

Estudio por TG-FTIR de la estabilidad térmica de esmectitas intercambiadas con organocaciones de diferente longitud de cadena

Alexander Moronta, Roger Solano, Víctor Ferrer, Jorge Sánchez y Eduardo Choren*

Centro de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado Postal 15251, Maracaibo 4003A-Venezuela.

Recibido: 08-10-02 Aceptado: 20-05-03

Resumen

Se evaluó la estabilidad térmica de cuatro arcillas [JP (montmorilonita, Jelšový Potok, Eslovaquia), SAz-1 (montmorilonita, Cheto, Arizona, USA), ST (beidelita, Stebno, República Checa) y SWa-1 (montmorilonita, Washington, USA)] en sus formas sódica (Na) y autotransformada (An), las cuales fueron intercambiadas con iones de alquilamonio de longitud de cadena carbonada variable. La autotransformación significa que las arcillas en su forma protonada se convierten espontáneamente a su forma (H, Fe, Al, Mg) por envejecimiento. Las organoarcillas sódicas fueron más resistentes a la descomposición térmica que las organoarcillas autotransformadas derivadas de SAz-1, JP y ST, pero no para SWa-1 en la cual ambas series de muestras presentaron un comportamiento térmico similar. La pérdida de peso registrada en las organoarcillas autotransformadas fue mayor que para las organoarcillas sódicas. El análisis termogravimétrico acoplado a espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier reveló que las organoarcillas sufrieron descomposición térmica para producir amoníaco, hidrocarburos saturados e insaturados, CO₂ y agua.

Palabras clave: Alquilamonio; estabilidad térmica; montmorilonita; organoarcillas.

TG-FTIR study of the thermal stability of smectites exchanged with different chain-length organocations

Abstract

The thermal stability of four clays [JP (montmorillonite, Jelšový Potok, Slovakia), SAz-1 (montmorillonite, Cheto, Arizona, USA), ST (beidellite, Stebno, Czech Republic) and SWa-1 (montmorillonite, Washington, USA)] in the Na- and autotransformed An-forms were exchanged with alkylammonium ions of variable chain lengths. Autotransformation means that clays in the H-form are spontaneously converted to (H, Fe, Al, Mg)-form upon ageing. The Na-organoclays were more resistant to thermal decomposition than for An-organoclays derived from SAz-1, JP and ST, but not for SWa-1 in which both series of samples had similar thermal behavior. The weight loss registered for An-organoclays was higher than for Na-organoclays.

* Autor para la correspondencia. Tel-fax: +(58)-0261-7598791-7598797. E-mail: amoronta@luz.ve; alexandermoronta@hotmail.com

Thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared spectroscopy revealed that organoclays underwent thermal decomposition to produce ammonia, saturated and unsaturated hydrocarbons, CO₂ and water.

Key words: Alkylammonium; montmorillonite; organoclays; thermal stability.

Introducción

Los iones de compensación de las arcillas naturales pueden ser desplazados con cationes orgánicos por una simple reacción de intercambio. Se puede usar una gran variedad de cationes orgánicos para lograr este objetivo y formar organoarcillas que son adsorbentes efectivos para eliminar contaminantes orgánicos del agua (1, 2). Dependiendo del tamaño del organocación y de la densidad de carga del mineral, el compuesto orgánico intercalado puede formar monocapas, bicapas, capas pseudotrimoleculares o complejos parafinicos. Los iones alquilamonio se adsorben preferencialmente en los sitios de intercambio de las montmorillonitas (3, 4).

Cowan y White (5) estudiaron la adsorción de sales de monoalquilamonio de cadena lineal en bentonitas sódicas. Ellos encontraron una relación lineal en el cambio de la energía libre y el número de átomos de carbono en la cadena alifática. El incremento en la energía libre fue atribuido a interacciones de van der Waals entre las cadenas. Por lo tanto, se propuso un mecanismo de intercambio, en el cual la longitud de la cadena carbonada juega un papel principal. Similarmente, Theng y col. (6) encontraron que la afinidad del mineral por las moléculas orgánicas se correlacionó linealmente con el peso molecular del ión alquilamonio. Por lo tanto, a mayor longitud de la cadena del ión alquilamonio, mayor es la contribución de las fuerzas físicas en la adsorción.

Se ha usado la intercalación de iones alquilamonio de diferente longitud de cadena para determinar la distribución de la carga laminar de las arcillas minerales (7, 8) y también para estudiar los cambios en la car-

ga octahédrica y tetraédrica de las esmectitas después de la fijación de Li⁺ (9, 10). Adicionalmente, Janek y col. (11) aplicaron el método de alquilamonio para estudiar los cambios en la carga de la lamina siguiendo la autotransformación de H-esmectitas [H-esmectitas se convierten espontáneamente a su forma (H, Al, Fe, Mg) por envejecimiento] (12, 13). Estos investigadores establecieron que la autotransformación de H-esmectitas disminuye la carga de la lámina y concluyeron que los protones atacan preferencialmente la lámina octaédrica Mg (O, OH)₆ durante el proceso.

La estabilidad de los complejos de iones alquilamonio-montmorillonita, en un sistema de arcilla en suspensión a temperatura ambiente, ha sido parcialmente atribuida a la atracción de van der Waals de la cadena del hidrocarburo con sus cadenas vecinas y con la superficie de la arcilla; este efecto incrementa rápidamente con el incremento de la longitud de la cadena (14). La otra contribución es debida a la parcial estabilización termodinámica de los iones alquilamonio en la superficie de la arcilla comparada con el mismo ión hidratado en solución acuosa (15).

Cuando las organoarcillas frescas y secas (preparadas a partir de una arcilla natural) son calentadas con un programa regular de temperatura, el organocación comienza a descomponerse a 523-553 K (16, 17). Sin embargo, hasta ahora, se desconoce la estabilidad térmica de las organoarcillas preparadas a partir de arcillas sódicas y autotransformadas usando el método de alquilamonio. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar el intercambio con iones primarios de alquilamonio (cloruros de n-alquilamonios) de longitud de cadenas carbonadas variables

en arcillas en forma sódica y autotransformada de diferente cristalinidad y distribución de carga homogénea. De hecho, se ha puesto especial énfasis en determinar si la autotransformación produce un mejoramiento en la estabilidad térmica y en la evaluación del proceso de descomposición de organoarcillas usando análisis termogravimétrico acoplado con espectroscopia de infrarrojo.

Parte Experimental

En este estudio se usaron cuatro esmectitas dioctaédricas. Dos montmorilonitas (SAz-1 y JP), una esmectita ferruginosa (SWa-1) y una beidilita (ST). La SAz-1 (Cheto, AZ), es una montmorilonita rica en magnesio, y la SWa-1, es una esmectita ferruginosa, ambas obtenidas del Clay Mineral Repository de la Clay Mineral Society en Columbia, Estados Unidos. La arcilla JP es una montmorilonita hidrotérmica rica en aluminio de las montañas de Kremnica en Eslovaquia central, y la Stebno (ST) es una beidilita de la República Checa. Las capacidades de intercambio catiónico (CEC) de SAz-1, JP, SWa-1 y ST son 1,20, 1,0, 1,27 y 0,92 mEq(g-arcilla)⁻¹, respectivamente.

Las muestras SAz-1, JP, SWa-1 y ST primero se saturaron con Na⁺ usando 1 mol dm⁻³ de solución de NaCl, el exceso de iones se eliminó lavando las muestras con agua deionizada y etanol; luego se secaron en aire a 333 K y se molieron a < 2 mm antes de almacenarlas. 100 mg de cada muestra en su forma sódica se intercambió con 2 mL de solución acuosa 0,1 mol dm⁻³ de las sales primarias de alquilamonios, la mayoría cloruros y formatos de longitud de cadena creciente (desde C₆ a C₁₆) (8). Las sales de alquilamonio se prepararon por titulación de alquilaminas comerciales (disueltas en agua-etanol) con ácido clorhídrico o fórmico; el pH se controló y estandarizó entre 6,5-7,0 (8).

Se preparó una serie de muestras protonadas a partir de las arcillas en su forma sódica. 100 mg de las arcillas en su forma

sódica se trataron primero con una solución de NaCl 1 mol dm⁻³ + Na₂C₂O₄ 0,1 mol dm⁻³ + HCl 0,1 mol dm⁻³ por 5 min en un baño ultrasónico y con agitación por 25 min. La fase sólida se separó por centrifugación y se dispersó en una solución de NaCl 1 mol dm⁻³ + Na₂C₂O₄ 0,1 mol dm⁻³ y se agitó por 30 min. El tratamiento de centrifugación se repitió 5 veces. La esmectita protonada preparada se dejó en envejecimiento en un recipiente de polietileno sellado a 363 K por 4 días, en el cual ocurrió la autotransformación. Luego los sólidos se lavaron con agua y etanol para eliminar el exceso de iones y finalmente se dispersó en agua redestilada para preparar una dispersión al 1%. Después de los tratamientos de centrifugación y redispersión, se intercambiaron 2 mL de la dispersión con cationes de alquilamonio como se mencionó anteriormente. Las muestras se designaron, por ejemplo ST-Na-C₆NH₃⁺ y JP-An-C₁₆NH₃⁺, las cuales denotan que la arcilla ST primero se preparó en su forma sódica y después se intercambió con C₆NH₃⁺ y que la arcilla JP se autotransformó y luego se intercambió con C₁₆NH₃⁺. La incorporación promedio de organocaciones en el espacio intermolecular en las arcillas autotransformadas, con respecto a la CEC total determinado por titulación potenciométrica fue, 76%, 70%, 89% y 53% (11).

Los datos termogravimétricos se obtuvieron en una termobalanza Mettler TG50 equipada con un procesador TC10A. Se pesaron 8-12 mg de muestra en un crisol de cerámica y se sometieron a un programa de calentamiento desde 62 hasta 1073 K a 0,33 K s⁻¹ en un flujo de nitrógeno de 0,5 cm³ s⁻¹. En general, las muestras fueron acondicionadas en flujo de nitrógeno por 15 min hasta registrar un peso estable.

Los gases generados durante el calentamiento de las organoarcillas en una termobalanza Cahn TG131 se enviaron a través de una línea de transferencia de calor a una celda de infrarrojo para gases (10 cm de longitud) de un espectrómetro de infrarrojo FTIR

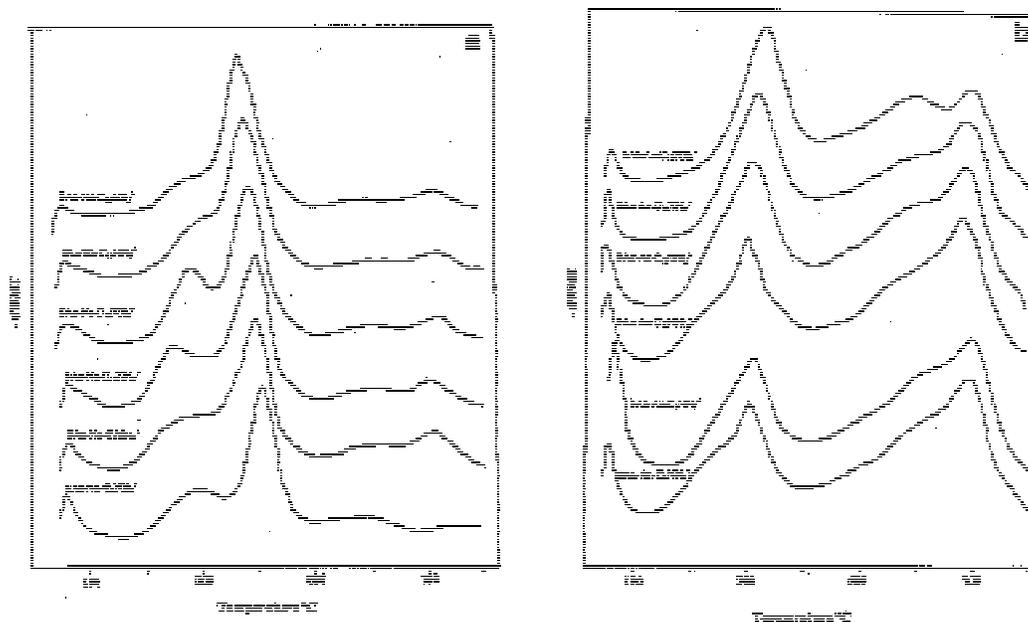


Figura 1. Curvas de termogramas derivativos para la descomposición de iones de alquilamonio de las muestras (a) SA-Na y (b) SA-An.

(Infinity Series, Mattson) para determinar el espectro (18). Usualmente, se colocaron 20-40 mg de muestra en el crisol de la termobalanza y luego se calentaron desde 298 K hasta 1173 K a $0,33 \text{ K s}^{-1}$ en flujo de nitrógeno a presión atmosférica ($1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

Resultados y Discusión

Análisis Termogravimétrico

Los termogramas derivativos para la serie de organoarcillas preparadas usando SA-Na (Figura 1a) muestran cinco máximos a 353, 563, cerca de 673, 773-950 y 983 K. Estos picos son asignados a: desorción de agua fisisorbida (353 K), descomposición del organocación para producir amoníaco, agua, especies saturadas e insaturadas y pequeñas cantidades de CO_2 (563 y 673 K), y formación de CO_2 producido por los depósitos carbonáceos derivados de los iones de alquilamonio, o tal vez del oxalato no lavado adsorbido en los bordes de la esmectita (773-953 K y 983 K). El pico de CO_2 aparece combinado con la pérdida de agua estructu-

ral (deshidroxilación) de la arcilla (19). Las asignaciones dadas para la evolución de todas las especies será discutida con más detalles posteriormente.

En la serie de organoarcillas preparadas usando SA-An (Figura 1b), la descomposición de los organocaciones ocurre a temperaturas más bajas (máximo cerca de 573 K), lo cual indica que ambas series de muestras sufrieron diferentes rutas de descomposición. El pico a 563 K en las organoarcillas SA-Na es desplazado a 483 K y enmascarado por el de 573 K. En la región de deshidroxilación la evolución de CO_2 aparece en dos picos amplios e intensos (773-1033 K). Estos dos máximos son observados a 873 y 973 K. Las intensidades de los dos últimos picos son mayores en las muestras SA-An que para las SA-Na.

La Figura 2 muestra la pérdida de peso, expresada en porcentaje en peso con respecto a la masa inicial versus el número de átomos de carbono en el rango de temperaturas de 413-777, 318-1073 y 773-1073, para am-

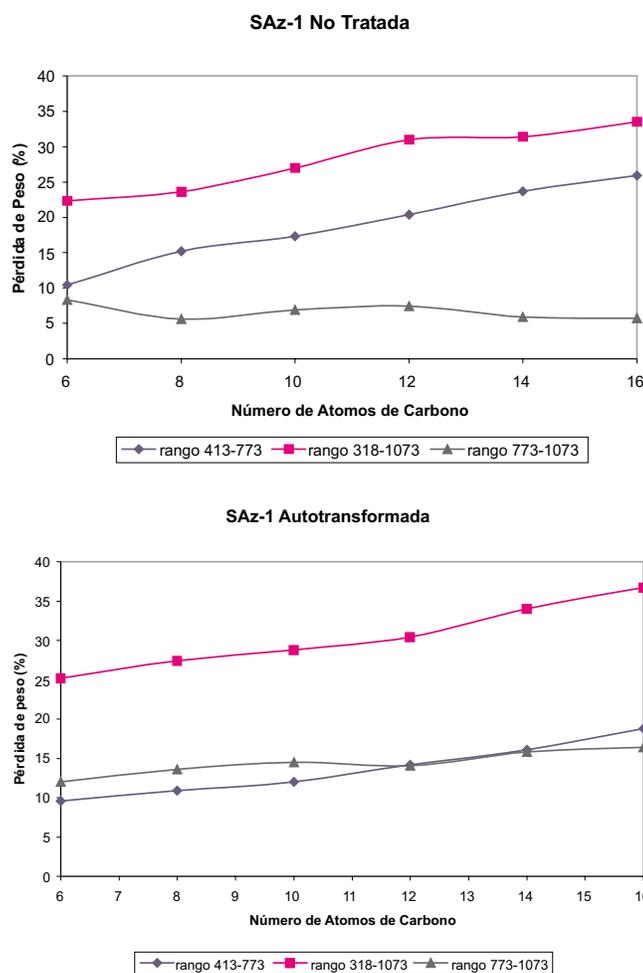


Figura 2. Curvas de pérdida de peso a diferentes temperaturas para las muestras (a) SA-Na y (b) SA-An.

bas series de organoarcillas. Se encontró una pérdida de peso de 5% en la región de 773-1073 K en las organoarcillas SA-Na, lo cual indica que la contribución de CO_2 no es significativa y es debida principalmente a la deshidroxilación de la arcilla. La pérdida de peso en la región de 413-773 K incrementa linealmente con el número de átomos de carbono, tal como se esperaba. Sin embargo, este comportamiento no se observa en las muestras SA-An, las cuales muestran una pérdida de peso >10% entre 773-1073 K. En este caso, el CO_2 presenta una influencia considerable. La pérdida de peso en la región de 413-773 K incrementa con la longitud de la cadena carbonada, pero la descomposi-

ción ocurre en un rango de temperatura más amplio que en las muestras SA-Na. La pérdida de peso para las muestras derivadas de las arcillas JP y ST en las formas sódica y autotransformada, mostraron un comportamiento similar a la arcilla SAz-1.

Las organoarcillas derivadas de SW-Na presentaron dos máximos a 523 y 603 K (no mostrados). Estos picos aparecen a una temperatura ligeramente más alta en las otras tres arcillas. Cuando la longitud de la cadena del alquilamonio incrementó desde $\text{C}_{10}\text{NH}_3^+$ hasta $\text{C}_{16}\text{NH}_3^+$, se aprecia un pico a 673 K junto al de 603 K. La intensidad del pico a 673 K fue más baja que la del primero

en las muestras $C_{10}NH_3^+$ y $C_{12}NH_3^+$, pero el pico a 673 K fue más intenso cuando se incorporó $C_{12}NH_3^+$ ó $C_{14}NH_3^+$, mientras que la deshidroxilación se manifestó en un máximo cercano a 933 K. Las muestras SW-An mostraron un comportamiento similar a las sódicas. En esta arcilla, la región de deshidroxilación (773-1073 K) para las organoarcillas derivadas de SW-Na y SW-An presentaron la misma pérdida de peso (aproximadamente 7%), lo cual indica que la formación de CO_2 no fue significativa.

La estabilidad térmica considerablemente mayor de las organoarcillas preparadas de la forma sódica puede ser quizás explicada como sigue: cuando Na^+ es el catión principal de intercambio, este puede ser fácilmente desplazado por el alquilamonio, favoreciendo el proceso de intercambio iónico en el espaciado interlaminar. En las muestras autotransformadas, hay protones o iones de Al, Fe ó Mg ocupando los sitios de intercambio, y el desplazamiento de estas especies inorgánicas por organocaciones no es muy fácil (17). Por lo tanto, una fracción de los organocaciones puede ser localizada en la región interlaminar y otra fracción es localizada en los sitios de borde. Bajo estas circunstancias, el proceso de calentamiento causa una descomposición más rápida de los organocaciones presentes en los borde que aquellos ubicados en la región interlaminar. Otra posibilidad es que las arcillas autotransformadas poseen una densidad de carga reducida que causa una mejora significativa de las propiedades catalíticas del sólido (20) y por lo tanto los iones alquilamonio se descomponen a temperaturas más bajas. La formación de CO_2 desde los depósitos carbonáceos u oxalato no lavado en muestras autotransformadas puede ser atribuido posiblemente a iones de Al^{3+} y/o H^+ que catalizan la ruptura de los iones de alquilamonio vía degradación de Hoffmann.

La mayor pérdida de peso registrada en las muestras autotransformadas en comparación con las sódicas puede ser debida a (i)

la generación de una superficie más hidrofóbica durante el proceso de autotransformación o (ii) que se pierdan más organocaciones durante la autotransformación.

No hay una explicación clara para el comportamiento observado en las organoarcillas derivadas de SWa-1. Una posible razón puede ser que esta arcilla presenta la más baja incorporación de organocación (53%) comparada con las otras arcillas (11). La SWa-1 podría tener una concentración significativa de organocaciones localizados en los bordes y, por lo tanto, el tratamiento térmico puede fácilmente inducir la descomposición de los organocaciones a la misma temperatura en las muestras SW-Na y SW-An. En las otras tres arcillas, la incorporación de los organocaciones fue >70% (11), y se ubican mayormente en la región interlaminar que en las posiciones de borde, siendo el intercambio iónico más efectivo en la forma sódica que en la forma autotransformada (como se discutió anteriormente) de tal forma que las primeras presentan una mayor estabilidad térmica.

TG-FTIR en tiempo real

En la Figura 3 se muestra el cromatograma total en las diferentes frecuencias del espectro infrarrojo correspondientes a la evolución de las especies alifáticas, dióxido de carbono, amoniaco y agua en función del tiempo para las muestras (a) ST-Na- $C_6NH_3^+$ y (b) ST-An- $C_6NH_3^+$, también se incluyen la curva de pérdida de peso total y el cromatograma reconstruido. No se muestra la curva para la evolución de las especies insaturadas debido a que la banda a 3030 cm^{-1} fue muy débil. En la Figura 3a hay una banda ancha en el cromatograma reconstruido desde 25 hasta 45 min. En este mismo rango, se observa claramente que esta banda contiene contribuciones de la descomposición de los iones alquilamonio para dar principalmente hidrocarburos saturados-insaturados, amoniaco, agua y pequeñas cantidades de dióxido de carbono. Las especies

alifáticas presentan dos máximos a 31 y 39 min (583 y 745 K). La desorción de amoníaco también presenta dos máximos, pero no están bien definidos, el pico máximo está centrado a 36 min (701 K). El máximo de agua se presenta a 35 min (657 K). Después de 45 min, solo se observa la evolución de CO_2 en el cromatograma, el cual alcanza un máximo de absorbancia a 63 min (1223 K).

La descomposición de los iones alquilamonio en las muestras autotransformadas ocurre a menor temperatura que en las muestras obtenidas de la forma sódica, como se mostró anteriormente. Ciertamente, los máximos para los hidrocarburos alifáticos saturados en la muestra ST-An- C_6NH_3^+ (Figura 3b) aparecen a 27 y 33 min (523 y 626 K). Se encuentra una banda ancha para el amoníaco centrada a 32 min (603 K), así como también para el agua. A 64 min (1250 K) la única especie encontrada fue el CO_2 producto de la combustión de productos carbonaceos fuertemente adsorbidos en la superficie.

El tiempo y la temperatura de las especies involucradas en el proceso de descomposición para las muestras sódicas y autotransformadas intercambiadas con C_6NH_3^+ y $\text{C}_{12}\text{NH}_3^+$ se reportan en la Tabla 1, donde solamente se muestran los picos máximos. En general, la descomposición de los organocaciones ocurre entre 31 – 39 min (587 – 743 K); en este rango, las especies presentes son: agua (para SWa-1 y ST), amoníaco, hidrocarburos saturados-insaturados y pequeñas cantidades de CO_2 . La evolución del CO_2 en esta etapa, como se mencionó anteriormente, indica que los iones alquilamonio sufren también degradación térmica. Con el incremento de la temperatura, la absorbancia de las bandas asociadas a hidrocarburos alifáticos saturados (2868, 2937 y 2972 cm^{-1}), NH_3 (931 y 960 cm^{-1}) y H_2O (3500-4000 cm^{-1}) decrecen gradualmente y las bandas de CO_2 (2328 y 2369 cm^{-1}) y CO (2183 y 2108 cm^{-1}) se incrementan, tal como se observa en la Figura 4.

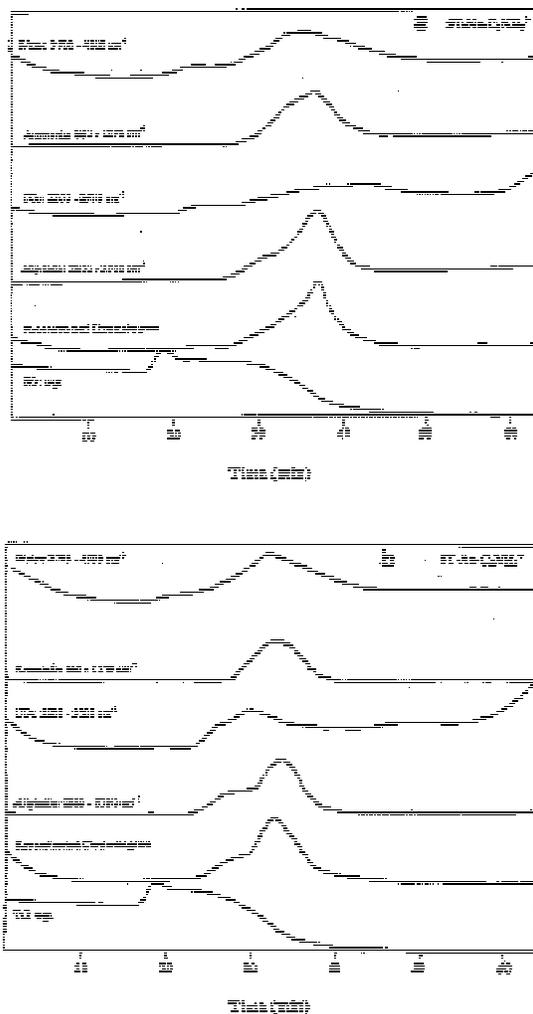


Figura 3. Cromatogramas FTIR para la descomposición de iones de alquilamonio de las muestras (a) ST-Na- C_6NH_3^+ y (b) ST-An- C_6NH_3^+ .

Como puede observarse en la Tabla 1, algunas muestras no presentan máximos para la evolución del agua (SAz-1 y JP). Ciertamente, en el cromatograma de FTIR, la desorción de agua no fue detectada durante el tratamiento térmico para todas las muestras. Se puede, sin embargo, inferir que el agua en estas muestras reacciona para formar dióxido de carbono debido a la temprana

Tabla 1
Máximos de tiempos y temperaturas de descomposición para las arcillas intercambiadas con iones de alquilamonio.

Muestra	Agua (min / K)	Alifáticos (min / K)	Amoniaco (min / K)	CO ₂ (min / K)
SW-Na-C ₆ NH ₃ ⁺	32/603	36/684	34/636	61 / 1197
SW-Na-C ₁₂ NH ₃ ⁺	33/623	38/724	33/627	49 / 961
SW-An-C ₆ NH ₃ ⁺	31/581	34/658	35/673	47 / 908
SW-An-C ₁₂ NH ₃ ⁺	31/581	34/658	31/581	57 / 1103
SAz-Na-C ₆ NH ₃ ⁺	-	38/724	38/724	52 / 1024
SAz-Na-C ₁₂ NH ₃ ⁺	-	34/653	33/629	63 / 1226
SAz-An-C ₆ NH ₃ ⁺	-	36/688	33/626	48 / 923
SAz-An-C ₁₂ NH ₃ ⁺	-	37/694	32/604	52 / 1023
ST-Na-C ₆ NH ₃ ⁺	35/657	39/745	36/701	63 / 1231
ST-Na-C ₁₂ NH ₃ ⁺	35/657	37/703	36/701	63 / 1231
ST-An-C ₆ NH ₃ ⁺	32/603	33/626	32/603	64 / 1250
ST-An-C ₁₂ NH ₃ ⁺	31/583	34/653	32/603	63 / 1232
JP-Na-C ₆ NH ₃ ⁺	-	38/723	38/723	63 / 1233
JP-Na-C ₁₂ NH ₃ ⁺	-	37/693	35/663	63 / 1233
JP-An-C ₆ NH ₃ ⁺	-	38 / 724	38/724	45 / 861
JP-An-C ₁₂ NH ₃ ⁺	-	37/693	37/693	47 / 903

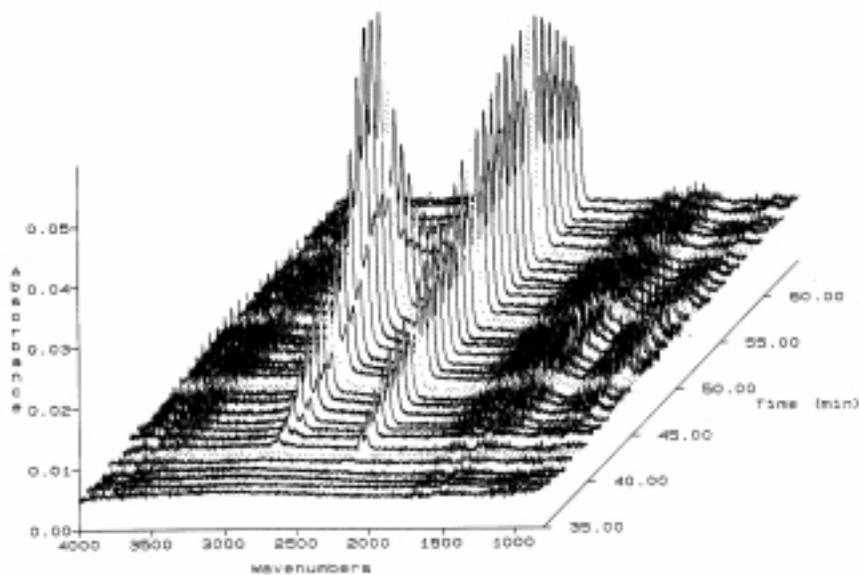


Figura 4. Espectro FTIR en tres dimensiones para la descomposición de la muestra SA-Na-C₆NH₃⁺.

na aparición del CO₂, especialmente en la muestra ST-An-C₆NH₃⁺. Adicionalmente, las arcillas SAz-1 y JP presentan un contenido de agua pequeño.

Conclusiones

En este estudio se ha demostrado que la estabilidad térmica de las organoarcillas derivadas de la forma sódica fue mayor que las que se obtuvieron de la forma autotransformada. Los resultados se explican en términos de la habilidad de los organocaciones de desplazar los cationes Na de los sitios intercambiables de la arcilla sódica. La arcilla SWa-1 no mostró diferencias en la estabilidad térmica, y en particular presentó la menor incorporación del organocación en la región interlamina. La pérdida de peso en las muestras autotransformadas fue mayor que en las muestras sódicas. Esta tendencia fue atribuida a la generación de una superficie más hidrofóbica durante el proceso de autotransformación. Se considera que los iones de Al³⁺ y/o H⁺ pueden haber catalizado la ruptura de los iones de alquilamonio vía degradación de Hoffmann.

Agradecimiento

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES).

Referencias Bibliográficas

1. SHENG G., XU S., BOYD S.A. *Clays Clay Miner* 45: 659-669, 1997.
2. SOCÍAS-VICIANA M.M., HERMOSIN M.C., CORNEJO J. *Chemosphere* 37: 289-300, 1998.
3. JAYNES W.F., BOYD S.A. *Soil Sci Soc Am J* 55: 43-48, 1991.
4. LAGALY G. *Clays Clay Miner* 30: 215-222, 1982.
5. COWAN C.T., WHITE D. *Trans Faraday Soc* 54: 691-697, 1958.
6. THENG B.K.G., GREENLAND D.J., QUIRK J.P. *Clay Miner* 7: 1-17, 1967.
7. LAIRD D.A., SCOTT A.D., FENTON T.E. *Clays Clay Miner* 37: 41-46, 1989.
8. LAGALY G. Layer charge determination by alkylammonium ions. 1-46 en: Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals. (Ed. Mermut A.R), Clay Minerals Society Workshop Lectures 6, Boulder (USA), 1994.
9. MALLA P.B., LOWELL A.D. *Soil Sci Soc Am J* 51: 1362-1366, 1987.
10. MAES A., STUL M.S., CREMERS A. *Clays Clay Miner* 27: 387-392, 1979.
11. JANEK M., KOMADEL P., LAGALY G. *Clay Miner* 32: 623-632, 1997.
12. JANEK M., KOMADEL P. *Geol Carpath Ser Clays* 44: 59-64, 1993.
13. KOMADEL P., JANEK M., MEDEJOVÁ J., WEEKES A., BREEN C. *J Chem Soc Faraday Trans* 93: 4207-4210, 1997.
14. THENG B.K.G., GREENLAND D.J., QUIRK J.P. *Clay Miner* 7: 271-393, 1968.
15. MAES A., MARYNEN P., CREMERS A. *Clays Clay Miner* 25: 309-310, 1977.
16. JONEST.R. *Clay Miner* 18: 399-410, 1983.
17. BREEN C., MORONTA A. *J Phys Chem B* 103: 5675-5680, 1999.
18. WEBB M., LAST P., BREEN C. *Thermochi Acta* 326: 151-158, 1999.
19. BREEN C., DEANE A.T., FLYNN J.J. *Clay Miner* 22: 169-178, 1987.
20. BREEN C., MORONTA A. *Clay Miner* 36: 467-472, 2001.