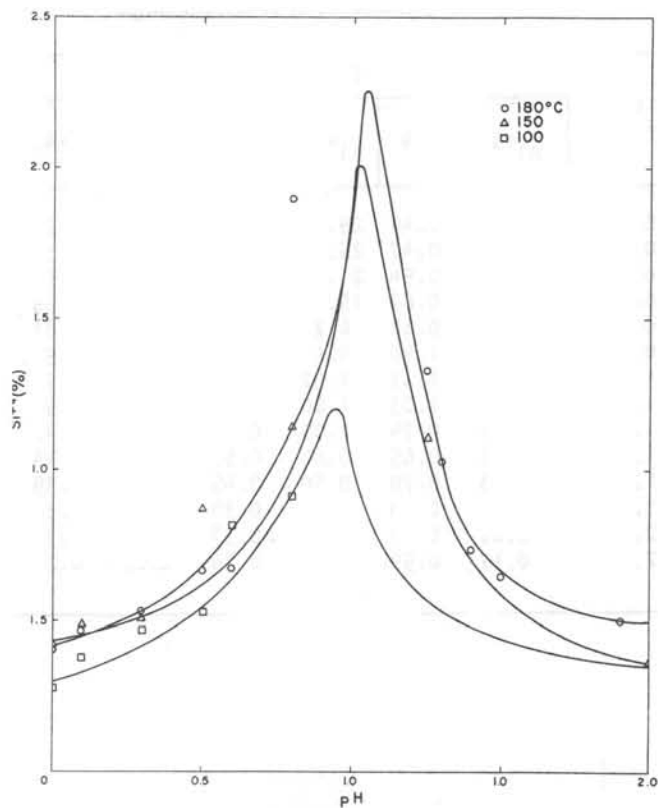


Figura 4.- Solubilidad de la metacaolinita, expresada como porcentaje de silíceo disuelto. Tiempo de reacción 3 h.

después decrecer, sugiriendo que la mayor parte del silíceo tetraédrico permanece insoluble en la caolinita y en la metacaolinita y, de una parte menor que es disuelta, un exceso de ácido silícico es precipitado al aumentar el pH de la solución. Consiguientemente, la disolución de silíceo es en apariencia un proceso doble en el que operan disolución y precipitación y, por otro lado, destrucción y transformación de la capa tetraédrica a sílice amorfa.

Los registros de difracción de rayos X de los residuos insolubles de metacaolinita indican, para tiempos de reacción de 3 h, cloruro de aluminio hexahidratado, cuarzo y escasas hidrómica y caolinita. Cuando la metacaolinita se substituyó por caolinita, la mineralogía del insoluble fue la misma. Cuando el tiempo de reacción se incrementó a 48 h, otras variables que permanecieron iguales, produjeron cuarzo, cristobalita, tridimita, mulita y trazas de gibsita.

Al observarse bajo el microscopio electrónico de barrido, los residuos insolubles de metacaolinita, a pH de cero (Figura 5), muestran cristales hexagonales de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ con sílice amorfa. Al aumentar el pH a 0.1 (Figura 6), estos cristales desaparecen y se tienen conglomerados predominantemente amorfos, con algunos cristales hexagonales diferentes a los anteriores. A pH de 0.5 (Figura 7) la microtextura corresponde más

a un residuo insoluble que a un precipitado químico, mientras que a pH de 0.6 (Figura 8) parece suceder lo opuesto.

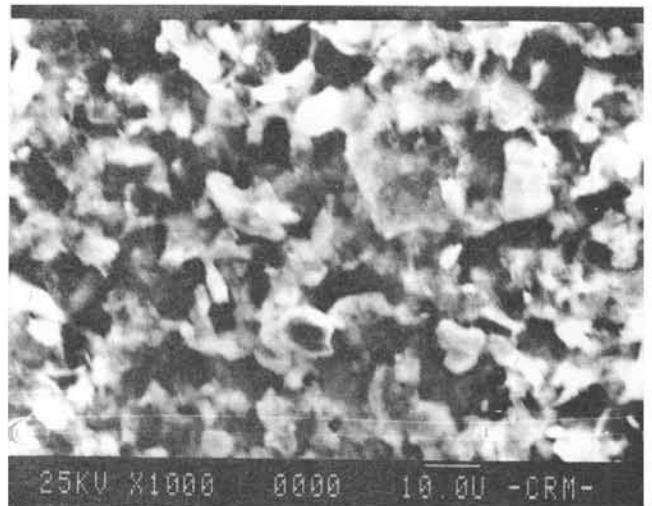


Figura 5.- Residuo insoluble de metacaolinita a pH 0 o placas hexagonales de cloruro de aluminio-hexahidratado y sílice amorfa. Microscopía de barrido, X 1,000.

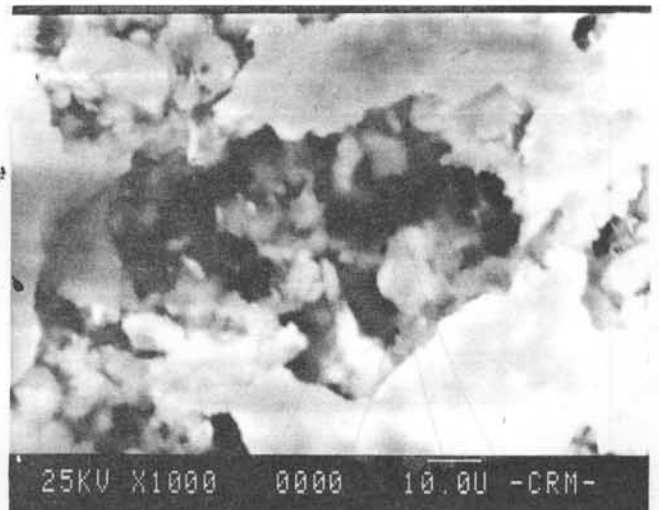


Figura 6.- Residuo insoluble de metacaolinita a pH 0.1. Microscopía de barrido, X 1,000.

La caolinita, en iguales condiciones, produce residuos con cristales pseudo-hexagonales y formas irregulares poliméricas.

Los datos de solubilidad de la metacaolinita presentados en la Tabla 2 y en las Figuras 3 y 4 pueden combinarse en un diagrama de bloque que represente la solubilidad de la metacaolinita como función del pH (Figura 9). La superficie delineada correspondería a las condiciones de estabilidad de la metacaolinita, bajo la cual persistiría la solución que contiene iones de aluminio y silíceo.

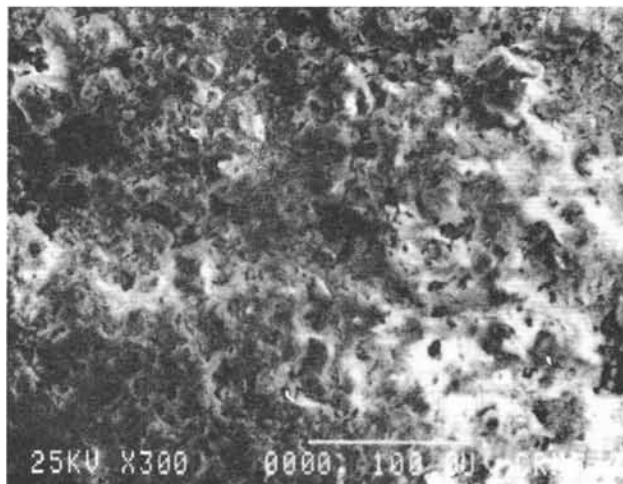


Figura 7.- Residuo insoluble de metacaolinita a pH 0.5. Microscopía de barrido, X 2,000.

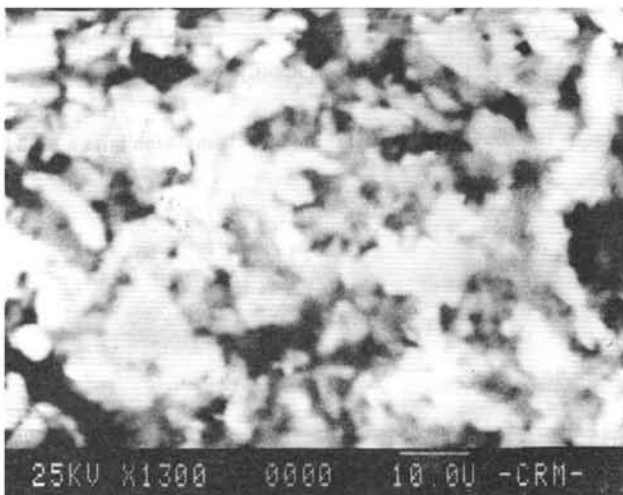


Figura 8.- Residuo insoluble de metacaolinita a pH 0.6. Microscopía de barrido, X 1,300.

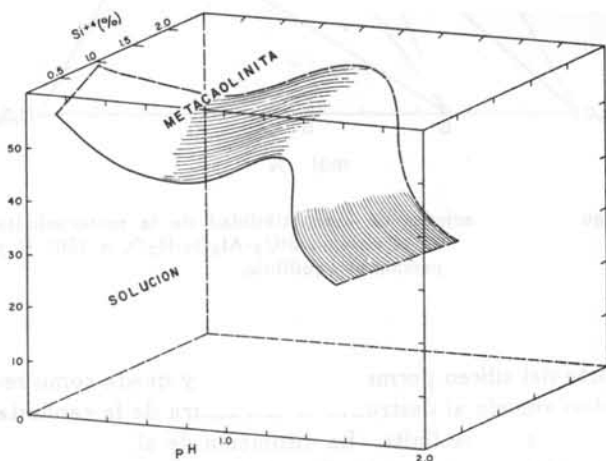
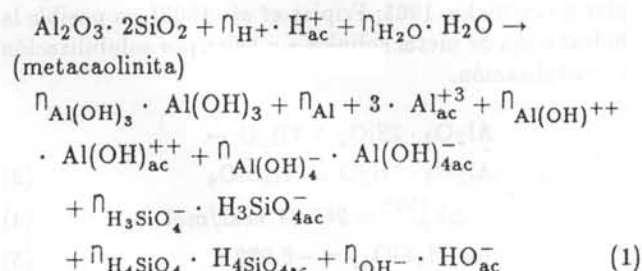
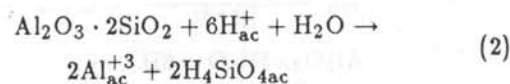


Figura 9.- Solubilidad de la metacaolinita, expresada como porcentaje de aluminio y silicio disueltos en pH de 0 a 2. Tiempo de reacción 3 h.

Las reacciones químicas que operan durante la disolución ácida de la metacaolinita pueden deducirse de las sugeridas por Garrels y colaboradores (1965) para la caolinita y por Helgeson (1968) y Helgeson y colaboradores (1969) para la pirofilita y se indican en la ecuación 1,



pero la dificultad práctica de seguir la concentración de cada ión hizo que se simplificase a la ecuación 2, controlando aluminio y



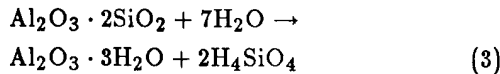
silíceo totales disueltos. Utilizando datos termodinámicos de Helgeson (1969) y Robie y Waldbaum (1968), la constante de equilibrio para la ecuación 2 se calcula en 7.63 a 25° C, valor con el cual se deduce que la energía libre de formación de metacaolinita es de -770.771 kcal/mol a 25° C. De los datos de solubilidad presentados en la Tabla 2, admitiendo que se llegó a equilibrio y usando la correlación bien conocida entre constante y energía, la energía libre de formación de la metacaolinita se calcula en -764.876 kcal/mol, a pH entre 0.10 y 2.10 y temperaturas de 100 a 180° C (Tabla 3).

Las ecuaciones 1 y 2 representan los puntos de vista complejo y simplificado de las reacciones que ocurren en el sistema. Pueden además tener lugar las reacciones 3, 6 (igual a la 2 anterior), 9 y 12 y para las que, usando el valor antes deducido para la energía libre de la metacaolinita y cambiando con los publicados para los

Tabla 3.- Energía libre de formación de la metacaolinita.

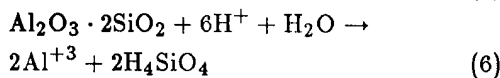
pH	Energía libre de formación de la metacaolinita (kcal/mol)			
	180°C	150°C	100°C	Promedio
0.10	-782.698	-783.383	-783.969	783.350
0.50	-762.639	-779.167	-783.830	775.212
0.60	-758.279			758.279
0.85		-760.732	-768.038	764.385
1.25		-752.383	-757.269	757.326
2.00		-756.361	-756.299	756.330
2.10	-759.242			759.242
Promedio				-764.876

otros componentes (Garrels, 1965; Robie y Waldbaum, 1968) interpolados a 150° C, se calculan las relaciones entre constante de equilibrio y energía libre de reacción -ecuaciones 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13 y 14- que se representan en la Figura 10, en el sistema H_4SiO_4 - Al^{+3} - H^+ , para 150° C. Se implica que, en medios ácidos, en que el ión aluminio permanece en coordinación hexaédrica (Fripiat y Gastuche, 1963; Fripiat *et al.*, 1965), es posible la hidratación de metacaolinita a gibsita por solubilización y cristalización.



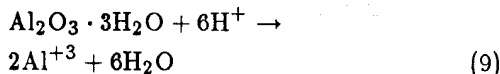
$$\Delta F_R^{150^\circ} = 267.87 \text{ kcal/mol} \quad (4)$$

$$\log(H_4SiO_4) = -6.922 \quad (5)$$



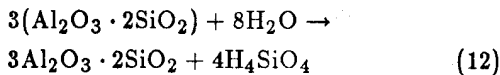
$$\Delta F_R^{150^\circ} = -15.82 \text{ kcal/mol} \quad (7)$$

$$\log \frac{[Al^{+3}][H_4SiO_4]}{[H^+]^3} = 0.409 \quad (8)$$



$$\Delta F_R^{150^\circ} = -283.68 \text{ kcal/mol} \quad (10)$$

$$\log \frac{[Al^{+3}]}{[H^+]^3} = 7.331 \quad (11)$$



$$\Delta F_R^{150^\circ} = -7.24 \text{ kcal/mol} \quad (13)$$

$$\log [H_4SiO_4] = -0.093 \quad (14)$$

Si las fases identificadas en los residuos insolubles se interpretan en términos de relaciones de compatibilidad en el sistema SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O y se agregan a los modelos de Roy y Osborn (1954) y Day (1976), se admite compatibilidad entre metacaolinita, gibsita y mulita, en medio acuoso ácido, a 150° C y a la presión de equilibrio correspondiente (Figura 11). En el sistema SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O - H^+ ó SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O - HCl se implicaría equilibrio entre tricloruro de aluminio hexahidratado o ión aluminio en solución, gibsita, mulita y metacaolinita.

CONCLUSIONES

En medio ácido, a temperaturas de 100, 150 y 180° C y a las presiones de equilibrio correspondientes, la metacaolinita es considerablemente más soluble que la caolinita a una solución alta en aluminio y escasa en silícico. La disolución de éste es muy baja, alcanzando un máximo de 2.5% del contenido original en la caolinita o metacaolinita a *pH* de 0.75-1.00, que posteriormente disminuye y precipita al reducirse la acidez. La mayor

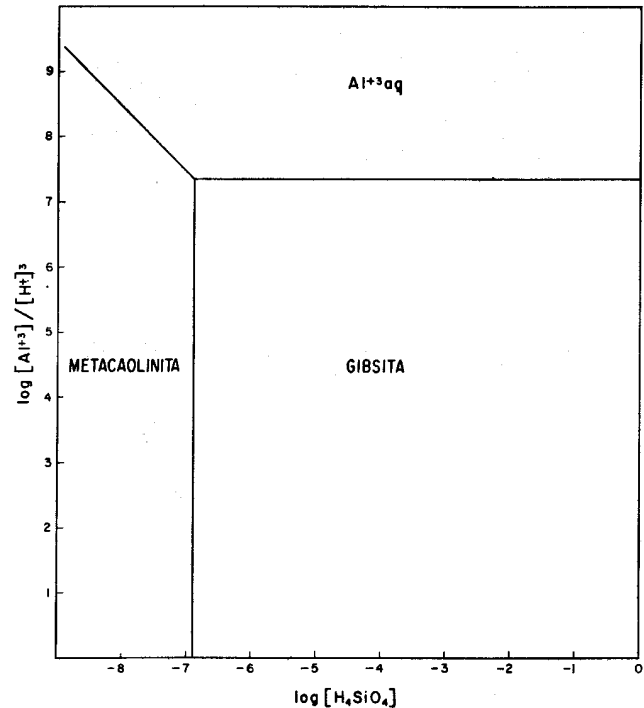


Figura 10.- Relaciones de estabilidad de la metacaolinita a 150° C.

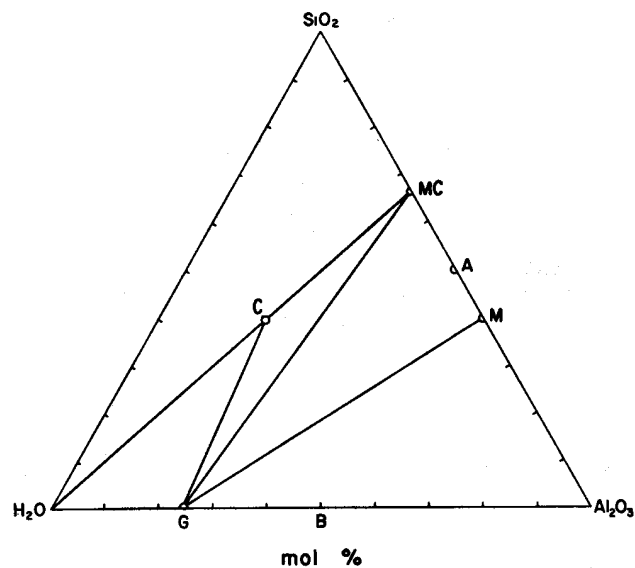


Figura 11.- Relaciones de compatibilidad de la metacaolinita en el sistema SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O , a 150° C y presión de equilibrio.

parte del silíceo permanece insoluble y queda como residuo amorfo al destruirse la estructura de la caolinita o de la metacaolinita. La disolución de aluminio es la reacción preferente, cristalizando la sal correspondiente. Bajo tiempos de reacción prolongados de 48 h cristalizan mulita, gibsita y cristobalita, de metacaolinita. La

energía libre de formación de la metacaolinita se calcula en -764.876 kcal/mol. Es posible la transformación de metacaolinita a gibsita, vía disolución y cristalización. Se presentan los diagramas de estabilidad de la metacaolinita en medio ácido y de compatibilidad en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Quím. Patricia Altúzar C. por los análisis de rayos X, a la Biól. Margarita Reyes S. por los estudios de microscopía electrónica y a la Quím. Irma Aguilera por los análisis químicos por absorción atómica.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Bartoli, F., Ronhet, P., y Roviller, J., 1981, Surface and crystallochemical properties of amorphous silicoalumina: Pavia, Internal. Clay Conf., 7, Book of Abstracts, p. 38-39 (resumen).
- Berner, R. A., y Holdren, C. R., 1977, Mechanism of feldspar weathering; some observation and evidence: *Geology*, v. 5, p. 169-372.
- Clemency, C. V., y Lin, F. C., 1981, The dissolution mechanism of clays: Pavia, Internal. Clay Conf., 7, Book of Abstracts, p. 62-63 (resumen).
- Day, H. W., 1976, A working model of some equilibria in the system alumina-silica-water: *Am. Jour. Science*, v. 276, p. 1254-1284.
- Eggleton, R. A., y Busek, P. R., 1980, High resolution electron microscopy of feldspar weathering: *Clays and Clay Minerals*, v. 28, p. 173-178.
- Fripiat, J. J., y Gastuche, M. Cl., 1963, Al d'organisation des produits de depart et la sinthèse des argiles: Estocolmo, Internal. Clay Conf., Proc., v. 1, p. 53-65.
- Fripiat, J. J., Lénard, A., y Uytterhoevem, J. B., 1965, Structure and properties of amorphous silicoaluminas: *Jour. Phys. Chem.*, v. 69, p. 3274-3279.
- García-Hernández, J. E., y Delmas, A. B., 1981, Kinetic study of the $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system al 25°C : Pavia, Internal. Clay Conf., 7, Book of Abstracts, p. 100 (resumen).
- Garrels, R. M., y Christ, C. L., 1965, Solutions, minerals, and equilibria: Nueva York, Harper and Row, p. 352-365.
- Grjotheim, K., y Biwelch, E., 1981, Impact of alternative processes for aluminum production on energy requirements: *Jour. Metals*, v. 33, p. 26-32.
- Gruner, J. W., 1944, Hydrothermal alteration of feldspars in acid solutions between 300 and 400°C : *Econ. Geology*, v. 39, p. 578-589.
- Guyen, N., y Lafon, G. M., 1981, Experimental studies on the hydrothermal alteration of albite to clays: Pavia, Internal. Clay Conf., 7, Book of Abstracts, p. 114-115 (resumen).
- Helgeson, H. C., 1968, Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions; I, Thermodynamic reactions: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 32, p. 853-877.
- Helgeson, H. C., Garrels, R. M., y Mackenzie, F. T., 1969, Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions; II, Applications: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 33, p. 455-481.
- Johnson, P. W., Peters, F. A., y Kirby, R. C., 1964, Methods for producing alumina from clay; an evaluation of a nitric acid process: U. S. Bureau of Mines, Rept. Inv., 6431, p. 1-25.
- Keller, W. E., 1978, Kaolinization of feldspars as displayed in scanning electron micrographs: *Geology*, v. 6, p. 184-188.
- Krauskopf, K. B., 1956, Dissolution and precipitation of silica at low temperatures: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 10, p. 1-26.
- 1967, Introduction to geochemistry: Nueva York, McGraw Hill, 603 p.
- Nixon, R. A., 1979, Differences in incongruent weathering of plagioclase and microcline; cation leaching versus precipitates: *Geology*, v. 7, p. 221-224.
- Pacec, T., 1978, Reversible control of aqueous aluminum and silica during the irreversible evolution of natural water: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 42, p. 1487-1493.
- Parham, W. E., 1969, Formation of halloysite from feldspar, low temperature artificial weathering versus natural weathering: *Clays and Clay Minerals*, v. 17., p. 13-22.
- Peters, F. A., Johnson, P. W., y Kirby, R. C., 1962a, Methods for producing alumina from clay; an evaluation of the sulfuric acid caustic purification process: U. S. Bureau Mines, Rept. Inv., 5997, p. 1-21.
- 1962b, Methods for producing alumina from clay; an evaluation of five hydrochloric acid processes: U. S. Bureau Mines, Rept. Inv., 6133, p. 1-68.
- Petrovic, R., 1976, Rate control of feldspar dissolution, II. The protective effect of precipitates: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 40, p. 1509-1521.
- Petrovic, R., Berner, R. A., y Goldharber, M. S., 1976, Rate control of dissolution of alkali feldspars; I. Study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 40, p. 537-548.
- Robie, R. A., y Waldbaum, D. R., 1968, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K (25.0°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures: U. S. Geol. Survey, Bull. 1259, p. 1-256.
- Roy, R., y Osborn, E. F., 1954, The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: *Am. Mineralogist*, v. 39, p. 853-885.

- Siever, Raymond, 1957, The silica budget in the sedimentary cycle: *Am. Mineralogist*, v. 42, p. 821-841.
- Stoch, L., y Bahranowski, K., 1981, Mechanism and kinetics of iron and aluminum extraction from clay minerals by acid solutions: Pavia, Internal. Clay Conf., 7, Book of Abstracts, p. 289-290 (resumen).
- Tsuzuki, G., 1976, Solubility diagrams for explaining zone sequences in bauxite, kaolin, and pyrophyllite diaspore deposits: *Clays and Clay Minerals*, v. 24, p. 247-302.
- Tsuzuki, G., y Susuki, K., 1980, Experimental study of the alteration process of labradorite in acid hydrothermal solutions: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 673-684.