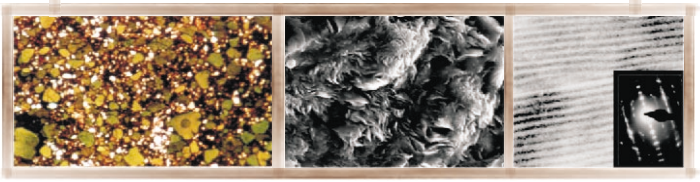
XVI Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas

PROGRAMA

Baeza (Jaén)
del 22 al 26 de Octubre de 2001



Curso de

Materias primas y métodos de producción de materiales cerámicos

ORGANIZAN

Sociedad Española de Arcillas

Universidad Internacional de Andalucía

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Universidad de Jaén

SEA 2001

XVI Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas

Baeza (Jaén), del 24 al 26 de Octubre de 2001

Programa

Comité de Honor

Presidente

Excmo. Sr. D. Gaspar Zarrías Arévalo
Consejero de la Presidencia de la Junta de Andalucía

Miembros

Ilmo. Sr. D. Antonio Gómez Huertas
Alcalde-Presidente del Excmo. Ayuntamiento de Bailén

Excmo. Sr. D. Luis Parras Guijosa
Rector Magnífico de la Universidad de Jaén

Ilmo. Sr. D. Salvador Cruz Artacho
Director de la Sede "Antonio Machado" de la Universidad Internacional de Andalucía

Ilma. Sra. Dª María del Carmen Hermosín Gaviño
Directora General de Investigación de la Consejería de Agricultura y Pesca

Ilmo. Sr. D. José María Quintana González.
Delegado del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Andalucía

Prof. Dr. D. José María Serratosa Márquez
Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid

Prof. Dr. D. José Linares González
Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Granada

Comisión Organizadora

Presidente de la SEA
José Luis Pérez Rodríguez

Secretario de la SEA
José Pascual Cosp

Vocales
Mercedes Vázquez Vílchez
Rafael Parra Salmerón
Juan Manuel Martín García
Vicente A. López Sánchez-Vizcaíno
Anselmo López Moreno

Presidente del Comité Científico
Emilio Galán Huertos

Coordinadores
Juan Jiménez Millán
Mª José de la Torre López

Ángel Justo Érbez
Rosario Jiménez Espinosa
Francisco A. Corpas Iglesias
Patricia Aparicio Fernández

Comité Científico

José Aguilar Ruiz
Joaquín Bastida Cuairán
Nicolás Bellinfante Crocci
Maria Franca Brigatti
Juan Cornejo Suero
María José de la Torre López
Bruno Fabbri
Juan Carlos Fernández Caliani
Emilio Galán Huertos
Isabel González Díez
Juan Jiménez Millán
José Linares González
Francisco López Aguayo
Alberto López Galindo
Miguel Ortega Huertas
José Luis Pérez Rodríguez
María Dolores Ruiz Cruz
Carlos J. Sánchez Jiménez
Pedro Sánchez Soto
José M. Serratosa Márquez
Miguel Ángel Vicente Rodríguez

Secretaría de la Reunión - Recogida de Documentación

La Secretaría de la Reunión se situará en la *Sala de Prensa* de la Sede Antonio Machado de la Universidad Internacional de Andalucía en Baeza.

Los participantes podrán recoger la documentación y solicitar cualquier información relacionada con la reunión en el siguiente intervalo:

- desde las 19 horas del 23 de octubre.
- hasta las 19 horas del 25 de octubre.

En este punto podrán realizarse inscripciones de última hora abonando la correspondiente cuota.

Presentación de las Comunicaciones

Presentación Oral

Las comunicaciones se expondrán en el Salón de Actos de la UIA. Los autores dispondrán de 10 minutos para exponer su comunicación a los que seguirán 5 minutos para su discusión. Se encontrarán disponibles como medios de exposición proyectores de diapositivas, transparencias y un cañón de video.

Presentaciones con diapositivas: los ponentes podrán colocar y probar sus diapositivas en la Secretaría de la Reunión. Estas serán entregadas antes del inicio de cada sesión al responsable de proyección de la sala.

Presentaciones informáticas: los ponentes incorporarán al ordenador de la sala los archivos de sus presentaciones, comprobando antes del inicio de la sesión su funcionamiento.

Pósters

Las comunicaciones expuestas mediante póster dispondrán de un espacio de 80 cm de ancho por 150 cm de alto. Los Presidentes de las Sesiones organizarán un recorrido por los pósters presentados, para que los autores que lo deseen puedan indicar de forma resumida los resultados de su trabajo.

Cafés y Almuerzos de Trabajo

Con el objetivo de promover un ambiente distendido de trabajo que favorezca el intercambio científico entre los participantes, la organización ofrecerá un servicio de café durante la sesiones dedicadas a la exposición y discusión de los pósters.

Asimismo, la organización ha concertado los almuerzos de trabajo de los días 24 y 25 con el “Restaurante La Góndola”, al que podrá accederse con las invitaciones que se adjunten con el resto de la documentación.

Miércoles
24 de octubre
Mañana

09:30-10:45 Sesión Oral de Cerámica antigua y Patrimonio.

Presidente: Celso Gomes. Universidad de Aveiro.

09:30-10:15 Conferencia introductoria.
Estudios arqueométricos.
Guillermo García Ramos.
Instituto de Recursos Naturales. CSIC-Sevilla.

10:15-10:30 Trasformaciones mineralógicas en ladrillos macizos con aditivos.
Cultrone G, Sebastián E, de la Torre MJ, Rodríguez Navarro C, Cazalla O

10:30-10:45 Estudio de la procedencia de fragmentos de piezas cerámicas arqueológicas y otras tomadas "in situ" de Salobreña (Granada).
García Ramos G, de Andrés AM, Muñoz Pascual I, Vargas Muñoz M

10:45-11:15 Sesión de Posters de Cerámica antigua y Patrimonio - Café.

Presidente: Celso Gomes. Universidad de Aveiro.

1. Análisis comparativo de azulejos originales y de reposición en el Paseo de Catalina de Ribera y Jardines de Murillo (Sevilla).
Flores V, Aparicio P, Alejandre J

2. In situ development of clay minerals in natural ornamental stone as is the case of the volcanic tuff facing the funchal cathedral, Madeira archipelago.
Silva J, Naudin JM, Gomes C

3. Estudio de cerámicas procedentes del estanque del jardín de las flores del Real Alcázar de Sevilla.
Sigüenza Caballo MB, Justo Érbez A, Jiménez de Haro MC, Jiménez Roca E, Martínez Blanes JM, Robador González D, Pérez Rodríguez JL

11:15-12:00 Acto de Inauguración de la XVI Reunión Científica de la SEA

12:00-14:00 Visita monumental a Baeza.

Guiada por personal del Excmo. Ayuntamiento de Baeza.

Almuerzo de Trabajo

16:00-17:45 Sesión Oral de Geología y Génesis

Presidentes: Miguel Ortega Huertas. Universidad de Granada.
Fernando Rocha. Universidad de Aveiro.

16:00-16:45 Conferencia introductoria.
El evento del límite Cretácico-Terciario: la capa de arcilla como base de la hipótesis extraterrestre.
Francisca Martínez Ruiz.
Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra.
CSIC-Universidad de Granada.

16:45-17:00 Evolución de la diagénesis y metamorfismo de grado bajo en las rocas metapelíticas del Sur de Sierra Espuña (SE Murcia).
Abad I, Nieto F, Velilla N

17:00-17:15 Formacion de nontronita a partir de la disolucion oxidativa de pirita en metavulcanitas acidas del anticlinorio de Oliva de Mérida (Badajoz).
Fernández Caliani JC, Crespo E, Rodas M, Luque FJ, Barrenechea JF

17:15-17:30 Bertierina en el nivel glauconítico del Aptiense del Anticlinorio de Bilbao (Cuenca Vasco-Cantábrica).
Jiménez-Millán J, Aranburu A, López-Horgue M, Nieto F

17:30-17:45 Transporte de solutos a través de una bentonita compactada no saturada sometida a un flujo termohidráulico.
Martín M, Cuevas J, Ramírez S, Vigil de la Villa R, Martínez LM, Sánchez L, Leguey S

17:45-18:15 Sesión de Posters - Café

Sesión temática Geología y Génesis

Presidentes: Juan Carlos Fernández Caliani. Universidad de Huelva.
Concepción Jiménez de Cisneros. EEZ. CSIC-Granada.

4. Diferencias entre metamorfismo de contacto y regional en condiciones de muy bajo grado. El caso del batolito de Monchique en la Zona Sur Portuguesa.
Abad I, Nieto F, Velilla N, Suárez-Ruíz I

5. Mineralogical characterization of the clay fraction of the sediments of the continental shelf and upper slope between Espinho and Aveiro (Portugal).
Abrantes I, Rocha F, Dias J

6. Caracterización mineralógica y sedimentológica del nivel de glauconita de la formación Zufia (Albiense superior de la Cuenca Vasco-Cantábrica suroriental).
Jiménez-Millán J, López-Horgue M, Aranburu A, Nieto F

7. Application of statistical analysis to clay minerals data corresponding to recent sediments from the continental shelf adjacent off Guadiana estuary.
Machado A, Rocha F, Dias JA, Gomes C

8. Clay mineral assemblages, sediments texture and foraminifera biostratigraphy used for palaeoceanographic reconstruction of the Galicia continental shelf during the Holocene.
Martins V, Rocha F, Sequeira C,
Jouanneau J, Weber O, Gomes C, Dias J, Gomes V

17:45-18:15 Sesión de Posters - Café

Sesión temática Cristaloquímica

Presidentes: Celia Maqueda Porras. IRNA. CSIC-Sevilla.
María Dolores Ruiz Cruz. Universidad de Málaga.

9. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS): fundamentos y aplicaciones en filosilicatos.
Abad I, Livi K, Nieto F

10. Evolución morfológica de la caolinita durante la recristalización hidrotermal.
Bentabol M, Ruiz Cruz MD, Huertas FJ, Linares J

11. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de moscovita y biotita sometidas a ultrasonido.
Blanes JM, Pérez-Rodríguez JL, Pérez-Maqueda LA

12. Influencia del KBr en los espectros de FTIR de los complejos de intercalación de caolinita.
Franco F, Ruiz Cruz MD, Bentabol M

13. Influencia del catión de cambio en las transformaciones térmicas de vermiculita.
Jiménez de Haro MC, Pérez Rodríguez JL

14. Influencia del tratamiento con ácido HF sobre las transformaciones de pirofilita a altas temperaturas.
Montes O, Blanes JM, Pérez-Rodríguez JL

15. Cambios mineralógicos observados durante la maduración de arcillas illítico-esmectíticas para su empleo en peloterapia.
Sánchez CJ, Parras J, Carretero MI

18:15-19:15 Homenaje al Dr. DMC McEwan

Conferencia de Manuel Rodríguez Gallego.
Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

19:15 Asamblea de la Sociedad Española de Arcillas

Recepción de Bienvenida

09:00-10:45 Sesión Oral de Cristaloquímica

Presidentes: José María Serratosa Márquez. ICM. CSIC-Madrid.
José Linares González. EEZ. CSIC-Granada.

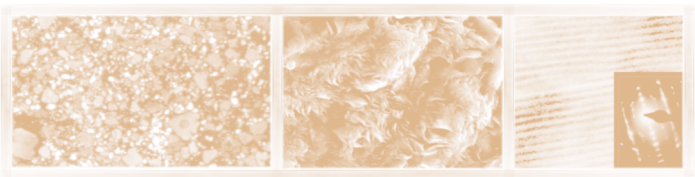
09:00-09:45 Conferencia introductoria.
Física mineral de los filosilicatos en el metamorfismo incipiente.
Fernando Nieto García.
Dpto. de Mineralogía y Petrología e IACT.
Universidad de Granada-CSIC.

09:45-10:00 Identificación de mica amónica por DRX en pizarras alumínicas (sericíticas) del Macizo Ibérico.
Galán E, Aparicio P, González I

10:00-10:15 Mössbauer spectroscopic investigation of vermiculites from Andalusia (Spain).
Lerf A, Wagner FE, Poyato J, Pérez Rodríguez JL, Justo A

10:15-10:30 Composición de las fases cloríticas en diques máficos del Complejo Maláguide (Cordillera Bética).
Ruiz Cruz MD

10:30-10:45 Particle thickness of standard smectites and its variability estimated by water sorption.
Stêpkowska ET, Pérez-Rodríguez JL, Maqueda C



10:45-11:15 Sesión de Posters - Café

Sesión temática Aplicaciones

Presidentes: Bruno Fabbri. IRTEC-CNR. Faenza.
Isabel González Diez. Universidad de Sevilla.

16. Caracterización cerámica de materias primas para su uso en la fabricación de bloques "termoarcilla".
Artigas R, Rodas M, Sánchez CJ

17. Control mineralógico en el aprovechamiento de los lodos residuales de las graveras del río Jarama usadas como materia prima cerámica.
Blanco García I, Rodas M, Sánchez CJ, Alonso-Azcarate J

18. Ensayo de diversas formulaciones del herbicida hexazinona con organoarcillas para disminuir las pérdidas por percolación.
Celis R, Facenda G, Hermosín MC, Cornejo J

19. Estudio comparativo de propiedades tecnologicas de ladrillos antiguos frente a productos actuales
Cerdeño del Castillo FJ, Velasco Vélez J

20. Fluor content of heavy clays from the lithostratigraphic unit “Argilas de Aveiro” (Portugal) and its *relationship with clay composition and texture*
Coroado J, Marques J, Rocha F, Gomes C

21. Utilización de pizarras como materia prima para la fabricación de materiales cerámicos.
Corpas Iglesias FA, La Rubia García MD, Iglesias Godino FJ, Codino Sánchez S, Cruz Pérez N

10:45-11:15 Sesión de Posters - Café

Sesión temática Mineralogía del Suelo

Presidentes: Rafael Delgado Calvo-Flores. Universidad de Granada.
Nicolás Bellinfante Crocci. Universidad de Sevilla.

22. Mineralogia de arcillas en suelos del Parque Natural los Alcornocales (Cádiz-Málaga).
Bellinfante N, Fernández JA, Mesa JM

23. Edafogénesis de suelos últicos a partir de pizarras en clima xérico..
Pascual Cosp J, Clemente Salas L, Ventura García Fernández L, Moreno López A

24. Precipitación inducida de calcita por bacterias del suelo.
Delgado G, Párraga J,
Rivadeneyra MA, Martín-García JM, Aranda V, Delgado R

25. Las micas en suelos de clima mediterraneo: indicios del ciclo global para estos minerales.
Delgado R, Delgado G, Calero J, Gámiz E, Sánchez-Marañón M, Aranda V, Martín-García JM

26. Effect of heating on plasticity and expandability of some portuguese clays.
Galhano AC, Gomes C, Manuppella G

27. Mineralogía de arcillas de leptosoles desarrollados sobre roca volcánica en el campo de Cartagena (Murcia).
Marín Sanleandro P, López Fernández MA, García Lax E, Faz Cano A

28. La problemática de la alteración del cuarzo de arenas en suelos de escaso desarrollo de ambientes mediterráneos.
Martín-García JM, Delgado G, Párraga J, Aranda, V, Delgado, R

29. Aspectos cinéticos y modificaciones estructurales de minerales micáceos arcillosos por extracción del potasio no cambiable.
Rubio B, Gil-Sotres F

11:15-12:00 Sesión Oral de Mineralogía del Suelo

Presidentes: Rafael Delgado Calvo-Flores. Universidad de Granada.
Nicolás Bellinfante Crocci. Universidad de Sevilla.

Conferencia
Mineralogía: una herramienta fundamental en el estudio de los suelos.
María Teresa García González
Centro de Ciencias Medioambientales. CSIC-Madrid.

12:00-14:00 Mesa redonda

Directivas europeas sobre emisiones contaminantes en la industria cerámica

Moderador: Emilio Galán Huertos. Universidad de Sevilla.

Ponentes que han confirmado su asistencia:

- *Dña. Carmen Canales Canales.*
  Ministerio de Medio Ambiente.

- *D. Juan de Dios Alcazar Serrano*
  Delegado de la Consejería de Empleo y Desarrollo Tecnológico en Jaén

- *D. Miguel Sousa Márquez.*
  Consejería de Medio Ambiente

- *D. Bruno Fabbri*
  IRTEC. CNR. Faenza. Italia.

- *Dña. Isabel González Díez.*
  Universidad de Sevilla

Almuerzo de Trabajo

16:00-18:00 Sesión Oral de Aplicaciones

Presidentes: Santiago Leguey Jiménez. Univ. Autónoma de Madrid.
Alberto López Galindo. IACT. CSIC-Univ. de Granada.

16:00-16:45 Conferencia introductoria.
El reto del desarrollo de materiales nanoestructurados basados en arcillas.
Eduardo Ruiz-Hitzky
Instituto de Ciencias de Materiales. CSIC-Madrid.

16:45-17:00 Materiales nanocompuestos basados en hidroxidos dobles laminares y polimeros oxietilenicos.
Aranda P, Leroux F, Besse JP, Ruiz-Hitzky E

17:00-17:15 Efecto de la relación caolinita/illita en la extracción de aluminio de menas arcillosas.
Llavona MA, Fernández AM, Ibáñez JL, Zapico R

17:15-17:30 Relaciones texturales y microestructura del reemplazamiento de esmectita por sepiolita.
Martínez LM, Cuevas J, Herrero P, Martín M, Sánchez L, Manso M, Vigil de la Villa R, Leguey S

17:30-17:45 Interacción del plaguicida norflurazona con minerales de la arcilla y otros componentes coloidales del suelo. Influencia en su fotodegradación.
Morillo E, Maqueda C, Reinoso R, Villaverde J, Undabeytia T

17:45-18:00 Composición y propiedades cerámicas de las pizarras de la zona centro-ibérica del macizo ibérico meridional en las proximidades de la industria cerámica del área de Bailén.
Vázquez M, Jiménez-Millán J, Sánchez CJ, Parras J

18:00-18:45 Sesión de Posters de Aplicaciones - Café

Presidentes: Esmeralda Morillo. IRNA. CSIC-Sevilla.
Carlos J. Sánchez. Universidad de Castilla-LaMancha

30. Relationship between wall formation rate and filtration rate in kaolins.
Ferraz E, Coroado J, Gomes C, Marques J, Rocha F

31. Evolución de las arcillas y control tectono-eustático de las cuencas del margen tunecino. *Jamoussi F, Bédir M, Boukadi N, Kharbahci S, Zargouni F, López-Galindo A, Paquet H*

32. Contribución al estudio estructural, textural y de propiedades catalíticas de esmectitas ricas en hierro.
Letaïef S, Casal B, Martín-Luengo A, Aranda P, Ruiz-Hitzky E

33. Obtención de inosilicato de calcio a partir de materiales arcillosos, para base de carreteras y cerámicas.
Liso Rubio MJ, López Munguira A, Holguera M, Albarrán C

34. Mineralogía, granulometría y propiedades tecnológicas de las materias primas de la industria ladrillera del sector de Fuentes (Zaragoza).
Mayayo MJ, Linares L, Cultrone G, Bauluz B, Fernandez-Nieto C, González JM

35. Uso de la teledetección para la exploración de arcillas industriales en los materiales paleozoicos del Macizo Ibérico Meridional en el norte de la provincia de Jaén.
Rigol-Sánchez JP, Jiménez-Espinosa R, Vázquez M, Jiménez-Millán J

36. Influencia de la adición de residuos agroalimentarios en la retención de cobre en las fracciones texturales de un suelo calizo.
Rodríguez-Rubio P, Maqueda C, Morillo E, Madrid L

37. Descomposición de lindano en "medio seco" bajo irradiación de microondas.
Salvador R, Casal B, Martín-Luengo A, Yates M, Ruiz-Hitzky E

38. Características composicionales y tecnológicas de los materiales caoliníticos de alteración de rocas plutónicas del macizo ibérico meridional (norte de la provincia de Jaén).
Vázquez M, Jiménez-Millán J

39. Conductividad termica de arcillas españolas empleadas para la fabricacion de termoarcilla.
Velasco Vélez J, Cerdeño del Castillo FJ

Jueves
25 de octubre
Tarde

18:45-20:00 Nombramiento como Socio de Honor del Dr. José Linares González

Presidencia: María del Carmen Hermosín Gaviño
José María Quintana González

Conferencia
Síntesis de minerales de la arcilla: caolinita. 50 años de experiencias
Francisco Javier Huertas
Estación Experimental del Zaidin. CSIC-Granada.

Intervención de José María Serratosa Márquez.

Nombramiento como Socio de Honor.

22:00 Cena de Clausura

Restaurante Juanito

Viernes
26 de octubre
Mañana

9:30 Visitas científicas

- Yacimientos de arcillas del área de Bailén.

  José Miguel Molina Cámara
  Departamento de Geología. Universidad de Jaén.

  José Navío Rascón
  Comercial Cerámicas de Bailén.

- Instalaciones de Malpesa S.A.

Almuerzo de Trabajo
(Malpesa S.A.)

SEA 2001

Curso de Materias Primas y Métodos de Producción de Materiales Cerámicos

Baeza (Jaén), del 22 al 26 de Octubre de 2001

Programa

Lunes, 22 de octubre

12:00 h Inauguración y entrega de documentación.

12:30 h *Arcillas de uso cerámico.*
Teófilo Sanfeliu Montolio. Universitat Jaume I.

16:00 h *Alteración de pizarras: mineralogía y aplicaciones cerámicas.*
Juliana Parras Armenteros. Universidad de Castilla-La Mancha.

18:00 h *Procesos cerámicos.*
Aplicación de materias primas residuales en la industria cerámica.
Carlos Sánchez Jiménez. Universidad de Castilla-La Mancha.

Martes, 23 de octubre

10:00 h *Las materias primas de la industria cerámica italiana.*
Bruno Fabbri. IRTEC. CNR. Faenza. Italia.

12:00 h *Caolines cerámicos y arcillas caoliníferas.*
Emilio Galán Huertos. Universidad de Sevilla

16:00 h *Materias primas del área de Bailén. Impacto ambiental de explotaciones.*
Isabel González Díez. Universidad de Sevilla.

18:00 h *Esmaltes y pigmentos cerámicos.*
Juan Bautista Carda Castelló. Universitat Jaume I.

Miércoles, 24 de octubre

10:00 h *Innovación de productos cerámicos.*
Isaac Nebot Díaz. Universitat Jaume I.

17:00 h *Defectos de fabricación en la industria cerámica.*
Antonio García Verduch. Instituto de Tecnología Cerámica. UJI.

18:30 h *Transformaciones mineralógicas de alta temperatura.*
José Luis Amorós Albaro. Instituto de Tecnología Cerámica. UJI.

Jueves, 25 de octubre

09:00 h *Efluentes contaminantes en la industria cerámica.*
Eliseo Monfort Gimeno. Instituto de Tecnología Cerámica. UJI.

17:00 h *Cerámica antigua y arqueometría.*
Roberto Falcone. Stazione Sperimentale del Vetro. Murano. Venezia.
Judit Molera Miramón. Universitat de Barcelona.

Viernes, 26 de octubre

09:30 h *Visita a las canteras de materias primas de Bailén.*
José Navío Rascón. Comercial Cerámicas de Bailén.

Información adicional

Página web: http://geologia.ujaen.es/sea2001

Juan Jiménez Millán
Depto. de Geología. Universidad de Jaén.
Facultad de Ciencias Experimentales.
Campus Universitario. Edificio B-3. 23071 Jaén.
Correo electrónico: jmillan@ujaen.es
Teléfono: 953 012296. Fax: 953 012141

María José de la Torre López
Depto. de Geología. Universidad de Jaén.
Escuela Universitaria Politécnica
Alfonso X El Sabio 28. 23700 Linares (Jaén)
Correo electrónico: mjtorre@ujaen.es
Teléfono: 953 026521. Fax: 953 026508

Patrocinadores

Diputación Provincial de Jaén

Ministerio de Ciencia y Tecnología

www.andalucia.org

Comercial Cerámicas de Bailén

Excelentísimo Ayuntamiento de Bailén

Colegio Oficial de Ingenieros Superiores Industriales de Andalucía Oriental

Cámara de Comercio e Industria de Jaén

COMUNICACIONES DE LAS SESIONES CIENTÍFICAS

XVI Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas
Baeza (Jaén), del 24 al 26 de octubre de 2001

I. Cristaloquímica

Ponencia de introdución.
Física mineral de los filosilicatos en el metamorfismo incipiente.
Nieto F

Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS): fundamentos y aplicaciones en filosilicatos.
Abad I, Livi K, Nieto F

Evolución morfológica de la caolinita durante la recristalización hidrotermal.
Bentabol M, Ruiz Cruz MD, Huertas FJ, Linares J

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de moscovita y biotita sometidas a ultrasonido.
Blanes JM, Pérez-Rodríguez JL, Pérez-Maqueda LA

Influencia del KBr en los espectros de FTIR de los complejos de intercalación de caolinita.
Franco F, Ruiz Cruz MD, Bentabol M

Identificación de mica amónica por DRX en pizarras alumínicas (sericíticas) del Macizo Ibérico.
Galán E, Aparicio P, González I

Influencia del catión de cambio en las transformaciones térmicas de vermiculita.
Jiménez de Haro MC, Pérez Rodríguez JL

Mössbauer spectroscopic investigation of vermiculites from Andalusia (Spain).
Lerf A, Wagner FE, Poyato J, Perez Rodríguez JL, Justo A

Influencia del tratamiento con ácido HF sobre las transformaciones de pirofilita a altas temperaturas.
Montes O, Blanes JM, Pérez-Rodríguez JL

Composición de las fases cloríticas en diques máficos del Complejo Maláguide (Cordillera Bética).
Ruiz Cruz MD

Cambios mineralógicos observados durante la maduración de arcillas illítico-esmectíticas para su empleo en peloterapia.
Sánchez CJ, Parras J, Carretero MI

Particle thickness of standard smectites and its variability estimated by water sorption.
Stêpkowska ET, Perez-Rodriguez JL, Maqueda C

II. Geología y Génesis

Ponencia de introducción.
El evento del límite Cretácico-Terciario:
La capa de arcilla como base de la hipótesis extraterrestre.
Martínez-Ruiz F, Ortega Huertas M, Palomo I

Evolución de la diagénesis y metamorfismo de grado bajo en las rocas metapelíticas del Sur de Sierra Espuña (SE Murcia).
Abad I, Nieto F, Velilla N

Diferencias entre metamorfismo de contacto y regional en condiciones de muy bajo grado. El caso del batolito de Monchique en la Zona Sur Portuguesa.
Abad I, Nieto F, Velilla N, Suárez-Ruíz I

Mineralogical characterization of the clay fraction of the sediments of the continental shelf and upper slope between Espinho and Aveiro (Portugal) .
Abrantes I, Rocha F, Dias J

Formacion de nontronita a partir de la disolucion oxidativa de pirita en metavulcanitas acidas del anticlinorio de Oliva de Mérida (Badajoz).
Fernández Caliani JC, Crespo E, Rodas M, Luque FJ, Barrenechea JF

Bertierina en el nivel glauconítico del Aptiense del Anticlinorio de Bilbao (Cuenca Vasco-Cantábrica).
Jiménez-Millán J, Aranburu A, López-Horgue M, Nieto F

Caracterización mineralógica y sedimentológica del nivel de glauconita de la formación Zufia (Albiense superior de la Cuenca Vasco-Cantábrica suroriental).
Jiménez-Millán J, López-Horgue M, Aranburu A, Nieto F

Application of statistical analysis to clay minerals data corresponding to recent sediments from the continental shelf adjacent off Guadiana estuary.
Machado A, Rocha F, Dias JA, Gomes C

Transporte de solutos a través de una bentonita compactada no saturada sometida a un flujo termohidráulico
Martín M, Cuevas J, Ramírez S, Vigil de la Villa R, Martínez LM, Sánchez L, Leguey S

Clay mineral assemblages, sediments texture and foraminifera biostratigraphy used for palaeoceanographic reconstruction of the Galicia continental shelf during the Holocene.
Martins V, Rocha F, Sequeira C, Jouanneau J, Weber O, Gomes C, Dias J, Gomes V

III. Mineralogía del suelo

Ponencia de introducción.
Mineralogía: Una herramienta fundamental en el estudio de los suelos.
García González MT

Mineralogia de arcillas en suelos del Parque Natural los Alcornocales (Cádiz-Málaga).
Bellinfante N, Fernández JA, Mesa JM

Edafogénesis de suelos últicos a partir de pizarras en clima xérico
Pascual Cosp J, Clemente Salas L, Ventura García Fernández L, Moreno López A

Precipitación inducida de calcita por bacterias del suelo.
Delgado G, Párraga J, Rivadeneyra MA, Martín-García JM, Aranda V, Delgado R

Las micas en suelos de clima mediterráneo: indicios del ciclo global para estos minerales.
Delgado R, Delgado G, Calero J, Gámiz E,
Sánchez-Marañón M, Aranda V, Martín-García JM

Effect of heating on plasticity and expandability of some portuguese clays
Galhano AC, Gomes C, Manuppella G

Mineralogía de arcillas de leptosoles desarrollados sobre roca volcánica en el campo de Cartagena (Murcia).
Marín Sanleandro P, López Fernández MA, García Lax E, Faz Cano A

La problemática de la alteración del cuarzo de arenas en suelos de escaso desarrollo de ambientes mediterráneos.
Martín-García JM, Delgado G, Párraga J, Aranda V, Delgado R

Aspectos cinéticos y modificaciones estructurales de minerales micáceos arcillosos por extracción del potasio no cambiable.
Rubio B, Gil-Sotres F

IV. Cerámica antigua y patrimonio

Trasformaciones mineralógicas en ladrillos macizos con aditivos.
Cultrone G, Sebastián E, de la Torre MJ, Rodríguez Navarro C, Cazalla O

Análisis comparativo de azulejos originales y de reposición en el Paseo de Catalina de Ribera y Jardines de Murillo (Sevilla).
Flores V, Aparicio P, Alejandre J

Estudio de la procedencia de fragmentos de piezas cerámicas arqueológicas y otras tomadas "in situ" de Salobreña (Granada).
García Ramos G, de Andrés AM, Muñoz Pascual I, Vargas Muñoz M

Estudio de cerámicas procedentes del estanque del jardín de las flores del Real Alcázar de Sevilla
Sigüenza Carballo MB, Justo Erbez A, Jiménez de Haro MC, Jiménez Roca E, Martínez Blanes JM, Robador González D, Pérez Rodríguez JL

In situ development of clay minerals in natural ornamental stone as is the case of the volcanic tuff facing the funchal cathedral, Madeira archipelago.
Silva J, Naudin JM, Gomes C

V. Aplicaciones

Ponencia de introducción.
El reto del desarrollo de materiales nanoestructurados basados en arcillas.
Ruiz-Hitzky E

Materiales nanocompuestos basados en hidroxidos dobles laminares y polimeros oxietilenicos.
Aranda P, Leroux F, Besse JP, Ruiz-Hitzky E

Caracterización cerámica de materias primas para su uso en la fabricación de bloques "termoarcilla".
Artigas R, Rodas M, Sánchez CJ

Control mineralógico en el aprovechamiento de los lodos residuales de las graveras del río Jarama usadas como materia prima cerámica.
Blanco García I, Rodas M, Sánchez CJ, Alonso-Azcarate J

Ensayo de diversas formulaciones del herbicida hexazinona con organoarcillas para disminuir las pérdidas por percolación.
Celis R, Facenda G, Hermosín MC, Cornejo J

Estudio comparativo de propiedades tecnologicas de ladrillos antiguos frente a productos actuales
Cerdeño del Castillo FJ, Velasco Vélez J

Fluor content of heavy clays from the lithostratigraphic unit “Argilas de Aveiro” (Portugal) and its relationship with clay composition and texture
Coroado J, Marques J, Rocha F, Gomes C

Utilización de pizarras como materia prima para la fabricación de materiales cerámicos.
Corpas Iglesias FA, La Rubia García MD, Iglesias Godino FJ,
Codino Sánchez S, Cruz Pérez N

Relationship between wall formation rate and filtration rate in kaolins.
Ferraz E, Coroado J, Gomes C, Marques J, Rocha F

Evolución de las arcillas y control tectono-eustático de las cuencas del margen tunecino
Jamoussi F, Bédir M, Boukadi N, Kharbahci S, Zargouni F, López-Galindo A, Paquet H

Contribución al estudio estructural, textural y de propiedades catalíticas de esmectitas ricas en hierro
Letaïef S, Casal B, Martín-Luengo A, Aranda P, Ruiz-Hitzky E

Obtención de inosilicato de calcio a partir de materiales arcillosos, para base de carreteras y cerámicas
Liso Rubio MJ, López Munguira A, Holguera M, Albarrán C

Efecto de la relación caolinita/illita en la extracción de aluminio de menas arcillosas.
Llavona MA, Fernández AM, Ibáñez JL, Zapico R

Relaciones texturales y microestructura del reemplazamiento de esmectita por sepiolita.
Martínez LM, Cuevas J, Herrero P, Martín M, Sánchez L, Manso M,
Vigil de la Villa R, Leguey S

Mineralogía, granulometría y propiedades tecnológicas de las materias primas de la industria ladrillera del sector de Fuentes (Zaragoza)
Mayayo MJ, Linares L, Cultrone G, Bauluz B, Fernandez-Nieto C, González JM

Interacción del plaguicida norflurazona con minerales de la arcilla y otros componentes coloidales del suelo. Influencia en su fotodegradación.
Morillo E, Maqueda C, Reinoso R, Villaverde J, Undabeytia T

Uso de la teledetección para la exploración de arcillas industriales en los materiales paleozoicos del Macizo Ibérico Meridional en el norte de la provincia de Jaén
Rigol-Sánchez JP, Jiménez-Espinosa R, Vázquez M, Jiménez-Millán J

Influencia de la adición de residuos agroalimentarios en la retención de cobre en las fracciones texturales de un suelo calizo.
Rodríguez-Rubio P, Maqueda C, Morillo E, Madrid L

Descomposición de lindano en "medio seco" bajo irradiación de microondas
Salvador R, Casal B, Martín-Luengo A, Yates M, Ruiz-Hitzky E

Composición y propiedades cerámicas de las pizarras de la zona centro-ibérica del macizo ibérico meridional en las proximidades de la industria cerámica del área de Bailén.
Vázquez M, Jiménez-Millán J, Sánchez CJ, Parras J

Características composicionales y tecnológicas de los materiales caoliníticos de alteración de rocas plutónicas del macizo ibérico meridional (norte de la provincia de Jaén)
Vázquez M, Jiménez-Millán J

Conductividad termica de arcillas españolas empleadas para la fabricacion de termoarcilla
Velasco Vélez J, Cerdeño del Castillo FJ

I. CRISTALOQUÍMICA

FÍSICA MINERAL DE LOS FILOSILICATOS EN EL METAMORFISMO INCIPIENTE

Nieto F

Dpto. de Mineralogía y Petrología e IACT. Universidad de Granada.

El conjunto de procesos diagenéticos y metamórficos que tienen lugar en condiciones de temperatura y, eventualmente, presión inferiores a las de la facies de esquistos verdes da lugar a rocas caracterizadas por la ausencia de equilibrio químico y textural y minerales de tamaño de grano muy pequeño, que forman intercrecimientos a una escala no reconocible mediante microscopía óptica. Además, en litologías clásticas es frecuente la ausencia de cambios en la paragénesis mineral, lo que hace difícil o imposible la aplicación de los criterios usuales en grados más altos, basados en la rejilla petrogénetica o en auténticos geotermómetros.

Es por ello que durante muchos años los geólogos que trabajan en terrenos formados en tales condiciones han buscado criterios alternativos, en muchos casos basados en aspectos cristaloquímicos de los filosilicatos, tales como el índice de cristalinidad de la ilita (IC) o el denominado parámetro b_0, hoy más propiamente llamado b. En efecto, precisamente por su carácter defectuoso y metaestable, los filosilicatos constituyentes de tales rocas han sido una materia de estudio prometedora en cuanto a los fenómenos que ampliamente se engloban en el concepto de Cristal Real.

No obstante, tales características que los hacen interesantes, son en sí mismas la principal limitación para llevar a cabo un estudio cristaloquímico mediante las técnicas más poderosas como la difractometría de rayos X de cristal único o las variadas espectroscopías, que exigen la obtención de muestras monominerálicas. Por ello, las herramientas más empleadas han sido la

difractometría de polvo, tradicionalmente, y la microscopía electrónica de transmisión (TEM), en las últimas décadas. La segunda ha permitido confirmar, matizar o completar los criterios desarrollados por la primera.

Evolución de un material arcilloso con el incremento del grado diagenético y metamórfico

La bibliografía referente a la mineralogía de la diagénesis de enterramiento ha estado clásicamente dominada por la formación de ilitas a partir de esmectitas, vía interestratificados. La necesaria simplificación de los problemas científicos para su estudio, ha hecho olvidar con demasiada frecuencia que otros materiales presentes en sedimentos, tales como las caolinitas, las micas y cloritas detríticas, los carbonatos o los fluidos intersticiales juegan también un papel fundamental en la génesis de una roca. No obstante, hoy día, es bien conocido que las ilitas recién formadas heredan muchas características texturales y químicas de las esmectitas originarias, durante su evolución en un rango de temperaturas aproximado de 200 ˚C. Ello es debido a la *regla de Ostwald*, que gobierna la mayoría de los procesos minerales de baja temperatura (Morse y Casey 1988). Esta establece que en tales condiciones los sistemas evolucionan, de acuerdo con requerimientos cinéticos, hacia fases similares a las originarias, de forma que la *fuerza impulsora* de la reacción sea mínima. Evidentemente tales fases son metaestables y se aproximan poco a poco al equilibrio, mediante procesos sucesivos denominados *escalones de Ostwald.*

En el caso de la evolución esmectita → moscovita algunos escalones muy evidentes son los interestratificados, pero no conviene olvidar que tras la desaparición de las últimas capas esmectíticas y hasta la formación de una auténtica mica metamórfica queda aún un largo recorrido en términos de temperatura en el que la ilita u otras micas fengíticas y moscovíticas, con composiciones en desequilibrio, constituyen nuevos escalones intermedios.

Los datos obtenidos mediante imágenes reticulares (HRTEM) durante las dos últimas décadas ponen de manifiesto que la evolución a lo largo de la *anquizona* y principio de la *epizona* se produce mediante una disminución progresiva del carácter defectuoso de los filosilicatos constituyentes de las rocas y un aumento progresivo de su tamaño de grano (Merriman y Peacor 1999). No obstante, tal evolución carece de saltos cualitativos desde la desaparición de las últimas capas esmectíticas, en la diagénesis, hasta la formación de una "auténtica" roca metamórfica en una epizona avanzada. Con el término "auténtica" roca metamórfica se pretende designar aquella constituída por paquetes bien diferenciados de filosilicatos y carentes de defectos; están en orientación paralela entre sí y con la foliación metamórfica principal y normalmente empiezan a alcanzar un tamaño reconocible incluso mediante microscopía óptica.

Desde la *diagénesis tardía* hasta la *epizona débil*, la matriz filosilicatada de las rocas clásticas está formada por paquetes rectos de los diversos filosilicatos constituyentes, separados por límites a bajo ángulo, con escasos defectos, que son fundamentalmente dislocaciones de filo. En todo este tránsito, la textura más aparente no se modifica y, si se ignoran los aspectos cuantitativos como el número de defectos o el tamaño de los paquetes, las imágenes reticulares son indistinguibles en función del grado (López Múnguira y Nieto 2000). Adicionalmente, la composición química de las micas dioctaédricas es muy variable a nivel de muestra y combina varios vectores de intercambio, entre los cuales la sustitución ilítica es significativa. Los amplios rangos composicionales así definidos no cambian entre las muestras representativas de los diversos grados. No se produce una homogeneización de la composición, con desaparición del vector ilítico, hasta que el metamorfismo, fundamentalmente mediante esfuerzos tectónicos, es capaz de desarrollar lo que más arriba se ha denominado una "auténtica" roca metamórfica (Abad *et al.* en prensa).

Consecuencias cristaloquímicas

A continuación se interpretan los diversos parámetros y criterios cristaloquímicos usualmente empleados a la luz del modelo expuesto en el apartado anterior.

Espaciados basales de micas y cloritas

Estos parámetros son dependientes de la composición química de cada filosilicato; normalmente existen parámetros químicos más determinantes que el resto, como los grados de paragonitización y fengitización en las micas (Guidotti *et al.* 1992) o el contenido en Al en las cloritas (Rausell Colom *et al.* 1991). Dado que su medida en difractometría de polvo puede llevarse a cabo de forma rutinaria, existe una amplia tradición de su empleo en el tránsito diagénesis-metamorfismo, hasta ahora con muy escaso éxito en términos de predicción del grado. Hasta hace muy poco se ignoraba si la causa era la incapacidad de tales parámetros para reflejar los cambios químicos o simplemente la ausencia de éstos. Las modernas técnicas microanalíticas en barrido (SEM) y transmisión (AEM) han permitido constatar que el espaciado basal de cada muestra es una media de los correspondientes a muchos cristales con composiciones químicas netamente diferentes y rangos invariables con el grado (López Múnguira y Nieto 2000, Abad *et al.* en prensa)

Otras características basadas en la composición de la clorita

Junto al espaciado basal, el parámetro b y las relaciones de intensidades basales permiten obtener una buena aproximación a la composición química de la clorita (Nieto 1997, Shata y Hesse 1998). A pesar de ello, tales datos composicionales basados en difractometría de polvo no han alcanzado tampoco un mayor éxito en la predicción del grado metamórfico. Sin embargo, la denominada geotermometría de cloritas a partir de datos de microsonda electrónica se ha hecho muy popular a partir de la propuesta en tal sentido de Catelineau (1988). De Caritat *et al.* (1993) cuestionaron fuertemente la coherencia de los datos obtenidos mediante los diversos geotermómetros de

clorita existentes hasta la fecha y Essene y Peacor (1995) justificaron las diferencias de composición de las cloritas por el diferente grado de contaminación por capas de filosilicatos dioctaédricos según el grado. López Múnguira *et al.* (2001) han constatado que la *composición genuina* de las cloritas de rocas básicas, es decir cuando la contaminación por capas de esmectita u otros filosilicatos está totalmente ausente, es exclusivamente dependiente del contenido en Mg de la roca, de acuerdo con la propuesta de Xie *et al.* (1997). Además, si el sistema es más rico en Fe que en Mg, las capas esmectíticas pueden estar ausentes en la evolución diagenética y metamórfica de la clorita. Por tanto, el uso de la composición de la clorita con fines geotermométricos, basado en el efecto indirecto de la proporción de capas esmectíticas, debe realizarse con gran precaución.

El parámetro b *de la mica blanca. Diferencias en función de la presión*

La dimensión lateral de la celdilla de las micas dioctaédricas es fundamentalmente dependiente del grado de fengitización, aunque con una notable influencia adicional del vector ferrimoscovita (Guidotti *et al.* 1989). Puesto que, a su vez, el grado de fengitización depende de la presión (Masson y Scherreyer 1987), este parámetro, conocido como b_0, ha sido ampliamente utilizado como geobarómetro semicuantitativo en la facies de esquistos verdes (Guidotti y Sassi 1986).

Merriman y Frey (1999) han destacado la importancia que tiene la evaluación del gradiente en el reconocimiento del ambiente geotectónico en que se produce la génesis de las rocas de muy bajo grado, ya que permite diferenciar entre regímenes compresivos y extensionales. En tal sentido, la definición de herramientas válidas para evaluar la presión en grados muy bajos se hace fundamental.

Durante muchos años, los estudios de secuencias afectadas por metamorfismo incipiente, se han centrado en regímenes de un metamorfismo de

tipo regional, de presión intermedia. Kisch (1987), cuando realizó la correlación entre los distintos parámetros empleados en la evaluación del grado metamórfico muy bajo, matizó que la misma estaba basada en terrenos de gradiente normal y por tanto no era aplicable a otros regímenes de presión alta o baja.

Do Campo y Nieto (2001) han propuesto a partir de datos propios sobre la Formación Puncoviscana y otros de la bibliografía sobre la Formación Franciscana, el Verrucano y el Complejo Alpujárride, que el índice de cristalinidad en terrenos que han pasado por una etapa de alta presión puede presentar datos de anquizona intensa-epizona débil incompatibles con otros criterios que indican condiciones de mayor temperatura. Ello viene motivado por el hecho de que la etapa de alta presión genera micas de un tamaño de grano más pequeño que las producidas en la etapa de alta temperatura y son las primeras las que se concentran en la separación de la fracción menor de 2 µm.

En cuanto al ambiente contrario, el metamorfismo de contacto, Abad *et al.* (2001) han presentado datos que ponen de manifiesto que el grado de recristalización en terrenos afectados por metamorfismo térmico, puede ser claramente inferior al que presentan las rocas producidas a temperaturas equivalentes en un régimen de metamorfismo regional.

Los politipos de cloritas y micas

La presencia variable de los diversos politipos de filosilicatos ha sido otro de los criterios usados clásicamente para asignar el grado metamórfico en el metamorfismo incipiente. El TEM permite determinar el politipo *in situ* mediante la difracción de áreas seleccionadas.

Los datos obtenidos ponen de manifiesto que el politipo 2M es el mayoritario en rocas afectadas por metamorfismo de grado muy bajo. Este puede aparecer acompañado por cantidades variables, decrecientes con el grado, de politipo $1M_d$. El politipo $1M_1$ es escaso y no representa una etapa intermedia entre el 2M y el

$1M_d$. Junto a ellos se han descrito secuencias complejas, interpretables en términos de politipos a largo rango (López Múnguira y Nieto 2000, do Campo y Nieto 2001, Abad *et al.* en prensa). En cualquier caso la presencia de cada politipo no guarda relación ni con posiciones texturales concretas ni con composiciones determinadas. Dong y Peacor (1996) reconocieron orden a corto rango en las secuencias de apilamiento e interpretaron que el $2M_1$ es el politipo estable en todas las condiciones y que incluso la identificación del $1M_d$ podría ser el resultado de la desorientación entre los pequeños paquetes característica de rocas de muy bajo grado.

Sassi *et al.* (1994) relacionaron el politipo 3T en las micas dioctaédricas con condiciones de alta presión. De la misma forma Jullien *et al.* (1996) encontraron una relación entre el rango del politipo y la presión en cloritas de Li. No obstante, tales relaciones han sido también fuertemente cuestionadas y mientras algunos terrenos parecen confirmar una cierta relación entre politipos y presión (Formación Puncoviscana, do Campo y Nieto 2001) otros la desmienten (Anticlinorio del Narcea, Abad *et al.* en prensa). La posible relación entre politipos y presión es, por tanto, todavía un tema abierto.

El tamaño del dominio cristalino

Desde el trabajo pionero de Merriman *et al.* (1990), numerosos estudios se han centrado en el significado físico del índice de cristalinidad de la Ilita (IC), mediante su comparación con imágenes reticulares. Aunque diferentes en el detalle en cuestiones tales como el modo de definir qué es un dominio coherente en una imagen reticular, todos los trabajos coinciden en la interpretación de que el IC refleja de forma bastante fidedigna la evolución del espesor de los paquetes de los filosilicatos. La figura 2.19 de Merriman y Peacor (1999) recopila el conocimiento actual sobre dicha relación y pone de manifiesto cómo los tamaños previstos por la ecuación de Scherrer son muy aproximados a los realmente existentes en las muestras. Asímismo todos los trabajos que han llevado a cabo un estudio estadístico del espesor de los paquetes coinciden en que los mismos

presentan una gran dispersión a nivel de muestra y por tanto el tamaño deducible mediante datos de difracción de rayos X no representa un dato único sino una valoración estadística del amplio rango de valores existente en cada muestra.

En tales condiciones, los intentos llevados a cabo de obtener una valoración más exacta de los tamaños a partir de métodos de análisis de perfil de pico, no han aportado una mejora significativa sobre el simple dato procedente del IC. Las diferencias de exactitud conseguidas están muy por debajo de los rangos de variación existentes a nivel de muestra y además se ven fuertemente afectadas por cuestiones experimentales.

Estado actual del conocimiento y desarrollo futuro

Los numerosos estudios mediante TEM llevados a cabo durante los 80 y los 90 han buscado cubrir la laguna existente en cuestiones texturales y de química mineral debida al carácter defectuoso de las rocas de muy bajo grado. Sin duda, los mayores éxitos han estado relacionados con el reconocimiento e identificación de diversas fases de génesis mineral a lo largo de una evolución geológica. Se trataba de un aspecto previsible, pero imposible de abordar mediante difractometría de polvo. Hoy día, la existencia de los procesos retrodiagenéticos (Nieto *et al.* 1994) o la coexistencia de minerales crecidos en diversas condiciones de presión y temperatura en una evolución PTt en sentido horario, son hechos perfectamente establecidos (Dalla Torre *et al.* 1996), que se suman a la coexistencia de fases neoformadas y detríticas ya prevista con éxito mediante la difractometría clásica.

No obstante, la constatación de la ausencia de saltos cualitativos en un amplio rango de temperaturas que empieza antes y termina después de los límites de la anquizona, ha hecho imposible aportar criterios de grado realmente nuevos respecto a los clásicos basados en difractometría de rayos X. En todo este rango, los filosilicatos están muy lejos del equilibrio químico y además, los márgenes de composiciones que definen pueden ser completamente

equivalentes para una muestra de diagénesis tardía y una de epizona débil, por ejemplo. Los únicos rasgos que diferencian las muestras correspondientes a los distintos grados son de índole cuantitativa, relacionados con el tamaño de los paquetes y el número de defectos.

No puede sorprender por tanto, a la luz de los datos de TEM hoy conocidos, el funcionamiento sorprendentemente bueno del índice de cristalinidad de la Ilita, sobre todo una vez superados los problemas metodológicos iniciales mediante la propuesta de estandarización de Warr y Rice (1994). No conviene, en cualquier caso, olvidar la precaución ya planteada por Kisch en 1987, referente a la imposibilidad de expandir su uso automáticamente a terrenos con gradientes de presión distintos del intermedio, hoy puesta de actualidad para los casos de alta presión (do Campo *et al.* 2001) y metamorfismo de contacto (Abad *et al.* 2001)

Tras el salto cualitativo que supuso la introducción del TEM a mediados de los 80 en los estudios de la diagénesis y el metamorfismo de muy bajo grado, la próxima frontera a traspasar está en la posibilidad de hacer una verdadera cristaloquímica de las fases minerales presentes en rocas de muy bajo grado, similar a la que hoy día está bien desarrollada en grados más altos para anfíboles o piroxenos. Ante la imposibilidad de usar los métodos aplicados con éxito en tales grados, la Cristalografía Electrónica (Dorset *et al.* 1997), como alternativa a los métodos de cristal único o el EELS (Livi *et al.* 2001) a los espectrocópicos, son las herramientas más prometedoras; usado este último término en su sentido más estricto, es decir, con todos sus matices tanto positivos como negativos.

Referencias

Abad I, Nieto F, Gutiérrez-Alonso G (en prensa) Schweiz Miner Petro Mitt.

Abad I, Nieto F, Velilla N, Suárez-Ruíz I (2001) este volumen.

Cathelineau M (1988) Clay Miner 23, 471-485.

Dalla-Torre M, Livi K, Veblen, DR, Frey M (1996) Contrib Mineral Petrol 123: 390-405.

de Caritat P, Hutcheon I, Walshe JL (1993) Clays Clay Miner 41: 219-239.

do Campo MD, Nieto F (2001) XXIª Reunión Anual de la SEM. Málaga.

Dong H, Peacor DR (1996) Clays Clay Miner 44: 257-275.

Dorset DL, Hovmöler S, Zou X (1997) Electron crystallography. Kluwer. Boston, 439 p.

Essene EJ, Peacor DR (1995) Clays Clay Miner 43: 540-553.

Guidotti CV, Sassi FP (1986) N Jb Miner Abh 153: 363-380.

Guidotti CV, Sassi FP, Blencoe JG (1989) Eur J Mineral 1: 71-84.

Guidotti CV, Mazzoli C, Sassi FP, Blencoe JG (1992) Eur J Mineral 4: 283-297.

Jullien M, Baronnet A, Goffe B (1996) Am Miner 81: 67-78.

Kisch HJ (1987) En: Low temperature metamorphism (Frey M ed) Blackie, Glasgow: 227-300.

Livi KJT, Abad I, Veblen D, Nieto F (2001) EUG XI. Estrasburgo. J Conf Abs 6: 673.

Lopez Munguira A, Nieto F (2000) Clays Clay Miner 48: 213-223.

López Munguira A, Nieto F, Morata D (2001) EUG XI. Estrasburgo. J Conf Abs 6: 236

Massone HJ, Schereyer W (1987) Contrib Mineral Petrol 96: 212-224.

Merriman RJ, Frey M (1999) En: Low-Grade Metamorphism (Frey M, Robinson D eds) Blackwell, Oxford: 61-107.

Merriman RJ, Peacor DR (1999) En: Low-Grade Metamorphism (Frey M, Robinson D eds) Blackwell, Oxford: 10-60.

Merriman RJ, Roberts B, Peacor DR (1990) Contrib Mineral Petrol 106: 27-40.

Morse JW, Casey WH (1988) Am J Sci 288: 537-560.

Nieto F (1997) Eur J Mineral 9: 829-841.

Nieto F, Velilla N, Peacor DR, Ortega-Huertas M (1994) Contrib Mineral Petrol 115: 243-252.

Rausell-Colom JA, Wiewióra A, Matesanz E. (1991) Am Miner 76: 1373-1379.

Sassi FP, Guidotti CV, Rieder M, Depieri R (1994) Eur J Mineral 6: 151-160.

Shata S, Hesse R (1998) Can Mineral 36: 1525-1546.

Warr LN, Rice AHN (1994) J Metamorphic Geol 12: 141-152.

Xie X, Byerly GR, Ferrell RE (1997) Contrib Mineral Petrol 126: 275-291.

ESPECTROSCOPÍA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES (EELS): FUNDAMENTOS Y APLICACIONES EN FILOSILICATOS

Abad I [a], Livi K [b], Nieto F [a]

[a] Dpto. de Mineralogía y Petrología e IACT. Universidad de Granada.
[b] Dpt. of Earth and Planetary Sciences. Johns Hopkins University. Baltimore, MD, USA.

En la actualidad los estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM/AEM) son muy comunes. El haz de electrones, cuando interacciona con la materia, en parte se propaga y en parte se difunde elástica e inelásticamente. Esto significa que puede proporcionar información adicional a la obtenida a partir de la difusión elástica y por eso, ha dado lugar a nuevas técnicas analíticas, como por ejemplo el EELS, donde la señal que se registra es generada por procesos primarios de excitación electrónica inelástica. El análisis de la estructura de un espectro de EELS ofrece la posibilidad de determinar importantes características cristaloquímicas: estado de oxidación, número de coordinación, valencia, ángulos de enlace, posición de simetría, etc. (ver en Garvie *et al.* 1994, Garvie *et al.* 1995, Garvie y Buseck 1999, van Aken *et al.* 1998); es además, una herramienta útil para el microanálisis elemental a escala nanométrica y para investigaciones relacionadas con la estructura electrónica. Para esta última aplicación, la resolución espacial del espectro es muy importante.

Un espectro de EELS presenta la intensidad electrónica en función de la pérdida de energía (eV) y puede dividirse en varias regiones: (a) El pico de pérdida 0 (ZLP), que representa los electrones difundidos elástica- y cuasielásticamente (principalmente fonones); la anchura de este pico determina la resolución máxima que puede obtenerse de los cantos de pérdida nuclear; (b) la región de baja pérdida se extiende aproximadamente a lo largo de 50 eV tras el ZLP y es un área del espectro dominada por los plasmones (excitaciones colectivas de electrones de valencia) y (c) los cantos de pérdida nuclear (DE >50 eV), que normalmente poseen forma en escalón caracterizada por un rápido

incremento en intensidad que decrece conforme se incrementa la pérdida de energía. Estos cantos toman formas variadas (Egerton 1986), y son provocados por la transición de electrones de los niveles internos a estados vacíos de la banda de conducción y se clasifican de acuerdo con la notación estándar de espectroscopía. La energía del canto de absorción es característica de cada elemento difusor. El ascenso inicial en intensidad se denomina umbral del canto y dentro de los primeros 30-50 eV del mismo, hay normalmente picos numerosos y pronunciados. Esta región se define como la estructura fina de pérdida de energía cercana al canto (ELNES). Cerca del umbral del canto, el ELNES representa la transición a los estados vacíos y modificados por el entorno inmediato del átomo. Este, que es muy sensible a la disposición de los átomos más cercanos, en muchos casos exhibe una forma que refleja la coordinación de estos. A esta forma se le llama "huella" de coordinación y en ciertos elementos, como el Fe y el Ti, se observa además una huella del estado de oxidación. Desplazamientos en el umbral del canto del espectro del Fe permiten además la determinación del radio Fe^{2+}/Fe^{3+}. En principio, el EELS puede ser usado para análisis elemental, ya que los cantos aparecen en pérdidas de energía equivalentes a las energías de enlace de los electrones internos de la muestra, y la intensidad integrada bajo el canto está relacionada con el número de átomos bajo el haz de electrones.

A diferencia de la espectroscopía por dispersión de energía (EDX), el EELS puede proporcionar datos sobre todos los elementos ligeros exceptuando el H y el He. Para los análisis EELS se necesita entender las formas de las cantos de pérdida nuclear y los efectos de los cambios químicos, es decir, los cambios en el comienzo del canto hacia más altas energías cuando el estado de oxidación de los átomos excitados crece, lo que a veces está relacionado con diferencias de enlace y no con cambios en el estado de valencia del átomo excitado.

Finalmente, el espectro de baja pérdida contiene información de las propiedades físicas del material como son la reflectancia óptica y su grosor. Estos datos pueden extraerse directamente mediante procedimientos

matemáticos. El EELS puede combinarse con el resto de posibilidades de un microscopio electrónico y está abierto a muchas posibilidades experimentales, como las imágenes filtradas de electrones inelásticos, que producen mejor contraste.

Para esta investigación se han elegido los filosilicatos como material de partida, porque aunque la estructura cristalina de la mayoría de los mismos se conoce, a veces es complicado caracterizarlos mediante técnicas analíticas convencionales. Además, existe un vacío casi total sobre el conocimiento de su estructura electrónica. Se pretende entender los espectros de EELS de los silicatos laminares y asentar una base para investigaciones futuras (por ejemplo, filosilicatos con contenidos intermedios en vacancias octaédricas). El objetivo final es la investigación en filosilicatos de grado metamórfico bajo, con textura de grano fino y naturaleza heterogénea. Estos minerales son idóneos para EELS ya que su preparación para producir áreas delgadas y grandes, idóneas para los análisis, solo requiere una molienda en mortero de ágata y dispersión ultrasónica. Además, la naturaleza modular de los filosilicatos los hace adecuados para las investigaciones sistemáticas de los miembros estructurales extremos. Por ello se ha iniciado un intento de catalogar los espectros de EELS de filosilicatos, para determinar las huellas y cantos de pérdida nuclear del O, Mg, Al, Si, Fe y K.

Los espectros correspondientes a las líneas espectrales L2,3 del Si y el Al permiten distinguir claramente las formas producidas por el contenido tetraédrico y las generadas por el contenido octaédrico. La línea L2,3 del Al de la margarita, que contiene las mismas cantidades de Al octaédrico y tetraédrico, puede ser modelizada mediante la suma de los espectros de microclina y pirofilita o gibsita. El mismo análisis puede aplicarse a la línea K. La aplicación del EELS a micas blancas de rocas de grado metamórfico bajo y la comparación de los resultados con micas de más alto grado parece indicar que las primeras producen un espectro del Al tetraédrico distinto tanto en las líneas L2,3 como en la línea espectral K. Esto contrasta con la pirofilita, que muestra un carácter octaédrico

típico. El alto contenido en Si de las micas de grado bajo requiere que más del 75% del Al esté coordinado octaédricamente.

En relación a la línea K del O, en los silicatos laminares trioctaédricos, aparece un pico extra a 10 eV del comienzo del pico principal, aún más pronunciado en la brucita. Este pico no aparece en los dioctaédricos, pero sí en la lepidolita (mica alumínica trioctaédrica), lo que sugiere que está relacionado con el contenido en vacancias octaédricas y no simplemente con las presencia de Al. El pre-pico de la línea K del O ha sido observado además, en la mayoría de los filosilicatos, y aparentemente difiere en intensidad en función del carácter tri- o di- de las especies laminares. Sin embargo, este pico disminuye rápidamente conforme el daño provocado por el haz de electrones se va haciendo más evidente, por lo que bajo nuestras condiciones de trabajo no puede interpretarse como una medida fiable del contenido en OH-. Las nuevas aplicaciones del EELS a micas de grano fino y mapas a escala nanométrica pueden mejorar enormemente nuestra comprensión de las micas en el futuro.

Esta técnica es una herramienta corroborativa muy útil que se usa conjuntamente con la microsonda electrónica, TEM, absorción de rayos X y resonancia magnética nuclear. Su resolución es próxima a la de la escala atómica (~0.2 nm) y es aplicable a los elementos ligeros y líneas no detectadas en los estudios de absorción de rayos X. La posibilidad para el EELS de detectar rasgos composicionales y estructurales a escala atómica nos ofrece la posibilidad de alcanzar una descripción más completa de la cristaloquímica de los silicatos laminares.

Referencias

Garvie LAJ, Craven AJ, Brydson R (1994) Am Mineral 79: 411-425.
Garvie LAJ, Buseck P, Craven AJ (1995) Can Mineral 33: 1157-1166.
Garvie LAJ, Buseck P (1999) Am Mineral 84: 946-964.

Van Aken PA, Liebscher B, Styrsa VJ (1998) Phys Chem Mineral 25: 323-327.

Recibido el 24 de julio de 2001

Aceptado el 28 de agosto de 2001

EVOLUCIÓN MORFOLÓGICA DE LA CAOLINITA DURANTE LA RECRISTALIZACIÓN HIDROTERMAL

Bentabol M [a], Ruiz Cruz MD [a], Huertas FJ [b], Linares J [b]

[a] Dpto. de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga.
[b] Dpto. de Ciencias de la Tierra. Estación Experimental del Zaidín. C.S.I.C. Granada.

Los diferentes miembros del grupo del caolín (caolinita, dickita, nacrita y haloisita) presentan varios tipos morfológicos característicos: morfologías laminares, en paquetes ("stacks"), vermiculares, tubulares o esféricas, que son útiles a menudo en la identificación del polimorfo y que se han relacionado con las condiciones de formación (McAulay *et al.* 1993, Stewart *et al.* 1994). En general, en dickita y nacrita dominan las morfologías laminares, en paquetes o tabulares, en tanto que las morfologías vermiculares son características de la caolinita. Las morfologías tubulares o esféricas caracterizan, por el contrario, a las haloisitas. No obstante, en caolinitas sintéticas, obtenidas a partir de geles de composición apropiada (Tomura *et al.* 1983 1985, Fiore *et al.* 1995) o a partir de caolinita modificada (González Jesús *et al.* 2000) se ha descrito la formación de caolinita con morfología esférica.

En este trabajo se compara la evolución morfológica de la caolinita y su papel en el desarrollo de otros filosilicatos, en dos tipos de experimentos hidrotermales, realizados a 200 ºC:

Reacción 1: 1 Caolinita + H_2O

Reacción 2: 1 Caolinita + 2 SiO_2 + 1 NaOH + 0.5 KOH + 0.6 $MgCl_2$ + H_2O

En ambos casos se utilizó como material de partida caolinita de Georgia de baja cristalinidad (patrón KGa-2) sometida a una intensa molienda. Esta molienda causa la transformación de la caolinita original en partículas redondeadas, de muy baja cristalinidad y tamaño < 0.1 µm.

La evolución morfológica de la caolinita en ambas series de experimentos es común hasta tiempos de reacción de 30 días, y se separa al aumentar el tiempo de reacción. En el caso de la experiencia 1, la observación mediante TEM del producto sólido obtenido tras 15 días de reacción indica que sólo una pequeña fracción de la muestra conserva tamaños y morfologías similares a los de la caolinita de partida, en tanto que dominan las morfologías esféricas, con tamaños del orden de 0.1 a 0.5 µm. Las imágenes de TEM obtenidas tras 30 días de reacción muestran la transformación local de las esferas en paquetes de caolinita de morfología plana. Esta transformación es más visible en los productos obtenidos tras 60 días de reacción, en los que se observan, además de las morfologías esféricas (a menudo en forma de esferas incompletas), la coalescencia de varias esferas, que originan morfologías globulares y paquetes (stacks) bien desarrollados.

En el caso de la experiencia 2, los productos de la reacción son caolinita recristalizada y una fase a ~14 Å, parcialmente expandible (esmectítica o vermiculítica), por lo que las morfologías observadas mediante TEM son más variadas. Los productos obtenidos tras tiempos de reacción de hasta 30 días incluyen dos morfologías dominantes: Morfologías esféricas, similares a las observadas en los productos de la experiencia 1 correspondientes a caolinita, y morfologías laminares sin formas definidas, que corresponden a la fase expandible. La observación mediante TEM de los productos obtenidos tras 60 días de reacción muestran que la caolinita sólo aparece en forma de paquetes de láminas planas, de tamaños comprendidos entre 0.1 y 1 µm, en tanto que las morfologías esféricas, mal conservadas en general, pero claramente visibles cuando engloban un cristal de anatasa, corresponden ahora a la fase expandible.

Tomura *et al.* (1985) relacionan la formación de caolinita con morfología plana o esférica, con la temperatura de formación y con la relación sólido/líquido en las reacciones, de manera que la formación de caolinita plana se vería favorecida en experimentos con relación sólido/agua intermedia (1/256 a 1/16) y

a altas temperaturas (300ºC) mientras que la caolinita esférica se formaría preferentemente con una relación sólido/agua alta (1/4) y a bajas temperaturas (150-200 ºC).

En nuestro caso, tanto la relación sólido/agua como la temperatura se mantienen constantes en todas las experiencias, por lo que la formación de caolinita esférica (tras tiempos de reacción < 30 días) y la evolución de la misma hacia morfologías planas, debe depender, necesariamente, de otros factores. La tabla 1 recoge los valores del pH de las soluciones en ambos experimentos. Aunque el pH inicial es claramente diferente en ambos casos (5.73 y 10.40), el descenso importante del mismo tras las reacciones, conduce a valores que varían entre ≈ 4 (en el caso de la reacción 1) y ≈ 7, en el caso de la reacción 2. Estos datos indican que el tratamiento hidrotermal de la caolinita a 200 ºC origina su recristalización, a través de un proceso de disolución-precipitación, en un rango de pH comprendido entre ~ 4 y ~ 6. Por el contrario, a pH próximo a 7 la caolinita esférica desaparece por completo, lo que sugiere que el pH puede ser un factor que controle la morfología en este tipo de experimentos. La morfología esférica es, sin embargo, transicional, incluso a bajos valores de pH (hecho ya señalado por Fiore *et al.* 1995), lo que sugiere que este tipo morfológico se mantiene hasta que comienzan a formarse otras fases más estables.

Tabla 1. Valores del pH de las soluciones

Reacción	Tiempo	pH inicial	pH final
1	15 días	5.73	3.93
1	30 días	5.73	3.98
1	60 días	5.73	4.08
2	15 días	10.40	5.41
2	30 días	10.40	6.10
2	60 días	10.40	6.99

Por otra parte, aún cuando la formación de filosilicatos expandibles se observa tras tiempos cortos de reacción (15 días) en el caso de la experiencia 2, a partir de 60 días de reacción, estos filosilicatos aparecen como crecimientos esféricos, hecho no observado a menores tiempos de reacción y que sugiere que la formación de las fases expandibles pudo tener lugar en estas etapas a partir de un reemplazamiento topotáctico de la caolinita.

Referencias

Fiore S, Huertas FJ, Huertas F, Linares J (1995) Clays Clay Miner 43: 353-360.

González Jesús J, Huertas FJ, Linares J, Ruiz Cruz MD (2000) Appl Clay Sci 17: 245-263.

McAulay CI, Fallick AE, Haszeldine RS (1993) Clay Miner 28: 625-639.

Stewart RNT, Fallick AE, Haszeldine RS (1994) Clay Miner 29: 627-636.

Tomura S, Shibasaki Y, Mizuta H (1983) Clays Clay Miner 31: 413-421.

Tomura S, Shibasaki Y, Mizuta H (1985) Clays Clay Miner 33: 200-206.

Recibido el 2 de julio de 2001

Aceptado el 5 de septiembre de 2001

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO DE MOSCOVITA Y BIOTITA SOMETIDAS A ULTRASONIDO

Blanes JM, Pérez-Rodríguez JL, Pérez-Maqueda LA

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC.

Introducción

Las micas son minerales de gran importancia comercial debido a sus propiedades físicas. Estos minerales permanecen estables a altas temperaturas y se usan en aplicaciones donde se requieren estabilidad térmica y eléctrica. Las micas se usan en forma molida. La molienda puede ser por vía seca (1.2mm a 150 um), vía húmeda (95 a 45 um) o por micronizado (<53 um).

Para determinadas aplicaciones es necesaria una deslaminación y reducción del diámetro de partícula, a fin de mantener las propiedades del material de partida. Una técnica adecuada para ello es la sonicación. El efecto de esta técnica sobre vermiculitas ha sido estudiado por Pérez-Maqueda *et al*. (2001). Usando esta técnica los autores han preparado vermiculitas de tamaño micra y submicra.

El tratamiento mecánico de las arcillas es de gran importancia en la preparación y procesado de las materias primas (Ovadyahu *et al.* 1998). La molienda progresiva produce heterogeneidad y amorfización de las materias primas además de aglomerar a las partículas.

El tamaño de partícula de los minerales tiene una gran influencia en los efectos exotérmicos y endotérmicos del ATD, así como en las pérdidas de peso del TG. Algunos investigadores han estudiado la influencia de la contaminación producida en la molienda de arcillas y como influye en el ATD y en el TG (Pérez-Rodríguez *et al.* 1992, 1993). Los materiales que constituyen el equipo de

ultrasonidos pueden también contaminar la muestra e influir en las curvas de ATD-TG.

El objetivo de este trabajo es estudiar las curvas de análisis térmico diferencial y gravimétrico (DTA, TG) de moscovita y biotita realizadas antes y después de someter a ultrasonidos para obtener información sobre el efecto de este tratamiento sobre el comportamiento térmico de estos minerales, así como para comprobar la influencia de la contaminación producida por los componentes del equipo de ultrasonidos.

Resultados

Las curvas de TG de moscovita sonicada realizadas en atmósfera de argón, se muestran en la figura 1. la muestra original presenta una pérdida de peso (debida a la eliminación de los OH estructurales) en un pequeño rango de temperatura (Figura 1-a). Después de sonicar la muestra, se observa que el rango de temperatura en que ocurre la pérdida de peso se ensancha (Figura 1-b).la derivada de la curva TG muestra un efecto estrecho a 825ºC (Figura 2-a) mientras que la sonicada se desplaza a temperaturas más bajas, 625ºC, unos 200ºC más bajos que en la original, aunque el margen de temperaturas es mayor. El desplazamiento de la temperatura en que ocurre la pérdida de peso se detecta entre 0 y 30 horas de tratamiento, permaneciendo constante a tiempos de sonicación más altos.

Las curvas de DTG de la biotita calentada entre 900 y 1225ºC se muestran en la figura 3. La biotita original (Figura 3-a) muestra un efecto a 1200ºC que se desplaza a temperaturas inferiores al incrementar el tiempo de tratamiento (Figura 3-b).

Los diagramas de difracción de rayos X (DRX) de la moscovita y biotita original y sonicada 100 horas muestran que no hay cambios estructurales apreciables. El análisis químico de los líquidos sobrenadantes de las muestras

sonicadas demuestran que los componentes de estas muestras no se han solubilizado.

La curva de ATD de la moscovita original (Figura 4-a) realizada en atmósfera estática de aire muestra dos picos endotérmicos a 825 y 1145ºC. El primero representa la deshidroxilación y el segundo la recristalización de nuevas fases. La sonicación produce el desplazamiento de estos efectos a temperaturas más bajas, que alcanza su valor mínimo a las 30 horas, permaneciendo constante para tiempos altos. Aparece un efecto exotérmico a 625ºC que aumenta con el tiempo de tratamiento (Figura 4-b). Las curvas de TG (Figura 1-c) muestran un aumento de peso en el mismo rango de temperatura. El análisis químico de la moscovita y biotita después de los tratamientos muestra un incremento de titanio comparativamente con la muestra original. El estudio por SEM (Figura 5) y EDX (Figura 6) indican la presencia de titanio. El DRX realizado después del calentamiento demuestra la formación de rutilo (Figura 7). Se confirma por tanto que se produce una contaminación de titanio procedente de la punta del equipo de ultrasonido, que durante el calentamiento se oxida produciendo el efecto exotérmico del ATD y el aumento de peso en e TG.

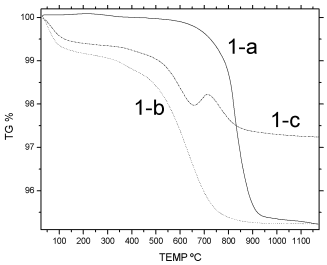


Figura 1

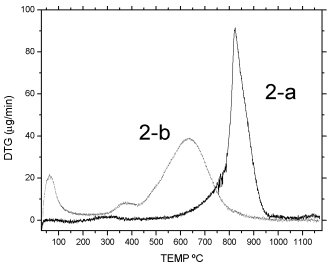


Figura 2

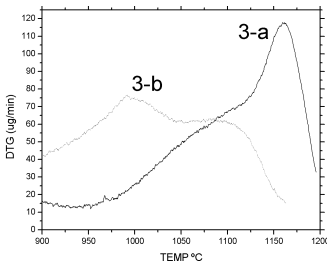


Figura 3

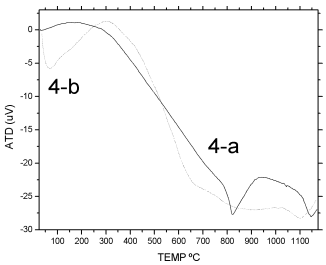


Figura 4

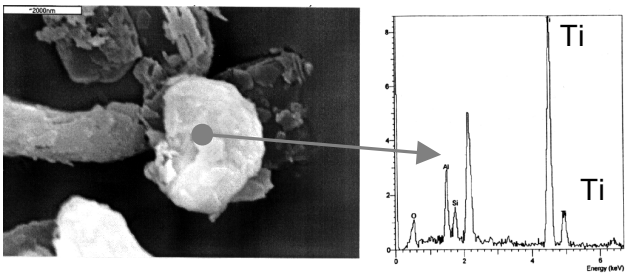


Figura 5 Figura 6

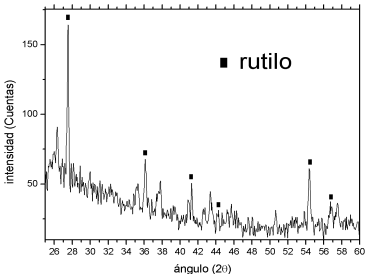


Figura 7

Agradecimiento

Investigación subvencionada por la SEPCT. MAT1999-0995

Referencias

Ovadyahu D, Yariv S, Lapides I, Deutsch Y (1998) J Therm Anal Calorim 51: 431-447.

Pérez-Maqueda L, Caneo OB, Poyato J, Pérez-Rodríguez JL (2001) Phys Chem Miner 28: 61-66.

Pérez-Rodríguez JL, Pérez-Maqueda L, Justo A, Sánchez-Soto PJ (1992) Ind Ceram 12: 109-113.

Recibido el 24 de julio de 2001

Aceptado el 14 de agosto de 2001

INFLUENCIA DEL KBr EN LOS ESPECTROS DE FTIR DE LOS COMPLEJOS DE INTERCALACIÓN DE CAOLINITA

Franco F, Ruiz Cruz MD, Bentabol M

Dpto. de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga.

Introducción

A pesar del amplio uso de la espectroscopía infrarroja en el estudio de las arcillas, uno de los problemas aún sin solucionar completamente y que ha conducido a menudo a conclusiones erróneas, se refiere al tipo de diluyente y técnica de preparación de las muestras. El método más ampliamente usado para la preparación de muestras de arcillas es la dispersión de una pequeña proporción de muestra (2-4%) en KBr que, posteriormente, es sometida a presión. La pastilla así formada tiene la ventaja de que la muestra de arcilla está desorientada, además como el KBr es transparente a la radiación infrarroja evitamos el solapamiento de bandas entre el diluyente y la arcilla. Sin embargo, este método presenta ciertos inconvenientes. El más importante deriva de la posibilidad de intercalación de esta sal en los espacios interlaminares. Este proceso de intercalación, que se ha observado incluso a temperatura ambiente en el caso de muestras que tienen cationes intercambiables en su estructura, por ejemplo, esmectitas, vermiculitas y zeolitas (Farmer 1974) no es frecuente en los minerales del caolín, de los que se obtienen espectros de alta calidad. El problema se plantea a la hora de estudiar los complejos de intercalación obtenidos con estos minerales ya que el aumento del espacio interlaminar podría favorecer la inserción del KBr utilizado para la obtención de la pastilla.

Para determinar la influencia del KBr en los espectros de infrarrojo de los complejos de intercalación se ha estudiado el complejo caolinita-hidracina (K-H) utilizando KBr y politetrafluoroetileno (PTFE) como diluyentes para la obtención de pastilla. Los espectros de infrarrojo se realizaron a temperatura ambiente así como a temperaturas crecientes, siguiendo distintos métodos de calentamiento:

1) Calentando la muestra antes de la preparación de la pastilla y 2) Calentando la misma pastilla a temperaturas crecientes.

Resultados y discusión

Estudio a temperatura ambiente

Los espectros del complejo K-H obtenidos con los diferentes diluyentes a temperatura ambiente muestran los siguientes hechos comunes: 1) El descenso en intensidad de la banda de vibración de alta frecuencia de los grupos OH externos (banda 1) respecto a la caolinita sin tratar, que ya había sido previamente observado (Ledoux y White 1966, Johnston y Stone 1990), y 2) La presencia de bandas nuevas que muestran las siguientes frecuencias: 3627 cm^{-1} (banda A), 3600 cm^{-1} (banda B), 3567-3540 cm^{-1} (banda C), 3466-3440 cm^{-1} (banda D), 3363-3360 cm^{-1} (banda E). Las bandas A y B están ausentes, sin embargo, en el espectro obtenido usando PTFE como diluyente. La banda A ha sido adscrita, bien a la descomposición de la banda de vibración de los OH internos (banda 4) en dos bandas diferentes (Johnston y Stone 1990) bien a la presencia de enlaces de hidrógeno entre los grupos NH_2 y los grupos OH de la caolinita (Frost *et al.* 1998). Las bandas B y C han sido adscritas a grupos OH de la caolinita enlaces de hidrógeno que participan en enlaces de hidrógeno (Johnston y Stone 1990, Frost *et al.* 1998).

Estudio del comportamiento térmico

Cuando el intercalado se calienta antes de la preparación de la pastilla con KBr, las modificaciones en la región 3700-2750 cm^{-1} del espectro incluyen el descenso gradual en la intensidad de las bandas situadas entre 3500 cm^{-1} y 2900 cm^{-1}; el descenso de la banda A; el incremento gradual de la intensidad de la banda 1; y el incremento y la posterior disminución en la intensidad de las bandas B y C.

Sin embargo, cuando es la misma pastilla de KBr la que se calienta a temperaturas crecientes, el comportamiento de las nuevas bandas observadas

en el espectro del complejo K-H muestra diferencias notables con el comportamiento que se acaba de describir. Este calentamiento no permite la regeneración completa de la banda 1 de la caolinita y causa un notable aumento en la intensidad de las bandas B y C, las cuales persisten tras la desaparición de las bandas de vibración características de la hidracina y del agua.

El calentamiento del complejo K-H en pastilla de PTFE revela que la intensidad de la banda 1 es restaurada alrededor de 90 ºC al mismo tiempo que la intensidad de la banda a ~ 3450 cm^{-1} (banda D) decrece considerablemente. El descenso claro en intensidad de la banda más característica de la hidracina (banda E) se observa, en cambio, a partir de 100 ºC y no afecta a la intensidad de la banda 1. Así, en esta serie de espectros, el descenso en intensidad de la banda 1, al formar el complejo, podría relacionarse con la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua intercalada y la superficie de OH de las capas de caolinita. Además, estos espectros no muestran las bandas nuevas A, B y C, lo que demuestra claramente que estas bandas deben ser atribuidas interacciones entre el KBr y el complejo de intercalación.

Referencias

Farmer VC (1974) En: Infrared spectra of minerals (VC Farmer ed). Mineral Soc, London: 331-359.

Frost RL, Kristóf J, Paroz GN, Kloprogge JT (1998) J Coll Interf Sci 208: 216-225.

Johnston CT, Stone DA (1990) Clays Clay Miner 38: 121-128.

Ledoux RL, White JL (1966) J Coll Interf Sci 21: 127-152.

Recibido el 24 de julio de 2001

Aceptado el 31 de agosto de 2001

IDENTIFICACIÓN DE MICA AMÓNICA POR DRX EN PIZARRAS ALUMÍNICAS (SERICÍTICAS) DEL MACIZO IBÉRICO

Galán E, Aparicio P, González I

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

En algunos yacimientos de pizarras alumínicas (pizarras sericíticas) con un alto porcentaje de micas dioctaédricas se ha encontrado NH_4 interlaminar sustituyendo al potasio como catión de cambio (Higashi 2000). La mica dioctaédrica amónica se ha descrito como un nuevo mineral de nombre tobelita, cuya fórmula teórica es $NH_4Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ (Higashi 1982). El estudio de esta sustitución del K por NH_4 es de interés aplicado ya que tiene una gran influencia en las propiedades físicas de la arcilla con alto contenido en este mineral, particularmente en sus propiedades térmicas.

La presencia de NH_4 interlaminar en una serie moscovita-tobelita se puede determinar por difracción de rayos-X (DRX), por que el espaciado basal 001 está correlacionado con la relación NH4/K. Por otra parte la intensidad relativa de las reflexiones 001/003 disminuye con la presencia de NH_4, lo que además provoca un ensanchamiento de la reflexión 003.

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido el estudio de muestras de pizarras sericíticas del Macizo Ibérico para comprobar por DRX la existencia de tobelita asociada a moscovita.

Se han seleccionado pizarras sericíticas de Alange y Zarza de Alange (Badajoz) y de Puebla de Don Rodrigo (Ciudad Real).La caracterización mineralógica se realizó por DRX, método de polvo y de agregado orientado siguiendo los tratamientos habituales (solvatación con etilenglicol y calentamientos a 300°C y 550°C).

La existencia de tobelita se ha comprobado en los diagramas de las muestras solvatadas con etilenglicol utilizando el programa MacDiff (Petschick 2000) mediante el cual es posible determinar de forma precisa la posición e intensidades de las reflexiones individuales que existen en una banda de difracción ancha. En este estudio se empleó una función Pearson VII y se reiteró el análisis hasta que la diferencia entre el diagrama de difracción experimental y teórico fue menor del 5%. En la figura 1 se muestra un ejemplo del tratamiento efectuado en el diagrama.

En el estudio de las distintas reflexiones que constituyen el pico a 10Å, se comprueba que existe tobelita en la fracción <2µm de las muestras estudiadas aunque no en la muestra global Esta mica amónica es más abundante en la muestra de Alange y está en menor proporción en las muestras de Zarza de Alange y Puebla de Don Rodrigo (44, 23 y 11% del área total de la reflexión a 10Å respectivamente).

Dado que en las muestras analizadas hay una gran diferencia en los contenidos en potasio (Tabla 1) que puede ser atribuido en su totalidad a la existencia de mica (Tabla 2), parece razonable pensar que las muestras con menor porcentaje de potasio serían las más ricas en tobelita, como así sucede.

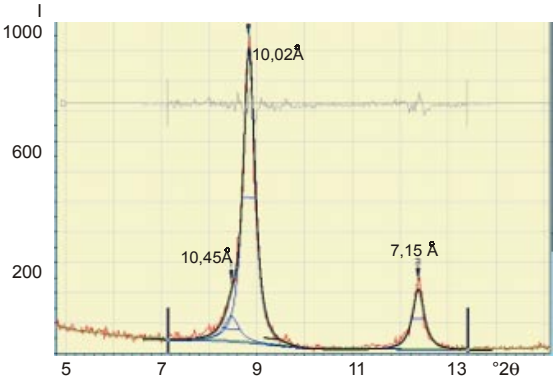


Figura 1. Deconvolución del diagrama de DRX en una muestra de Zarza de Alange

Tabla 1. Análisis químico de elementos mayoritarios en las muestras estudiadas en (%).

Muestra	$Si0_2$	Al_20_3	Fe_20_3	$Ti0_2$	P_20_5	Mg0	Ca0	Na_20	K_20	P. C.
Al2K1	52.85	27.42	4.82	1.92	0.12	0.54	0.22	0.28	1.92	10.68
ZA2K2	56.50	27.42	0.64	1.53	0.07	0.52	0.12	0.25	6.12	6.54
PDBC	62.91	25.41	1.02	1.12	0.08	0.12	0.00	0.63	2.14	6.53

Tabla 2. Composición mineralógica de las muestras estudiadas en %.

Muestra global					**Filosilicatos**			
Muestra	Q	Fds	Filo	Hem	Mica	K	Pf	Otros
Al2K1	5	----	90	5	60	40	---	Tr. Ih
ZA2K2	10	tr	90	--	85	15	---	Tr. Al
PDBC	21	5	74	---	60	35	5	Al

Referencias

Higashi S (1982) Miner J 11:138-146.

Higashi S (2000) Appl Clay Sci 16:171-184.

Stanjek H. (1995) MacXfit. X-ray diffraction profile fitting program for Macintosh v.1.1.5a. Developed by Helge Stanjek. TU Munich, Germany. Available from the author at e-mail: stanjek@weihenstephan.de.

Recibido el 20 de julio de 2001

Aceptado el 30 de julio de 2001

INFLUENCIA DEL CATIÓN DE CAMBIO EN LAS TRANSFORMACIONES TÉRMICAS DE VERMICULITA

Jiménez de Haro MC, Pérez-Rodríguez JL

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC.

La naturaleza de la hidratación de la vermiculita saturada con distintos cationes se revela mediante estudios térmicos (termogravimétricos y análisis térmico diferencial) y difracción de rayos-X. De acuerdo con resultados previos se encuentran tres grupos según los efectos endotérmicos de baja temperatura. Mg-vermiculita (V-Mg), Na-vermiculita (V-Na) y NH_4-vermiculita (V-NH_4) son representativos de cada uno de estos grupos. Los cationes de cambio ejercen una influencia marcada en la curva DTA no sólo en el sistema de pico endotérmico de baja temperatura, sino también en el resto de la curva. Debido al alto contenido de cationes de cambio en vermiculita (160 meq/100g) el efecto exotérmico debería afectarse por la naturaleza del catión de cambio presente. El objetivo de este trabajo es estudiar la transformación térmica y fases formadas por el calentamiento de vermiculitas procedentes del yacimiento de Santa Olalla (Huelva) saturadas con Mg^{2+}, Na^+ y NH_4^+ hasta 1350 ºC. Entre las técnicas experimentales empleadas destacan: análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TG); análisis de evolución de gases (EGA) junto con un espectrómetro de masas; difracción de rayos-X (XRD); microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia por dispersión de energías de rayos-X (EDX).

El NH_4^+ de la V-NH_4 se pierde completamente mediante calentamiento de la muestra a 850 ºC. Las curvas EGA y DTA/TG mostraron que el NH_4^+ del espacio interlaminar se perdió en dos pasos junto con OH estructural. En Mg-V, el Mg^{2+} de cambio permanece en el espacio interlaminar después del calentamiento, resultando una estructura similar a V-NH_4 pero con ≈3.22% más de MgO. La estructura de V-Na es también similar a V-NH_4 pero con ≈6.24% más de Na_2O.

La tabla 1 muestra las fases formadas durante el calentamiento de V-Na, V-NH_4 y V-Mg. Las fases formadas dependen del catión interlaminar. Nefelina apareció sólo en V-Na y forsterita y espinela son las fases presentes a 1100 ºC. Forsterita apareció también en menor proporción en V-Mg entre 900-1100 ºC. En V-NH_4 y V-Mg enstatita estaba presente en mayor proporción estando también acompañada a 1100 ºC por espinela. La proporción de esta fase fue más alta en V-Mg que en V-NH_4. Cordierita apareció sólo en V-NH_4. Después de fusión y enfriamiento apareció una fase vítrea en las tres muestras junto con forsterita y espinela en V-Na mientras que en V-NH_4 y V-Mg estaba acompañada por enstatita, espinela y forsterita. El choque térmico produce una fase vítrea en mayor proporción.

Es obvio que la presencia de impurezas naturales en las arcillas afecta la formación del fundido. Los diferentes contenidos de fundente produce grandes diferencias en las velocidades de vitrificación, es decir, la sinterización de las arcillas por el desarrollo de una fase líquida. El catión de cambio puede ser considerado como impureza y se comporta como fundente afectando la formación de fases durante el calentamiento. Referencias a los diagramas ternarios apropiados mostrarán que la temperatura de formación de líquido inicial son 1425 y 1050 ºC para MgO y Na_2O respectivamente. Mg^{2+} y Na^+ son cationes presentes en el espacio interlaminar y son responsables de la formación de líquido inicial. Mg^{2+} está también presente en coordinación octaédrica junto con aluminio y hierro.

La estructura y propiedades físicas de V-Na son cualitativamente similares a flogopita y montmorillonita sódica encontrada por Ernest (1961) pero el Na^+ en el espacio interlaminar es diferente 1.00; 0.878 and 0.5 para flogopita, vermiculita de Santa Olalla y montmorillonita respectivamente. La sustitución de Na^+ por K^+ en flogopita se estudió por Carman (1974) que determinó la máxima estabilidad para Na-flogopita. A baja presión y temperatura encontró por debajo de 800 ºC la presencia de Na-flogopita, entre 800 y 1050 ºC la presencia de forsterita, nefelina, albita y fase vapor, entre 1050 y 1150 ºC la presencia de forsterita,

nefelina y fases líquida y vapor y a temperatura más alta que 1150 ºC forsterita, fase líquida y vapor. La Na-V estudiada en este trabajo mostró la presencia de una fase parecida a talco después del calentamiento a 900 ºC 1 hora, a 1000 ºC, apareció nefelina, forsterita y espinela. El calentamiento a 1100, 1200 y 1300 ºC mostró la presencia de forsterita, espinela y una fase líquida. La formación de estas fases están de acuerdo con las fases detectadas en el estudio de estabilidad para Na-flogopita (Carman 1974).

Las fases formadas en V-Mg y V-NH_4 son totalmente diferentes que en V-Na. V-NH_4 calentada en el rango 900-1100 ºC mostró la formación de sólo enstatita, comenzando a aparecer espinela. Enstatita está también presente en V-Mg pero acompañada por forsterita y espinela. Hasta 1200 ºC, cordierita apareció en V-NH_4 que no estaba presente en Mg-V. Alguna información del proceso que tiene lugar en el calentamiento de V-Mg o V-NH_4 se puede obtener de un estudio de los diagramas ternarios MgO-Al_2O_3-SiO_2 (Schreyer y Schairer 1961). La composición química de la vermiculita empleada en este trabajo [$(Si_{2.64}\ Al_{1.36})\ (Mg_{2.48}\ Fe^{3+}_{0.324}\ Fe^{2+}_{0.036}\ Al_{0.14}\ Ti_{0.01}\ Mn_{0.01})\ O_{10}\ (OH)_2\ Mg_{0.439}$] (Pérez Maqueda *et al.* 2001) está comprendida en la frontera de la enstatita, forsterita, cordierita y espinela en el diagrama ternario. La pequeña proporción más alta en MgO (3.22%) en V-Mg que en V-NH_4 puede ser responsable de las diferencias encontradas. La proporción más alta de MgO en V-Mg favorece la formación de forsterita con más ión magnesio en la estructura que la enstatita de acuerdo con el diagrama ternario. Con el aumento de temperatura se incorpora aluminio en la estructura, la proporción más pequeña de MgO en V-NH_4 favorece la formación de cordierita, mientras que V-Mg se mueve en el diagrama ternario a espinela debido a la proporción más alta de MgO.

Tabla 1. Fases cristalinas formadas durante el calentamiento de V-Na, V-NH_4 y V-Mg

Temperatura (ºC)	V-Na	V-NH_4	V-Mg
900	VNa deshidratada(f) nefelina(m) forsterita(m)	enstatita(f)	enstatita(f) forsterita(d)
1000	forsterita(f) nefelina(f-m) espinela(m-d)	enstatita(f)	enstatita(f) forsterita(d)
1100	forsterita(f) espinela(f-m)	enstatita(f) espinela(d)	enstatita (f) forsterita (d) espinela (d)
1200	forsterita(f) espinela(f)	enstatita(f) cordierita(d) espinela(d)	enstatita (f) espinela (m-d)
1260		enstatita(f) cordierita(m) espinela(d)	enstatita(f) espinela(m)
1300	forsterita(f) espinela(f)	enstatita(f) cordierita(m) espinela(m-d)	Enstatita(f) Espinela(f-m)
1350		enstatita(f) espinela(f) forsterita(f)	enstatita(f) forsterita(f) espinela(f)

f=fuerte,m=medio,d=débil

Referencias

Carman JH (1974) Am Miner 59: 261-273.

Ernest WG (1961) Am J Sci 259: 735-765.

Pérez-Maqueda LA, Caneo OB, Poyato J, Pérez-Rodríguez JL (2001) Phy Chem Miner 28: 61-66.

Schreyer W, Schairer JF (1961) J Petrol 2: 325-406.

Recibido el 26 de julio de 2001

Aceptado el 14 de agosto de 2001

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF VERMICULITES FROM ANDALUSIA (SPAIN)

Lerf A [b], Wagner FE [b], Poyato J [c], Perez Rodríguez JL [c], Justo A [c]

[a] Meissner-Institut der Bayer. Garching.
[b] Physics Department. Garching.
[c] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC.

We report on a Mössbauer spectroscopic investigation (ME) of three vermiculites from Andalusia with increasing iron content (Santa Olalla, Almonaster, Ojén) and the phlogopite from Santa Olalla. A typical ME spectrum is shown in figure 1. The spectra of all samples can be interpreted with the superposition of three doublets. One of them is assigned to Fe^{3+}, the other two to Fe^{2+} (all in octahedral positions). According to the chemical formula we could not identify Fe^{3+} in tetrahedral sites. Interestingly enough the isomer shift (IS, measured versus (Fe)Rh source) and the quadrupole splitting (QS) of the iron sites in all three samples vary only in a very small range of values depending on the type of the sample (powder, single crystal) or the method of data analysis (gaussian or lorentzian profiles): IS of Fe^{3+} 0.24-0.29 mm/s, IS of Fe^{2+} 1.00-1,10 mm/s; QS of Fe^{3+} 1.02-1.10 mm/s, QS of Fe^{2+} 2.51-2.61 mm/s; the only exception is the quadrupole splitting of the phlogopite from Santa Olalla which amounts to 2.35 mm/s. With the exception of the phlogopite there is more Fe^{3+} than Fe^{2+}. The Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio determined by ME deviates more or less strongly from the ratio determined by chemical analysis. In all spectra one observes also a broad unresolved component that is assumed to result mainly from slow paramagnetic relaxation of Fe^{3+}.

The values of IS and QS found for the samples investigated are in excellent agreement with the parameters found previously for di- and trioctahedral micas [1] and vermiculites [2]. It should be noted that the quadrupole splitting of the Fe^{3+} site is exceptionally high for trioctahedral 2:1 clay minerals. The quadrupole splittings for the two Fe^{2+} sites correspond very well with those given by Rancourt

[3], according to whose arguments we refrain from the assignment of these sites to the cis (M2) sites and the trans (M1) sites, respectively . An alternative interpretation is based on the assumption that the different iron sites are due to the particular distribution of two- and three-valent metal ions and vacancies around the Fe^{2+} [4-6]. No serious effort appears to have been made so far to establish a relationship between the different Fe^{2+} components in the Mössbauer spectra and the metal ion distribution in the octahedral layers of the trioctahedral micas.

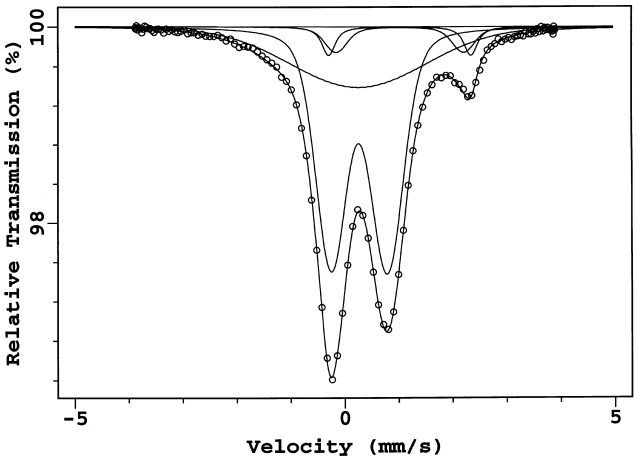


Figure 1. ME spectrum of the Na form of the vermiculite from Santa Olalla

We have tried also to influence the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio by redox reactions of the vermiculite from Santa Olalla with H_2O_2, $Na_2S_2O_4$, $N_2H_5^+$ and phenylendiamine (PDA). The Fe^{2+} content of the starting material (loaded with sodium ions in the interlayer gap, instead of the Mg-ions naturally present) is in the order of 10 %. The Fe^{2+} can be oxidized completely with H_2O_2, while the reduction of Fe^{3+} is much more difficult. Applying the recipes used in previous studies of the redox reactions of vermiculites [7-10], we do not get any substantial changes in the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio with respect to the starting material. Major changes are achieved only if the concentration of the reagents is increased (H_2O_2), the reaction times

extended (H_2O_2, dithionite) and/or the reaction solutions changed several times (dithionite). We ascribe such differences in behaviour to the particle size used in our experiment and conclude that these reagents react mainly at the outer surface of the crystals.

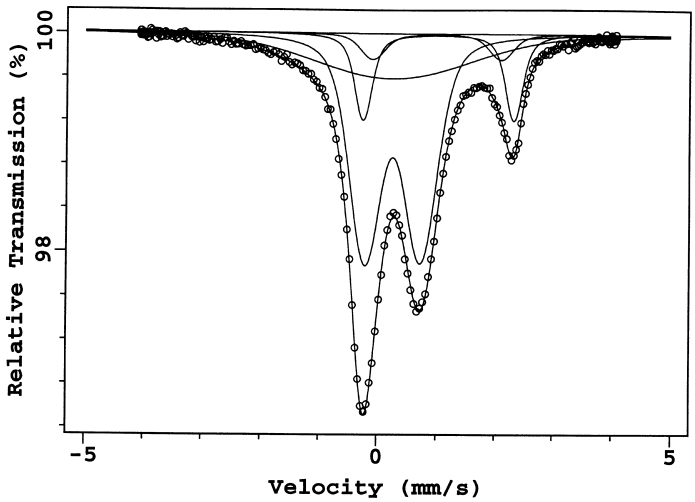


Figure 2. ME spectrum of the Na-vermiculite of Santa Olalla measured after treatment with 0.1M aqueous PDA solution adjusted to pH = 6.5

To check this hypothesis, the vermiculite has also been treated with reagents which can be inserted in the interlayer space by ion exchange. As reagents of this kind we chose hydrazine, which has also been used previously [11-13], and PDA, which shows a color reaction due to the formation of radical ions during oxidation. Carrying out the reduction with the latter reagents in solutions with pH 6-7 leads to an immediate reduction and color reaction indicating that the intercalation of the reducing agents shortens the reaction time dramatically (a typical ME spectrum of a reduced sample is shown in figure 2). However, to get the maximum possible degree of reduction, the reaction conditions have to be optimized and we are not certain that we already have found the optimum conditions. The extent of reduction is influenced by the reaction times and by a repeated change of the reaction solutions (PDA). In addition there is some evidence that the degree of

reduction is slightly higher for wet samples and that it depends also on the storage time of the dried samples.

One of the major factors determining the degree of reduction is the pH of the reaction solution. In the case of hydrazine, the extent of reduction is highest for pH 6.7 ([$\Sigma A(Fe^{2+})$ = 24.8 %), while there is nearly no reduction at pH 13. For PDA the extent of reduction also increases from pH 2 to pH 6.5. There is only a small degree of reduction in an aqueous PDA solution with pH = 8.5. One should note that the extent of reduction is not much lower than in the case of hydrazine despite the short reaction time chosen to avoid side reactions. These short reaction times may be responsible for the low uptake of PDA as shown by the chemical analysis. Applying more highly concentrated PDA solutions also seems to prevent reduction. Under such conditions the clay became deeply colored immediately. It is not clear at the moment whether the color is due to the intercalated radical ions or due to polymerized byproducts on the clay surface. It is worth mentioning that the addition of methanol to the aqueous PDA solutions increases the degree of reduction as well as the amount of PDA taken up. This may be correlated with the stabilizing effect of methanol on the PDA radical cation.

References

[1] Dyar MB (1987) Amer Miner 72: 102.
[2] Stevens JG, Khasanov AM, Miller JW, Pollak H, Li Z (1998) Mössbauer Mineral Handbook, University of North Carolina: Mössbauer Effect Data Center.
[3] Rancourt DG (1994) Phys Chem Miner 21: 250.
[4] Mineeva RM (1978) Phys Chem Miner 2: 267.
[5] Goodman BA (1978) Clays Clay Miner 26: 176.
[6] Dainyak L, Drits VA (1987) Clays Clay Miner 35: 363.
[7] Roth CB, Jackson ML, Lotse EG, Syers JK (1968) Isr J Chem 6: 261.
[8] Roth CB, Jackson ML, Syers JK (1969) Clays Clay Miner 17: 253.

[9] Gilkes RJ, Young RC, Quirk JP (1972) Clays Clay Miner 20: 303.

[10] Veith JA, Jackson ML(1974) Clays Clay Miner 22: 345.

[11] Farmer VC, Russell JD, McHardy WJC, Newman ACD, Ahlrichs JL, Rimsaite JYH (1971) Miner Mag 38: 121.

[12] Rozenson I, Heller-Kallai L (1976) Clays Clay Miner 24: 271,

Rozenson I, Heller-Kallai L (1976) Clays Clay Miner 24: 283

Rozenson I, Heller-Kallai L (1978) Clays Clay Miner 26: 88.

[13] Russell JD, Goodman BA, Fraser AR (1979) Clays Clay Miner 27: 63.

Recibido el 24 de julio de 2001

Aceptado el 10 de septiembre de 2001

INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO CON ÁCIDO HF SOBRE LAS TRANSFORMACIONES DE PIROFILITA A ALTAS TEMPERATURAS

Montes O, Blanes JM, Pérez-Rodríguez JL

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC.

La pirofilita es un silicato de gran interés para la fabricación de materiales cerámicos. Existen en la naturaleza yacimientos de este mineral. Además se encuentra frecuentemente en mezclas con otros minerales arcillosos. Las transformaciones térmicas que sufre este mineral han sido estudiadas por diversos investigadores.

El agua estructural se pierde en un rango de 700-800 ºC. El ATD de pirofilita presenta dos exotérmicos a altas temperaturas, uno a 1215 ºC atribuido a la formación de mullita y otro a 1325 ºC asociado a la cristalización de cristobalita (Sánchez-Soto y Pérez-Rodríguez 1989).

La mayoría de los silicatos pueden ser atacados por una mezcla de ácidos (Bennet y Reed 1971) e incluso por la acción del ácido fluorhídrico (Bernas 1968). Sin embargo la pirofilita permanece estable frente al ataque ácido (Pérez-Rodríguez *et al.* 1985).

El objetivo de este trabajo es determinar la influencia que tiene el tratamiento con ácido fluorhídrico sobre la pirofilita al someterla a tratamientos térmicos.

Resultados

La arcilla utilizada en este trabajo está constituida por pirofilita y cuarzo, sin que por difracción de RX se hayan detectado otras fases (Figura 1b). El ataque con HF de esta arcilla destruye la fase cuarzo y deja aparentemente la pirofilita inalterada (Figura 1a).

Del posterior lavado con agua desionizada y calentamiento hasta 1400 ºC se observa un comportamiento similar al descrito en la introducción. Sin embargo, el número de tratamientos con HF, sin un lavado posterior de la muestra, tiene grandes influencias en las fases que se forman durante el calentamiento.

El material fue sometido a uno, tres y seis tratamientos con HF, apareciendo en todos los casos la fase mullita al calentar a 700 ºC, cuyo porcentaje, en relación a las otras fases que se forman aumenta al pasar de uno a tres tratamientos y disminuye en el caso de seis tal y como se muestra en la figura 2.

En la muestra sometida a un solo tratamiento ácido se observa por difracción de RX que a 700 ºC aparece una nueva fase (d = 5.40, 3.41, 2.69, 2.55, 2.30, 2.20, 2.11), mullita. El incremento de temperatura de calentamiento produce un decrecimiento de la fase pirofilita, que deja de observarse a partir de 1100 ºC, y un aumento de la de mullita. A 1400 ºC las fases presentes son cristobalita y mullita (Figura 3b).

Esto puede indicar que la pirofilita que no se había transformado a 700 ºC produce a temperaturas superiores mas mullita y una fase no cristalina que a 1400 ºC se transforma en cristobalita.

En la muestra sometida a tres tratamientos ácidos se observa igualmente la fase mullita a partir de 700 ºC sin embargo la pirofilita deja de detectarse a partir de dicha temperatura observándose una fase Topacio que desaparece a partir de los 1000 ºC (Figura 4) . A partir de los 1300 ºC las fases presentes son mullita y corindón (Figura 3c).

Con seis tratamientos la mullita formada a 700 ºC se destruye en calentamientos posteriores y aparece una fase amorfa.

Se concluye que el número de tratamientos con HF, en las condiciones experimentales descritas en este trabajo, tiene una influencia importante en las

fases cristalinas que se forman por calentamiento. Estos datos demuestran asimismo que la pirofilita sufre transformaciones durante el ataque con HF que pueden utilizarse para la preparación de distintas fases.

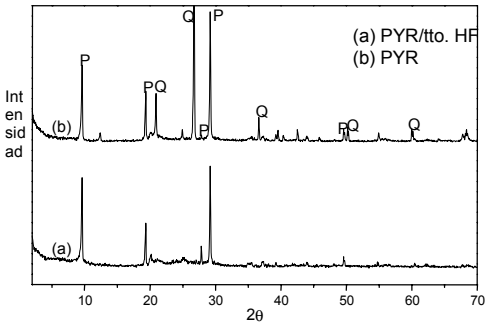


Figura 1

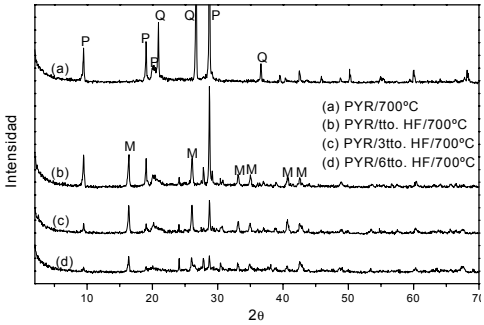


Figura 2

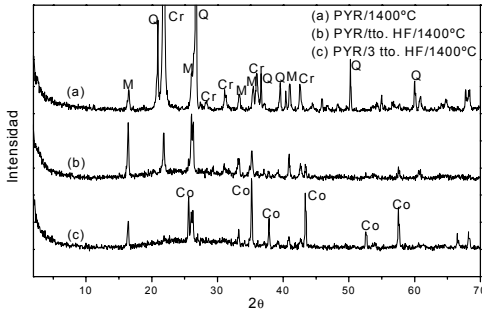


Figura 3

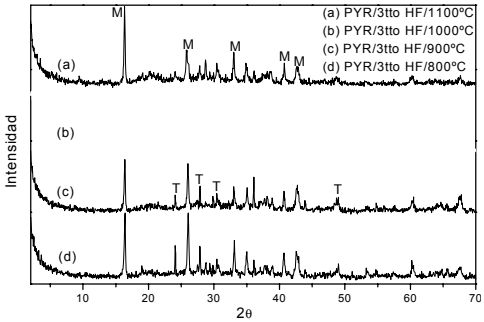


Figura 4

P: pirofilita, M: mullita, Q: cuarzo, Cr: cristobalita, Co: corindón, T: topacio

Agradecimiento

Investigación subvencionada por la SEPCT. MAT 1999-0995.

Referencias

Sánchez-Soto PJ, Pérez-Rodríguez JL (1989) Thermoch Acta 138: 267-276.

Pérez-Rodríguez JL, Maqueda C, Justo A (1985) Clays Clay Miner 33: 563-566.

Bennet H, Reed RA (1971) Chemical Methods of Silicate Analysis. Academic Press, London: 84-85.

Bernas B (1968) Anal Chem 40: 1682-1685.

Recibido el 24 de julio de 2001

Aceptado el 4 de septiembre de 2001

COMPOSICIÓN DE LAS FASES CLORÍTICAS EN DIQUES MÁFICOS DEL COMPLEJO MALÁGUIDE (CORDILLERA BÉTICA)

Ruiz Cruz MD

Dpto. de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga.

Introducción

La clorita es un mineral secundario muy frecuente en rocas máficas, donde se origina como resultado del metamorfismo de bajo grado o durante los procesos deutéricos o retrometamórficos. En este trabajo se estudian las cloritas y minerales con composición similar, identificados en diques máficos que intruyen en una amplia zona próxima a Málaga y se propone un método para la cuantificación de la clorita en intercrecimientos o mezclas de clorita y minerales interstratificados (con características de vermiculita metamórfica), a partir de los análisis químicos obtenidos mediante microsonda electrónica.

La presencia de un espeso enjambre de diques máficos, encajados en materiales de los Complejos Maláguide y Alpujárride es conocida desde hace años (Blumenthal 1949). Estos diques han sido interpretados bien como constituyentes de un basamento prealpino (Biot 1969, Boulin 1970), bien como originados durante la etapa final del episodio alpino (Torres Roldán *et al.* 1986).

Resultados y discusión

Los diques estudiados muestran una composición dominantemente diorítica y texturas porfídica o subofítica. Están constituidos por anfíbol y plagioclasa, con cantidades subordinadas de cuarzo y piroxeno. En la mayor parte de los casos, las asociaciones ígneas originales aparecen reemplazadas, en una extensión muy variable, por clorita, minerales interestratificados, micas blancas y calcita.. La composición de las plagioclasas indica un intenso proceso de albitización. Dos de los diques estudiados (N-1 y N-2), ambos encajados en filitas del Complejo Maláguide, muestran una importante transformación a fases a 14 Å. Estos

materiales cloriticos, estudiados mediante difracción de rayos X (DRX), microsonda electrónica (EMPA) y microscopía electrónica de transmisión (TEM/AEM) son el objeto de la presente comunicación.

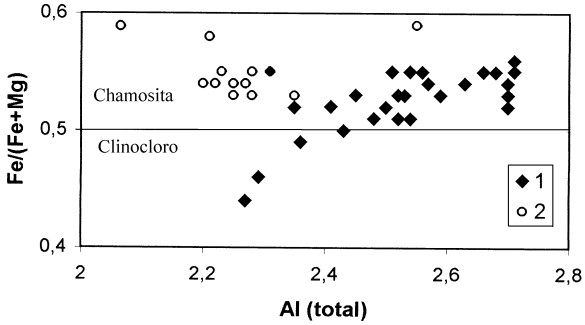
Los diagramas de difracción de rayos X de muestra total indican importantes diferencias estructurales entre las fases a 14 Å identificadas en ambos diques. En el caso del dique N-1 los diagramas revelan la presencia de una clorita, con politipo IIb, de elevada cristalinidad, con reflexiones pares mucho más intensas que las impares. Las reflexiones de la clorita no se modifican por el tratamiento con etilén glicol ni en el tratamiento térmico. En el caso del dique N-2, las reflexiones impares de la fase a 14 Å muestran intensidades ligeramente superiores a las reflexiones pares y la anchura de los picos es considerablemente mayor que en la muestra N-1. El tratamiento con etilén glicol origina, en este caso, un ligero ensanchamiento de los picos y el tratamiento térmico produce la contracción de una parte importante de la reflexión a 14 Å hasta 12 Å y 10 Å. Este comportamiento revela la presencia de una mezcla de clorita y minerales interestratificados regulares del tipo clorita/vermiculita y posible vermiculita.

El examen óptico revela también diferencias entre las fases cloríticas de ambos diques, especialmente en el color, marrón intenso en el caso del dique N-2 y verde-marrón claro en el caso del dique N-1, y sobre todo en los valores de la birrefringencia, que corresponden a colores de interferencia de segundo orden en el caso del dique N-2.

Los datos químicos deducidos del estudio mediante microsonda electrónica revelan también la presencia de dos poblaciones de composiciones, correspondientes a cada uno de los diques. Las diferencias más acusadas se refieren al contenido en Si, más bajo en las cloritas de la muestra N-1 y a la presencia de pequeñas proporciones de Ca, Na y K en la muestra N-2. La

representación de la relación Fe/(Fe+Mg) vs. Al total y ^{IV}Al revela una clara correlación positiva en la muestra N-1 y una correlación negativa, menos

evidente, en el caso de la muestra N-2 (Figura 1A), que indica que las diferencias más notables entre ambos tipos de fases a 14 Å corresponden al contenido en Si.



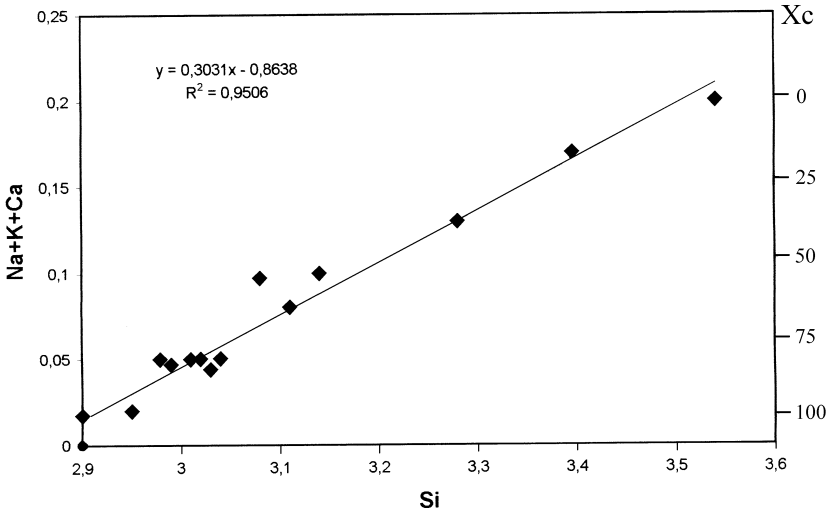


Figura 1. A: Composición de las fases cloríticas (Fe/(Fe+Mg) vs. Al total) en los diques estudiados. B: Relación Na+K+Ca vs. Si en las fases cloríticas del dique N-2. En ambos casos, los datos corresponden a átomos pfu calculados para una formula a 14 oxígenos.

La representación del contenido en Na+K+Ca vs. Si, en la muestra N-2 (Figura 1B) muestra una clara correlación positiva, de modo que los mayores contenidos en Si corresponden a los análisis con mayor contenido en cationes

interlaminares, es decir aquellos cuya composición es mas rica en vermiculita. Las fórmulas deducidas a partir de los datos de microsonda son las siguientes:

Clorita: $[Si_{5.90}Al_{2.10}]\ O_{20}(OH)_{16}[Al_{2.60}Fe_{4.80}Mg_{4.28}Mn_{0.06}]Ca_{\ 0.02}$

Interestratificado Cl/Vrm: $[Si_{6.31}Al_{1.69}]\ O_{20}(OH)_{10}[Al_{1.95}Fe_{3.70}Mg_{2.91}Mn_{0.02}]Na_{0.05}K_{0.15}Ca_{\ 0.16}$

La ecuación de la recta de regresión calculada para el conjunto de las fases analizadas en la muestra N-2 permite calcular con bastante grado de fiabilidad la proporción de clorita en los análisis intermedios, correspondientes a mezclas o intercrecimientos de ambas fases.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto BTE-2000-1150 del Ministerio de Educación y Cultura y por el Grupo RNM-199 de la Junta de Andalucía.

Referencias

Biot JP (1969) Bull Soc Géol Fr 7: 599-604.

Blumenthal M (1949) Bol Inst Geol Min 62: 1-203.

Boulin J (1970) Ann. Hénert et Haug 10: 1-235.

Torres-Roldán R, Poli G, Peccerillo A (1989) Geol Rund 75: 219-234.

Recibido el 23 de julio de2001

Aceptado el 3 de agosto de 2001

CAMBIOS MINERALÓGICOS OBSERVADOS DURANTE LA MADURACIÓN DE ARCILLAS ILLITICO-ESMECTÍTICAS PARA SU EMPLEO EN PELOTERAPIA

Sánchez CJ [a], Parras J [b], Carretero MI [c]

[a] Lab. de Mineralogía Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.
[b] Dpto. de Pedagogía. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.
[c] Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

La maduración de minerales de la arcilla con aguas mineromedicinales resulta una práctica habitual en la preparación de peloides, para el tratamiento de distintas dolencias osteoarticulares y dermatológicas.

El proceso de maduración hace posible la mejora de ciertas propiedades de las arcillas, tales como la plasticidad, capacidad de absorción o velocidad de enfriamiento (Veniale *et al.* 1999, Sánchez *et al.* 2000), lo que las hace aptas para su empleo en peloterapia. Sin embargo, el proceso de maduración también puede ocasionar, en determinados casos, variaciones mineralógicas (Veniale *et al.* 1999).

En este trabajo se aborda la incidencia de la maduración en la mineralogía y cristalinidad de minerales de la arcilla (esmectitas e illita) así como la relación entre estas variaciones y la plasticidad, propiedad ésta de gran interés en peloterapia.

Se han madurado cuatro arcillas illitico-esmectíticas durante 7, 15, 30, 60 y 90 días, en agitación discontinua, con un agua bicarbonatada, sulfatada y ferruginosa empleada en balneoterapia (tratamientos hidroterápicos).

La composición mineralógica, total y de la fracción <2µm, se ha determinado por difracción de Rayos X; así mismo se han determinado las variaciones de la cristalinidad de la esmectita mediante la relación C/A, donde A es la máxima

altura de la reflexión basal (001) y C es la altura de la misma reflexión a -1/2º 2θ (Galán E, com. pers.), así como la cristalinidad de la illita (Kübler 1968, Kisch 1991). Por último se ha obtenido el índice de plasticidad a partir de los límites de Atterberg, expresado como la diferencia de los límites líquido y plástico, siguiendo las normativas UNE 7·377·75 y UNE 103·104·93.

Los materiales estudiados presentan una composición eminentemente arcillosa (80-93%), con contenidos apreciables de cuarzo, calcita y feldespatos. La fracción menor de dos micras muestra un contenido mayoritario de illita y esmectitas con porcentajes discretos de caolinita.

A partir de los 15-30 días de maduración se ha observado una disminución del contenido relativo en filosilicatos, como consecuencia de una variación notable en los porcentajes de esmectitas, principalmente. Del mismo modo, se ha apreciado una reducción de la cristalinidad de la esmectita desde el inicio del proceso, siendo más patente en los primeros 30 días del tratamiento. La cristalinidad de la illita disminuye también de forma paulatina, aunque en éste caso menos acentuada, a partir de los 30 días de tratamiento (Tabla 1).

El índice de plasticidad de las muestras estudiadas aumenta de forma considerable en los primeros 15-30 días de maduración, siendo el aumento mucho menos acusado durante el resto del proceso (Tabla 1).

La pérdida de cristalinidad de la esmectita e illita es una clara consecuencia de un proceso degradativo que afecta a la estructura de los filosilicatos por acción del agua empleada en la maduración, que tiene como efecto último, el aumento de la plasticidad.

Tabla 1.- Valores de plasticidad / cristalinidad con el tiempo de maduración

	Sin madurar	7 días	15 días	30 días	60 días	90 días
Cristalinidad Esmectita	0.49	0.59	0.68	0.69	0.68	0.75
Cristalinidad Illita	0.45	0.45	0.45	0.45	0.48	0.50
Indice de Plasticidad	26	32	32	38	42	44

En resumen, el proceso de maduración actúa sobre las arcillas illitico-esmectiticas estudiadas degradando su estructura y disminuyendo su cristalinidad, principalmente la de las esmectitas, y en menor medida la de la illita, produciendo como consecuencia un aumento del índice de plasticidad, hecho que resulta muy beneficioso para el uso de estas arcillas en peloterapia.

Referencias

Kisch HJ (1991) J Metamorph Geol 9: 665-670.

Kübler B. (1968) Bull Centre Rech Pau SNPA 212: 285-312.

Sánchez C, Parras J, Carretero MI, Barba P (2000) En: 1st Latin American Clay Conference (CSF Gomes ed). Associaçao Portuguesa de Argilas (APA), Portugal. 2: 317-321

UNE 7-377-75 “Determinación del límite líquido de un suelo por el método de la cuchara”. AENOR.

UNE 103-104-93 “Determinación del límite plástico de un suelo”. AENOR

Veniale F, Setti M, Soggetti F, Lofrano M, Troilo F (1999) Miner Petro Acta 42: 267-275.

Recibido el 17 de julio de 2001

Aceptado el 25 de julio de 2001

PARTICLE THICKNESS OF STANDARD SMECTITES AND ITS VARIABILITY ESTIMATED BY WATER SORPTION

Stêpkowska ET [a], Perez-Rodriguez JL [b], Maqueda C [c]

[a] Institute of Hydroengineering PAS, Gdańsk, Poland.
[b] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC.
[c] Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC.

Smectite particles of platy form indicate a thickness, δ, which is inversely proportional to the specific surface, S and to the sorbed water content, WS. Variation in WS may indicate the variation in δ, either its decrease (delamination) or increase (collapse).

The variability in WS was measured on several standard smectites (0.2 g in triplicate) by varying:

(1) the relative humidity, RH = 0.5; 0.95 and 1.0, either increasing it in WS or decreasing in WR. The variable thickness of the adsorbed water layer was accounted for;

(2) the temperature: T = 30°C = const or room temperature about 20°C,

(3) the sorption time, ts equal to (a) 2 weeks, (b) 1d, 12 d and 32 d.

There from δ was estimated and compared with crystallite thickness as measured by XRD by Mystkowski *et al.* (2000).

At RH = 1.0 and ts = 2 weeks the δ = 4 - 5 nm, both as estimated by water sorption and by XRD, except hectorite, SHCa-1: edge cementation by calcite limited particle delamination and δ(WS) was 8 nm, thus about twice δ(XRD). SAz-1 and nontronite indicated a similar value of δ = 4 - 5 nm in the air dry state, little dependent on the RH conditions. The crystallite delamination would need a high energy (ionic lattice attraction is about 20 kcal mol^{-1} = 84 kJ mol^{-1}).

The particles of the remaining smectites were formed in the air dry state (RH = 0.5) of several crystallites: either 4 - 5 (δ = 20 - 22 nm in SHCa-1 and Syn-1) or of 2 - 3 (δ = 8 nm in STx-1 and δ = 12 nm in SWy-1). Their delamination by the „wedging" action of dipolar water molecules needed their appropriate:

(1) availability: at RH = 1.0 and T = 30°C there are n = 1.01 x 10^{-6} mol cm^{-3} = 0.618 x 10^{18} cm^{-3} in gaseous phase and half this value at RH = 0.5,

(2) thermal kinetic energy, i.e.3/2 RT = 3.78 and 3.65 kJ mol^{-1} at 30 and 20°C, respectively.

(3) sorption time sufficient for water vapour diffusion in the interparticle space (action).

Particle delamination in water sorption was partly irreversible and WR > WS.

At a short ts = 1 day and RH = 1.0 the WS (T=20°C) > WS (T=30°C) due to the difference in the rate of water escape at different thermal kinetic energy. At ts >12 days, the WS(30°C) > WS(20°C) due to priviledged delamination. A highly variable room temperature lowered the WS attributed to formation of edge-to-face contacts preventing delamination.

Reference

Mystkowski K, Środoń J, Elsass F (2000). Clay Miner 35: 545-557.

Recibido el 24 de julio de 2001
Aceptado el 4 de septiembre de 2001

II. GEOLOGÍA Y GÉNESIS

EL EVENTO DEL LÍMITE CRETÁCICO-TERCIARIO: LA CAPA DE ARCILLA COMO BASE DE LA HIPÓTESIS EXTRATERRESTRE

Martínez-Ruiz F [a], Ortega Huertas M [b], Palomo I [b]

[a] Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada.
[b] Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

La extinción que marcó el final del Cretácico (límite K/T) es uno de los temas más debatidos y polémicos en el campo de las Ciencias de la Tierra. Representa, además, una de las catástrofes acaecidas a lo largo de la historia de la Tierra mejor estudiadas. Ya en el siglo XIX surgieron las primeras hipótesis para explicar la discontinuidad registrada en las formas de vida entre el Mesozoico y el Cenozoico. En aquel tiempo, los defensores de la extinción lenta y gradual consideraron una gran laguna sedimentaria como explicación al cambio drástico en los restos fósiles encontrados en los sedimentos de este intervalo de tiempo. Desde entonces fueron numerosos los estudios realizados sobre sedimentos del final del Cretácico, pero no es hasta la década de los 60 cuando se demuestra que no existía una verdadera laguna entre el Cretácico y el Terciario, y que diversas formas de vida se habían extinguido simultáneamente. Entonces surge el verdadero enigma de la extinción y comienzan a sucederse hipótesis para explicar la extinción masiva del final del Cretácico. Se consideró, por ejemplo, que los cambios relativos del nivel del mar podían haber provocado variaciones drásticas en la oxigenación, o que un alto flujo del agua del Ártico había alterado sensiblemente la salinidad de las aguas oceánicas. Sin embargo, muchas de estas hipótesis planteaban numerosos problemas. Así, en otras épocas de la historia geológica se habían producido cambios significativos del nivel del mar y no habían dado lugar a extinciones masivas. Además, esta hipótesis u otras que consideraban cambios en el medio marino no podían explicar satisfactoriamente las extinciones en medios continentales. Por otra parte, los datos paleontológicos e isotópicos que se obtuvieron en la década de los 70, demostraban que el cambio de las formas de vida había sido brusco y repentino. Además, allí donde la erosión no había eliminado el registro del cambio en ambientes marinos existía

un testigo de lo ocurrido, "una capa de arcilla" que señalaba el límite entre el Cretácico y el Terciario.

Uno de los pilares de la hipótesis que años más tarde explicaría más satisfactoriamente la extinción de final del Cretácico, lo constituyó el trabajo de Goldschmidt, pionero en el campo de la Geoquímica y a quien se deben los primeros conocimientos sobre la abundancia relativa de los elementos químicos en la litosfera y en los meteoritos. Se demostraba así que ciertos elementos como el Ir, Os o Pt eran escasos en la corteza terrestre frente a su abundancia en meteoritos. A finales de la década de los 60 y comienzos de los 70, y paralelamente al desarrollo de los análisis por Activación Neutrónica, científicos de la Scripps Institution of Oceanography (Universidad de California en San Diego, Estados Unidos) realizaron estudios en el Pacífico Norte sobre concentraciones de metales nobles. El hallazgo de elevadas concentraciones de elementos del grupo del platino (PGE) en los sedimentos de esta área, permitío interpretar una alta concentración de residuos cósmicos debido a unas tasas de sedimentación extremadamente bajas. Por esta misma época y con la base de la *Geoquímica* de Goldschmidt, R. Ganapahty estudió la composición de esférulas (pequeños objetos esféricos con diámetros de fracción de milímetro) procedentes de sedimentos marinos recuperados en diversas campañas oceanográficas, y encontró que tenían una composición próxima a la de los meteoritos, sugiriendo que su origen era extraterrestre.

En los años 70, Walter Alvarez, hijo del famoso Premio Nobel en Física Luis Alvarez, trabajaba en el Lamont-Doherty Geological Observatory (Nueva York, Estados Unidos) investigando sobre secciones de Italia donde paleontólogos como Isabela Premoli Silva habían encontrado la arcilla que marcaba el límite entre el Cretácico y el Terciario. En aquel momento también se encontraba en Lamont el geofísico Bill Lowrie, que había demostrado que la arcilla del límite Cretácico-Terciario (K/T) de Gubbio en los Apeninos (Italia) correspondía al Cron C-29-R. La idea preliminar de Alvarez era demostrar la

duración del Cron C-29-R, y apoyándose en los trabajos de los científicos de Scripps sobre el contenido en metales cósmicos pensó estimar las tasas de sedimentación analizando el contenido de estos elementos en los sedimentos de Gubbio (Itlaia). Al iniciar esta investigación Walter Alvarez se trasladó a Berkeley (Estados Unidos) donde aúna fuerzas con su padre y también se unen al grupo Frank Asaro y Helen Michel expertos especialistas en análisis geoquímicos. Seleccionaron el Ir para la investigación y sorprendentemente en la arcilla que marcaba el límite K/T encontraron una concentración diez veces superior a la esperada. Este hallazgo despertó enormemente su curiosidad, por lo que realizaron estos análisis en sedimentos de otras secciones (Stevns Klint en Dinamarca y Caravaca en España), además de analizar otros elementos como el Os, Pt, Ni o Co. Las concentraciones de todos ellos eran anómalas. Los primeros resultados de estas investigaciones fueron presentados en un Congreso de la American Geophysical Union en 1979 y en 1980 se publicaron en Science (Alvarez *et al*. 1980). En este famoso artículo proponían que la extinción del final del Cretácico se debía al impacto de un gran meteorito. Los argumentos eran claros, ya que las concentraciones de estos elementos eran muy superiores a las que cabría esperar en cualquier roca de la corteza terrestre. En estos mismo años, Jan Smit, geólogo holandés, realizaba sus investigaciones sobre la extinción del final del Cretácico en la sección de Caravaca (España). Este investigador analizó la arcilla que marcaba el límite K/T y encontró pequeñas esférulas que, aunque diagenéticamente alteradas, se asemejaban a las descritas por Ganaphaty como esférulas cósmicas, interpretándolas, por tanto, como gotas de fundido originadas por un impacto (Smit y Hertogen 1980, Smit y Klaver 1981). También en 1980 Ken Hsü, sobre la base de las concentraciones de elementos siderófilos en la arcilla del límite K/T propone que la extinción que marcó el final del Cretácico se debía a un evento extraterrestre (Hsü 1980).

A partir de la publicación de estos trabajos, se inició uno de los debates científicos más interesantes en el campo de las Ciencias de la Tierra. La década de los 80 fue de intensa polémica. Los defensores de la hipótesis extraterrestre

acumularon cada vez más pruebas a favor de la misma (ej., Alvarez *et al*. 1984, Smit y Kyte 1984, Smit y Romein 1985). Así, se realizaron estudios en secciones continentales por encima de los últimos restos de dinosaurios (ej., Rusell y Rice 1982) encontrándose las mismas anomalías. Ello permitió descartar que una composición química inusual de los océanos tras la extinción hubiera podido contribuir a las elevadas concentraciones de elementos extraterrestres. Otra de las pruebas más evidentes a favor de la hipótesis extraterrestre la encontró Karl Turekian, quien realizó estudios sobre la composición isotópica del Os (Turekian 1982) demostrando que el Os de la arcilla del límite era efectivamente de procedencia extraterrestre. A pesar de todo, la hipótesis extraterrestre no fue plenamente aceptada y diversos autores (ej., Officer y Drake 1983 1985, Courtillot *et al*. 1986, Courtillot y Cisowski 1987) propusieron que un episodio volcánico generalizado al final del Cretácico pudo haber dado lugar a las mismas anomalías geoquímicas y a similares desastres medio ambientales. Dichos autores defendían que los fenómenos volcánicos pudieron ser responsables de las anomalías de Ir y de otros PGE, y que las esférulas también debían su origen a procesos volcánicos. Fruto de la polémica fue la intensa búsqueda de nuevas secciones completas de esta edad, tanto a nivel de afloramiento como a través de campañas de perforación submarina, así como los innumerables trabajos publicados sobre este tema, imposibles de mencionar en tan sólo pocas páginas.

En el año 1989, y en pleno auge de la polémica, iniciamos nuestras investigaciones en la Universidad de Granada. Para ello se seleccionaron diversas secciones: Agost y Caravaca en la de la Cordillera Bética (España), El Kef (Túnez), Petriccio (Italia), todas ellas en el Dominio Mediterráneo, y otras de la Cuenca Vasco-Cantábrica (Zumaya, Sopelana y Monte Urko en España, y Hendaya y Bidart en Francia). Entre ellas se encuentran algunas de las más completas y mejor conocidas a nivel mundial como son las de Caravaca, El Kef o Zumaya, aunque algunos de los afloramientos estaban aun pobremente estudiados desde el punto de vista mineralógico y geoquímico.

Las investigaciones realizadas en las diversas secuencias de estas áreas Mediterráneas y Atlánticas aportaron los primeros datos mineralógicos y geoquímicos completos sobre estos sedimentos (Martínez-Ruiz *et al*. 1992, Ortega Huertas *et al*. 1995 1998). En estas secciones, al igual que en otras de carácter marino de esta misma edad, el limite K/T está marcado por una lámina rojiza de 2-3 mm de espesor que presenta un contacto neto con los sedimentos supra e infrayacentes. Esta lámina está mejor conservada en las secciones de la Cordillera Bética, en el Kef y también en la sección de Zumaya en la Cuenca Vasco-Cantábrica. Sobre ella se depositó un capa de arcilla, bien preservada en todas las secciones, y donde progresivamente aumenta el contenido en carbonatos debido a la recuperación en la productividad biológica. Gradualmente la litología cambia a sedimentos de tipo margoso o margocalizo similares a los del Cretácico superior.

Entre los resultados obtenidos en estas secciones, son especialmente interesantes las fluctuaciones en el contenido en carbonatos y arcillas en los sedimentos que marcan el tránsito K/T, la presencia de esférulas en la lámina K/T, las elevadas concentraciones de PGE y otros elementos traza, así como las variaciones en la composición isotópica del C, O, N y Sr. La lámina K/T está compuesta por esmectita y abundantes esférulas. Los estudios mineralógicos y geoquímicos demostraron que éstas se encuentran alteradas diagenéticamente a óxidos de Fe y a feldespato potásico, aunque independientemente de su composición presentan morfologías similares, análogas a las originadas por fenómenos de impacto. El análisis textural puso de manifiesto, contrariamente a lo considerado hasta ese momento, que también todas ellas presentan el mismo tipo de texturas. Las características texturales junto, con la morfología, permitieron interpretar que su origen de debió a un enfriamiento relativamente rápido de gotas de fundido en la parte más alta y energética de la nube del material pulverizado producida por un impacto (Martínez-Ruiz *et al*. 1997). Por otra parte, la analogía morfológica y textural de todos los tipos de esférulas sugiere un precursor único. En relación con éste ha sido particularmente

relevante el hallazgo de núcleos, conservados en algunas de estas esférulas, que están enriquecidos en Ir, Pt, Pd y Ni y cuya composición sugiere que el precursor fue material máfico (Martínez-Ruiz *et al*., op.cit.). De hecho, los contenidos en Tierras Raras (REE) indican una composición muy próxima a la de meteoritos, por lo que ciertamente pueden considerarse un relicto del material precursor y, por tanto, una prueba sólida a favor de una hipótesis de tipo extraterrestre. Además de los datos obtenidos del estudio de las esférulas, se ha reconocido en los sedimentos del límite un enriquecimiento anómalo en elementos extraterrestres que igualmente apoya la hipótesis de Alvarez y su colaboradores (Martínez Ruiz *et al*. 1994a). Los estudios sobre la composición isotópica del O, Sr, C y N también han aportado pruebas sobre los cambios medio ambientales acaecidos. Así, los resultados de los análisis isotópicos de C en carbonatos ponen de manifiesto el descenso brusco en la productividad biológica, y su comparación con la composición isotópica del C y N en la materia orgánica permite establecer en qué condiciones se produjo la recuperación en la productividad biológica al comienzo del Terciario (Martínez-Ruiz *et al*. 1994b).

La reconstrucción de los desastres medio ambientales acaecidos y del propio fenómeno de impacto ha requerido un análisis detallado de los fenómenos digenéticos que han afectado a los sedimentos de hace 65 Ma, y que han podido modificar su composición con posterioridad al depósito. Así, en la Cuenca Vasco-Cantábrica se ha comprobado que los procesos diagenéticos han afectado más sensiblemente a la composición de las asociaciones de minerales de la arcilla (Ortega-Huertas *et al*. 1995, 1998). En las secciones de la Cordillera Bética, diversos indicadores de oxigenación, así como el descubrimiento de anomalías de Eu, ponen de manifiesto igualmente que condiciones extremadamente reductoras pueden haber modificado las concentraciones originales de los PGE y de otros elementos traza, tradicionalmente utilizados para deducir la composición del cuerpo extraterrestre (Martínez-Ruiz *et al*. 1999).

Aceptada mayortiariamente la hipótesis del impacto, se planteó la búsqueda del cráter como un importante desafío para la comunidad científica. El descubrimiento de diversos afloramientos de esta edad en la zona del Caribe llevaron a considerar la estructura de Chicxulub en la península de Yucatán como el mejor candidato dada su edad y tamaño. El primer trabajo que hizo referencia a la estructura de Chicxulub como un posible cráter fue el de Penfield y Camargo en 1981. Estos autores ya apuntaron que podía tratarse del cráter del impacto que causó la extinción del final del Cretácico. A pesar de ello, durante años se tuvo en cuenta esta idea, y no fue hasta la década de los 90, al encontrarse evidencias más claras de un impacto meteorítico en esta región, cuando se le prestó una mayor atención (ej., Bohor 1990, Sharpton *et al*. 1990). Las dataciones realizadas confirmaron que efectivamente existía una relación entre la edad de lo materiales allí depositados y el límite K/T (ej., Hildebrand *et al*. 1991, Kring y Boynton 1992, Sharpton *et al*. 1992). Las medidas de anomalías gravimétricas y las perforaciones realizadas también revitalizaron en estos años la hipótesis de Alvarez y colaboradores. Sin embrago, aunque se obtuvieron cada vez más pruebas sobre la conexión entre esta estructura y el impacto (ej., Sigurdsson *et al*. 1992, Sharpton *et al*. 1994, Koeberl *et al*. 1994), la idea no fue plenamente aceptada y diversos autores proponían que los depósitos encontrados en Chicxulub tenían un origen volcánico (ej., Jéhanno *et al*. 1992, Lyons y Officer 1992). A raíz de esta polémica, surgen varias propuestas de perforación para el "Ocean Drilling Program" con el objetivo de confirmar la hipótesis. El Programa aprueba dos campañas que contemplaban este objetivo, la 165, que se realizó en 1995 en el Golfo de Méjico y la 171B, que se realizó en 1997 para perforar a unos 2000 km. de distancia del supuesto cráter. Durante la campaña 165 se obtuvieron sedimentos análogos a los encontrados en diversos afloramientos del límite K/T de la zona del Caribe, aunque la recuperación de los mismos no fue tan buena como la esperada.

Durante el Leg 171B, campaña en la que participó una de nosotros (FMR), y en relación con el cual hemos sido responsables de las investigaciones

mineralógicas y geoquímicas del límite K/T, se realizaron varias perforaciones en la plataforma de Blake Nose (Atlántico NO) donde cabría esperar un depósito de espesor considerable marcando el límite K/T dada la proximidad al cráter. Las previsiones efectivamente se cumplieron, y se obtuvieron varios testigos con un registro completo de los sedimentos de esta edad, recuperándose una capa de arcilla de hasta 17 cm de espesor marcando el limite K/T, y con un contacto neto con los sedimentos del Maastrictiense superior y Daniense basal (Norris, Kroon, Klaus - Martínez-Ruiz *et al*. 1998). Los sedimentos del Maastrichtiense final están deformados debido a la energía sísmica liberada tras el impacto. Esta deformación es además característica en todas las secciones proximales (Alvarez *et al*. 1992, Smit 1999, Norris *et al*. 2000). Como consecuencia, la estratigrafía precisa no ha podido ser establecida, pero sí se ha demostrado que estos sedimentos son muy homogéneos, incluso desde el punto de vista de su composición mineralógica y geoquímica (Martínez-Ruiz *et al*. 2001a, b). Solamente se han encontrado algunas fluctuaciones en la concentración de elementos mayores y traza, relacionadas con cambios en la oxigenación o con la composición de los aportes detríticos. La estratigrafía del Daniense basal está perfectamente preservada, y aquí se registran algunos enriquecimientos en ciertos elementos, como es el caso del Mn, debidos fundamentalmente a procesos de alteración diagenética. También aquí se han detectado las mayores concentraciones de Ir, lo que sugiere una posible removilización y un origen relacionado con el depósito de la fracción más fina del material pulverizado generado por el impacto (Martínez-Ruiz *et al*. 2001b)

Los cambios más significativos en cuanto a litología, composición mineralógica y geoquímica corresponden a la capa de arcilla que señala el límite K/T. Esta capa está compuesta mayoritariamente de esférulas de hasta 1 mm de diámetro, diagenéticamente alteradas a esmectita, con morfologías ovales o esféricas. Teniendo en cuenta la morfología, color y textura superficial pueden diferenciarse varios tipos de esférulas (Martínez-Ruiz *et al*. 2001c). Estas diferencias responden a variaciones composicionales en el material precursor.

Aunque el material original ha sido reemplazado casi por completo por esmectita, en algunas de estas esférulas se han detectado relictos del material vítreo, lo que constituye una evidencia clara de la composición del material precursor. Además de ello, la composición química de esta capa de esférulas, especialmente la referida a REE, también permite establecer la composición del material original, y que deriva mayoritariamente de rocas de la corteza terrestre y dada la proximidad al cráter lógicamente cabría esperar que en Blake Nose el material derivado del impacto corresponda fundamentalmente a los materiales de la zona del cráter.

En definitiva, los depósitos hallados en la región de Blake Nose constituyen una prueba adicional de que la estructura de Chicxulub representa el cráter del impacto que causó la extinción de final del Cretácico. La comparación de estos depósitos con otros más distales también permite establecer cuales fueron los patrones de distribución del material pulverizado generado por el impacto. En concreto, los contenidos en REE y sus patrones de normalización a condritos ponen de manifiesto la mayor contribución de material terrestre en zonas próximas a Chicxulub, mientras que en las secciones más distales (Dominio Mediterráneo y Cuenca Vasco-Cantábrica) la contribución extraterrestre relativa es mucho más significativa.

Las últimas dos décadas han supuesto un hito importante en el conocimiento de las causas y efectos del evento catastrófico que provocó una de las extinción en masa más importantes a lo largo de la historia de la Tierra. Aunque aún quedan numerosas cuestiones abiertas en relación con esta catástrofe, y son muchas las investigaciones y proyectos aun por realizar hasta el completo entendimiento de todos los desastres medioambientales acaecidos en esta época de la historia geológica.

Agradecimientos

Proyectos BET2000-1493 y REN2000-0798 (MCYT), Grupo de Investigación RNM0179 de la Junta de Andalucía, Ocean Drilling Program y CIC de la Universidad de Granada.

Referencias

Alvarez LW, Alvarez W, Asaro F, Michel H (1980) Science 208: 1095-1108.

Alvarez LW, Alvarez W, Asaro F, Michel H (1984) Science 223: 1183-1186.

Alvarez W, Smit J, Lowrie W, Asaro F, Margolis SV, Claeys P, Kastner M, Hildebrand, AR (1992) Geology 20: 697-700.

Bohor BF (1990) Geol Soc Ame Sp Paper 247: 355-342.

Courtillot V, Besse J, Vandamme D, Montigny R, Jagger JJ, Capetta (1986) Earth Planet Sci Letters 80: 361-374.

Courtillot V, Cisowski S (1987) Lunar Planet Sci 18: 103-104.

Hildebrand AR, Pewnfield GT, Kring DA, Pilkington M, Camargo ZA, Jacobsen SB, Boynton WV (1991) Geology 19: 867-871.

Hsü K (1980) Nature 285: 201-203.

Jéhanno C, Boclet D, Froget L, Lambert B, Robin E, Rocchia R, Turpin L (1992) Earth Planet Sci Letters 109: 229-241.

Koeberl C, Sharpton VL, Schuraytz BC, Shirey SB, Blum JD, Marin L.E (1994) Geochim Cosmochim Acta 58: 1679-1684.

Kring DA, Boynton WV (1992) Nature 358: 141-144.

Lyons JB, Officer CB (1992) Earth Planet Sci Letters 109: 205-224.

Martínez Ruiz F, Ortega Huertas M, Palomo I, Barbieri M (1992) Chem Geol 95: 265-281.

Martínez-Ruiz F, Ortega-Huertas M, Palomo I (1994 a) Miner Mag 58A: 563- 564.

Martínez Ruiz F, Bernasconi S, Mckenzie JA (1994 b) Miner Mag 58A: 561-562.

Martínez-Ruiz F, Ortega-Huertas M, Palomo I, Acquafredda P (1997) Sed Geol 1113: 137-147.

Martínez-Ruiz F, Ortega-Huertas M, Palomo I (1999) Terra Nova 11: 290-296.

Martínez-Ruiz F, Ortega-Huertas M, Kroon D, Smit J, Palomo I, Rocchia R (2001 a) Geol Soc London Sp Pub 183: 131-148.

Martínez-Ruiz F, Ortega-Huertas M, Palomo I, Smit J (2001 b) Geol Soc London Sp Pub 183: 149-161.

Martínez-Ruiz F, Ortega-Huertas M, Palomo (2001 c) Clay Miner 36:49-60.

Norris RD, Kroon D, Klaus A, Martínez-Ruiz F, 171B Shipboard Scientific Party (1998) Init Rep ODP 171B: 749 p.

Norris RD, Huber BT, Self-Trail J (1999) Geology 27: 419-422.

Norris R D, Firth J, Blusztajn JS, Ravizza G (2000) Geology 28: 1119–1122.

Officer CB, Drake CL (1983) Science 219: 1383-1390.

Officer CB, Drake CL (1985) Science 227: 1161-1167.

Ortega Huertas M, Martínez Ruiz F, Palomo I, Chamley H (1995) Sed Geol 94:209-227.

Ortega Huertas M, Martínez Ruiz F, Palomo I, González I (1998) Clay Miner 33: 483-500.

Penfield GT, Camargo ZA (1981) Soc Explor Geoph 51st An Meeting: 37.

Rusell DA, Rice RG (1982) Proc. Ottawa WS 1981 39: 151.

Sharpton VL, Schuraytz BC, Jones J (1990) Meteoritics 25: 408-409.

Sharpton VL, Dalrymple, GB, Marin LE, Ryder G, Schuraytz BC, Urrutia J (1992) Nature 359: 819-821.

Sharpton VL, Marin LE, Schuraytz BC (1994) Lunar Planet Inst Contri 825: 108-110.

Sigurdsson H, D'Hont S, Carey S (1992) Earth Planet Sci Letters 109: 543-559.

Smit J (1999) Ann Rev Earth Planet Sci 27: 75-113.

Smit J, Hertogen J (1980) Nature 285: 198:200.

Smit J, Klaver G (1981) Nature 292: 47-49.

Smit J, Kyte F (1984) Nature 310: 403-405.

Smit J, Romein AJT (1985) Earth Planet Sci Letters 74: 155-170.

Turekian KK (1982) Geol Soc Ame Spec Pap 190: 243-249.

EVOLUCIÓN DE LA DIAGÉNESIS Y METAMORFISMO DE GRADO BAJO EN LAS ROCAS METAPELÍTICAS DEL SUR DE SIERRA ESPUÑA (SE MURCIA)

Abad I [a], Nieto F [a], Velilla N [b]

[a] Dpto. de Mineralogía y Petrología e IACT. Universidad de Granada.
[b] Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

En las Zonas Internas de la Cordillera Bética se distinguen tres complejos en sentido tectónico ascendente: el Nevado-Filábride, el Alpujárride y el Maláguide; estos, a su vez, se caracterizan por la superposición de un número variable de unidades tectónicas. Sierra Espuña, al SE de Murcia, en la parte oriental de las Zonas Internas de la Cordillera Bética, está formada en su borde meridional y parte del oriental, por la imbricación de unidades tectónicas, que desde la más alta a la más baja son: Morrón de Totana, La Santa, Yéchar, Jaboneros y Los Molinos. La última es la única unidad alpujárride claramente representada, mientras que las restantes, excepto Morrón de Totana, que es maláguide, presentan un carácter metamórfico, estratigráfico y tectónico “intermedio” entre el Alpujárride y el Maláguide (Sanz de Galdeano *et al.* 2001). En síntesis, las unidades citadas están constituidas por dos formaciones: (a) una formación detrítica permo-triásica compuesta por conglomerados, areniscas y rocas pelíticas rojas y (b) una formación triásica carbonatada predominantemente dolomítica.

Desde el punto de vista del metamorfismo, el área sur-oriental de Sierra Espuña cubre el rango desde las condiciones de diagénesis en el Complejo Maláguide hasta la facies de esquistos verdes en el Complejo Alpujárride. Por eso, esta sierra es especialmente interesante para el estudio de la evolución completa de una secuencia de metamorfismo de grado muy bajo. Su caracterización mineral y textural mediante difracción de rayos X y microscopía óptica y electrónica (SEM/TEM), permite establecer los procesos progrados y retrógrados que han operado durante la evolución metamórfica. Las rocas que se

han muestreado para cubrir los objetivos de esta investigación, pertenecen a la formación detrítica de las unidades tectónicas arriba indicadas.

El caracter metaestable de estas muestras se manifiesta tanto por la heterogeneidad de los valores de la cristalinidad de la ilita (IC) y la alta dispersión en los rangos de los vectores de intercambio de las micas, como por las asociaciones minerales y los politipos. En muestras diagenéticas (Morrón de Totana, La Santa) coexisten fengitas, paragonitas y micas intermedias Na-K junto con cuarzo, clorita, feldespatos, carbonatos y hematites. La coexistencia de micas intermedias con los miembros extremos de la solución sólida indica el caracter metaestable de las primeras. Además, la presencia simultánea en muestras diagenéticas de los politipos 1Md, 1M y 2M, confirma la ausencia de equilibrio.

A escala reticular, las rocas metapelíticas de la Unidad de Morrón de Totana se caracterizan por la presencia de material amorfo, interestratificados ilita/esmectita con orden tipo R4 y paquetes de mica (100-400 Å). Las muestras de la Unidad de La Santa presentan una etapa más avanzada en la evolución prograda, con paquetes más gruesos (200-700 Å), composiciones ilíticas y fengíticas para las micas y ausencia de interestratificados ilita/esmectita, además de paragonita y micas Na-K. Aunque los paquetes se hallan ligeramente desorientados, esta desorientación no es tan evidente como en las muestras de la Unidad de Morrón de Totana. En la Unidad de Yéchar (anquizona), y más claramente, en la de Los Molinos (facies de esquistos verdes), las relaciones texturales son menos complejas, las composiciones de las micas más homogéneas y los paquetes tienen espesores >400 Å y aspecto muy cristalino.

En una roca metamórfica, la coexistencia de minerales formados durante diferentes momentos de la evolución PTt es un hecho bien conocido cuando el grado de metamorfismo es lo suficientemente alto como para permitir el reconocimiento de las relaciones texturales. Comparativamente, en las facies de grado inferior a la de esquistos verdes, este aspecto ha sido objeto de menor

atención porque la mayoría de los estudios se han basado casi únicamente en difracción de rayos X. Giorgetti *et al.* (1998) describió tres etapas en la génesis de los metasedimentos del Verrucano (N Apeninos, Italia) con la sudoita como uno de los productos de la primera fase retrógrada. En Sierra Espuña, la sudoita está presente junto a la clorita trioctaédrica, como en las rocas del Verrucano. Cuando ambas fases cloríticas se observan juntas a escala reticular, la sudoita corta claramente a la clorita trioctaédrica. Nieto *et al.* (1994) describieron por primera vez un proceso retrodiagenético en Sierra Espuña, que produjo la alteración de la clorita trioctaédrica a esmectita en las rocas de grado más alto de la sierra (Los Molinos y Yéchar). En las muestras de la Unidad de Morrón de Totana, tanto la sudoita como la clorita trioctaédrica están afectadas por retrogradación a esmectita, como ponen de manifiesto las imágenes reticulares, con la incorporación esporádica de capas a 10 Å, e incluso, paquetes de no más de 150 Å. Por lo tanto, en Sierra Espuña pueden definirse al menos tres episodios de génesis mineral: la clorita trioctaédrica se generó presumiblemente durante el episodio de mayor grado metamórfico o diagenético; la sudoita es un producto retrógrado como en el Verrucano y, finalmente, la esmectita dioctaédrica es el producto final, consecuencia de la retrodiagénesis.

La circulación de fluidos asociados a zonas de fallas es un mecanismo que favorece las reacciones de retrogradación. En un contexto estructural como el de Sierra Espuña, basado en la imbricación de unidades, posteriormente afectadas por fallas y pliegues y, finalmente, por un levantamiento que se prolonga desde el Mioceno Superior hasta el presente, es fácil entender los procesos retrógrados que normalmente suelen estar relacionados con eventos tectónicos durante los que el flujo de fluidos y la razón fluidos/roca se incrementa. De acuerdo con Nieto *et al.* (1994), el levantamiento de la Cordillera Bética facilitaría la introducción de aguas freáticas en el sistema, lo que favorecería un ambiente reactivo apropiado para la génesis de esmectita.

A pesar de todos estos procesos, en la Unidad de Los Molinos coexisten un pequeño número de fases en equilibrio químico y los filosilicatos metamórficos se encuentran perfectamente orientados según la foliación de crenulación, formando cristales de características típicamente metamórficas. Por tanto, finalmente, todos los cambios texturales y composicionales que han operado durante la evolución diagenética y metamórfica al sur de Sierra Espuña, conducen a un sistema más simple, que es el característico de las condiciones de esquistos verdes.

Referencias

Giorgetti G, Goffé B, Memmi I, Nieto F (1998) Eur J Mineral 10: 1295-1308.

Nieto F, Velilla N, Peacor DR, Ortega-Huertas M (1994) Contrib Mineral Petrol 115: 243-252.

Sanz de Galdeano C, Martín-Martín M, Estévez A (2001) Est Geol 56 269-278.

Recibido el 24 de julio de 2001

Aceptado el 10 de septiembre de 2001

DIFERENCIAS ENTRE METAMORFISMO DE CONTACTO Y REGIONAL EN CONDICIONES DE MUY BAJO GRADO. EL CASO DEL BATOLITO DE MONCHIQUE EN LA ZONA SUR PORTUGUESA

Abad I [a], Nieto F [a], Velilla N [b], Suarez-Ruiz I [c]

[a] Dpto. de Mineralogía y Petrología e IACT. Universidad de Granada.
[b] Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.
[b] Instituto Nacional del Carbón, CSIC. Oviedo.

En las secuencias de tipo *flysch* de la zona Sur Portuguesa (Macizo Ibérico), Abad *et al.* (en prensa) han descrito una evolución creciente dentro del grado metamórfico muy bajo desde el SO al NE. En estos terrenos, se emplaza el batolito de Monchique, un macizo sienítico de forma elíptica y 63 km^2, de edad Cretácico Superior (Abranches y Canilho 1981). El emplazamiento tuvo lugar en un ambiente tranquilo en los materiales marinos de la formación más meridional, la Formación Brejeira, que es una secuencia turbidítica, de litología heterogénea, constituida fundamentalmente por areniscas oscuras y pizarras, de edad Namuriense Medio-Westfaliense Inferior (Oliveira *et al.* 1979).

Este contexto permite estudiar el efecto del metamorfismo térmico puro en una secuencia donde los efectos metamórficos regionales son mínimos. Mientras que la influencia térmica sobre la reacción de ilitización está bien documentada en las series que han experimentado diagénesis de enterramiento, existe poca información acerca del comportamiento mineralógico de las arcillas en la vecindad de las aureolas térmicas provocadas por metamorfismo de contacto (Merriman *et al.* 1986, Roberts *et al.* 1990, Bühmann 1992) y las conclusiones extraídas hasta el momento son contradictorias.

Con el objetivo de determinar el efecto térmico de la intrusión de Monchique en las metapelitas de grado muy bajo encajantes, se ha abordado el estudio de las texturas, asociaciones minerales y composición química de los filosilicatos, y se ha correlacionado con los valores del parámetro de madurez orgánica, es

decir, la reflectancia de la vitrinita, Rr (%). Con este fin, se muestrearon los alrededores del batolito en un rango de varios kilómetros.

La mineralogía de las metapelitas de grado muy bajo, determinada por difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM, imágenes BSE) comprende, fundamentalmente, una matriz filosilicatada de grano muy fino (<5 µm), y una fracción más gruesa, de aspecto detrítico, formada por cuarzo, filosilicatos (mica y clorita), feldespatos y óxidos de Fe y Ti. Los clastos de mica/caolinita y mica/clorita sólo forman parte de la fracción gruesa, están diseminados en la matriz y tienen tamaños de hasta 50 µm de longitud. Además, algunas rocas pelíticas contienen interestratificados de ilita/paragonita y paragonita, así como cantidades significativas de caolinita. En la mayoría de las muestras no hay evidencias de una fábrica de deformación y la orientación de las fases detríticas más gruesas corresponde a la estratificación (S_0). Tales aspectos son coincidentes con los descritos por Abad *et al.* (en prensa) para las metapelitas no afectadas por el metamorfismo de contacto. Las corneanas muestran una asociación claramente distinta constituida por cuarzo, feldespatos Na-Ca, biotita, cordierita, andalucita y clorita, y una fábrica notablemente diferente. El tamaño de grano es mayor (hasta 100 µm) y el aspecto más cristalino. Respecto a los parámetros de las micas, el espaciado basal d_{001} tiene un valor medio de 9.99 Å ($\sigma < 0.02$) y el parámetro b, presenta un valor medio de 8.99 Å ($\sigma = 0.01$).

A partir de los datos de XRD y SEM, se han seleccionado tres muestras del corte sur de la intrusión para el estudio en el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Las dos más meridionales son muy similares entre sí, aunque se encuentran separadas por 1.5 km. En ambas se han identificado paquetes de mica bien definidos y sin defectos, y una textura moteada muy evidente. La tercera muestra corresponde a una corneana tomada a 30 m del contacto y contiene también paquetes de micas con estas características. Sin embargo, los paquetes de clorita son más frágiles y muestran un aspecto alterado con la

incorporación de capas de menor espaciado. Los análisis (AEM) presentan composiciones pobres en cationes octaédricos y contenidos en sílice excesivamente altos.

El efecto del batolito sobre los valores de la cristalinidad de la ilita (IC), que oscilan entre 0.3 y 0.6° $\Delta 2\theta$, es mínimo y difuso; no produce, como en otras localidades, una distribución de isocristas concéntricas decrecientes y sólo algunos valores puntuales del IC, dispersos, son inferiores a los normalmente encontrados en las Formaciones Brejeira y Mira (Figura 2 de Abad *et al.* en prensa). Los tamaños de cristalito de las micas medidos directamente en las imágenes reticulares son coincidentes con los tamaños medidos en las metapelitas previamente estudiadas (Abad *et al.* en prensa). Es decir, el IC registra pobremente el metamorfismo de contacto porque la mica no ha recristalizado de forma apreciable.

La comparación de los análisis de las micas (EDX) de las rocas próximas al batolito con los previamente obtenidos en otras rocas de la Formación Brejeira (Abad *et al.* enviado), muestra que la dispersión de valores y los rangos de los diferentes vectores de intercambio químico son muy similares, incluso muy cerca de la intrusión. Las micas de las corneanas tienen composiciones próximas a las de una moscovita ideal, con bajos componentes fengítico e ilítico.

Los valores de Rr (%), obtenidos en muestras de hasta una distancia máxima de la intrusión de 3 km, varían entre 4.0 y 5.5 %, intervalo que corresponde a un grado de evolución orgánica equivalente al rango de las antracitas y meta-antracitas, es decir, temperaturas superiores a 300º C. Otro dato que indica las altas temperaturas alcanzadas a esas distancias es la presencia de coque natural con estructura en mosaico.

Por tanto, los parámetros cristaloquímicos de los filosilicatos de las metapelitas próximas al batolito son coincidentes con los presentados por Abad

et al. (en prensa) correspondientes a las metapelitas de las secuencias *flysch* de la ZSP no afectadas por metamorfismo de contacto. Si se tiene en cuenta que una de las principales diferencias entre los procesos de metamorfismo regional y de contacto es su duración temporal, esto parece indicar que este tipo de parámetros son insensibles a las altas temperaturas que provoca una intrusión en su emplazamiento durante un intervalo de tiempo geológico relativamente corto. Desde el punto de vista mineralógico, el efecto térmico sólo es apreciable en algunos puntos, y a menos de 50 m del contacto, donde se han desarrollado corneanas. En las rocas metapelíticas muestreadas a mayores distancias, los valores de cristalinidad son coherentes con el metamorfismo de grado muy bajo de carácter regional, pero incoherentes en relación a la proximidad de la intrusión ígnea. La temperatura sugerida por los valores de IC es muy inferior a la que indica la reflectancia de la vitrinita, en concordancia con las indicaciones de Srodon (1979) y Aoyagi y Asakawa (1984) de que ante un rápido incremento de temperatura, la respuesta de los minerales de la arcilla es mucho menor que la de la materia orgánica. La lenta velocidad de reacción de los minerales de la arcilla debe de ser la causa de que no haya respuesta ante un evento térmico intenso, pero breve.

Referencias

Abad I, Nieto F, Mata MP, Velilla N (en prensa).

Abranches MCB, Canilho MH (1981) Soc Geol Portugal 22: 385-390.

Aoyagi K, Asakawa T (1984) Amer Asocc Petrol Geol Bull 68: 903-913.

Bühmann C (1992) Clays Clay Mineral 40: 53-64.

Merriman RJ, Bevins RE, Ball TA (1986) J Petrol 27: 1409-1436.

Oliveira JT, Horn M, Paproth E (1979) Comunic Serv Geol Portugal 65: 151-168.

Roberts B, Morrison C, Hirons S (1990) J Geol Soc London 147: 271-277.

Srodon J (1979) Proc 6th Int Clay Conf Oxford: 251-260

Recibido el 13 de julio de 2001

Aceptado el 24 de julio de 2001

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF THE CLAY FRACTION OF THE SEDIMENTS OF THE CONTINENTAL SHELF AND UPPER SLOPE BETWEEN ESPINHO AND AVEIRO (PORTUGAL)

Abrantes I [a], Rocha F [b], Dias J [c]

[a] E.S.E./Instituto Superior Politécnico de Viseu. Portugal.
[b] Dpto. de Geociencias. Universidade de Aveiro. Portugal.
[c] UCTRA. Universidade do Algarbe. Faro. Portugal.

Introduction

In the studied area the continental shelf is narrow, with a width between 38 km (near Aveiro Canyon) and 50 km (off Furadouro) and corresponding to a gently westward plunging monoclinal of cretaceous and cenozoic formations (Musellec 1974). Mesozoic limestones outcrop in the mid and outer shelf. The shelf break lies at a mean depth of 160 m.

Between centuries X and XVIII, alongshore currents transported sediments southward developing a sandy spit that closed the bay where the Vouga river discharged into, forming the Aveiro lagoon which discharges to the study area.

The shelf sedimentary cover is dominated by sand. Gravel occurs in the middle and outer shelf and consists of relict sediments correlated with paleo-litorals. The mud (silt and clay) content is generally low, with an average content of 5%, and shows an increasing to the open sea (Figure 1). This distribution point out to the effectiveness of the lagoon as a natural sediment trap (Dias *et al.* 1984, Abrantes *et al.* 1994) and to hydrodynamics conditions which do not allow the deposition of this particles.

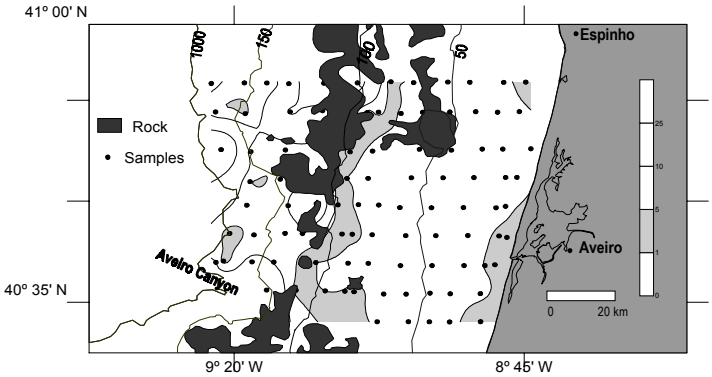


Figure 1. Distribution map of fine fraction (silt and clay).

The objective of the present study is to put in evidence the mineralogical characteristics of the clay fraction in order to contribute to a better knowledge of the sedimentary dynamics of this area.

95 undisturbed samples were collected using “Smith-McIntyre” type grab sampler. The mineralogical composition of the clay fraction was analysed by X-Ray Diffraction. For semi-quantitative determinations criteria recommended by Schultz (1964), Barahona (1974) and Thorez (1976) has been followed.

Results and discussion

The dominant mineral in the clay fraction is illite with an average content of 53%, followed by kaolinite (average 27%) and smectite (11%). Minor components are chlorite (6%), irregular mixed-layers illite-chlorite (3%) and illite-smectite (2%). The distribution of illite, kaolinite, smectite and chlorite is show in figure 2.

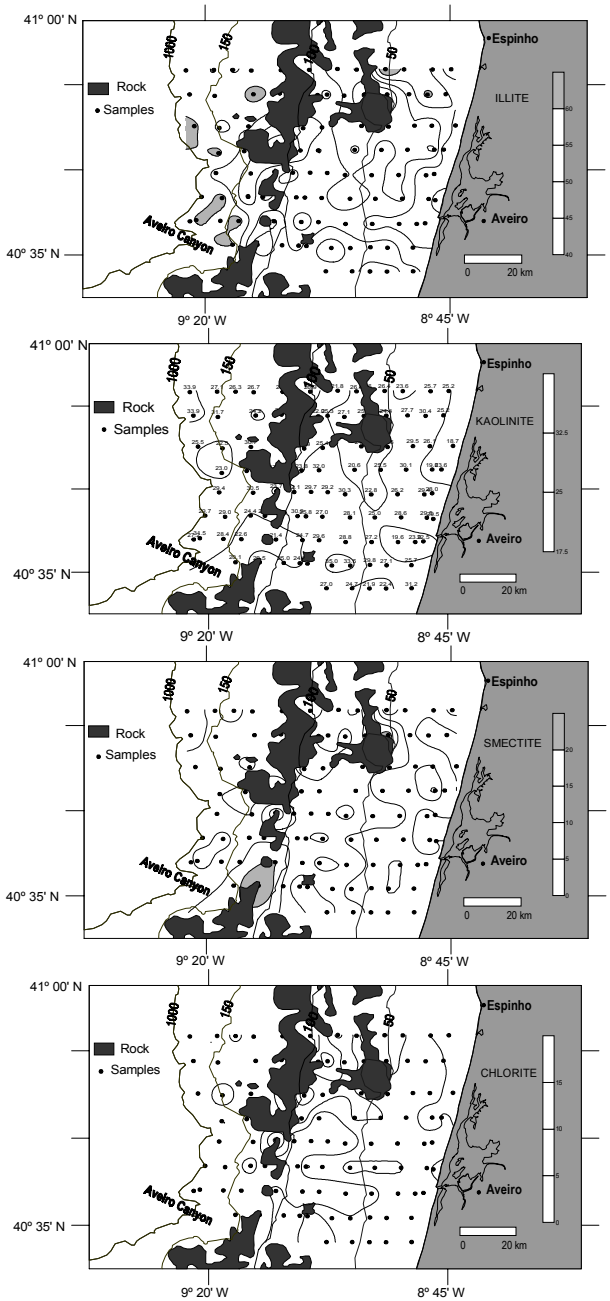


Figure 2. Distribution maps of illite, kaolinite, smectite and chlorite.

The lower values of illite occur in the middle shelf. Near the coast the increase of illite might be related to the input of sediments: 1) from the Douro river due to litoral drift, 2) erosion of the coast and 3) supply from Aveiro lagoon, where illite is the mineral dominant. In the outer shelf and upper slope the lower values of the bottom energy level allow deposition of illite. Alteration processes in the marine environment can explain the decrease of illite cristallinity, seaward.

Kaolinite has been identified in all the samples, revealing an opposite behaviour in regards to illite and smectite.

Smectite shows a general increase toward open sea. This mineral is, in general, the finer one and only settle in calmer environments. In fact, the higher values of smectite occur in the southern outer shelf, which seems to be a low-energy area favourable to the deposition of this mineral.

Distribution of chlorite reveals a decrease with depth. In the northern inner shelf the higher contents in chlorite are possibly related with shoreline erosion of Palaeozoic chlorite-rich schists.

References

Abrantes I, Magalhães F, Dias JMA (1994) Gaia 8: 97-104.

Barahona E (1974) Ph D Thesis. Granada Univ. Spain. 398 p.

Dias JMA, Pilkey OH, Heilweil VM (1984) Com Serv Geol Portugal 70: 93-101.

Musellec P (1974) 3rd Cycle Thesis. Rennes Univ. 170 p.

Rocha F (1993) Ph D Thesis. Aveiro Univ. Portugal. 399 p.

Schultz LG (1964) *US Geol Surv Prof Paper* 391-C: 1-31.

Thorez J (1976) Practical identification of clay minerals. G. Lelotte. Bruxelles. 99 p.

Recibido el 12 de julio de 2001

Aceptado el 23 de julio de 2001

FORMACION DE NONTRONITA A PARTIR DE LA DISOLUCION OXIDATIVA DE PIRITA EN METAVULCANITAS ACIDAS DEL ANTICLINORIO DE OLIVA DE MERIDA (BADAJOZ)

Fernández Caliani JC [a], Crespo E [b], Rodas M [b], Luque FJ [b], Barrenechea JF [b]

[a] Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.
[b] Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.

La nontronita es una esmectita dioctaédrica, de composición férrica, que generalmente se origina en ambientes continentales, por meteorización química o alteración hidrotermal de baja temperatura de rocas básicas o ultrabásicas (Keeling *et al.* 2000), o bien en las zonas activas de los fondos oceánicos, por precipitación directa de fluidos hidrotermales (Köhler *et al.* 1994). En este trabajo preliminar se describe una mineralización de nontronita muy singular por su asociación con rocas ácidas, y se discute su origen tomando como base las relaciones de campo y los datos petrográficos y mineralógicos. La mineralización se localiza a unos 20 km al SE de Mérida (Badajoz), en relación epigenética con materiales metavolcánicos, con intercalaciones de niveles detríticos o epiclásticos, que constituyen el núcleo precámbrico del anticlinorio de Oliva de Mérida (IGME 1988).

Las metavulcanitas presentan una textura porfídica con matriz microlítica de grano muy fino, y están compuestas esencialmente por cuarzo, feldespato alcalino (sanidina) y plagioclasa albítica, por lo que probablemente derivan de riolitas o riodacitas. Entre las intercalaciones detríticas predominan unas rocas esquistosas de colores oscuros, constituidas fundamentalmente por cuarzo, moscovita y abundantes cristales diseminados de pirita oxidada. En conjunto, estos materiales forman parte de una secuencia volcanosedimentaria que contiene pequeñas masas de sulfuros masivos, cuya alteración supergénica ha originado abundantes bolsadas e impregnaciones de oxi-hidróxidos de hierro.

La nontronita presenta un color verde pistacho y aparece, junto con agregados dendríticos de óxidos de hierro, tapizando superficies de diaclasas que cortan a las metavulcanitas ácidas en varias direcciones (N50^{o}E, N135^{o}E). La nontronita también se observa formando pátinas y costras sobre rocas masivas caolinizadas, de tonalidades blancas y rosadas, que afloran a muro de las metavulcanitas, entre cuarzoesquistos y cuarcitas ferruginosas. Aparentemente, la nontronita presenta un aspecto masivo, si bien al microscopio electrónico de barrido se reconocen agregados de láminas irregulares, con bordes muy recortados, que a menudo se disponen sobre un núcleo esferulítico, formando haces radiados de longitud variable entre 50 y 100 µm (Figura 1). Las fases más significativas que se han detectado como impurezas son caolinita, moscovita, feldespato potásico, plagioclasa sódica, cuarzo, óxidos de hierro y abundantes cristales idiomorfos de barita.

El estudio difractométrico demuestra que se trata de una esmectita muy cristalina, con un índice de Biscaye próximo a la unidad (0,992), y un espaciado basal (001) en torno a 15 Å, lo que implica la existencia de una doble capa de agua interlaminar y la presencia de cationes de cambio divalentes. El valor medio del parámetro b*o* (9,072 Å) es característico de las esmectitas dioctaédricas férricas, compatible con un contenido de hierro octaédrico (>2 átomos por celda unidad) que se proyecta en el campo de las nontronitas (Brigatti 1983, Koster *et al.* 1999). Los espectros de infrarrojos confirman el carácter nontronítico de las esmectitas, y la posición de la principal banda de absorción (1031 cm^{-1}) es indicativa de que la totalidad del hierro es octaédrico (Goodman *et al.* 1976). No obstante, los análisis microquímicos por EDS de láminas seleccionadas reflejan una notable variación composicional entre nontronitas y beidellitas férricas.

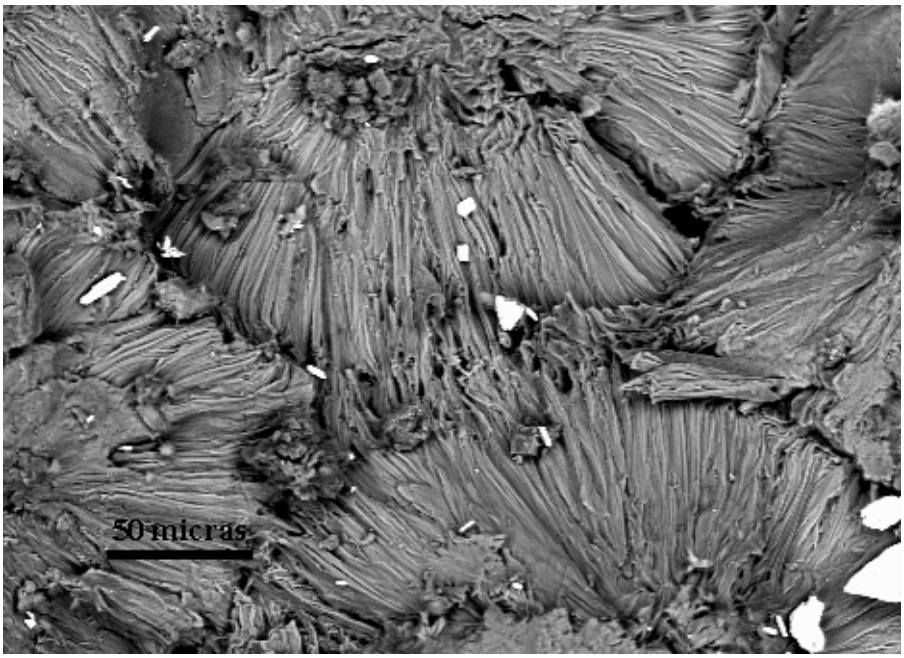


Figura 1. Imagen SEM-BSE de los agregados de nontronita.

La nontronita se ha originado, probablemente, a partir de aguas sulfatadas ricas en hierro y sílice, resultantes de la disolución oxidativa de la pirita y de la hidrólisis de los silicatos, respectivamente. En efecto, la alteración supergénica de las masas de pirita intercaladas en la secuencia volcanosedimentaria provocó la generación de aguas ácidas que hidrolizaron intensamente a los feldespatos alcalinos de las metavulcanitas, dando lugar a la formación de caolinita, si bien parte del potasio lixiviado debió fijarse en las posiciones interlaminares de los cristales de mica que normalmente acompañan a la caolinita. El exceso de sílice resultante de este proceso hidrolítico, en lugar de removilizarse en forma de ácido silícico, presumiblemente reaccionó con el sulfato férrico derivado de la oxidación de la pirita, dando lugar a la precipitación de nontronita, preferentemente en discontinuidades estructurales que actuaban como vías de circulación para los fluidos. La nontronita debió precipitar en condiciones oxidantes, a baja temperatura, cuando las soluciones fueron neutralizadas en

buena parte por la disolución de los feldespatos. Esta hipótesis genética concuerda con los trabajos experimentales de Decarreau *et al.* (1987) y Mizutani *et al.* (1991), que lograron sintetizar nontronitas a partir de geles de sílice y sulfatos de hierro mediante tratamientos hidrotermales.

Referencias

Brigatti MF (1983) Clay Miner 18: 177-186.

Decarreau A, Bonnin D, Badaut-Trauth D, Couty R, Kaiser P (1987) Clay Miner 22: 207-223.

Goodman BA, Russell JD, Fraser AR, Woodhams FWD (1976) Clays Clay Miner 24: 53-59.

IGME (1988) Memoria de la Hoja Geológica nº 804 (Oliva de Mérida), escala 1:50.000. Ministerio de Industria y Energía. 59 p.

Keeling JL, Raven MD, Gates WP (2000) Clays Clay Miner 48: 537-548.

Köhler B, Singer A, Stoffers P (1994) Clays Clay Miner 42: 689-701.

Köster HM, Ehrlicher U, Gilg HA, Jordan R, Murad E, Onnich K (1999) Clay Miner 34: 579-599

Mizutani T, Fukushima Y, Okada A, Kamigaito O, Kobayashi T (1991) Clays Clay Miner 39: 381-386

Recibido el 11 de julio de 2001

Aceptado el 25 de julio de 2001

BERTIERINA EN EL NIVEL GLAUCONÍTICO DEL APTIENSE DEL ANTICLINORIO DE BILBAO (CUENCA VASCO-CANTÁBRICA)

Jiménez-Millán J [a], Aranburu A [b], López-Horgue M [c], Nieto F [d]

[a] Dpto. de Geología. Universidad de Jaén.
[b] Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco.
[c] Dptos. de Estratigrafía y Paleontología e Ing. Minera y Metalúrgica. Univ. del País Vasco
[d] Dpto. de Mineralogía y Petrología e IACT. Universidad de Granada.

La bertierina es un filosilicato trioctaédrico que pertenece al grupo de la serpentina y presenta composición equivalente a la clorita . Su presencia ha sido generalmente detectada en las asociaciones diagenéticas de minerales de Fe que constituyen las formaciones ferruginosas sedimentarias (*ironstone*) ooidales. Aparece frecuentemente formando interestratificados o intercrecimientos con clorita. Menos frecuente es la aparición de este mineral en las asociaciones que contienen otro filosilicato rico en Fe como la glauconita. Esta comunicación describe las características mineralógicas y sedimentológicas de un nivel rico en glauconita que contiene bertierina en la zona de Trucíos dentro de la Cuenca Vasco-Cantábrica, con el objetivo de aportar datos sobre la evolución y grado del proceso de glauconitización y las modificaciones producidas por efecto de la diagénesis.

Contexto geológico

La Cuenca Vasco-Cantábrica presenta potentes series estratigráficas (hasta 15.000 m) de materiales del Mesozoico y del Paleógeno. Los mayores espesores se desarrollaron durante el Aptiense y el Albiense, aunque en este intervalo también se registraron momentos de baja tasa de sedimentación o incluso erosión preferente en zonas de alto relativo. Uno de estos momentos ocurrió durante el Aptiense inferior-Aptiense superior, al cual se asocia el nivel de glauconita de la Zona de Trucíos. Este nivel aflora en el sector occidental de la Cuenca Vasco-Cantábrica, flanco sur del Anticlinorio de Bilbao (oeste de la provincia de Bizkaia) y se caracteriza por presentar una gran continuidad lateral (más de 15 km) y gran variabilidad de potencia (máximo 5 m).

Paleogeográficamente corresponde a una zona de paleoalto relativo con desarrollo de facies carbonatadas someras de edad Aptiense inferior-Albiense superior (Zona *dispar*) con 750 m de potencia (Aranburu 1998). El nivel rico en glauconita descansa sobre calizas micríticas con corales y rudistas de edad Aptiense inferior y presenta a techo facies bioclásticas (fragmentos de briozoos y equinodermos) de edad Aptiense superior. La intensa glauconitización impide observar con claridad la naturaleza de las facies pero podría tratarse de una margocaliza arenosa, con muy bajo contenido fosilífero (serpúlidos, fragmentos de braquiópodos, foraminíferos bentónicos y placas de equinodermos). La matriz, preservada en el relleno de cavidades fosilíferas, es de naturaleza micrítica, no glauconitizada. Son abundantes los fragmentos de materia orgánica vegetal y presenta rasgos de bioturbación

Mineralogía y petrografía

La bertierina aparece en lamelas intercrecidas con clorita y glauconita formando parte de peloides cuyo tamaño varía entre 50 μm y 200 μm. La morfología de estos peloides es generalmente elíptica, globular y en algunas ocasiones irregular. Su textura interna es porosa con una disposición de lamelas entrecruzadas. La presencia de fracturas internas es raramente observada. El estudio de HRTEM ha revelado la existencia de paquetes de bertierina con espaciado de 7 Å que alternan con paquetes de glauconita con espaciado de 10 Å. En otras ocasiones aparcen paquetes de clorita con espaciado a 14 Å en posiciones texturales similares a las descritas previamente para la bertierina. Los microanálisis realizados sobre los paquetes de bertierina y clorita ofrecen las siguientes composiciones promedio normalizadas a 28 cargas:

Bertierina: $[Si_{2.30}Al_{1.70}]\ O_{10}(OH)_8[Al_{0.32}Fe_{4.07}Mg_{0.68}]$

Clorita: $[Si_{2.65}Al_{1.35}]\ O_{10}(OH)_8[Al_{0.84}Fe_{3.91}Mg_{0.74}]$

Los datos de difracción de rayos X de los filosilicatos de los peloides revelan picos a 10 Å estrechos y poco afectados por la glicolación y el calentamiento, lo cual revela una baja proporción de capas expandibles. Las glauconitas son ricas

en K (entre 0,71 y 0,79 átomos por fórmula unidad -a.f.u.- normalizada a 11 oxígenos) y relativamente pobres en Fe (entre 0,85 y 1,08 a.f.u.). No se ha observado zonación de los peloides relacionada con la composición química de la glauconita. Un gran número de peloides presentan un anilllo externo de recrecimiento de calcita de tendencia poiquilotópica. Junto a los peloides glauconíticos, también se observan peloides esféricos de hasta 100 μm de apatito. Existen acumulaciones esféricas y cilíndricas de cristales subidiomorfos de pirita, donde la glauconita aparece intersticial formando intercrecimientos con paquetes de bertierina y clorita. Como constituyente de la trama, aunque en muy baja proporción, aparecen también partículas detríticas de cuarzo monocristalino anguloso (< 0,2 mm), moscovita y fragmentos bioclásticos parcialmente silicificados. Estos elementos texturales se encuentran inmersos en una matriz con elevada microporosidad formada por cristales de pequeño tamaño de cuarzo, carbonatos y cristales dispersos de pirita.

Discusión y conclusiones

La combinación de las observaciones sedimentológicas y mineralógicas ha permitido establecer los principales factores que han controlado la formación y evolución diagenética de los minerales que aparecen en el nivel ferruginoso de Trucíos. Las facies que lo engloban representan el cese de la fábrica carbonatada somera y la llegada de sedimento limoso-arenoso ligada a un ascenso rápido del nivel del mar. La bioturbación, un acúmulo anómalo de ammonites y la ausencia de biota productora de carbonato, sugieren condiciones de fondo marino hipóxicas y de baja tasa de sedimentación que debieron perdurar durante 2,5 m.a. (según Gradstein *et al.* 1994) (Rosales 1995). Estas favorecieron el desarrollo autigénico de la glauconita en microambientes parcialmente aislados, tal y como lo sugieren las características autóctonas del hábito, la morfología y composición de los peloides estudiados (según la nomenclatura de Amorosi 1997). El alto contenido en K de la glauconita y el hábito de los peloides de la zona de Trucíos revelan su carácter muy maduro. Este hecho, junto a la presencia de peloides fosfatados, indica que los

microambientes mantuvieron durante un periodo suficientemene largo las condicionadas apropiadas para la glauconitización. Este proceso de características oxidantes debió culminarse con la precipitación de anillos poiquilotópicos de calcita que no contiene Fe. La silicificación, la presencia de los nódulos de pirita con restos intersticiales de glauconita, y la existencia de bertierina y clorita intercrecida podría relacionarse con modificaciones diagenéticas posteriores a la glauconitización. La formación de la pirita postdata a los peloides glauconíticos, ya que donde existen acumulaciones de pirita sólo aparecen relictos de glauconita intersticial y no se observan recremientos calcíticos. Este hecho implicó una reducción de la disponibilidad de oxígeno en el sedimento, la cual pudo obtenerse durante el comienzo del proceso de enterramiento con la reducción de los sulfatos de las aguas de los poros a sulfuro y la liberación del Fe de la glauconita para formar pirita y bertierina. Por último, teniendo en cuenta que el nivel de glauconita soporta una serie sedimentaria con al menos 7000 m de potencia, puede concluirse que la formación de la clorita es consecuencia de un proceso diagenético de enterramiento en el que se alcanza la temperatura suficiente para que se produzca el reordenamiento estructural de la bertierina.

Agrademientos

Grupo RNM179 JA. Proyecto PB980237 MEC. Grupos 121310-G39/98 UPV.

Referencias

Amorosi A (1997) Sed Geol 109: 135-153.

Aranburu A (1998) Tesis Doctoral, inédita. Universidad del País Vasco.

Gradstein FM, Agterberg FP, Ogg JG, Hardenbol J, Van Veen P, Thierry J, Huang Z (1994) J Geophysl Res 99 (B12): 24051-24074.

Rosales I (1995) Tesis Doctoral, inédita. Universidad del País Vasco.

Recibido el 10 de julio de 2001

Aceptado el 24 de julio de 2001

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y SEDIMENTOLÓGICA DEL NIVEL DE GLAUCONITA DE LA FORMACIÓN ZUFIA (ALBIENSE SUPERIOR DE LA CUENCA VASCO-CANTÁBRICA SURORIENTAL)

Jiménez-Millán J [a], López-Horgue M [b], Aranburu A [c], Nieto F [d]

[a] Dpto. de Geología. Universidad de Jaén.
[b] Dptos. de Estratigrafía y Paleontología e Ing. Minera y Metalúrgica. Univ. del País Vasco
[c] Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco.
[d] Dpto. de Mineralogía y Petrología e IACT. Universidad de Granada.

La Cuenca Vasco-Cantábrica constituyó una amplia zona de sedimentación durante el Mesozoico y el Paleógeno que permitió el desarrollo de series estratigráficas de hasta 15.000 m de espesor en áreas de depocentro. En el intervalo Aptiense-Albiense, aunque se dieron las mayores tasas de sedimentación y, consecuentemente, los mayores espesores, también se registraron momentos de baja tasa de sedimentación o incluso erosión preferente en zonas de alto relativo. Concretamente en el Albiense superior, parte superior, tuvo lugar uno de los escasos episodios de glauconitización sucedidos en esta Cuenca que indica el establecimiento de condiciones de sedimentación anómalas relacionadas con el inicio de un estadio de transgresión. En este trabajo se estudian las características del nivel de glauconita desarrollado en este episodio en la zona de Zubielki.

Contexto estratigráfico y sedimentológico

Los principales afloramientos de este nivel de glauconita se localizan en las localidades de Zubielki y Estella-Lizarra, ambas en la provincia de Navarra. Desde el punto de vista estratigráfico, forma parte del tramo superior de la Formación Zufia (García-Mondéjar 1982) dentro de la parte suroriental de la Cuenca Vasco-Cantábrica. Esta unidad está compuesta principalmente por limolitas y margas, con areniscas en su parte inferior y escasas calizas presentando un espesor mínimo de 1580 m y una edad de Albiense superior no basal-Cenomaniense inferior. Los materiales de esta formación se depositaron

en un ambiente de plataforma marina terrígena somera de menos de 50 m de profundidad, con fondos hipóxicos y afectada por oleaje de tormenta (López-Horgue *et al*. 1999).

El intervalo glauconítico de Zubielki se sitúa dentro de un potente tramo margoso y se compone de dos capas yuxtapuestas de 30 cm de espesor. La capa basal es una grauvaca de grano muy fino con matriz micrítica y hasta un 50 % de glauconita, y presenta base erosiva. La capa superior es una limolita arcillosa con matriz carbonatada y menor proporción de glauconita. Ambas, presentan bioturbación intensa y abundantes fósiles de ammonites y braquiópodos, siendo menos abundantes los equínidos, ostreidos, gasterópodos, serpúlidos, belemnites y restos vegetales.

Mineralogía y petrografía

La matriz de este nivel es predominantemente calcítica con dolomita dispersa y se dispone como cemento que rodea a los peloides de glauconita, a las partículas de cuarzo, rutilo, moscovita y a los cristales de hematites. Los peloides de glauconita tienden a ser redondeados o elipsoidales y su tamaño más frecuente oscila alrededor de 200 μm. El interior de los peloides presenta textura porosa con lamelas de pequeño tamaño y abundantes grietas radiales. Los diagramas de rayos X de los agregados orientados de los peloides de glauconita revelan picos a 10 Å estrechos aunque ligeramente asimétricos. La intensidad de este pico se incrementa ligeramente después de la glicolación y especialmente tras el calentamiento, el cual disminuye el ensanchamiento del pico. Estas características indican la presencia de una baja proporción de capas expandibles. Desde el punto de vista composicional, se observa la existencia de una disposición zonada. El contenido en K se encuentra entre 0,66 y 0,74 átomos por fórmula unidad (a.f.u.) normalizada a 11 oxígenos. El núcleo de los peloides es más rico en K (entre 0,74 y 0,71 a.f.u.) y Fe (entre 1,22 y 1,27 a.f.u.) que el borde, cuyo contenido en K varía entre 0,66 y 0,69 a.f.u. y el de Fe entre 1,02 y 1,18 a.f.u.

Discusión y conclusiones

Las características sedimentarias indican que la base del nivel glauconítico se originó en Las características sedimentarias indican que la base del nivel glauconítico se originó en una fase de erosión importante, ligada a una etapa de bajada relativa del nivel del mar (López-Horgue *et al.* 1999), a la cual siguió el depósito de un relleno de material limoso-arenoso y micrítico. La presencia de bioturbación y la acumulación anómala de fósiles sugieren que esta etapa se desarrollo en condiciones de muy baja tasa de sedimentación. De esta forma, las corrientes no fueron lo suficientemente intensas para transportar y fragmentar los fósiles, pero sí para acarrear limo, oxigenar el medio y favorecer la cristalización de importantes cantidades de hematites. A pesar de este ambiente oxidante, la abundante presencia de microfósiles y peloides, probablemente fecales, generó un contexto sedimentario con microambientes muy favorables para la formación de glauconita. Así, la presencia exclusiva de la glauconita en el interior de los peloides indica que el proceso de glauconitización debió producirse en microambientes aislados, al menos parcialmente. El hábito, la morfología y composición de los peloides glauconíticos estudiados sugieren un carácter autóctono (según la nomenclatura de Amorosi 1997). Además, las características texturales, mineralógicas y composicionales aportan importantes datos sobre la evolución y grado del proceso de glauconitización. El contenido en K de la glauconita del borde de los peloides sugeriría un carácter maduro, mientras que el mayor contenido en K de la glauconita del núcleo de los peloides es más coherente con un estado de evolución muy maduro. Este incremento en K de la glauconita del núcleo respecto a la del borde, se encuentra directamente relacionado con el contenido en Fe, también mayor en las glauconitas del núcleo, lo cual es típico del avance en el proceso de glauconitización. Ya que los peloides de glauconita no presentan coronas de reacción externa, tales como recubrimientos rojizos de óxidos de Fe producidos por desestabilización de los filosilicatos, puede concluirse que las diferencias composicionales observadas entre el núcleo y el borde de los peloides responden al efecto del avance de la glauconitización desde el interior de los peloides, el cual es también el

responsable de la fracturación radial. La preservación de la zonación química de los peloides glauconíticos indica que el proceso de maduración no pudo completarse hasta homogeneizar la composición de todos los paquetes de glauconita. Este hecho es coherente con los indicadores de descenso relativamente rápido del nivel de energía del medio, tales como el depósito de la capa limolítico-arcillosa final y la recuperación brusca de la sedimentación margosa sin glauconita. Por tanto, este intervalo glauconítico sugiere una subida relativamente rápida del nivel del mar posterior a una fase regresiva con erosión, representando un depósito residual transgresivo. La duración de este episodio alcanzó unos pocos miles de años, ya que representa la extrema base de un intervalo estratigráfico cuyo rango temporal no sobrepasa 0, 5 x 10^6 años (duración de la subzona *perinflatum*).

Agrademientos

Grupo RNM-179 de la Junta de Andalucía. Proyecto PB98-0237 del Ministerio de Educación y Ciencia. Ayuda a grupos de investigación 121.310-G39/98 de la Univ. del País Vasco.

Referencias

Amorosi A (1997) Sed Geol 109: 135-153.

García-Mondéjar J (1982) En: El Cretácico de España, Univ Complutense Madrid: 63-84

López-Horgue MA, Owen HG, Rodríguez-Lázaro J, Orue-Etxebarria X, Fernández-Mendiola PA, García-Mondéjar J (1999) Cretaceous Research 20: 369-402.

Loutit TS, Hardenbol J, Vail PR, Baum GR (1988) En: Sea-level changes: an integrated approach (CK Wilgus, BS Hastings, CG St C Kendall, HW Posamentier, CA Ross, JC Van Wagoner eds) SEPM Special Publication 42: 183-213.

Recibido el 10 de julio de 2001
Aceptado el 23 de julio de 2001

APPLICATION OF STATISTICAL ANALYSIS TO CLAY MINERALS DATA CORRESPONDING TO RECENT SEDIMENTS FROM THE CONTINENTAL SHELF ADJACENT OFF GUADIANA ESTUARY

Machado A [a, b], Rocha F [b], Dias JA [b], Gomes C [b],

[a] Dpto. de Geociencias. Universidade de Aveiro. Portugal.
[b] CIACOMAR. Universidade do Algarve. Faro. Portugal.

The working area of the present study is located between Tavira and Huelva, in the continental shelf adjacent off Guadiana estuary, limited by the coastline and the 100 m bathymetric curve.

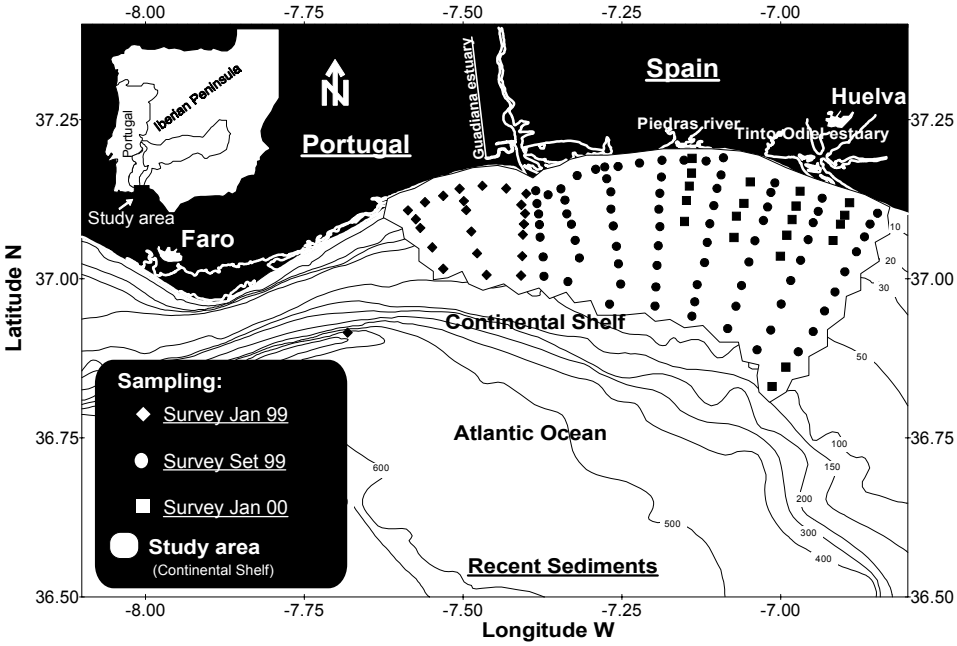


Figure 1. Sampling chart on the continental shelf.

The main goal of this research is to get information about exchange between the continental and the continental margin, in front and adjacent to the Guadiana estuary.

Samples (in number of 119) were collected in three cruises (January 1999, September 1999 and January 2000). Sediments sampling was carried out with a Smith McIntyre sampler.

The collect sediments display brownish to greyish colours and consist of fine/medium sands and clays/muds sometimes including shells.

The mineralogical composition of the sediments fine fraction (<38µm) consists mainly of Quartz (dominating mineral), Phyllosilicates (essentially Mica/Illite) and Feldspars, (K- Feldspar, Na-Ca Feldspar), Calcite, Dolomite and Anhydrite.

The < 2µm fraction was separated by a standard sedimentation classification method and the mineralogical composition was determined by X-ray diffraction (XRD) analysis.

Mineralogical qualitative and semiquantitative analyses of the sediments clay fraction did follow the criteria recommended by Schultz (1964) and Thorez (1976).

The most abundant clay minerals in the section of continental shelf under study is illite (up to ~80%), followed by kaolinite (up to ~30%) and smectite (up to ~15%). Other clay minerals found in smaller quantities are: chlorite (Cl) and mixed-layer ilite-smectite (I-S).

Minerals distribution patterns indicate that inheritance from the adjacent continental areas is the most important process involved.

The relationships between clay minerals were established by Q-mode and R-mode factor analysis. Q-mode factor analysis indicates that illite-kaolinite is the

main clay minerals association and identifies its distribution area on the continental shelf.

Acknowledgements

The present work was carried out within the framework of project SIRIA (SItuação de Referência na Região Costeira Algarvia Influenciável pela Barragem de Alqueva), financially supported by the Programme “Ambiente e Defesa”, as well as project EMERGE (Estudo Multidisciplinar do Estuário do Rio Guadiana), financially supported Programe ODIANA. The first author was supported by a doctoral grant made available by Fundmação para a Ciência e Tecnologia (FCT).

References

Schultz LG (1964) US Geol Surv Prof Paper 391-C: 1-31.

Thorez J (1976) Practical identification of clay minerals. G. Lelotte. Bruxelles. 99 p.

Recibido el 12 de julio de 2001

Aceptado el 24 de julio de 2001

TRANSPORTE DE SOLUTOS A TRAVÉS DE UNA BENTONITA COMPACTADA NO SATURADA SOMETIDA A UN FLUJO TERMOHIDRÁULICO

Martín M, Cuevas J, Ramírez S, Vigil de la Villa R, Martínez L M, Sánchez L, Leguey S

Dpto. de Química agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid.

La bentonita compactada es el material propuesto como barrera de ingeniería en el almacenamiento geológico profundo (AGP) de residuos radiactivos de alta actividad. El comportamiento geoquímico de la barrera, y en concreto el transporte de agua y solutos durante su hidratación condicionará la reactividad química de esta parte del sistema. La presencia de sales puede provocar procesos de corrosión del contenedor de acero que proteje el combustible gastado, y disminuir la capacidad de hinchamiento por cementación o transformación de la fábrica. En condiciones de saturación en la bentonita compactada la difusión será el principal proceso de transferencia de masa y ha sido estudiada por numerosos autores (Idemitsu *et al.* 1998). Sin embargo, no se han realizado muchos estudios de transporte en bentonitas no saturadas, como es nuestro caso. Los objetivos de este estudio se centran en describir el movimiento de las sales solubles contenidas en la bentonita, principalmente NaCl y detectar los posibles cambios texturales y mineralógicos asociados con la hidratación y calentamiento. Los resultados que se presentan en esta comunicación se han obtenido en experimentos a largo plazo que simulan las condiciones de transporte a escala real.

La bentonita utilizada proviene del Cortijo de Archidona, en la Serrata de Níjar (Almería). Está compuesta en un 92 % por esmectita y presenta como minerales accesorios cristobalita, cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, calcita y vidrio volcánico.

Los experimentos han consistido en hidratar una probeta de bentonita compactada (1,65 cm^3/g, densidad seca) de 60 cm de longitud y 7 cm de diámetro bajo un gradiente térmico. Las dimensiones de la probeta son similares al espesor de la barrera de arcilla en el concepto de AGP español. Se han realizado tres ensayos en los que se inyecta agua de composición granítica a una presión de 1,1 MPa por la parte superior de la probeta, termostatizada a 25 ºC, mientras se calienta por la parte inferior con una placa calefactora a 100 ºC. La duración de los ensayos ha sido de 6, 12 y 24 meses.

Una vez finalizado el ensayo se ha dividido la probeta en secciones horizontales. En estas secciones se han analizado las sales solubles en un extracto acuoso. La caracterización mineralógica de las secciones se ha realizado mediante difracción de rayos X en polvo desorientado de la muestra de bentonita y en agregados orientados de la fracción <0,5 μm homoionizada en calcio. Esta fracción, compuesta exclusivamente de esmectita, se ha analizado para los elementos mayoritarios mediante Fluorescencia de rayos X. También se han determinado los cationes intercambiables y la capacidad de cambio catiónico a lo largo de la probeta. Finalmente se ha complementado el estudio mediante la preparación de láminas delgadas de muestras de bentonita endurecidas con resina y mediante la obtención de isotermas de adsorción de N_2 en algunas secciones muestreadas.

En la figura 1 se muestra la concentración de cloruro a lo largo de la probeta de bentonita de los tres ensayos. Se observa que existe un transporte de solutos debido a los procesos de convección y dispersión.

El máximo de concentración de Cl^- se va desplazando hacia la zona del calentador conforme aumenta el tiempo de ensayo, haciéndose cada vez más difuso con el tiempo. Esto nos indica que el frente avanza inicialmente más rápidamente en un movimiento convectivo asociado a la hidratación de la bentonita no saturada.

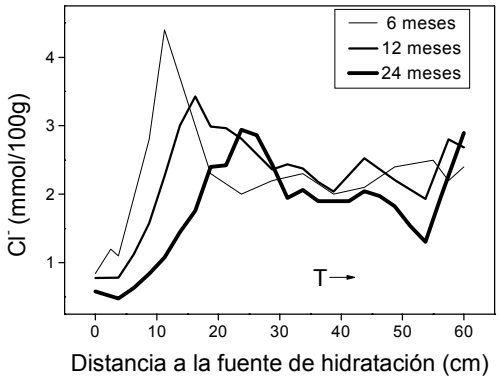


Figura 1. Concentración de Cl^- en el perfil de la probeta

Por otro lado, se observan máximos en la zona del calentador en los ensayos de 12 y 24 meses; este Cl^- probablemente proviene de las secciones anteriores al calentador.

En general, la caracterización mineralógica y fisicoquímica de la bentonita no muestra variaciones significativas a lo largo de la probeta con el tiempo. Las regiones hidratadas muestran texturas donde los agregados se sueldan, desapareciendo los macroporos observables al microscopio óptico (>10 μm). En la zona del calentador se conserva esta porosidad primaria y se detecta la disminución de la superficie BET y el aumento del tamaño de cristalito de la montmorillonita. La conservación de la porosidad puede ser la razón del desplazamiento de las sales hacia el calentador, por convección, ya que existen zonas accesibles para el transporte.

Referencias

Idemitsu K, Tachi Y, Furuya H, Inagaki Y, Arima T (1998) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 506: 351-358. Materials Research Society.

Recibido el 6 de junio de 2001

Aceptado el 25 de julio de 2001

CLAY MINERAL ASSEMBLAGES, SEDIMENTS TEXTURE AND FORAMINIFERA BIOSTRATIGRAPHY USED FOR PALAEOCEANOGRAPHIC RECONSTRUCTION OF THE GALICIA CONTINENTAL SHELF DURING THE HOLOCENE

Martins V [a], Rocha F [a], Sequeira C [a], Jouanneau J [b], Weber O [b], Gomes C [a], Dias J [c], Gomes V [a]

[a] Dpto. de Geociencias. Universidade de Aveiro. Portugal.
[b] Dpt. de Géologie et d'Océanographie, Université de Bordeaux I / CNRS, Francia.
[c] UCTRA. Universidade do Algarbe. Faro. Portugal.

Sedimentological and micropaleontological studies were carried out on sediments from core KSGX40 (164cm long) collected in a muddy deposit located at the Galicia continental shelf of Ria de Vigo, at latitude 42º14'98''N, longitude 09º01'01''W and sea depth 115m. The impact of some Holocene climatic oscillations with expression on the sedimentary dynamics and on the characteristics of the benthic environment is disclosed in the present paper.

Materials and methods

Mineralogical studies were carried out upon sediments <63µm and <2µm fractions from samples picked up every centimeter along all the extension of the core using X-ray diffraction techniques. Also, both sediment textural features and calcium carbonate content were determined.

Benthic foraminifera biostratigraphic studies and the assessment of terrigenous and biogenic components relative contents were carried out using a binocular, on sediment fraction >63µm extracted from samples picked up every centimeter in the upper 40 cm of the core and from samples picked up every 1 or 2 cm below this depth of the core.

In order to be dated by ^{14}C (using AMS), 10 mg to 20 mg of planktonic foraminifera shells were separated from the sediment size fraction >125 µm corresponding to layers 39-40 cm, 69-70 cm and 134-135 cm.

Results and discussion

^{14}C datations provided the following ages: 1045± 95 yr BP for layer 39-40 cm, 2380 ± 80 yr BP for layer 69-70 cm, 4340 ± 100 yr BP for layer 134-135 cm. Therefore, core KSGX 40 contains sediments which were deposited during the last 5000 yr BP, approximately.

As general features, sediment grain size decreases progressively from the basis to the top of the core and illite is the predominant clay mineral, followed by kaolinite, smectite and chlorite. The two last clay minerals referred to play an important role because their contents vary significantly and in opposite way along the studied core.

Taking into consideration both silt and clay fractions mineralogical composition estimation along the sedimentary column as well as grain size distribution and the total content of benthic foraminifera species related to temperate waters it was possible to establish the following zonography in the core:

1. In the section 164-100 cm the assemblage illite + kaolinite + smectite + chlorite could be recorded which indicates temperate and wet climates; from the basis to the top of this section, a decrease of smectite content associated to an increase of chlorite content was recorded; the relative abundance of benthic foraminifera corresponding to prevailing temperate-cold climates increases in some levels of this section; the higher abundance of these species found around the depths of 110 cm (~3500 yr BP), 115 cm (~4000 yr BP),140 cm (~4500 yr BP) and 160 cm (~5000 yr BP) and the higher sand fraction content existent in the sediment below the depth of 100 cm (pointing out to an higher supply of sediments to the shelf by river floods during rainy periods), allows us to assume that this section of the studied core corresponds to a period of transition from the Atlantic climate (cold and wet) to the Sub-Boreal climate (warm and dry) during which several cooler episodes did take place. It is worth to mention that between

3000-3500 yr BP and between 4500-5000 yr BP, approximately, the volume of Alpine glaciers did increase according to Ehlers (1996), becoming the weather progressively less cold and less wet.

2. In the section 100-50 cm the assemblage illite + kaolinite + chlorite could be recorded; in this section occurs an increase of the smectite content and a reduction of the sediment sand fraction content; this evolution is accompanied by the decrease of the total content of benthic foraminifera species related to temperate-cold climates; these facts indicate that a temperate-warm and more arid climate would have prevailed during the deposition of those sediments, situation that is in accordance with the characteristics of the Sub-Boreal climate.

3. Sediments of the upper 50 cm of the core would have been deposited under the influence of a Sub-Atlantic climate (temperate-cold and wet) during which some climatic oscillations did take place, namely the Little Climatic Optimum (between 900-1000 AD and 1200-1300 AD, approximately, according to Hugues and Diaz 1994) and the Little Ice Age (between XVI and XIX centuries, according to Grove 2001). As a matter of fact, in what concerns clay minerals, chlorite persists in higher contents, whereas smectite is practically absent along all section; in the interval 46-35 cm, which could correspond to the Little Climatic Optimum, the relative abundance of benthic foraminifera species associated to temperate-cold climates is higher than in the preceding period referred above (the Sub-Boreal climate), but smaller than in the interval between 30-18 cm, corresponding most probably to the Little Ice Age, a neo-historical glacial fluctuation which seems to have caused lower sea water temperatures. The sand fraction content in the sediment is higher in the interval 46-35 cm, fact that points out to an higher frequency of river floods during the Little Climatic Optimum, as described by Brown (1998) and Benito *et al*. (1996).

Conclusions

The analytical data disclosed in this paper, shows that the climatic oscillations that did take place during the Holocene in Europe are registered as well in the sedimentary environment of the Galician continental shelf.

References

Benito G, Machado MJ, Pérez-Gonzáles A, Sopeña A (1998) En: Palaeohydrology and Environmental Change (G Benito, VR Baker, KJ Gregory eds). John Wiley & Sons: 317-333.

Brown AG (1998) En: Palaeohydrology and Environmental Change (G Benito, VR Baker, KJ Gregory eds). John Wiley & Sons: 43-52.

Ehlers J (1996) Quaternary and glacial geology. John Wiley & Sons. 578 p.

Hugues MK, Diaz HF (eds) (1994) The Medieval Warm Period. Kluwer, Dordrecht.

Grove JM (2001) The Little Ice Age. Routledge, London and York. 498 p.

Recibido el 12 de julio de 2001

Aceptado el 23 de julio de 2001

III. MINERALOGÍA DEL SUELO

MINERALOGÍA: UNA HERRAMIENTA FUNDAMENTAL EN EL ESTUDIO DE LOS SUELOS

García-González MT

Centro de Ciencias Medioambientales de Madrid. CSIC.

Entre los constituyentes del suelo la fracción mineral es la parte más importante, sin ella el suelo se reduce a un medio incapaz de poseer todas sus funciones. Los minerales proporcionan el soporte físico a las plantas y crean los poros que, rellenos de aire y agua, hacen posible su crecimiento. La alteración mineral libera los nutrientes para las plantas, que pueden ser retenidos por otros minerales a través de la adsorción, intercambio catiónico y precipitación. Los minerales son indicadores de la alteración, y la presencia o ausencia de alguno de ellos en particular, es indicativo de los procesos de formación del suelo. Por lo tanto, el estudio del suelo, integrando sus propiedades físicas y químicas, requiere necesariamente el conocimiento de las características de los minerales que lo componen.

Aquí se muestran algunos ejemplos reales, en los que se han estudiado las características y mecanismos de formación de algunos minerales, diversos en sus orígenes, estructura cristalina, composición química y tamaño de partícula, y que confieren a los distintos suelos de los que forman parte, un carácter dinámico y vivo.

Sobre micas: la paragonita

Moscovita y paragonita son minerales formadores de las rocas, mientras que el primero se encuentra en sedimentos diagenéticamente alterados y rocas metamórficas, la presencia de paragonita está restringida a las rocas metamórficas de grado medio y bajo.

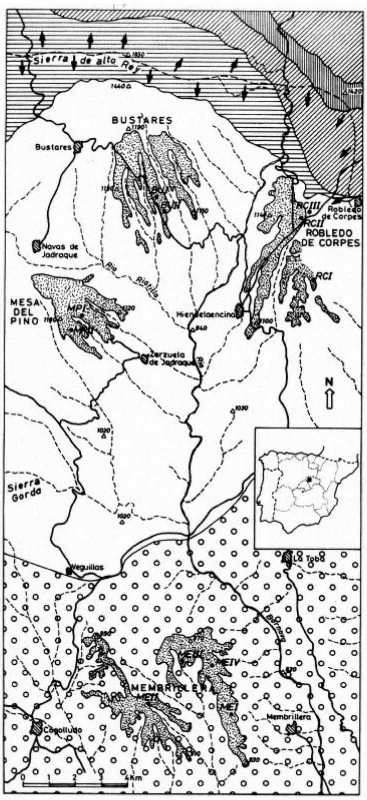


Figura 1. Zona de muestreo.

La presencia de paragonita se ha descrito escasamente debido a que, con frecuencia, ha sido confundida con la moscovita debido a sus propiedades similares. La paragonita (Lin y Bailey 1984) es el análogo sódico de la moscovita y el efecto del radio iónico diferente del Na^+ y K^+, se ve reflejado en la diferencia del parámetro *c* de la celdilla elemental (0.04 nm), con pequeña diferencia en los parámetros *a* y *b*. De esta forma, la única diferencia estructural entre paragonita y moscovita es la configuración geométrica del catión interlaminar y de los aniones que le rodean. Como resultado, el factor fundamental que gobierna la alteración de moscovita y paragonita sería la facilidad con la que pueden expandirse las láminas que circundan a los iones Na^+ y K^+ (Cook y Rich 1962).

Este trabajo (García-González y Aragoneses 1990) demuestra la presencia de paragonita en suelos muy evolucionados y presta una especial atención a la influencia del material parental. La zona de muestreo se sitúa en las localidades de Membrillera, Robledo de Corpes, Bustares y Mesa del Pino en la provincia de Guadalajara (Figura 1). Los perfiles de las tres últimas áreas están desarrollados sobre formaciones de *raña*, mientras que los de la otra se han originado por materiales que no pertenecen claramente a la última terraza o a la *raña*, pero que representan una zona de transición entre la llamada *raña alta* (zonas por encima de los 1100 m como Robledo de Corpes, Bustares y Mesa del Pino) y la *raña baja* (zonas por debajo de los 930 m, al sur de Membrillera). La palabra *raña* se

usa para definir formaciones de tipo abanico aluvial, asociadas a relieves pizarro-cuarcíticos y a importantes reajustes tectónicos, bajo condiciones climáticas mucho más cálidas que las actuales. Presentan superficies llanas con poca pendiente y suelos muy evolucionados con características hidromórficas. En España este material cubre un área de alrededor de 400.000 ha y se encuentra en amplias zonas de la península.

Para llevar a cabo el trabajo se tomaron varios perfiles de suelos de cada una de las áreas, y de los horizontes de diagnóstico se extrajeron por sedimentación las fracciones arcilla, limo fino, medio y grueso; estas muestras se identificaron por difracción de rayos X, usando preparaciones de polvo desorientado y agregados orientados sometidos a distintos tratamientos. También se realizó la determinación cuantitativa de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X. La paragonita fue identificada por los efectos de difracción a 0.96 (frecuentemente solapado con el pico a 1.00 nm de la illita), 0.48 y 0.192 nm.

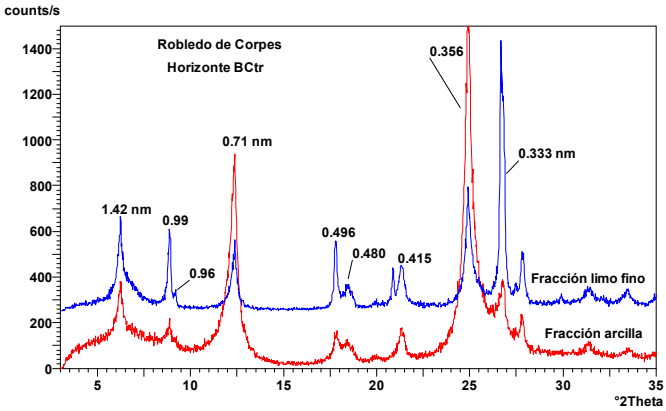


Figura 2. Identificación de paragonita mediante difracción de rayos X (agregados orientados).

Tomando las razones caolinita/illita, goethita/hierro total (estimación aproximada del Fe-pedogenético/ Fe-total) y el contenido total de filosilicatos como indicadores del grado de alteración, pudo llegarse a una serie de

conclusiones que indican que en los perfiles situados en las zonas de mayor altitud, la paragonita fue identificada sólo en la zona menos alterada (Robledo de Corpes). Aunque no había una correlación significante entre los contenidos de paragonita e illita, generalmente los perfiles donde la paragonita se encontró son las que tenían un mayor contenido en illita. El contenido de Na parece también mayor en los casos en los que se encuentra paragonita, pero la presencia de feldespatos enmascara esta posible correlación.

La paragonita fue también identificada en el área de Membrillera que se encuentra en una posición fisiógrafica más baja que Robledo de Corpes. Entre ellas dos, Robledo de Corpes era la mas alterada, pero a su vez la que presentaba una mayor proporción de paragonita. Esta contradicción pudo ser explicada por la naturaleza de los aportes del Ordovícico a los que están sometidas las distintas zonas. Básicamente, Mesa del Pino y Bustares reciben cuarcitas, Robledo de Corpes pizarras negras y en el caso de Membrillera ambos materiales están presentes debido a su situación geomorfológica. Considerando que la paragonita era uno de los minerales constituyentes, sólo en el caso de las pizarras negras, se llegó a la conclusión de que el factor que condiciona la existencia de paragonita es la fuente del material en cada una de las zonas. Así, Robledo de Corpes tiene paragonita de las pizarras originales y su proporción es aquí mayor debido a su proximidad a la fuente de los aportes. Membrillera tiene paragonita debido a los aportes que ha recibido de las áreas situadas a mayor altitud y por esto se encuentra en menor proporción.

Podría ser cuestionable si la presencia de paragonita en un material micáceo justifica la reclasificación del suelo que de él se deriva. Desde el punto de vista de la fertilidad, los suelos que se derivan de paragonita o de una mezcla de paragonita-moscovita pueden ser totalmente diferentes de los que se derivan de moscovita. Sin embargo, en este caso la presencia de paragonita no es importante en relación con esos aspectos, ya que su proporción es pequeña en todos los perfiles.

Sobre minerales de 14 Å: la esmectita de alta carga

La vermiculita puede originarse a partir de mica, pero es una fase que se forma de una manera rápida y es inestable. Durante esta transformación, el K^+ interlaminar se reemplaza por otros cationes hidratados y la carga de la lámina se reduce (Fanning *et al.* 1989). Sin embargo, algunos estudios experimentales han demostrado que las micas se transforman directamente a esmectitas (Robert 1973). La esmectita que proviene de mica tiene sustituciones en la capa tetraédrica, aproximándose al miembro final beidellita en composición química (Özkan y Ross 1979); muestra normalmente un comportamiento intermedio entre el de la esmectita normal y la vermiculita y se la ha llamado esmectita de alta carga, vermiculita de baja carga o esmectita transformada. La esmectita de alta carga se ha definido como una esmectita que presenta un espaciado basal de 18 Å cuando se satura con Mg y se solvata con glicerol, y de 10 Å saturada con K y seca al aire (Egashira *et al.* 1982). La formación de la esmectita de alta carga requiere mica dioctaédrica, mientras que la mica trioctaédrica se transformará probablemente en vermiculita (Egashira y Tsuda 1983). La importancia de la esmectita de alta carga en la producción de los cultivos fue puesta de manifiesto por Chen *et al*., (1989) debido a su capacidad de fijar NH_4^+ y K^+.

En este trabajo (Aragoneses y García-González 1991) se demuestra la existencia de esmectita de alta carga en suelos españoles desarrollados sobre formaciones tipo *raña* y se relacionan sus propiedades con su génesis. El trabajo se desarrolló en las zonas de la provincia de Guadalajara aludidas anteriormente y entre las características de los perfiles estudiados hay que destacar que tienen pH ácido, características hidromórficas y que muestran un alto grado de alteración. Se utilizaron para el estudio las fracciones arcilla (2 μm) y limo fino (8-2 μm) de los distintos horizontes, que fueron saturadas con Mg de tres formas distintas: a) lavado triple con una solución 0.5 M de cloruro Mg (procedimiento sMg), b) lavado doble con una solución 1 M de acetato Na y a continuación lavado cuatro veces con una solución 0.5 M de cloruro Mg (procedimiento Na-sMg) y c) el mismo que en b) pero manteniendo la temperatura a 70ºC en baño

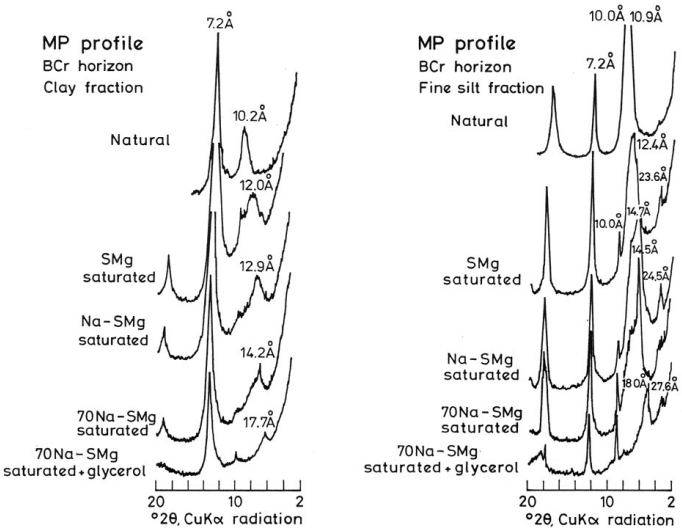


Figura 3. Espectros de difracción de agregados orientados.

de agua (procedimiento 70Na-sMg). Todas las muestras que contenían cantidades considerables de esmectita fueron saturadas usando el procedimiento normal (sMg). Los otros tratamientos se usaron en los casos en los que el procedimiento sMg no fue efectivo.

Los espectros de difracción de las muestras saturadas con Mg indicaron que caolinita, illita y un mineral de 14 Å eran los componentes fundamentales de las fracciones arcilla y limo fino. En los horizontes superficiales, los sucesivos tratamientos empleados indicaron que el mineral de 14 Å tenía capas de hidróxido interlaminar. En los horizontes B de algunas muestras después de la saturación con Mg, se observaron picos entre 11-12 Å (Figura 3), debido posiblemente a la presencia de un mineral interestratificado o al hecho de que el Mg^{2+} no había sido capaz de sustituir al catión interlaminar en los minerales esmectíticos. La aplicación de los tratamientos Na-sMg, 70Na-sMg y 70Na-sMg+glicerol, permitieron concluir que las muestras contenían una esmectita en la que la sustitución de todos los cationes interlaminares por Mg^{2+} sólo era posible usando el procedimiento 70Na-sMg. La presencia de un pico asimétrico entre 10

y 11 Å en los difractogramas de las muestras naturales (Figura 3), claramente sugirió la existencia de un esmectita K.

El colapso del espaciado basal por la saturación con K y secado al aire a un 54% de humedad relativa, se utilizó para conocer si la carga del mineral esmectítico era mas cercana a la que presenta una esmectita o una vermiculita típica (Harward *et al*. 1969). El colapso a 10 Å se producía tanto en la esmectita de la fracción arcilla como en la del limo fino, lo que determinó que la carga del mineral era mas cercana a la que presenta la vermiculita y mayor que la que cabría esperar para una esmectita. De esta manera este mineral se denominó esmectita de alta carga. La aplicación del test de Greene-Kelly (1953) permitió concretar que esta esmectita tenía un carácter montmorillonitíco o beidellítico según se tratase de la fracción arcilla o limo fino, respectivamente (Figura 4).

La esmectita de alta carga presentaba tres características importantes: i) su proporción era mayor en la fracción limo fino que en la arcilla, ii) tenía una alta carga, y iii) presentaba una gran dificultad para abrir sus láminas, posiblemente como consecuencia de tener K en el espacio interlaminar. Todo esto sugiere que el mineral se formó por transformación de la illita (Robert *et al*. 1974, Rühlicke y Niederbudde 1985). De esta forma, se puede afirmar que la esmectita de alta carga es un mineral aparentemente inestable y que aparece en los estados iniciales de la transformación de la illita. Durante la alteración, aumenta la carga en la capa octaédrica, cambiando el carácter de beidellita (fracción limo fino) hacia montmorillonita (fracción arcilla).

Los minerales de la arcilla 2:1 con capas de hidróxido en la interlámina se han podido formar por la transformación de la illita (Farmer *et al*. 1988) y su presencia está restringida a los horizontes superficiales. Sin embargo, en los horizontes mas profundos, la illita se transformó en la esmectita de alta carga.

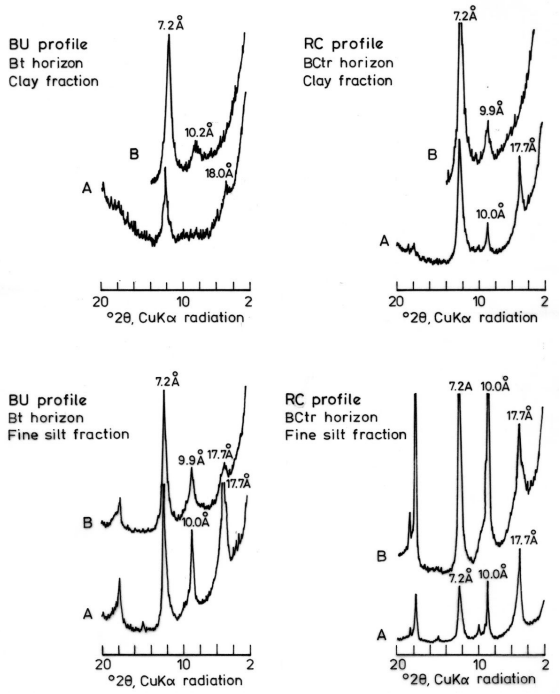


Figura 4. Aplicación del test de Greene-Kelly:
A) después de tratamiento sLi y solvatación con glicerol
B) después de tratamiento 270sLi y solvatación con glicerol.

La evolución mineralógica de estos suelos es la siguiente:

El mineral estable en estos suelos es la caolinita. Su pequeño tamaño de partícula sugiere que se ha formado a través de procesos de neoformación, aunque la transformación de micas o minerales 2:1 expandibles no puede desestimarse.

Sobre minerales salinos solubles

La mayor parte de las publicaciones sobre acumulaciones salinas en suelos han descrito exclusivamente de qué mineral se trataba y qué morfología presentaba. Muy pocos trabajos reproducen la cristalización de los minerales en el laboratorio, con el objeto de modelizar la mineralogía de dichas eflorescencias y por lo tanto mejorar el conocimiento de las condiciones de formación y estabilidad de las fases (Vergouwen 1981, De la Peña *et al*. 1982, Keller *et al*. 1986).

Con el objeto de llegar a un mejor conocimiento de la relación entre la mineralogía, morfología y los procesos de formación de unas acumulaciones salinas de la zona del Flumen-Monegros (valle del Ebro), se estudiaron (Vizcayno *et al*. 1995) muestras naturales y otras obtenidas en el laboratorio por cristalización de las salmueras. Considerando que el sustrato podría jugar un papel importante en las especies salinas formadas y en su morfología, se hicieron experimentos en el laboratorio con y sin sustrato de suelo.

Los materiales parentales de la zona son sedimentos Holocenos finamente laminados, ricos en limo, con altos contenidos en carbonato cálcico y un nivel alto de sodicidad (Porta y Rodríguez-Ochoa 1991, García-González *et al*. 1996). La zona ha estado sometida a regadío desde los años sesenta lo que ha conducido a que las sales se han lavado y redistribuido, así como a un ascenso del nivel freático. Las zonas en las que se tomaron las muestras están en posiciones bajas del relieve y, por estar abandonadas, actúan como zonas de evaporación local. Se muestreó en las localidades de Marcén, Almuniente y Callén, en verano e invierno, y tanto de acumulaciones salinas como de salmueras y agua freática.

En el laboratorio se obtuvieron eflorescencias de tres formas distintas:

- Evaporación en cápsula

- Evaporación capilar usando una columna del horizonte A, envuelta en parafilm para prevenir la evaporación lateral; la salmuera se añadió en la base hasta que la eflorescencia apareció en superficie
- Evaporación de una porción de la salmuera que se vierte sobre una columna del horizonte A, preparada como en el caso anterior

Se usó una cámara ambiental para la simulación de las condiciones ambientales (20ºC y 60% de humedad relativa para las condiciones de invierno; 35ºC y 40% de humedad relativa para las de verano).

La difracción de rayos X fue la técnica que permitió la identificación de las especies cristalinas. El estudio micromorfológico se realizó sobre láminas delgadas del epipedón (alrededor de 5 cm del horizonte A) y el submicroscópico sobre muestras recubiertas con carbón, utilizando un microscopio electrónico de barrido. En algunos casos las muestras se embebieron en la resina LR White y se seccionaron transversalmente.

El área de Marcén ocupa el nivel mas bajo del valle, y los suelos con una textura limo arenosa se clasificaron como Oxyaquic Xerofluvent. La capa freática estaba localizada en los materiales del Cuaternario y se encontraba entre 90-120 cm de profundidad. Este área pertenece a un ambiente del tipo Na-SO_4-Cl. Halita y thenardita son los componentes fundamentales en las eflorescencias de verano y mirabillita y halita en las de invierno; el yeso también estaba presente, pero había sido suministrado artificialmente en 1975 en un intento de mejorar la estructura de los suelos.

El área de Almuniente ocupa geomorfológicamente una depresión con drenaje muy limitado y los suelos presentaban una textura limosa. Macromorfológicamente se distinguieron dos tipos de acumulaciones evaporíticas, eflorescencias microcristalinas y costras salinas (~1 cm de espesor), independientemente de la estación en la que se tomaron las muestras.

Estas costras tenían capas con consistencia diferente pero que estaban interconectadas entre sí por crecimientos radiados. La capa en contacto con el sustrato era la mas dura y podía llegar a sellar el suelo. Este área es del tipo Na-(Mg)-SO_4-Cl. Los minerales presentes en las acumulaciones de invierno incluyen bloedita, konyaita y pequeñas cantidades de thenardita y halita. En verano la proporción de konyaita respecto a la de bloedita es mas baja, debido a la deshidratación; también se observa una disminución del contenido en thenardita y un aumento en el de halita.

El área de Callén ocupa una depresión de drenaje muy limitado y está caracterizada por la presencia, tanto en verano como en invierno, de eflorescencias oscuras (álcali negro) que forman capas muy finas que desarrollan frecuentemente una estructura tipo hojaldre; acumulaciones blanquecinas (álcali blanco) también aparecen en asociación con las negras. Este área es del tipo Na-SO_4-CO_3-Cl. Los minerales en las eflorescencias de invierno son fundamentalmente trona y thenardita, con pequeñas proporciones de natrón, mirabillita y halita. En verano thenardita es el componente mayoritario acompañado de halita, burkeita y trona. La presencia de burkeita en las eflorescencias de invierno no pudo ser excluida, ya que su identificación (picos a 0.264, 0.280 y 0.277 nm) es complicada debido a la presencia de cantidades importantes de trona y thenardita (0.264 y 0.278 nm, respectivamente).

La presencia de thenardita con morfología de roseta (Stoops *et al*. 1978, Tursina y Yamnova 1986) en las eflorescencias de verano (naturales y en laboratorio), indica que esta morfología está asociada con procesos rápidos de cristalización. En los experimentos de laboratorio, se encuentra tanto en los casos de evaporación superficial como en cápsula (Figura 5).

La bloedita presenta varias morfologías incluyendo prismas individuales y agregados prismáticos radiados. Ambos se producen a través de cristalizaciones lentas, asociadas con evaporación superficial (Figura 6). Por otra parte, la

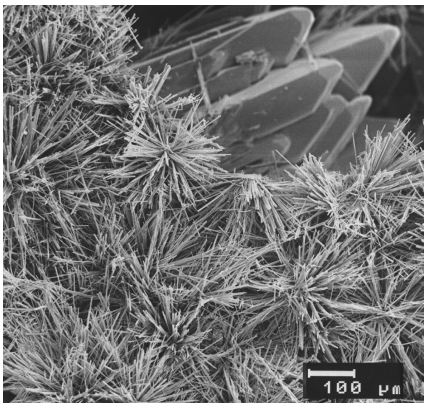


Figura 5. Cristales de thenardita (en forma de roseta) y de yeso (prismáticos) en el área de Marcén.

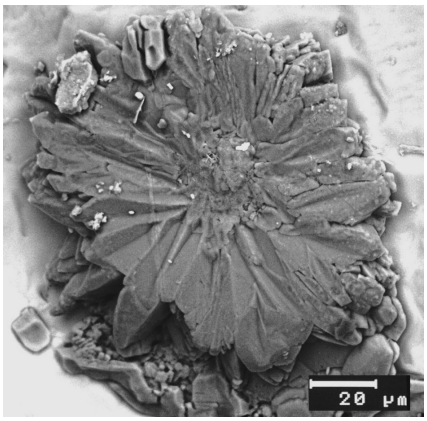


Figura 6. Cristal prismático radiado de bloedita (área de Almuniente).

bloedita forma también agregados microcristalinos con aspecto de roseta, que están asociados con procesos rápidos de cristalización en soluciones supersaturadas.

La trona se presentaba con diferentes morfologías, como barras en abanicos radiantes, cristales prismáticos aciculares y crecimientos penetrativos en los cristales de halita. Todas ellas se formaban por procesos de evaporación capilar.

La burkeita ha sido descrita por otros autores (Vergouwen 1981, Mees y Stoops 1991), sin embargo en este trabajo se atribuyeron a este mineral dos nuevas morfologías, láminas formando libros o esferas (Figuras 7 y 8); el primer caso que se encontró en muestras naturales, se formaba a través de evaporación capilar.

Según Vergouwen (1981), la cristalización en el laboratorio de las salmueras sin sustrato, no reproduce en todos los casos las asociaciones minerales naturales. Sin embargo, este trabajo demuestra que tales asociaciones pueden ser reproducidas cuando la cristalización se lleva a cabo con el epipedón.

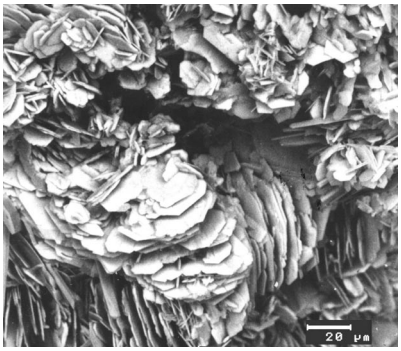


Figura 7. Láminas en forma de libro de Burkeita (área de Callén)

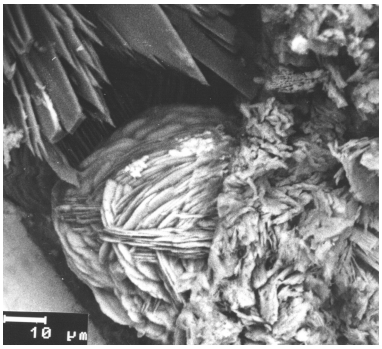


Figura 8. Burkeita esferoidal y barras de trona (área de Callén)

Sobre óxidos de hierro y manganeso

Las acumulaciones de Fe y Mn en los sistemas naturales se han explicado frecuentemente en términos de las variaciones del potencial redox y del pH (Collins y Buol 1970, Skinner y Fitzpatrick 1992), de la presencia de otros iones que se encuentren en el medio, como CO_3^{2-} (Mania *et al*. 1989) y de la acción microbiana (Chukhrov *et al*. 1980, Golden *et al*. 1992).

Aquí se muestran (Sanz *et al*. 1996) las relaciones entre las características químicas, mineralógicas y morfológicas, y los mecanismos de formación de unos nódulos de Fe y Mn que provenían de un suelo situado en una depresión endorreica. El material parental del suelo eran sedimentos detríticos Holocenos con alto contenido en carbonato cálcico y un nivel elevado de salinidad sodicidad. El perfil estaba unas veces inundado y otras drenado.

Las características micromorfológicas se determinaron usando bloques sin disturbar de los horizontes del perfil, de los que se prepararon láminas delgadas. Para el estudio por microscopía electrónica de barrido se utilizaron las láminas delgadas, algunos nódulos aislados que se embebieron en resina y se cortaron transversalmente, y otros que se fracturaron y se observaron directamente. La

identificación mineralógica se realizó por difracción de rayos X, y con el objeto de separar la contribución de las diferentes especies, se usó una función de distribución Cauchy para ajustar los perfiles de los picos de difracción.

Se utilizaron distintos tratamientos por vía química para poder aislar unas especies minerales de otras y poder llegar a su correcta identificación. De esta manera el hidrocloruro de hidroxilamina (*hahc*, Chao 1972) se usó para extraer los óxidos de Mn a pH 3.6, para no disolver los óxidos de hierro; el oxalato (*ox*, Schwertmann 1964) y ditionito-citrato-bicarbonato (*dcb*, Mehra y Jackson 1960) para extraer los óxidos de Fe pobremente ordenados y los óxidos cristalinos de Fe y Mn, respectivamente. Los óxidos de Mn se concentraron por flotación con H_2O_2.

Se distinguieron tres tipos de nódulos: cobrizos (ricos en Fe y con morfología típica o anular), marrones (ricos en Mn con morfología agregada, Figura 9) y marrones rojizos (ricos en Fe y Mn de morfología compuesta).

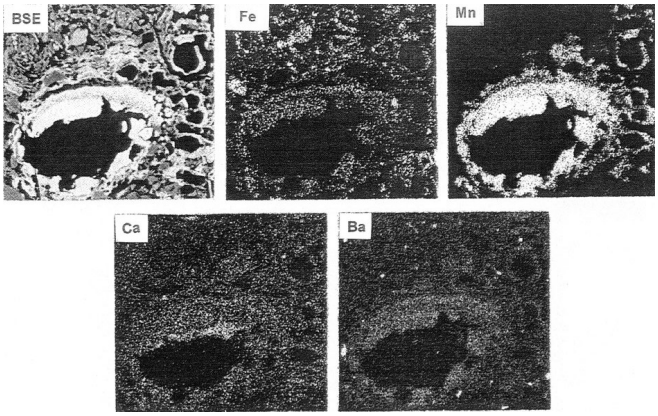


Figura 9. Nódulo rico en Mn. Imagen SEM-BSE y distribución espacial de elementos (EDS). La anchura de cada imagen representa 90 μm.

La mineralogía de los nódulos, de diferentes tamaños, de los distintos horizontes del perfil era similar. El cuarzo era la fase dominante, con pequeñas cantidades de mica dioctáedrica, chlorita, goethita, feldespatos y calcita. No se identificaron minerales de Mn al interpretar los difractogramas de los nódulos sin tratar con los distintos extractantes. Sin embargo, el perfil de difracción ajustado de la muestra extraída por flotación con H_2O_2 (Figura 10), indica la presencia de birnessita (pico ancho alrededor de 0.720 nm) y chlorita (pico a 0.707 nm). En la región 36-38º 2θ (Figura 11), el tratamiento con *hahc* mostró la pérdida de calcita (pico a 0.250 nm) y un decrecimiento en la intensidad de la banda en el rango 0.244-0.242 nm. El tratamiento con *dcb*, en la muestra que previamente se había tratado con *ox*, indicó la pérdida de los picos en 0.244 (goethita), 0.242 (birnessita) y 0.240 nm (vernadita). Los feldespatos se identificaron por el pico a 0.241 nm.

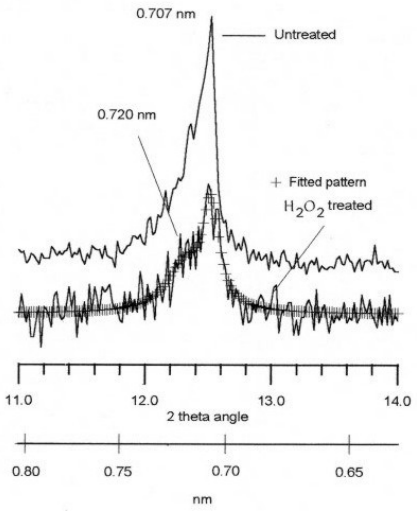


Figura 10. Espectros de difracción de algunos nódulos (1-0.63 mm).

Todos estos resultados permitieron concluir que los nódulos se habían formado *in situ*, en un medio carbonatado, pobremente drenado y en ambiente semiárido. Como fases mineralógicas de Fe y Mn, los nódulos contienen goethita y una pequeña proporción de óxidos de Fe y Mn pobremente cristalizados (birnessita y vernadita). En la formación de los nódulos compuestos, los ricos en Fe y Mn pueden actuar como estructuras nucleantes de acumulaciones posteriores en forma de recubrimientos y/o impregnaciones en la matriz del suelo.

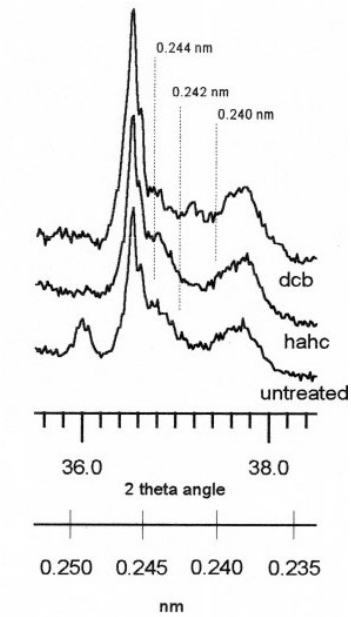


Figura 11. Espectros de difracción de algunos nódulos (2-1 mm).

Sobre suspensiones lateríticas concentradas

Los sedimentos lateríticos son de gran importancia económica para la recuperación de Ni y Co (Avotins 1979, Avramidis y Turian 1991). Un paso preliminar para la extracción de ambos elementos es la preparación de suspensiones acuosas concentradas de los sedimentos lateríticos (25-48% en peso de sólido). El proceso de recuperación requiere un estudio adecuado de las propiedades de estabilidad y flujo de las suspensiones, que pueden estar influenciadas por varios factores, tales como química superficial, densidad, concentración, tamaño y morfología de las partículas (Padmanabhan y Mermut 1995).

Aquí estudiaremos (Cerpa *et al*. 1999) el efecto de la composición mineral y el tamaño de partícula, sobre las propiedades reológicas de unos sedimentos lateríticos de los yacimientos de Yamanigüey y Atlantic en la provincia de Oriente (Cuba). Estos sedimentos se han desarrollado sobre rocas ultrabásicas, ricas en olivino. Las muestras se tomaron de distintos bloques de los yacimientos, en base a su diferente comportamiento en el proceso de la sedimentación.

La muestra total (tamaño de partícula $\leq$ 80 μm), estaba compuesta fundamentalmente (70% en peso) por la fracción coloidal ($\leq$ 2 μm), por lo que ambas fracciones se utilizaron para el estudio. Se utilizaron las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de transmisión y métodos térmicos para la identificación y cuantificación de los componentes mineralógicos. En algunos casos se utilizó la

espectroscopía Mössbauer, con el objeto de determinar si el óxido de Fe anhidro que se detectaba por difracción, correspondía a la presencia de maghemita (γ-Fe_2O_3) o magnetita (Fe_3O_4).

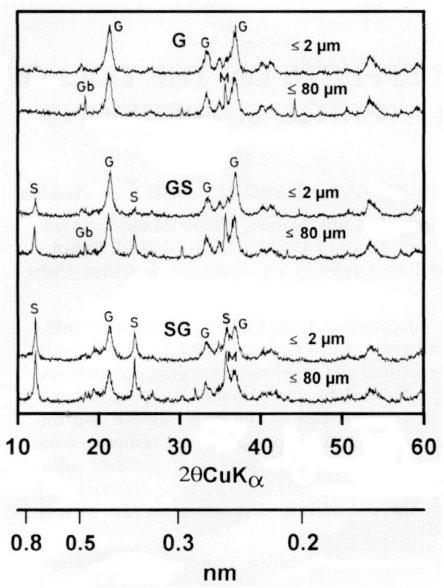


Figura 12. Espectros de difracción de polvo desorientado.

Las muestras SG y GS están compuestas principalmente por serpentina y goethita en distintas proporciones, mientras que la G contiene fundamentalmente goethita (Figura 12). El contenido de Al en las muestras, entre 7-9%, era claramente mas alto que el estimado por la intensidad relativa del pico de la gibbsita (4.85 A); esto indica que parte del Al se encuentra como sustituyente isomórfico en la estructura de serpentina o goethita. La presencia de Al en la serpentina se corroboró por microanálisis de energía dispersiva de rayos X y esto unido a su morfología laminar, observada por microscopía electrónica de transmisión, sugirió que la lizardita era la fase serpentínica predominante en estas lateritas (Dixon 1977). Se puede observar el aumento de la proporción de goethita respecto a lizardita, según decrece el tamaño de partícula en las muestras SG y GS (Figura 12). Además, cantidades variables de cuarzo, maghemita (pico en 0.251 nm), gibbsita y chlorita, se presentan fundamentalmente en las fracciones mayores de 2 μm.

La consecuencia importante de este trabajo es que la determinación previa de la composición mineralógica fue extremadamente importante, ya que el comportamiento electrocinético, reológico y de sedimentación de las suspensiones está directamente relacionado con dicha composición, y

específicamente con la relación serpentina/goethita en la fracción coloidal. Cuarzo, maghemita, gibbsita y chlorita se concentran fundamentalmente en las fracciones mayores de 2 μm, por lo que estos minerales no tienen efecto significativo en las propiedades coloidales de los sedimentos.

Sobre compuestos hidroxi-aluminícos

Los estudios sobre la formación de compuestos Al-OH (Hsu y Bates 1964, Elderfield y Hem 1973, Hsu 1966, Hsu 1989, Tsai y Hsu 1985, Violante y Huang 1993) han estado muy dirigidos al caso de los polimorfos cristalinos de los hidróxidos de Al. Sin embargo, los hidróxidos de Al cristalinos y amorfos tienen esencialmente las mismas propiedades químicas, aunque difieren en tamaño de partícula, cristalinidad y superficie reactiva. Los compuestos amorfos gobiernan las reacciones químicas de los suelos, debido a su pequeño tamaño de partícula y a su superficie altamente reactiva (Hsu 1989).

Algunos aniones pueden retrasar o inhibir la cristalización de los polimorfos $Al(OH)_3$; el efecto está condicionado por el tamaño, la estructura y la concentración del anión, así como por el pH de la solución. El sulfato tiene una gran afinidad por el Al^{3+} (Hsu 1973, Serna *et al*. 1977), pudiendo inhibir la cristalización del $Al(OH)_3$. La naturaleza del sulfato básico resultante variará con la razón molar OH/Al usada y con el tiempo de envejecimiento de la solución (Tsai y Hsu 1985, Wang y Hsu 1994).

Los suelos y los minerales de la arcilla con carga variable en las caras externas y en los bordes (tales como caolinita), modifican sus propiedades superficiales y coloidales cuando hidróxidos y policationes de aluminio precipitan sobre ellos (El-Swaify y Emerson 1975, Oades 1984, Robert *et al*. 1987, Arias *et al*. 1995). Sin embargo, poco se conoce sobre la influencia que la caolinita tiene en la formación de los compuestos Al-OH (Barnhisel y Rich 1965). En el trabajo que aquí se presenta (García-González *et al*. 2000) se estudia la interacción

entre las soluciones Al-OH, caolinita y el ión sulfato, para determinar su efecto en la formación de los compuestos hidroxi-alumínicos.

Se prepararon soluciones con razones molares OH/Al de 2.0, 2.5, 2.7, 3.0 y 3.3. Alícuotas de las suspensiones recién preparadas fueron: *a*) usadas como control (muestras 2.0, 2.5, 2.7, 3.0, y 3.3); *b*) añadidas a Na_2SO_4 sólido para formar una razón molar Al/SO_4 de 1.5 (muestras 2.0s, 2.5s, 2.7s, 3.0s y 3.3s); *c*) añadidas a caolinita de Georgia altamente defectuosa (KGa-2) en una proporción de 10 meq Al/g arcilla (muestras 2.0k, 2.5k, 2.7k, 3.0k y 3.3k); *d*) añadidas a Na_2SO_4 sólido y caolinita de Georgia en las mismas concentraciones que en *b* y *c* (muestras 2.0sk, 2.5sk, 2.7sk, 3.0sk y 3.3sk). Las suspensiones resultantes se envejecieron a 22ºC durante 30, 70 y 180 días sin agitación. Pasado este tiempo, las suspensiones se lavaron por diálisis hasta que el agua de lavado estuvo libre de cloruros. Finalmente las muestras se secaron al aire.

El estudio mineralógico se realizó por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (IR), el morfológico con un microscopio electrónico de barrido (MEB) y los análisis elementales por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS).

Los compuestos obtenidos con las razones molares OH/Al 2.0, 2.5 y 2.7 fueron siempre amorfos, independientemente del tiempo de envejecimiento de las muestras. Sin embargo, en el caso de la razón molar 2.7, las observaciones con MEB mostraron la presencia de agrupaciones incipientes de pirámides triangulares de bayerita a los 30 días de envejecimiento (Figura 13). Estas agrupaciones pueden formarse como consecuencia de una alta alcalinidad localizada en la preparación de la solución Al-OH; también podrían originarse al haber añadido una cantidad suficiente de OH^- que neutralizara alguno de los polímeros grandes de Al que se encuentran presentes en la razón molar OH/Al de 2.7. Sin embargo, puesto que no se ha observado un aumento en la cantidad de estas agrupaciones, ni de bayerita con el envejecimiento, se concluye que

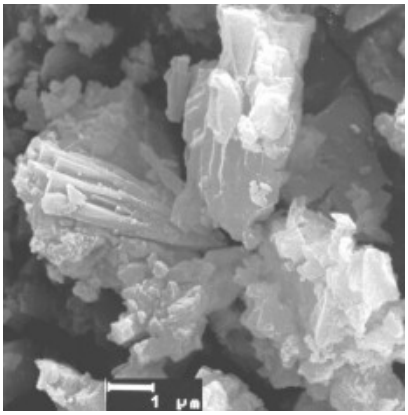


Figura 13. Muestra de razón molar OH/Al 2.7, envejecida 30 días. Bayerita formando agrupaciones incipientes de pirámides triangulares de bayerita.

estas agrupaciones no actúan como un núcleo para un posterior crecimiento del cristal.

En las razones molares OH/Al de 3.0 y 3.3 cristalizan los tres polimorfos de $Al(OH)_3$, gibbsita (0.486 nm), nordstrandita (0.478 nm) y bayerita (0.472 nm), siendo bayerita la más abundante (Figura 14 y 15). De acuerdo con Barnhisel y Rich (1965) y Hsu (1966), estos resultados sugieren una precipitación rápida. En la razón molar de 3.0 (Figura 16), se observa que la bayerita se presenta formando agrupaciones de pirámides triangulares (tamaño ~5 µm). Cuando aumenta la razón molar OH/Al a 3.3, se producen cristales aislados de bayerita a partir de dichas agrupaciones.

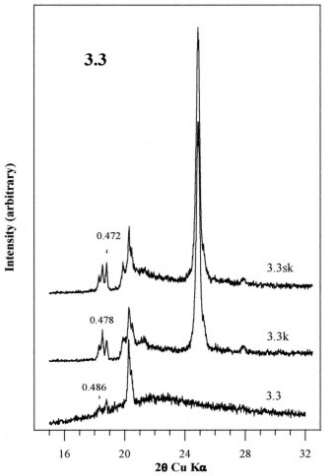


Figura 14. Espectros DRX de agregados orientados de las muestras indicadas, envejecidas 70 días.

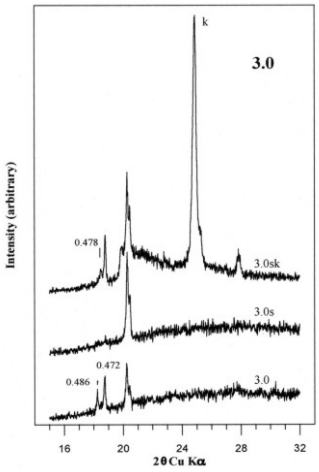


Figura 15. Espectros DRX de agregados orientados de las muestras indicadas, envejecidas 70 días.

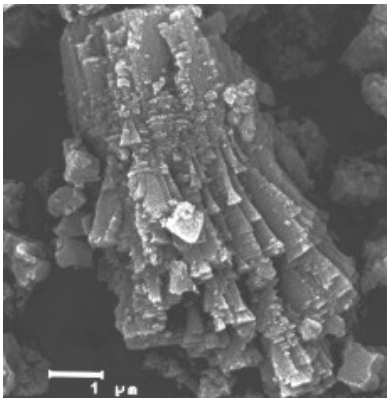


Figura 16. Muestra 3.0 envejecida 30 días, mostrando bayerita en forma de agrupaciones de pirámides triangulares.

La adición de caolinita a la solución OH/Al con razón molar de 2.0 (muestra 2.0k) no produjo ninguna asociación entre los hidróxidos amorfos de Al y la caolinita. Sin embargo, en las muestras 2.5k y 2.7k, la caolinita se adhirió a los hidróxidos de Al después de 70 y 30 días de envejecimiento, respectivamente (Figura 17). La adición de caolinita a las muestras con razones molares 3.0 y 3.3 produjo, según los resultados de DRX e IR (Figura 14), una disminución del contenido de gibbsita y un aumento en el de nordstrandita, en relación con las muestras control.

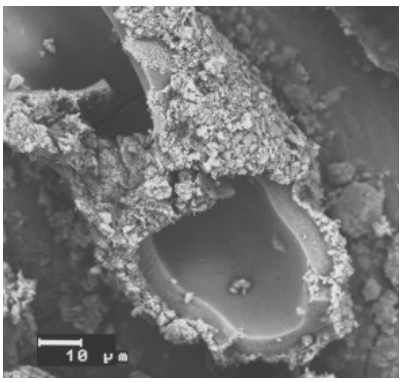


Figura 17. Muestra 2.7k envejecida 30 días. Caolinita depositada sobre una placa de hidróxido de Al amorfo.

La adición de sulfato a las soluciones OH/Al 2.0 y 2.5 producen sulfatos alumínicos cristalinos con varias morfologías y composición química similar. Estos compuestos muestran pérdida de cristalinidad con el envejecimiento. Sin embargo, el producto formado en el caso de la muestra 2.7s fue un hidroxisulfato de Al que permaneció amorfo después de 180 días de envejecimiento. Estos resultados son similares a los obtenidos por Hsu (1973). La presencia de sulfato en el caso de las muestras 3.0s y 3.3s, inhibió parcialmente la cristalización de los tres polimorfos, gibbsita, bayerita y nordstrandita (Figura 15). La adición simultánea de sulfato y caolinita a las muestras con razones molares OH/Al bajas (2.0sk,

2.5sk y 2.7sk), puso de manifiesto que el efecto del sulfato prevalece sobre el de la caolinita, dando lugar a compuestos similares a los obtenidos en las muestras que contenían sulfato sólo. En las muestras 3.0sk y 3.3sk, el efecto de la caolinita dominó sobre el del sulfato y produjo un aumento en el contenido de nordstrandita (Figura 14 y 15).

Estos ejemplos que acabamos de presentar, nos habilitan el marco para resaltar que los estudios sobre el origen y formación de los minerales, no son un ejercicio de interés exclusivamente académico, sino que están directamente relacionados con las propiedades y el comportamiento del suelo. Por lo tanto, el conocimiento detallado de la naturaleza de los minerales y la manera en la que se relacionan con las propiedades físicas y químicas del suelo, combinado con el conocimiento de sus mecanismos de formación, proporciona una base sólida para poder predecir, en términos generales, el comportamiento del suelo en el contexto de los problemas agrícolas y medioambientales.

Referencias

Aragoneses FJ, García González MT (1991) Clays Clay Miner 39: 211-218.

Arias M, Barral MT, Díaz-Fierros F (1995) Clays Clay Miner 43: 406-416.

Avotins PA (1979) En: International Lateritic Symposium, New York: 610-635.

Avramidis KS, Turian RM (1991) J Colloid Interface Sci 143: 54-68.

Barnhisel RI, Rich CI (1965) Soil Sci Soc Amer Proc 29: 531-534.

Cerpa A, García-González MT, Tartaj P, Requena J, Garcell L, Serna CJ (1999) Clays Clay Miner 47: 515-521.

Chao TT (1972) Soil Sci Soc Am Proc 36: 764-768.

Chen CC, Turner FT, Dixon JB (1989) Soil Sci Soc Amer J 53: 1035-1040.

Collins JF, Buol SW (1970) Soil Sci 110: 111-118.

Cook MG, Rich CI (1962) Soil Sci Soc Amer Proc 26: 591-595.

Chukhrov FV, Gorshkov AI, Rudnitskaya ES, Beresovskaya VV, Sivtsov AV (1980) Clays Clay Miner 28: 346-354.

De la Peña JA, García-Ruíz JM, Marfil R, Prieto M (1982) Est Geol 38: 245-257.

Dixon JB (1977) En: Minerals in Soil Environments (Dixon JB, Weed SB eds) Soil Science Society of America: 357-398.

Egashira K, Dixon JB, Hossner LR (1982) En: Proc. Int. Clay Conf., Bologna and Pavia, 1981 (van Olphen H, Veniale F eds), Elsevier, Amsterdam, 335-345.

Egashira K, Tsuda S (1983) Clay Sci 6: 67-71.

Elderfield H, Hem JD (1973) Miner Mag 39: 89-96.

El-Swaify SA, Emerson WW (1975) Soil Sci Soc Amer Proc 39: 1056-1063.

Fanning DS, Keramidas VZ, El-Desoky MA (1989) Micas: in Minerals in Soil Environments (Dixon JB, Weed SB eds) Soil Sci Soc Amer: 551-634.

Farmer VC, Smith BFL, Wilson MJ, Loveland PJ, Payton RW (1988) Clay Miner 23: 271-277.

García-González MT, Aragoneses FJ (1990) J Soil Sci 41: 313-323.

García-González MT, Vizcayno C, Cortabitarte J (2000) Clays Clay Miner 48: 85-94.

García-González MT, Wierzchos J, Vizcayno C, Rodríguez R (1996) Clay Miner 31, 173-181.

Greene-Kelly R (1953) J Soil Sci 4: 233-237.

Golden DC, Zuberer DA, Dixon JB (1992) Catena Supplement 21: 161-168.

Harward ME, Carstea DD, Sayegh AM (1969) Clay Miner 16: 437-447.

Hsu PH (1966) Soil Sci Soc Amer Proc 30: 173-177.

Hsu PH (1973) En: Proceedings 3rd International Congress on “Studies of bauxite and aluminum oxides-hydroxides” (Nicolas J ed), Nice: 613-620.

Hsu PH (1988) Clays Clay Miner 36: 25-30.

Hsu PH (1989) En: Minerals in Soil Environments (Dixon JB, Weed SB eds) Soil Sci Soc Amer: 331-378.

Hsu PH, Bates TF (1964) Miner Mag 33: 749-768.

Keller LP, McCarthy GJ, Richarson JL (1986) Soil Sci Soc Am J 50: 1363-1367.

Lin CY, Bailey SW (1984) Am Miner 69: 122-127.

Mania J, Chauve P, Remy F, Verjus P (1989) Geoderma 44: 219-227.

Mees F, Stoops G (1991) Geoderma 49: 255-272.

Mehra OP, Jackson ML (1960) Clays Clay Miner 9: 317-327.

Oades JM (1984) Clays Clay Miner 32: 49-57.

Özkan AI, Ross GJ (1979) Soil Sci Soc Amer J 43: 1242-1248.

Padmanabhan E, Mermut AR (1995) Clays Clay Miner 43: 237-245.

Porta J, Rodríguez-Ochoa R (1991) Suelo y Planta 1: 603-617.

Robert M (1973) Clays and Clay Miner 21: 167-174.

Robert M, Tessier D, Isambert M, Baize D (1974) Trans 10th Intl Congr Soil Sci Moscow 7 (Gorbunov NNI, Dobrovolsky GV eds) Nauka: 97-106.

Robert M, Veneau G, Abreu MM (1987) En: Soil Micromorphology, Proceedings. 7th International Working Meeting on Soil Micromorphology (Dixon JB, Weed SB eds), Paris: 467-474.

Rühlicke G, Niederbudde EA (1985) Clay Miner 20: 291-300.

Sanz A, García-González MT, Vizcayno C, Rodríguez R (1996) Aust J Soil Res 34: 623-634.

Schwertmann U (1964) Zeitschrift Pflanzenernährung Bodenkunde 105: 194-202.

Serna CJ, White JL, Hem SL (1977) Soil Sci Soc Amer Jour 41: 1009-1013.

Skinner HCW, Fitzpatrick RW (1992) Catena Supplement 21: 1-6.

Stoops G, Eswaran H, Abtahi A (1978) En: Proc 5th Int Working Meeting on Soil Micromorphology (Delgado M ed) Granada: 1093-1113.

Tait JM, Violante A, Violante P (1983) Clay Miner 18: 95-99.

Tsai PP, Hsu PH (1985) Soil Sci Soc Amer J 49: 1060-1065.

Tursina TV, Yamnova VV (1986) Sov Soil Sci 18: 97-107.

Violante A, Huang PM (1993) Clays Clay Miner 41: 590-597.

Vergouwen L (1981) Tesis Doctoral. Univ Wageningen.

Vizcayno C, García-González MT, Gutiérrez M, Rodríguez R (1995) Geoderma 68: 193-210.

Wang WZ, Hsu PH (1994) Clays Clay Miner 42: 356-368.

MINERALOGIA DE ARCILLAS EN SUELOS DEL PARQUE NATURAL LOS ALCORNOCALES (CÁDIZ-MÁLAGA)

Bellinfante N, Fernández JA, Mesa JM

Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

Introducción

Los suelos del Parque Natural Los Alcornocales (Cádiz-Málaga) desarrollados sobre areniscas silíceas fueron estudiados con anterioridad, quedando establecidas tanto sus características macromorfológicas y analíticas, como algunas de sus relaciones genéticas (Bellinfante *et al.* 1997 y 1999). La presencia de suelos muy desarrollados donde coexisten procesos de formación de arcillas, rubefacción e iluviación hacen reflexionar sobre si las condiciones formadoras actuales son suficientes para el desarrollo de estos suelos (Ortiz 1998). El clima actual es marcadamente mediterráneo, aunque desde el punto de vista pluviométrico se define como subhúmedo con pluviometrías medias próximas a los 1000 mm. (Jordán y Bellinfante 2000), condiciones que permitirían la presencia de estos procesos edafogenéticos.

En este trabajo se describe el estudio mineralógico y el fraccionamiento de las distintas formas de hierro de la fracción arcilla en cuatro suelos con distinto grado de desarrollo formados sobre areniscas silíceas con la finalidad de aproximarse más al esclarecimiento de su génesis.

Materiales y Métodos

Los suelos elegidos, atendiendo a su grado de desarrollo, han sido Leptosol úmbrico, Regosol eútrico, Cambisol crómico y Luvisol háplico.

La fracción arcilla se separó , tras la eliminación de la materia orgánica (Kunze,1965), dispersando las muestras con amoniaco diluido. La mineralogía se determinó por difracción de Rayos X mediante el método de polvo desorientado y

de agregado orientado, sometiendo estos últimos a diversos tratamientos. La interpretación de los difractogramas se realizó de acuerdo con Thorez (1975) y la estimación semicuantitativa se hizo considerando los poderes reflectantes dados por Schultz (1964) y Martín-Pozas (1968). El fraccionamiento de las distintas formas de hierro se determinó por el método de Schwertmann (1964), para las formas amorfas, de Mehra y Jackson (1960), para las libres, y de Torrent y Cabedo (1986) para las totales. Los distintos contenidos se valoraron mediante absorción atómica.

Resultados

El material original de estos suelos es una arenisca del Aljibe (Gavala 1924). Constituye un flysch en el que existe una alternancia de potentes bancos de areniscas cuarcíticas de grano grueso con arcillas y arcillas arenosas de tonalidades ocres (Rodríguez-Jiménez,1987). Son materiales azoicos, aunque se les asigna una edad Aquitaniense (Esteras,1982). El estudio mineralógico de esta formación fue realizado por Rodríguez-Jiménez (1987) resultando ser materiales constituidos fundamentalmente, en su fracción arcilla, por Ilita, Caolinita e Interestratificados Ilita- Esmectita, y también por Cuarzo, Feldespatos y óxidos de hierro.

Como se observa en la tabla 1 el mineral que predomina en la fracción arcilla de estos suelos es la Caolinita, que presenta cierto carácter desordenado. Junto a este mineral se encuentra siempre la Ilita, en proporciones mucho menores y con carácter abierto, e interestratificados irregulares Ilita-Esmectita, ricos en Esmectitas. Otros minerales de la arcilla presentes, en algunos perfiles, son Esmectitas y Vermiculita. Como minerales asociados a los filosilicatos aparecen Cuarzo, Feldespatos y óxidos de hierro. Considerando los contenidos medios de los distintos minerales en cada perfil, se observa que, al aumentar la complejidad en el desarrollo del suelos aumenta el contenido en Caolinita. La existencia como mineral dominante en la roca de Caolinita, la concentración de

Tabla 1. Mineralogía y relaciones entre las distintas fracciones de hierro.

Perfil	Hor.	K	I	SM	I-SM	V	Q	Fds	OxFe	Fe(o/d)	Fe(d/t)	Fe(o/t)
Leptosol	Ah	60	15	---	10	---	5	<5	5	0.24	0.89	0.21
Regosol	A	60	15	---	10	---	5	5	5	0.29	0.77	0.23
	A/C	75	5	---	10	---	<5	Tr	5	0.08	0.71	0.06
	C1	70	15	---	10	---	Tr	Tr	5	0.15	0.78	0.12
	Cg	30	10	50	---	---	5	5	---	0.29	0.26	0.07
Cambisol	A1	70	10	---	5	---	5	5	Tr	0.20	0.52	0.10
	A2	75	10	---	5	---	5	Tr	<5	0.10	0.60	0.06
	Bw	80	10	---	5	---	---	---	5	0.15	0.61	0.09
	R	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Luvisol	Ah1	70	10	---	Tr	10	5	---	Tr	0.36	0.53	0.19
	Ah2	50	20	---	Tr	20	5	---	5	0.31	0.67	0.21
	Bt	60	10	Tr	10	<5	<5	5	<5	0.09	0.64	0.06
	B/C	70	15	5	Tr	Tr	<5	---	<5	0.06	0.48	0.03
	C	50	15	10	5	5	5	---	<5	0.09	0.56	0.05

K: Caolinita, I: Ilita, SM: Esmectitas, I-SM: Interestratificados Ilita-Esmectita, V: Vermiculita, Q: Cuarzo, Fds: Feldespatos, OxFe: óxidos de hierro, Fe(o/d): relación entre hierro amorfo y libre, Fe(d/t): relación entre hierro libre y total, Fe(o/t): relación entre hierro amorfo y total, Tr: trazas.

este mineral en los suelos, sobre todo en los más evolucionados, sugiere la existencia de posibles suelos antiguos cuyos procesos formadores principales, rubefacción, formación-acumulación y traslocación de arcillas puede continuar existiendo en la actualidad.

Se ha utilizado la relación Fe(o/d) para evaluar la edad de los suelos y la relación Fe(d/t) como indicador de la alteración de los mismos (Rodríguez-Rubio,1990). El índice Fe(o/d) toma valores bajos, especialmente en el suelo de mayor desarrollo, Luvisol, apoyando este dato, la antigüedad de estos suelos. La relación Fe(d/t) muestra mayor alteración actual en los suelos jóvenes (Leptosol,Regosol) y en los horizontes superiores de los más evolucionados (Cambisol,Luvisol).

Referencias

Bellinfante N, Gómez IA, Ruiz MA, Paneque G. (1997) Edafología 3-2: 309-317.

Bellinfante N, Paneque G, Ruiz MA, Taguas-Casaño MJ (1999) En: 6th International Meeting on Soils with Mediterranean Type of Climate, Barcelona (J Bech ed): 555-557.

Esteras M (1982) SECEGSA: 305-324.

Gavala J (1924) Mapa geológico de la provincia de Cádiz. IGME.

Jordán A, Bellinfante N (2000) Edafología 7-2: 83-92.

Kunze GW (1965) En: Methods Soils Analysis (CA Black ed). Amer Soc Agronomy 1: 573-574.

Martín-Pozas JM (1968) Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Mehra OP, Jackson ML (1960) Clays Clay Miner 7: 317-327.

Ortiz R, Faz A (1998) En: Proceedings of the 2nd Mediterranean Clay Meeting (CSF Gomes ed), Aveiro, Portugal. 2: 113-118.

Rodríguez Jiménez P (1987) Tesis doctoral. Universidad de Málaga.

Rodríguez Rubio P (1990)Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.

Schultz LG (1964) Geol Surv Prof Paper 391-C.

Schwertmann U (1964). Z Pflanzenährung, Düngung, Bodenkunde 105:194-202.

Thorez J (1975). G. Lelotte. Dison. Belgium. 576 p.

Torrent J, Cabedo A (1986) Geoderma 37: 57-66.

Recibido el 17 de julio de 2001

Aceptado el 25 de julio de 2001

EDAFOGÉNESIS DE SUELOS ÚLTICOS A PARTIR DE PIZARRAS EN CLIMA XÉRICO

Pascual Cosp J [a], Clemente Salas L [b], Ventura García Fernández L [b], Moreno López A [b]

[a] Dpto. de Ingeniería Civil, de Materiales y Fabricación. Universidad de Málaga.
[b] Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. CSIC.

La planificación del aprovechamiento de los recursos naturales de una zona pasa por el conocimiento detallado del ecosistema, de su tendencia evolutiva y del impacto que sobre el mismo puede ejercer la tecnología actual.

La previsión en orden a la optimización de la gestión del recurso natural suelo, conjugando la tendencia evolutiva del ecosistema y la aplicación de medios tecnológicos para su explotación y mantenimiento, sólo es posible cuando se conocen con detalle su formación y los factores que condicionan su evolución.

El suelo es un elemento dinámico que, con el condicionante inicial del material del que procede, se desarrolla y experimenta cambios acordes con los factores que inciden sobre él: vegetación, clima, geomorfología y acción antrópica principalmente.

El material original aporta los elementos que se ponen en juego y condiciona las reacciones que tendrán lugar en el transcurso de la edafogénesis. La alteración de ciho material supone dos procesos en cierta forma independientes: la degradación física y mecánica y la alteración química que transforma los minerales primarios de la roca en secundarios del suelo. Ambos procesos vienen determinados por el régimen climático de la zona. No obstante, sobre determinados materiales o en algunas posiciones fisiográficas, pueden desarrollarse suelos que no son predecibles con el régimen climático de la zona en la que se ubican, como es el caso de los suelos objeto de este estudio.

El suelo objeto de este estudio se ha desarrollado en las proximidades del Ronquillo (Sevilla) en la urbanización “Lagos del Serrano” sobre pizarras devónicas mosqueadas, que presentan buzamientos variables de 15 a 75º con la horizontal. El régimen climático de esta zona se puede clasificar como Xérico.

El contenido en materia orgánica que presenta va desde 5, 11% en el epipedón hasta 0,21 % en el horizonte C. Las relaciones C/N concuerdan con las que pueden esperarse para un humus Mull forestal tendiendo a Moder.

La capacidad de cambio de bases y el grado de saturación que presentan los diferentes horizontes son indicativos de procesos de lavado y de la presencia mayoritaria de arcillas caolinitícas.

El perfil estudiado corresponde a un suelo con alto grado de evolución como lo ponen de manifiesto las proporciones de materiales de la arcillas en sus horizontes, así como los fuertes incrementos de hierro amorfo y libre en sus horizontes Bt1 y Bt2 que implican una acumulación por lavado importante. La evolución del perfil viene determinada entre otros factores por el fuerte aumento en la proporción de caolinita en los horizontes argílicos, simultáneo con la disminución de micas y cloritas.

La alteración del material original comienza en los nódulos de la pizarra mosqueada, más ricos en clorita ferro-alumínica . Esta alteración produce iones que se hidrolizan y precipitan en buena parte “in situ” constituyendo núcleos ácidos que suministran protones para que siga la alteración y ataque de micas. Este proceso explica la presencia, en todo el perfil , de ferrihidrita que se estabiliza por la presencia de geles de aluminio y SiO_2, además de lepidocrocita.

El estudio de la mineralogía de la fracción arcilla presente en el suelo indica la presencia de illita trioctaédrica, vermiculita hidroxialumínica, intergrados illita-caolinita y de caolinita como fases intermedias y terminal de la evolución del

sistema.

Atendiendo al desarrollo que presenta el perfil de suelo, textura, morfología, a la capacidad de cambio de los diferentes horizontes, su grado de saturación y a la mineralogía presente en cada horizonte este suelo se puede clasificar como un Ultic Palexeralf. Pudiéndose concluir que en este caso el grado de evolución ha esta condicionado en mayor medida por la composición y distribución fisiográfica del material original que por el régimen climático.

PRECIPITACIÓN INDUCIDA DE CALCITA POR BACTERIAS DEL SUELO

Delgado G [a], Párraga J [a], Rivadeneyra MA [b], Martín-García JM [c], Aranda V [c], Delgado R [a]

[a] Dpto. de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada.
[b] Dpto. de Microbiología. Universidad de Granada.
[c] Dpto. de Geología. Universidad de Jaén.

1. Los carbonatos acumulados en los suelos pueden ser, en parte, de origen biológico

Tradicionalmente se supone que los carbonatos secundarios de los suelos precipitan por vía inorgánica, si bien hay autores que proponen que una porción de estos carbonatos se generan por actividad de bacterias y hongos (Boquet. *et al.*1973, Rivadeneyra *et al.* 1985, Monger 1990, Monger *et al.*1991, Bruand y Duval 1999). Nuestros resultados sobre precipitación *in vitro* de minerales por bacterias, demuestran que éstas poseen un papel activo; también comprobamos que la composición iónica del medio de cultivo influye en estos procesos. Por tanto, para estudiar la contribución bacteriana a la precipitación de carbonatos en los suelos deben usarse medios que se aproximen a las condiciones del suelo. La actividad de las bacterias del suelo está ligada a la fase líquida (Wolt 1994), equivalente a la solución del suelo. La precipitación de carbonatos en suelos es un proceso de gran interés, ya que contribuye al secuestro edáfico de CO_2; el CO_3Ca almacenado en los horizontes cálcicos y petrocálcicos (con mayor incidencia en regiones áridas y semiáridas) contiene el 35% del total del carbono acumulado en la edafosfera (West *et al.* 1988).

Con estos antecedentes hemos iniciado estudios de precipitación por bacterias de un suelo salino en medios de cultivo elaborados a partir de extractos acuosos de ese mismo suelo. El suelo empleado es un gley-gipsic-carbonate Solonchack (FAO 1998), de escaso desarrollo (perfil A-C) y salino (conductividad eléctrica de 12 a 55 dSm^{-1}), debido a una capa de agua salina fluctuante. El estudio (con DRX) de los minerales secundarios presentes en el suelo, muestra

que son principalmente yeso y calcita; En los primeros resultados (Rivadeneyra *et al.* 2001), comprobamos que las bacterias precipitan calcita cuando se cultivan los extractos de suelo.

El objetivo de este trabajo es avanzar respecto de las conclusiones de Rivadeneyra *et al.* (2001), con el análisis geoquímico de las soluciones de suelo, empleando el geochemical computer program PHREEQI (Parkhust 1999) y con la observación de los minerales precipitados, usando microscopía electrónica de barrido (SEM Hitachi-500). También, basándonos en la bibliografía y en nuestros propios resultados, plantearemos los procesos mediante los cuales las bacterias pueden contribuir a la precipitación de carbonatos en los suelos.

2. Encontramos evidencias de índole geoquímica y morfológica que demuestran la contribución de las bacterias a la precipitación de carbonatos en los suelos

El análisis geoquímico de la solución del suelo permite predecir y explicar las tendencias mineralogenéticas vía inorgánica (Norfleet *et al.* 1993). Si a los datos analíticos de las soluciones del suelo estudiado, le aplicamos el PHREEQC computer program (pressure: 1atm, temperature 25ºC) obtenemos los índices de saturación mineral (ISM). Las fases minerales que presentan valores de SI muy cercanos a 0 (punto de equilibrio) son: aragonito (de -0.18 a +0.16), calcita (de –0.04 a +0.30), dolomita (de -1.03 a +0.39) y magnesita (de -1.48 a –0.40). Las bacterias del suelo, a partir de los iones de la solución del suelo, dirigen la mineralización hacia la formación de calcita (Rivadeneyra *et al.* 2001), pero según los valores de ISM podrían precipitar otros carbonatos.

3. La morfología de los minerales precipitados en los extractos de suelo, ofrece perspectivas para la investigación del proceso en los ambientes naturales

En la observación con SEM de los minerales precipitados, destacan las partículas esferulíticas, que son el resultado final del crecimiento de cristales seudopoliédricos. Las formas esferulíticas son características de la precipitación

bacteriana *in vitro*. El uso de la morfología como prueba de ese origen es muy aceptado en estas investigaciones; en el artículo de McKay *et al.* (1996), sobre el origen de unas acumulaciones de carbonatos en un meteorito procedente de Marte, la forma esferulítica se considera una prueba de su génesis bacteriana. En las acumulaciones secundarias de carbonatos, presentes en el suelo estudiado, se han observado cristales de yeso con una morfología laminar y carbonatos en masas, pero no se apreciado formas esferulíticas. Las partículas de arena fina (50 a 250 μm) y de limo (2 a 50 μm) muestran una morfología muy variada pero tampoco se observan formas esferulíticas. La ausencia de formas esferulíticas en las muestras observadas no descarta definitivamente la precipitación bacteriana en los suelos *in situ*, porque los biolitos formados en los medios de cultivo pueden diferir de los formados en el suelo, ya que las condiciones de formación en el suelo varían en el espacio y en el tiempo y, además, el dinamismo del medio edáfico puede hacer desaparecer las formas inicialmente esferulíticas.

4. La actividad bacteriana en los suelos puede inducir la precipitación de carbonatos

Basándonos en la bibliografía y en nuestros resultados, podemos afirmar que las bacterias modifican con su metabolismo las variables que intervienen en los equilibrios minerales y sobre todo en el caso de los carbonatos. Bombean el Ca^{2+} hacia el exterior de la célula y hacen lo contrario con el Mg^{2+}; retienen electrostáticamente a estos cationes en su superficie (podríamos decir que las bacterias del suelo se comportan de forma similar a los componentes del complejo de cambio, y de forma abiótica adsorben cationes hidratados en su superficie); el metabolismo del nitrógeno conduce a la formación de NH_4^+ (como catión también se retiene por la superficie bacteriana) que alcaliniza el medio y producen CO_2 que en presencia de OH^- se transforma en CO_3H^-. La membrana de la bacteria se convierte así en un medio idóneo para la precipitación de calcita. No debemos olvidar que las soluciones de suelo se encuentran desde el punto de vista geoquímico en puntos cercanos a la línea de estabilidad de la calcita y que

en esas condiciones de precipitación es muy importante la reactividad superficial. Por tanto, las bacterias del suelo se comportarían como “biocoloides activos” que inducen la precipitación de calcita.

Referencias

Boquet E, Boronat A, Ramos A (1973) Nature 246: 527-529.

Bruand A, Duval O (1999) Soil Sci Soc Am J 63: 164-169.

FAO (1998) World reference base for soil resource Reports 80.

McKay D, Everett K, Gibson J, Kathie L, Keprta T, Vali H, Romanek C, Clemett S, Chillier X, Maechling C, Zare R (1996) Science 273: 924-930.

Monger HC (1990) Ph D Diss. New Mexico State Univ.

Monger HC, Daugherty W, Lindemann W, Liddell C (1991) Geology 19: 997-1000

Norfleet M, Karanthanasis A, Smith B (1993) Soil Sci Soc Am J 57: 1375-1380.

Parkhust DL (1999) PHREEQC. A computer program for geochemical calculations. US Geol Surv.

Rivadeneyra MA, Ramos A, García-Cervigón A (1985) Can J Microbiol 31: 229-231.

Rivadeneyra MA, Delgado R, Párraga J, Delgado G (2001) Soil Sci Soc Am J. *En prensa.*

West L, Drees LR, Wilding LP, Rabenhorst MC (1988) Geoderma 43: 271-287.

Wolt JD (1994) Soil solution chemistry Willey. NY.

Recibido el 11 de julio de 2001

Aceptado el 23 de julio de 2001

LAS MICAS EN SUELOS DE CLIMA MEDITERRÁNEO: INDICIOS DEL CICLO GLOBAL PARA ESTOS MINERALES

Delgado R [a], Delgado G [a], Calero J [a], Gámiz E [a], Sánchez-Marañón M [b], Aranda V [c], Martín-García JM [c]

[a] Dpto. de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada.
[b] Dpto. de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Almería.
[c] Dpto. de Geología. Universidad de Jaén.

Las micas son filosilicatos abundantes en el suelo, sobre todo los términos dioctaédricos, y se presentan como heredadas o débilmente transformadas (Fanning *et al.* 1989). Son capaces de recoger en sus unidades estructurales (lámina e interlámina) los cambios inducidos por el medio, que a veces conducen a la transformación en fases interestratificadas y esmectitas y, otras a pequeñas modificaciones en el orden cristalquímico que no justifican un cambio en la identidad del mineral (proceso de herencia).

Nuestro grupo de investigación está estudiando la evolución de las micas en el suelo, fundamentalmente bajo régimen climático mediterráneo. Los suelos considerados hasta hoy han sido en primer lugar Alfisoles, de relativo gran desarrollo edáfico regional, sobre rocas madres silícicas (Martín-García *et al.* 1998a) y carbonatadas (Delgado *et al.*, aceptado publicación). Segundo, una cronosecuencia fluvial, Entisol, Inceptisol y Alfisol (Martín-García *et al.* 1998b), para dilucidar el papel del tiempo en la evolución de las micas. También en Entisoles sobre rocas silícicas (Martín-García 1994).

Hemos estudiado las micas en el orden compositivo (microanálisis: EMPA y EDX), parámetro b_0 (difracción de rayos X: DRX), politipismo (DRX; difracción de electrones: patrones SAED; microscopio electrónico de transmisión de alta resolución: HRTEM), cristalinidad (DRX), morfología de los cristales y de apilamiento de láminas (HRTEM y TEM convencional).

Las micas investigadas en Alfisoles sobre rocas metamórficas silícicas han resultado ser mayoritariamente illitas, relacionadas en composición y estructura a moscovitas y fengitas, con cargas bajas y altas (0.71 – 0.87) (Martín-García *et al.* 1997). El parámetro b_0 se incrementa desde la roca a la arcilla (<2 µm) incluyendo la grava (>2 mm). Dada la relación parámetro b_0 - composición de la fórmula, se sugiere que el tránsito roca - arcilla supone: 1) menos Al y más Si tetraédricos, con pérdida de carga laminar; 2) más Fe y Mg, y menos Al octaédricos. El K interlaminar decrece con la carga. Mediante microanálisis se ha comprobado estos cambios.

Los politipos detectados (HRTEM, DRX) en arcilla (<2 µm) y limo (2 – 50 µm) de estos Alfisoles son 1*M* y $2M_1$. Aparecen mezclados en dominios, tanto según *c* como *a* y *b*. El porcentaje de $2M_1$ se incrementa en limo y 1*M* es mayoritario arcilla.

La cristalinidad de la illita (DRX) disminuye del limo a la arcilla, lo que corrobora el descenso descrito de Al tetraédrico en fórmula (Kisch 1983).

Las micas de Alfisoles sobre rocas carbonatadas, presentan fórmulas estructurales y porcentajes de politipos $2M_1$ similares a las anteriores. Así, en Xeralf silícicos las medias para la mica de la arcilla son: x= -0.83 (media celdilla unidad) y %$2M_1$= 23; en Xeralf carbonatados son: x= -0.87 (media celdilla unidad) y % $2M_1$= 22.

Sobre los cambios cristalquímicos producidos por el factor edafogenético tiempo en micas de arcilla, se han constatado que la cristalinidad y el porcentaje de politipos $2M_1$ disminuyen con la edad del suelo. Estamos investigando la evolución a nivel de la fórmula estructural y con medidas directas (HRTEM) de la dimensión de lo que parecen ser partículas fundamentales (Nadeau *et al.* 1984); se ha establecido, por ejemplo, el tamaño medio de las illitas del horizonte Bt del

suelo de la terraza más antigua en grosor (según *c*) –8 nm- y en anchura (según *a* - *b*) –75.2 nm.

En consecuencia, la evolución de las micas es paralela a la evolución de los suelos, por lo que proponemos el término *evolución pedocristalquímica* para describir todos estos procesos específicos.

Los procesos ocurridos a las micas desde el material de partida a las fracciones del suelo, podrían ser los inversos a los sufridos por las illitas, interestratificados y esmectitas en los procesos de diagénesis y metamorfismo (Blatt 1992, Kübler y Goy-Eggenberger 2001). Todo ello indica que el ciclo geológico de la mica tiene un eslabón definido en el medio edáfico, ya que los suelos son en gran medida área fuente de los medios deposicionales sedimentarios.

Referencias

Blatt H (1992) Sedimentary petrology. Elsevier. Amsterdam.

Delgado R, Martín-García JM, Oyonarte C, Delgado G (aceptado publicación) Eur J Soil Sci.

Fanning DS, Keramidas VZ, El-Desoky MA (1989) Micas. En: Minerals in Soil Environments 2ª edición (JB Dixon, SB Weed eds), Soil Science Society of America: 551-634.

Kisch HJ (1983) En: Developments in Sedimentology 25B: Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks, 2 (G Larsen, GV Chilingar eds), Elsevier: 289-493.

Kübler B, Goy-Eggenberger D (2001) Clay Miner 36: 143-157.

Martín-García JM (1994) Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Martín-García JM, Delgado G, Párraga JF, Bech J, Delgado R (1998) Eur J Soil Sci 49: 253-268.

Martín-García JM, Delgado G, Sánchez-Marañón M, Párraga JF, Delgado R (1997) Clay Miner 32: 107-121.

Martín-García JM, Jaén G, Delgado G, Sánchez Marañón M, Gámiz E, Delgado R (1998b) En: 16th World Congress of Soil Science. Montpellier. France.

Nadeau PH, Wilson MJ, McHardy WJ, Tait JM (1984) Science 225: 932-935.

Recibido el 3 de agosto de 2001

Aceptado el 3 de septiembre de 2001

EFFECT OF HEATING ON PLASTICITY AND EXPANDABILITY OF SOME PORTUGUESE CLAYS

Galhano AC [a], Gomes C [b], Manuppella G [a]

[a] Dpto. de Ciências da Terra. Universidade Nova de Lisboa. Portugal.
[b] Dpto. de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal

Most of man's construction is done on, in, or with soil. The vast number and variety of natural soils have posed serious problems to the civil engineer. Soils which have low strength, high swelling potential, and high Atterberg Limits, often cause problems such as bearing capacity failure, excessive settlement, swelling and others. One approach to overcome these problems is soil stabilisation. As the availability of suitable construction sites decreases, it is becoming more important to utilise poor soils for foundation support and earthwork construction using different methods of soil stabilization. In some areas of Portugal this have become a day to day problem in what to concerns to the use of some clay soil, particularly in near sea cities.

Soil stabilization is a collective term for the methods which are employed to improve and modify certain unsatisfactory properties of natural soil for use in road and foundation construction. The properties of soil may be improved or modified by many methods. The basic concepts of soil stabilization were developed in ancient Mesopotamia, Egypt and the other parts of the Middle East hundreds or thousands of years ago and still remain valid today. Because many methods belong to several groups, there are many different ways of classifying them including mechanical, chemical and physical ways of soil stabilisation. This last one concerns to the thermal stabilization of soil, heating them for the purpose of improving the characteristics of the ground.

The method of stabilization by heating has been used since ancient times to convert the clayey soil into a hardened brick. This process becomes irreversible at a certain temperature.

Although improving engineering properties of soil by heating has long been appreciated theoretically, it has not been considered appropriate for engineering application because of the high energy cost. In the USSR, heating has been found to be as economical as prewetting or blasting for treatment of loess. Both these methods are generally less expensive than using piles or caissons for treatment depth up to 12 m (Lim 1981)

Heating fine-grained soils to moderate temperatures (higher than 100ºC) can cause drying and strength increase if subsequent rewetting is prevented. Depending upon the soil type, heating to temperatures in the range of 300ºC to 1000ºC can produce significant permanent property improvements such as a decrease in water sensitivity, swelling, and compressibility, and increase in strength.

As stated earlier, the primary reason for the limited application of thermal stabilization by heating is the high energy cost associated with it. Hence, the general intent of this study is to enhance the current state of knowledge by offering a through understanding of the effect of heating on soil properties, namely on clays with different mineral composition, stablishing a data base useful for development of an effective and economical stabilization system.

For this intent we have used about ten clayey soils, of different sites of Portugal and we have submit them to several temperature ranges, between natural sample and a maximum temperature of 1000ºC. In each heating range were determined some plasticity properties, expandability and mineral composition with geochemical composition.

In general terms the liquid limit and plasticity index dropped slightly when heated up to 100ºC, stayed almost constant between 100ºC and 300ºC, and then dropped very rapidly when heated over 300ºC. The plastic limit increased slightly when heated up to 200ºC, decrease slightly when heated between 200ºC and 300ºC, and then increased slightly again between 300ºC and 400ºC. In some

clays with very montmorillonite content, in some heating range the plastic limit remained essentially constant. At 600ºC, the soil became nonplastic.

In terms of expandability, heating reduced this property half the value at 500ºC and 80% at 750ºC. These results indicate that heating changes an expansive clay into an essentially nonexpansive material.

References

Lim NW (1981) Ph D Diss. University of New South Wales. Australia.
Galhano AC (1999) Md thesis. Universidade de Aveiro. Portugal.
Ghazal M (1992) Ph D Thesis. Pennsylvania State University.

Recibido el 10 de julio de 2001
Aceptado el 23 de julio de 2001

MINERALOGÍA DE ARCILLAS DE LEPTOSOLES DESARROLLADOS SOBRE ROCA VOLCÁNICA EN EL CAMPO DE CARTAGENA (MURCIA)

Marín Sanleandro P [a], López Fernández MA [a], García Lax E [a], Faz Cano A [b]

[a] Dpto. Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia.
[b] Área de Edafología y Química Agrícola. Universidad Politécnica de Cartagena.

En el Sureste de España la variedad de litologías es considerable. Dentro de esta litodiversidad se encuentran las rocas volcánicas, que surgieron como consecuencia de la actividad volcánica producida durante el Neógeno. Estos tipos de afloramientos rocosos, que presentan un gran valor petrológico, geomorfológico, tectónico y geoambiental, tienen características mineralógicas muy variadas que hacen de esta zona un área particularmente interesante para el estudio tipológico y evolutivo de los suelos desarrollados sobre estos materiales.

Los tipos de suelo más frecuentes en estas superficies son Leptosoles y Phaeozems según el sistema de clasificación F.A.O.-I.S.R.I.C.-S.I.C.S. (1999), pertenecientes a los ordenes Entisoles y Mollisoles según la clasificación U.S.D.A. (1999).

El objeto del presente trabajo es estudiar la mineralogía de la fracción arcilla de los Leptosoles desarrollados a partir de rocas volcánicas en elevaciones montañosas del Campo de Cartagena con el fin de que su arcillogénesis nos permita acercarnos a aspectos relativos a su edafogénesis primaria. Se han seleccionado cinco perfiles de Leptosoles en los siguientes cerros: Cabezo Ventura, en el que se tomaron muestras del perfil I; Cabezo de la Atalaya (perfil II), Cabezo de Roche (perfil III), Cabezo Rajao (perfil IV) y Cabezo del Carmolí, en el que se muestreó el perfil V.

Tabla 1. Resultados analíticos generales en los perfiles muestreados

PERFIL	Hor.	Prof. (cm)	M.O. (%)	N mgN/100g	C/N	CO_3Ca equiv.(%)	pH		C.C.C. ($cmol_c kg^{-1}$)	C.E. (1:1) (dSm^{-1})
							H_2O	ClK		
I	A	0-13	4.98	246.23	11.74	0	4.8	4.3	42.06	2.44
	R/A	13-25	3.79	188.13	11.69	0	5.2	4.4	53.23	1.61
II	A	0-8	4.89	354.37	8.00	0	6.4	6.1	40.02	0.57
	R/A	8-21	4.88	341.69	7.20	0.5	6.9	6.3	42.73	0.50
III	A	0-7	7.62	691.76	5.81	0	5.2	5	36.26	1.65
	B	7-15	3.96	290.42	7.92	0	5.2	4.5	31.87	0.35
IV	A	0-13	2.00	199.79	5.81	0	6.2	5.6	27.32	0.67
V	A	0-5	4.17	443.99	5.81	0	5.8	5.3	49.26	1.15

Todos estos perfiles se encuentran situados en zonas que conservan su vegetación natural, con suelos poco profundos, situados en pendientes muy escarpadas, excesivamente drenados y pedregosos; siendo estos, factores importantes que se manifiestan en sus características morfológicas y analíticas.

Se hizo una caracterización general de los perfiles tomados (tablas 1 y 2). Se realizó la extracción de su fracción arcilla para estudiarla por difracción de rayos X, habiéndose obtenido los diagramas correspondientes a las muestras en agregado orientado después de someterlas a diversos tratamientos.

A partir de los diagramas de difracción de rayos X en agregado orientado, se ha dado la estimación mineralógica semicuantitativa que aparece en la tabla 3. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la fracción arcilla de estos suelos está constituída, entre los silicatos laminares, por esmectita, ilita y trazas de caolinita.

El origen de las esmectitas se puede deber a la alteración o transformación de biotita, ilita y minerales ferromagnesianos, abundantes en estos suelos (Delgado 1998). Ilita y esmectita son los filosilicatos mayoritarios. En suelos con alto contenido en potasio se ve favorecida la formación de ilita frente a esmectitas a partir de las micas del material ígneo subyacente en ambiente árido (Dregne 1976).

Tabla 2. Elementos asimilables.

PERFIL	Hor.	Na (mg/100g)	Mg (mg/100g)	K (mg/100g)	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm	P ppm
I	A	25.30	66.77	29.50	3,42	1,70	3,64	0,96	1,8
	R/A	24.60	80.37	18.00	2,04	1,48	2,46	0,48	1,7
II	A	20.01	48.46	31.49	3,80	0,54	2,06	1,30	0,1
	R/A	23.33	48.51	18.43	1,64	0,34	1,74	0,58	0,0
III	A	24.35	50.94	31.69	4,06	2,60	4,20	1,80	0,3
	B	15.74	40.40	25.27	1,82	1,54	1,74	0,96	0,2
IV	A	18.10	61.25	24.10	1,58	0,98	1,36	1,00	0,1
V	A	47.23	92.41	32.22	1,90	1,78	1,08	1,20	0,7

Tabla 3. Composición semicuantitativa de la fracción arcilla en los distintos perfiles.

Perf	Hor.	Ilita	Caolinita	*Esmectita*	Clorita	Vermiculita
I	A	++	t	++++	-	-
	R/A	+	t	+++++	-	-
II	A	+++	+	+++	t	-
	R/A	+	t	+++++	t	-
III	A	++	t	++++	-	-
	Bw	+++	+	++++	-	-
IV	A	++++	++	+	-	t
V	A	++++	+	+++	t	-

Referencias

Delgado MJ (1998) Tesis Doctoral. Universidad de Murcia. 390p.

Dregne HE (1976) Soil of arid regions. Elsevier. Nueva York.

FAO-ISRIC-SICS (1999) Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Informes sobre recursos mundiales de suelos 84. Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación. Roma. 95 p.

USDA (1999) Keys to soil taxonomy, 8th edition. US Department of Agriculture Printing Office. Washington DC. 326p.

Recibido el 22 de junio de 2001

Aceptado el 25 de julio de 2001

LA PROBLEMÁTICA DE LA ALTERACIÓN DEL CUARZO DE ARENAS EN SUELOS DE ESCASO DESARROLLO DE AMBIENTES MEDITERRÁNEOS

Martín-García JM [a], Delgado G [b], Párraga J [b], Aranda V [a], Delgado R [b]

[a] Dpto. de Geología. Universidad de Jaén.
[b] Dpto. de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada.

De los distintos polimorfos naturales del SiO2 (cuarzo, cristobalita, tridimita, coesita, estisovita, lechatelierita y ópalo), el cuarzo es el más abundante en los medios de alteración supergénicos (Drees *et al.* 1989). El cuarzo está descrito como poseyendo una alta estabilidad a la alteración y poco soluble a temperatura ambiente y pH neutro (3-7 mg Si L-1). Es un importante constituyente de la mayoría de los suelos y se concentra en las fracciones arena y limo. La alteración del cuarzo en suelos es función tanto del clima, siendo máxima en ambientes tropicales, como de la edad del suelo. Clásicamente el cuarzo se ha considerado un mineral casi inalterado químicamente en ambientes de clima mediterráneo, y procedente de la roca madre, tanto por disgregación física como liberado por disolución.

Los Entisoles (Soil Taxonomy, SSS 1999) corresponden con tipologías de suelos de escaso desarrollo edáfico. En Sierra Nevada (España) pertenecen a los Grandes Grupos Xerorthents y Cryorthents y constituyen las tipologías más abundantes del macizo, incrementándose su ocupación areal hacia las zonas cacuminales donde la rigurosidad climática por la elevada altitud (máxima 3478 m del pico Mulhacén) y las elevadas pendientes dificultan el desarrollo edáfico (Sánchez-Marañón 1992). Este área ha sido clásicamente considerada de escasa actividad en la meteorización química, predominando la alteración física (Gutiérrez y Medina 1950, Delgado 1980, Martín-García 1994).

Los Entisoles elegidos para este estudio (P1 y P2) presentan una secuencia de horizontes Ah-AC-C, espesor de solum próximo a 30 cm, carácter esquelético (alto contenido en fragmentos gruesos), relativamente ricos en cuarzo y

granulometrías arenosas, clasificados como Typic Xerorthent (P1) y Lithic Cryorthent (P2) (SSS 1999). Han sido muestreados en la vertiente norte del macizo de Sierra Nevada (Sureste de España) sobre una roca madre consistente en derrubios de ladera (P1) y roca in situ (P2) mayoritariamente de micaesquistos y algunos fragmentos de cuarcita y cuarcita micácea del Manto del Veleta. Se encuentran situados en un contexto paisajístico montañoso, de elevadas cotas (1460 m P1 y 2000 m P2), en una posición fisiográfica de laderas convexas con pendientes del 60% (P1) y el 20% (P2), donde se aprecian fenómenos de activa erosión.

A pesar de la escasa evolución de estos suelos, se han encontrado varias pruebas de la relativa actividad química-mineralógica del medio (Martín-García 1994): 1) Geoquímicamente, la solución del suelo muestra una cantidad apreciable de solutos procedentes de la solubilización-alteración de los minerales presentes. Sus concentraciones relativas parecen indicar que tanto la caolinita, como el cuarzo en algunos casos, son minerales estables. No obstante, estas concentraciones están sometidas a variaciones estacionales, por el carácter mediterráneo del clima. 2) La presencia de cantidades apreciables de formas libres de Fe, Al y Si son también indicativos de la actividad del medio. 3) Desde el punto de vista mineralógico, existe una gran cantidad de minerales heredados de la roca madre (cuarzo e illita, fundamentalmente). Sin embargo, la evolución mineralógica del medio está marcada por la presencia tanto de minerales transformados (interestratificados illita-esmectita) como de neoformados (caolinita, hematites y goethita). 4) El análisis mineralógico de las fracciones texturales muestra cierto reparto por especies minerales, donde el cuarzo se concentra en la arena fina, debido a herencia por fragmentación, dado el parecido tamaño de esta fracción con los cristales de cuarzo presentes en la roca madre (siempre menores a 0.5 mm). En los tamaños menores, limo y arcilla, los contenidos de cuarzo se reducen y se igualan en ambos perfiles estudiados, lo que parece indicar que en los dos suelos los procesos de disolución y fragmentación de este mineral tienen la misma incidencia.

El cuarzo de la fracción arena fina, estudiado con Microscopio de Luz Transmitida (MLT) y Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), muestra una destacable evolución morfológica lo que es una prueba más de que el medio tiene un cierto carácter reactivo. Los granos observados con MLT presentan un gran número de casos con bordes suaves y redondeados. La forma indentada de los cristales en la roca madre ha hecho que, en su paso al suelo, tenga una mayor área específica y por tanto mayor superficie de disolución, tendiendo al redondeamiento. También se han detectado pérdidas internas de materia, resueltas en indentaciones y golfos, posiblemente ocupados por otros minerales y que luego han sido puntos débiles a la alteración. Un carácter común a todos los granos de cuarzo estudiados, en mayor o menor medida, es la presencia de recubrimientos. También existen rellenos en las fisuras y en los huecos .

El estudio mediante MEB revela que los granos de cuarzo de la arena fina sufren procesos de disolución en este medio edáfico. Los granos que han sufrido los procesos más intensos muestran formas con una parte importante de bordes subredondeados, con superficies de fractura mecánica concoidal donde la disolución ha progresado a favor de las incisiones paralelas marcadas en la fractura concoide, suavizando los contornos salientes, si bien profundizando las incisiones. En partículas de arena constituidas por diversos cristales de cuarzo, se han detectado disoluciones en las superficies intercristalinas que tienden a individualizar los granos. Se han detectado en algunas superficies de granos de cuarzo, campos de etch pits orientados y de distintas morfologías: las formas más frecuentes son de pirámide trigonal invertida o pirámide ditrigonal con una base plana en el interior.

Las figuras de disolución y otras morfologías de este proceso observadas con MEB, en granos de cuarzo de suelos han sido previamente descritas por numerosos autores, si bien en tipologías de suelos y ambiente edafogenéticos muy distintos a los estudiados. Se han estudiado extensivamente en suelos de climas tropicales (Fritsch 1988, Marcelino *et al.* 1999) y en menor medida en suelos muy evolucionados de climas templados (White 1981, Howard *et al.*

1995). Bajo climas mediterráneos de montaña, en suelos erosivos con un grado de renovación alta y escasa evolución edáfica (Orthent) la alteración del cuarzo llama bastante la atención. La frescura de las formas de disolución valida su carácter actual. La hipótesis de que se trate de rasgos heredados de climas antiguos conservados en el suelo choca con el carácter actual de los perfiles y con la presencia de estos granos en horizontes profundos donde la roca in situ está alterándose (horizonte C del P2).

Las morfologías de alteración química observadas en las arenas de cuarzo de nuestros suelos nunca han sido descritas en Entisoles de climas templados y, en suma, parece indicar que habría que revisar los paradigmas, tanto de la escasa evolución del tapiz edáfico de Sierra Nevada como de la resistencia a la alteración del cuarzo en estos medios.

Referencias

Delgado R (1980) Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Drees LR, Wilding LP, Smeck NE, Senkayi AL (1989) En: Minerals in soil environments (JB Dixon, SB Weed, eds), SSSA: 913-974.

Fritsch E (1988) Cah ORSTOM ser Pédol 24: 3-15.

Gutiérrez E, Medina AM (1950) An Edaf Agrobiol 19: 475-536.

Howard JL, Amos DF, Daniels WL (1995) Sedimet Geol 105: 51-62.

Marcelino V, Mussche G, Stoops G (1999) Eur J Soil Sci 50: 1-8.

Martín-García JM (1994) Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Sánchez-Marañón M (1992) Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

SSS (1999). Keys to Soil Taxonomy. US Gov Printing Office. Washington DC.

White KL (1981) Soil Sci Soc Am J 45: 975-978.

Recibido el 11 de julio de 2001

Aceptado el 24 de julio de 2001

ASPECTOS CINÉTICOS Y MODIFICACIONES ESTRUCTURALES DE MINERALES MICÁCEOS ARCILLOSOS POR EXTRACCIÓN DEL POTASIO NO CAMBIABLE

Rubio B [a], Gil-Sotres F [b]

[a] Dpto. de Geociencias Marinas y Ordenación del Territorio. Universidad de Vigo.
[b] Dpto. de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Santiago de Compostela.

La importancia del K no cambiable tanto en el ciclo del K como en la nutrición de la planta está en la actualidad suficientemente reconocida (Goulding 1983, Sparks y Huang 1985, entre otros). En la fracción arcilla de los suelos de Galicia predominan minerales micáceos tales como ilitas, vermiculitas, e intergrados ilita-vermiculita. La elevada capacidad de fijación de K de estos minerales de arcilla hace que la determinación del K no cambiable en estos suelos sea un indicador fiable del aporte potencial de K a las plantas (Gil-Sotres y Díaz-Fierros 1981, Rubio 1993, Rubio y Gil-Sotres 1995). La técnica de electroultrafiltración y las resinas de cambio catiónico no han resultado eficaces en la extracción del K no cambiable en estos suelos (Rubio y Gil-Sotres 1993, Rubio y Gil-Sotres 1996), mientras que las cantidades de K extraídas por el clásico método del HNO_3 (Wood y de Turk 1940) o por el Na-TPB son muy variables y poco correlacionadas con la disponibilidad de K por las plantas (Gil-Sotres y Rubio 1992). Para determinar las causas de estas anomalías hemos realizado un estudio cinético de la extracción de K no cambiable, mediante HNO_3 y Na-TPB, de la fracción arcilla de 6 Typic Haplumbrepts, suelos típicos de Galicia. Además, mediante difracción de rayos x (DRX), se estudian y comparan los cambios estructurales de los minerales de arcilla asociados a la utilización de ambos extractantes.

La extracción con HNO_3 se realizó considerando tiempos de 2, 6, 10, 20 y 60 minutos, mientras que la extracción con Na-TPB se llevó a cabo para los tiempos de 2, 8, 24, 48, 120 y 168 horas. Los suelos se dividieron en 3 grupos: 1) ilítico, 2)

intergrado y 3) vermiculítico de acuerdo con la mineralogía predominante en su fracción arcilla.

El HNO_3 extrajo entre un 8 y un 42% del contenido total de K en las arcillas, siendo mínimos los porcentajes de extracción para las arcillas del grupo ilítico e incrementando este valor progresivamente a medida que aumenta el espaciado de los minerales micáceos, es decir, aproximadamente el doble para las arcillas del grupo intergrado y casi el cuádruple para las del grupo vermiculítico. Por el contrario el Na-TPB extrajo entre un 7 y un 25% del total de K en las arcillas, sin diferencias significativas entre los 3 grupos mineralógicos considerados.

En ambos casos los valores de K extraído se ajustaron muy bien a las ecuaciones cinéticas de orden cero, primer orden, Elovich, doble logarítmica y difusión parabólica. No obstante, los mejores ajustes se obtuvieron para dos ecuaciones simultáneas de primer orden. Con cualquiera de los extractantes se observa una liberación inicial de K muy rápida, que en el caso de la extracción con HNO_3 se incrementa con el espaciado de los minerales micáceos desde 1.3 x 10^{-3} min^{-1}para las arcillas del grupo ilítico, a 4.9 x 10^{-3} min^{-1} y 7.7 x 10^{-3} min^{-1}, para las arcillas de los grupos intergrado y vermiculítico, respectivamente. Para la extracción con Na-TPB no se aprecian estas diferencias en la velocidad de liberación entre grupos de minerales. La velocidad de liberación de K se hace, aproximadamente un orden de magnitud menor a partir de los 10 minutos, por término medio, para la extracción con HNO_3 y a partir de 24 horas para la extracción con Na-TPB. Los datos sugieren que en ambos procedimientos la extracción del K se realiza mediante un mecanismo de tipo difusional. Resultados similares han sido recientemente obtenidos por Kanchikerimath y Datta (2000).

El estudio mineralógico de la arcilla mediante DRX indica que el efecto del HNO_3 sobre la estructura de los minerales micáceos depende de su espaciado. Este extractante además produjo en la mayor parte de los casos una amorfización de la arcilla a partir de los 20 minutos de extracción, produciendo la disolución de minerales intergrado y vermiculíticos y apenas sin efecto sobre las ilitas. Su ineficacia sobre estos minerales hace dudar de su utilidad como método

de rutina para extraer el K no cambiable. El Na-TPB por el contrario, ejerció una acción menos enérgica, provocando al cabo de 24 horas una clara apertura de las ilitas (Figura 1), indicativa, por tanto, de la extracción del K interlaminar.

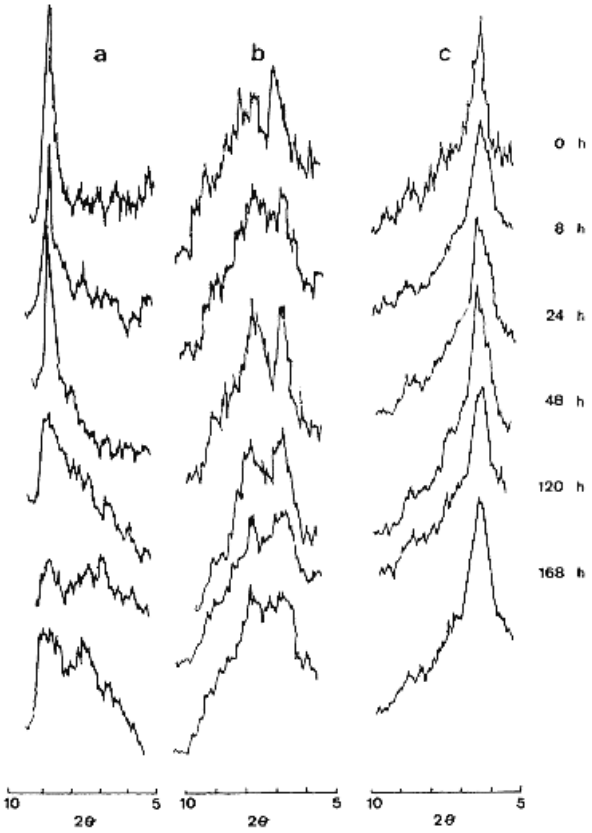


Figura. 1. Difractogramas de arcillas de diferentes grupos (a- ilítico, b- intergrado, c- vermiculítico) después de varios períodos de extracción con Na-TPB

Referencias

Gil-Sotres F, Díaz-Fierros F (1981) An Edafol Agrobiol 40: 1968-1981.

Gil-Sotres F, Rubio B (1992) Commun Soil Sci Plant Anal 23: 143-156.

Goulding KWT (1984) J Agric Sci Camb 103: 265-275.

Kanchikerimath M, Datta SC (2000) Commun Soil Sci Plant Anal 31: 401-412.

Rubio B (1993) Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.

Rubio B, Gil-Sotres F (1993) Agrochimica 37: 233-242.

Rubio B, Gil-Sotres F (1995) Commun Soil Sci Plant Anal 26: 577-592.

Rubio B, Gil-Sotres F (1996) Plant and Soil180: 303-310.

Sparks DL, Huang PM (1985) En: Munson RD (ed), ASA: 201-276.

Wood LK, de Turk EE (1940) Proc Soil Sci Soc Am 5: 152-160.

Recibido el 9 de julio de 2001

Aceptado el 23 de julio de 2001

IV. CERÁMICA ANTIGUA Y PATRIMONIO

TRANSFORMACIONES MINERALÓGICAS EN LADRILLOS MACIZOS CON ADITIVOS

Cultrone G [a], Sebastián E [a], de la Torre MJ [b], Rodríguez Navarro C [a], Cazalla O [a]

[a] Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.
[b] Dpto. de Geología. Universidad de Jaén.

En este trabajo se ha estudiado cómo influye la presencia de aditivos en la evolución de la mineralogía de ladrillos cocidos a diferentes temperaturas. Para la fabricación de los ladrillos macizos, elaborados manualmente según el método artesanal, se ha utilizado material arcilloso procedente de Guadix (Granada), rico en cuarzo, feldespatos, arcillas de tipo ilita y sin carbonatos. Los aditivos empleados han sido calcita, dolomita y cloruro sódico (en proporciones del 10%, 10% y 0,5% en peso respectivamente) para reproducir las características tecnológicas de los ladrillos antiguos que utilizaban estos compuestos (que pueden actuar como fundentes, Kingery 1960). Los carbonatos han sido adicionadas en polvo (∅ < 0,1 mm). El uso de carbonatos en productos cerámicos era conocido ya en época romana dado que se solían utilizar margas carbonáticas en la producción de la "terra sigillata" (Peters e Iberg 1978). El cloruro sódico fue aprovechado por civilizaciones antiguas que se desarrollaron junto al mar y que estaban acostumbradas a amasar las arcillas para la producción cerámica con agua salada (Rye 1976). Según algunos autores (Laird y Worchester 1956), una baja concentración de sal tiene la capacidad de inhibir el fenómeno de rotura por "caliche" en presencia de carbonatos en granos. Los ladrillos (7,5×10,5×3,5 cm) se cocieron en un horno eléctrico y en atmósfera oxidante a 800, 900 y 1000 ºC. La temperatura se mantuvo constante una hora a 100 ºC y tres horas a la temperatura máxima establecida. La velocidad de calentamiento fue de 3º/min aproximadamente.

En la tabla 1 se representan los resultados del análisis semicuantitativo por difracción de rayos X (DRX) de los ladrillos con y sin aditivos. El contenido de las

fases no cristalinas (f) se ha calculado de acuerdo con el método de Huertas *et al.* (1991), considerando constante el contenido de cuarzo. De esta manera se han cuantificado la fase vítrea desarrollada en los ladrillos en función de la temperatura alcanzada. El contenido en fundido permanece constante en el material de partida hasta los 1000 ºC en que aparecen elevadas cantidades del mismo. En la muestra sin aditivos a 800 ºC han desaparecido todos los filosilicatos, salvo la fase deshidratada de la ilita (reflexión a 10 Å), cuya concentración se reduce con la temperatura de cocción, desapareciendo a T > 900 ºC. Se detecta mullita alrededor de los 900 ºC, aumentando su concentración con el incremento de la temperatura. Las cantidades de cuarzo permanecen constantes mientras que el feldespato (ortosa y/o microclina) evoluciona a sanidina. Otra fase mineral que incrementa sus concentraciones con la temperatura es la hematites, lo que sugiere la formación de óxidos de hierro por recristalización después de la descomposición de los filosilicatos (Parras *et al.* 1996). Analizando los ladrillos con calcita, se observa la persistencia del carbonato cálcico hasta los 900 ºC, aunque en muy bajas concentraciones. Lagzdina *et al.* (1998) han encontrado que la desaparición de los carbonatos puede ocurrir a temperaturas similares (820 ºC para la dolomita y 890 ºC para la calcita). Las fases deshidratadas de los filosilicatos reducen sus concentraciones conforme aumenta la temperatura, pero están todavía presentes a los 1000 ºC. Aparece gehlenita mientras disminuyen las cantidades de hematites. Esto sucede porque, de acuerdo con lo observado por Maniatis *et al.* (1981), el Fe^{3+} presente en las muestras queda “atrapado” en la red de silicatos y aluminosilicatos de calcio, como la gehlenita, y se inhibe la formación de hematites. Las cantidades de fundido son más bajas que en los ladrillos sin aditivos. El feldespato evoluciona a anortita. En el caso de los ladrillos con dolomita se aprecia una pequeña cantidad de calcita (< 5%) en las muestras cocidas a 800 ºC. Esto se verifica porque el calentamiento causa la descomposición de $CaMg(CO_3)_2$ en CaO y MgO, y el óxido de calcio posee la capacidad de recarbonatar en un intervalo de tiempo más corto que la periclasa (Webb 1952). Las cantidades de fundido que se desarrollan en presencia de dolomita son ligeramente mayores

que en el caso de la calcita, probablemente debido a que la descomposición de la dolomita empieza a una temperatura más baja que la de la calcita y, en este caso, tanto el CaO como el MgO actúan como fundentes. Por la misma razón, en estas muestras se desarrollan mayores cantidades de gehlenita. La presencia de sal, aunque adicionada en bajas cantidades (0,5%) favorece el desarrollo de mullita, hematites y sanidina. Notables son, también, las concentraciones de fundido, sólo ligeramente inferiores a las muestras sin aditivos. Aunque por DRX no se detectan variaciones significativas en las concentraciones de fases minerales y fundido, probablemente debido a las limitaciones de esta técnica, mediante miscroscopía óptica y SEM se aprecia una textura más vitrificada en presencia de NaCl.

En conclusión, se ha visto que la presencia de carbonatos reduce la concentración de fases amorfas y ocasiona la aparición de silicatos cálcicos (gehlenita). En el caso de la dolomita, las transformaciones mineralógicas se adelantan con respecto a la calcita en cuanto la primera empieza a descomponerse antes en CaO y MgO. El cloruro sódico modifica ligeramente la mineralogía de los ladrillos en función de la temperatura de cocción ya que actúa

Tabla 1. Resultados (en %) del análisis semicuantitativo de DRX de los ladrillos cocidos entre 800 y 1000 ºC sin aditivos, con calcita, con dolomita y con cloruro sódico. Los símbolos de los minerales adoptan la nomenclatura de Kretz (1983): Qtz =cuarzo; Phy = filosilicatos; Hem = hematites; Mul = mullita; Fs = feldespatos; Cal = calcita; Dol = dolomita; Gh = gehlenita; f = fases no cristalinas.

	T (ºC)	Qtz	Phy	Hem	Mul	Fs	Cal	Dol	Gh	f
Sin aditivo	800	50	30	5	-	5	-	-	-	10
	900	50	30	5	tr	5	-	-	-	10
	1000	50	-	<10	tr	5**	-	-	-	35
$CaCO_3$	800	45	40	<5	-	5	5	-	-	-
	900	45	40	<5	-	5	<5	-	-	tr
	1000	45	20	5	tr	<5*	-	-	5	20
$CaMg(CO_3)_2$	800	45	45	-	-	5	<5	tr	-	-
	900	45	40	<5	-	5	tr	-	<5	-
	1000	45	-	10	5	5*	-	-	10	25
NaCl	800	50	35	<5	-	5	-	-	-	-
	900	50	30	<5	-	<5	-	-	-	5
	1000	50	-	10	5	5**	-	-	-	30

*es anortita; ** es sanidina; - no presente

como fundente, papel que en menor medida desempeñan el CaO y el MgO. Los óxidos de Ca y Mg tienen un papel menos acusado como fundentes ya que rápidamente se incorporan en la red de silicatos (o aluminosilicatos) de Ca (y/o Mg). Estos resultados son especialmente relevantes para comprender las complejas transformaciones mineralógicas sufridas por materiales cerámicos a T > 800 ºC. Por otro lado, explican porqué se obtenían en el pasado ladrillos de extraordinaria calidad mediante el uso de los aditivos estudiados. Finalmente, cabría destacar que estos aditivos presentan claras aplicaciones en la elaboración de ladrillos apropiados para procesos de conservación de edificios históricos.

Referencias

Huertas FJ, Huertas F, Linares J (1991) Bol Soc Esp Mineral 14: 71-78.

Kingery W D (1960) Introduction to ceramics. John Wiley & Sons. New York.

Krez R (1983) Am Mineral 68: 277-279.

Lagzdina S, Bidermanis L, Liepins J, Sedmalis U (1998) J Eur Ceram Soc 18: 1717-1720.

Laird RT, Worcerster M (1956) Trans Brit Ceram Soc 55: 545-563.

Maniatis Y, Simopoulos A, Kostikas A, (1981) J Am Ceram Soc 64: 263-269.

Parras J, Sánchez Jiménez C, Rodas M, Luque FJ (1996) Appl Clay Sci 11: 25-41.

Peters T, Iberg R (1978) Ceram Bull 57: 503-509.

Rye OS (1976) Arch Phys Anthropology in Oceania 11: 106-137.

Webb, TL (1952) The South African Industrial Chemist 290-294.

Recibido el 18 de julio de 2001

Aceptado el 30 de julio de 2001

ANÁLISIS COMPARATIVO DE AZULEJOS ORIGINALES Y DE REPOSICIÓN EN EL PASEO DE CATALINA DE RIBERA Y JARDINES DE MURILLO (SEVILLA)

Flores V [a], Aparicio P [b], Alejandre J [a]

[a] Dpto. de Construcciones Arquitectónicas II. Universidad de Sevilla.
[b] Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

El presente trabajo contempla la caracterización de una serie de azulejos cerámicos ubicados en el Paseo de Catalina de Ribera y Jardines de Murillo, los cuales forman una zona ajardinada conjunta en el centro histórico de Sevilla. El grupo de piezas cerámicas objeto de estudio está constituido por elementos originales y piezas de nueva factura que, reproduciendo los modelos originales, se han utilizado para reponer las piezas perdidas o con un nivel de daño que no hacía viable su conservación.

El objetivo básico ha sido determinar las características mineralógicas de las pastas y el estado de conservación de los vidriados, así como el nivel de similitud de las piezas originales y las de reposición, para de este modo valorar el posible comportamiento en servicio de las mismas. Para ello se ha realizado el análisis mineralógico por difracción de rayos-X, la determinación del contenido en carbonatos a partir de la pérdida por calcinación y el estudio de ciertas propiedades hídricas (succión por ambas caras y absorción de agua).

Los resultados del análisis mineralógico de las piezas cerámicas se exponen de forma semicuantitativa en la tabla 1. La diferencia más significativa entre las pieza antiguas y las de reposición está en el contenido de calcita muy abundante en las primeras y nulo en las piezas de nueva fabricación. Esta presencia de calcita en las pieza antiguas, ratificada por los valores de la pérdida por calcinación (Tabla 1), se debe a procesos de recarbonación del óxido de calcio que estaba presente en la composición original de los azulejos. Esta recarbonatación es una de las causas del deterioro producido en estos azulejos

en estas piezas. El riesgo de recarbonatación es menor en las piezas de reposición ya que sólo en dos de ellas (CR4A y JM2) existen indicios de la presencia de óxido de calcio. Dada la mineralogía determinada se puede indicar que durante el proceso de fabricación de las fases antiguas no se llegó a alcanzar los 850°C (debido al contenido en óxido de calcio), temperatura que parece haberse superado en la cocción de las piezas de reposición.

La capacidad de incorporación de agua a la pieza a través de la cara vidriada está relacionada con la técnica de decoración seguida, alcanzándose en algunos casos valores próximos a la saturación. La succión a través de las caras vidriadas pone de manifiesto una sensible diferencia entre las piezas de arista y las piezas planas. Los azulejos de aristas tienen un mayor capacidad de incorporación de agua por ascensión capilar a través de su cara externa puesto que las aristas suponen una discontinuidad en el vidriado, que con el tiempo de exposición se tiende a equipar con la succión a través de la cara posterior. Las piezas de reposición de arista al presentar cortes discontinuos en las mismas aumentan rápidamente de peso a diferencia de las piezas antiguas que mantienen muy bajos niveles de incorporación de agua en las primeras determinaciones, pero que prácticamente se equiparan en la última medida a las 24h.

Esta mayor estabilidad que podría preverse para los azulejos planos tiende a verse contrarrestada por el hecho de que el agua al evaporarse tiende a buscar la superficie y se encuentra con un plano impermeable, por lo que ejerce una fuerza de empuje que altera por desprendimiento la cara vidriada, que con el paso del tiempo se deteriora completamente. Este hecho no se produce en los azulejos de arista, ya que la misma sirve de punto de evaporación de agua y a su vez de barrera para que el deterioro no se transmita al resto del azulejo.

Tabla 1. Composición mineralógica y pérdida por calcinación de las muestras estudiadas.

Muestra	Q	Cal	Plag Ca	Feld K	Diop	Gehl	Kil	CaO	W	PC (%)
CR1 antigua	++++	+++	+	++	++	+++	+	++	+	8,34
CR1 moderna	++++	-	+++	+	++	++	+	-	+	0,78
CR2 antigua	++++	+++	-	++	++	++	+	+	+	11,08
CR2 moderna	++++	-	+++	+	++	++	+	-	+	0,95
CR3 antigua	++++	+++	-	++	++	+++	+	++	-	8,18
CR3 moderna	++++	-	++	+	+++	+	++	-	++	1,09
CR4 antigua	++++	+++	+	++	++	+++	-	++	-	7,00
CR4 moderna	++++	-	++	+	+++	+	++	+	++	1,07
JM1 antigua	++++	+++	++	+	++	+++	+	+	-	3,60
JM1 moderna	++++	-	+++	+	++	+	+	-	+	0,87
JM2 antigua	++++	+++	++	+	++	++	+	++	-	6,03
JM2 moderna	++++	-	+++	+	+	++	+	+	-	1,51

Q= cuarzo; Cal= calcita; Plag. Ca= plagioclasa cálcica; Feld K= feldespato potásico; Diop: diópsido; Gehl= gehlenita; Kil= kilchoanita; CaO= óxido de calcio; W= wollastonita; PC= pérdida por calcinación.

++++	muy abundante	+	indicios
+++	abundante	-	no detectado
++	medio		

Recibido el 30 de julio de 2001

Aceptado el 4 de septiembre de 2001

ESTUDIO DE LA PROCEDENCIA DE FRAGMENTOS DE PIEZAS CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS Y OTRAS TOMADAS "IN SITU" DE SALOBREÑA (GRANADA)

García Ramos G, de Andrés AM, Muñoz Pascual I, Vargas Muñoz M

El Profesor M. Pellicer, Catedrático de Arqueología de la Facultad de Historia de la Universidad de Sevilla seleccionó, describió 13 fragmentos de piezas cerámicas romanas que pertenecen a pies, asas y cuellos de ánforas romanas, así como un pie de pátera de "Terra Sigillata" hispánica, datadas entre el siglo II (a. C.) púnica y siglo III (d. C.), piezas de la Colección del Patronato de Cultura.

Se tomaron además "in situ" otras seis piezas cerámicas y nueve muestras de arcillas y otros materiales de interés cerámico de otros tantos yacimientos de las proximidades de Salobreña y en puntos próximos a Motril y Almuñécar.

Se trataba de conocer si todas o parte de esas piezas habían sido fabricadas con arcillas de la región o eran fragmentos de piezas importadas que se habían roto durante la carga o descarga de productos de exportación.

Existía la creencia que las ánforas o vasijas de barro conteniendo principalmente aceite y vino, o salazones, que se enviaban de España a Roma, no regresaban a España para ser de nuevo llenadas y reenviadas, sino que se dejaban en Roma y se rompían allí, de cuyos fragmentos ha aparecido un cerro en las proximidades de dicha ciudad. Según esta teoría la mayoría, o todos, los fragmentos encontrados deberían corresponder a piezas fabricadas en la región. Para confirmar o rechazar esta teoría se tomaron nueve muestras de arcillas de siete yacimientos de Salobreña y lugares próximos, donde podrían haber sido fabricadas dichas piezas.

Se analizaron mediante Fluorescencia de RX tanto las piezas romanas como las tomadas “in situ” y las nueve muestras de arcilla y los otros materiales. Se realizaron también: análisis térmico diferencial y termogravimétrico, difracción de RX y su identificación mineralógica.

La comparación de los valores absolutos de los análisis de las piezas cerámicas y de las arcillas, no aporta valores decisivos para la clasificación de la procedencia. Por este motivo se optó por determinar diversas relaciones de óxidos y efectuar diagramas rectangulares, encontrando ciertos paralelismos en algunas series de piezas y arcillas.

Se realizaron diagramas triangulares con las siguientes relaciones de óxidos:

a.-	TiO_2/Fe_2O_3 x100	SrO/Fe_2O_3 x1000	K_2O/Fe_2O_3 x10
b.-	$SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ x1	SiO_2/CaO :10	Al_2O_3/Fe_2O_3 x1
c.-	TiO_2/Fe_2O_3 x100	CaO/SrO :10	Mn_2O_3/Cr_2O_3 x1
d.-	TiO_2/Mn_2O_3 x1	CaO/MgO x1	SiO_2/Fe_2O_3 x1

En estas representaciones pueden observarse -a pesar de algunas pequeñas diferencias producidas en la cocción- cuáles son las piezas y las arcillas que son de la misma procedencia, concluyendo que todas son de la misma zona que las materias primas analizadas, excepto dos de ellas, la Nº 35 que es un pie de ánfora romana imperial - que está sin datar – y la Nº 38 que es el pie de pátera de “Terra Sillicata”, lo que confirma la hipótesis de que las ánforas se fabricaban en el lugar de embarque, al menos la mayoría de ellas.

Recibido el 27 de julio de 2001

Aceptado el 5 de septiembre de 2001

ESTUDIO DE CERÁMICAS PROCEDENTES DEL ESTANQUE DEL JARDÍN DE LAS FLORES DEL REAL ALCÁZAR DE SEVILLA

Sigüenza Carballo MB, Justo Erbez A, Jiménez de Haro MC, Jiménez Roca E, Martínez Blanes JM, Robador González D, Pérez Rodríguez JL

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC – Universidad de Sevilla.

El Real Alcázar es un palacio construido por los musulmanes en 1181. En la actualidad, el Alcázar es la residencia oficial de los reyes españoles en Sevilla y uno de los monumentos más visitados de la ciudad. El estanque situado en el llamado Jardín de las Flores, se encuentra recubierto de azulejos con una gran variedad de figuras y motivos. Estos azulejos han sufrido actuaciones desafortunadas y presentan un estado de alteración notable por lo cual, se está estudiando una posible intervención. Previamente se está realizando un estudio que permita su caracterización, en cuanto a temperatura de cocción, fases presentes, origen de la materia prima, pigmentos utilizados, vidriados y procesos de alteración.

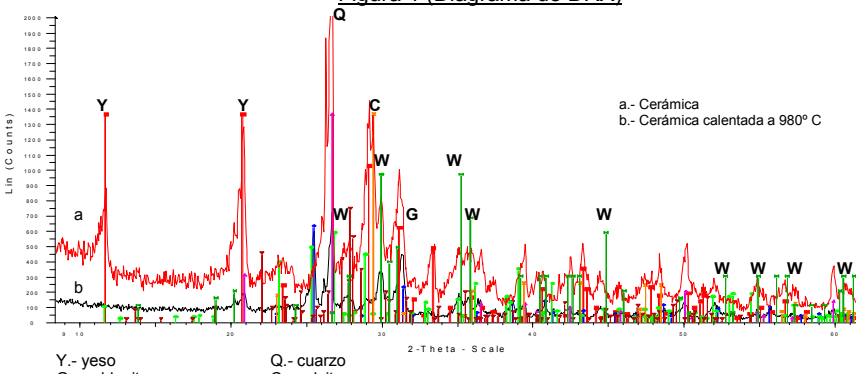
Mediante la utilización de diversas técnicas de análisis se llega a la conclusión de que el componente predominante en la cerámica estudiada es cuarzo seguido de calcita. Junto a estos materiales aparecen fases de alta temperatura del tipo gehlenita y wollastonita-diópsido y como mineral subordinado se encuentra yeso. La calcita se forma principalmente, por recarbonatación del CaO procedente de la descomposición de la calcita primaria. Las cerámicas estudiadas presentan una matriz heterogénea de color verde oscura e isótropa con un grado de vitrificación importante. Los granos de cuarzo y feldespatos detectados están más relacionados con los presentes en la materia prima que con la adición de desengrasantes. La presencia de gehlenita y wollastonita-diópsido en proporciones apreciables (Figura 1), unido a la ausencia total de filosilicatos y el desarrollo de la fase vítrea (Figura 2) son indicativos de una temperatura de cocción de ≈900º C de acuerdo con datos bibliográficos. El calentamiento de la cerámica en el laboratorio hasta 1000º C (Figura 3) permite

llegar a la conclusión de que sólo se produce la deshidratación del yeso pasando a anhidrita y un incremento en el contenido de anortita. Estos datos confirman que la materia prima habría sido cocida a ≈900º C tal y como se ha indicado anteriormente.

La porosidad, densidad aparente y real por porosimetría de mercurio (Tabla 1) y las medidas por ensayo de absorción de agua por inmersión a ebullición (Tabla 2), están de acuerdo con lo esperado para estas cerámicas. La procedencia de la materia prima empleada para fabricar las cerámicas se puede deducir a partir de los datos mineralógicas, estudio por microscopía y análisis químico. La composición mineralógica obtenida (con alto contenido en CaO) (Tabla 3) permite afirmar que la materia prima empleada son arcillas iliticas calcáreas (predominio de ilita con esmectita y algo de caolinita). Como minerales accesorios están: cuarzo y feldespatos. Este tipo de arcillas se encuentran en los sedimentos próximos a Sevilla, concretamente se utilizaron los margas azules mezclados con arcillas de sedimentos recientes de la Vega de Triana. Estas últimas se emplean para disminuir la plasticidad que presentan las margas azules (ya que en estas cerámicas apenas se detectan desengrasantes). Las buenas características cerámicas que presentan estas arcillas, unido a su proximidad a las fábricas establecidas en Sevilla justifican su utilización en la industria cerámica local.

El vidriado está constituido por óxido de silicio, plomo y estaño. Los rayos X con firman la presencia de los mismos. Los pigmentos responsables de los distintos colores se describen en la Tabla 4. Las sales encontradas han sido: cloruros y sulfatos cálcicos en la cerámica por efecto de la percolación de las aguas, sulfato sódico en el vidriado por alteración ambiental y carbonato cálcico en superficie producido por desbordamiento de las aguas y precipitación de los bicarbonatos solubilizados.

Figura 1 (Diagrama de DRX)



Y.- yeso
G.- gehlenita
W.- wollastonita-diópsido
Q.- cuarzo
C.- calcita

Figura 2 (Microfotografía de MEB)

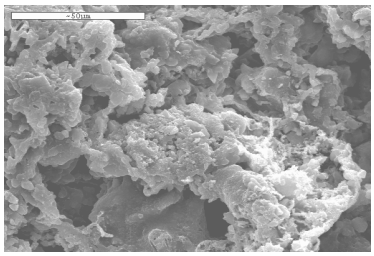


Figura 3 (Diagrama de ATD)

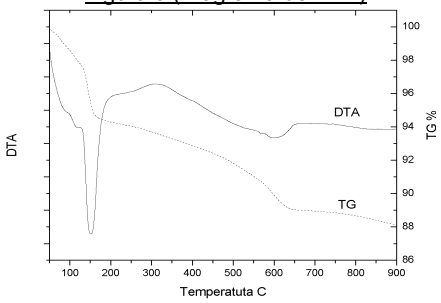


Tabla 1 (Porosimetría de mercurio)

Porosidad Total	Øporo medio µm	Ømoda	Densidad aparente g/cm^3	Densidad real g/cm^3
37,4	2,9	3	1.60	2.56

Tabla 2 (Absorción de agua)

Densidad aparente	Densidad real	Porosidad abierta	Absorción de agua
1.53	2.57	40.5	26.6

Tabla 3 (Análisis químicos)

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl
1.44%	3.14%	10.3%	40.0%	0.347%	8.01%	1.72%

K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	SrO	PbO
2.35%	27.3%	0.681%	4.55%	0.0535%	0.130%

Tabla 4 (Tipos de pigmentos)

Colores	Tipos de pigmentos
pardo / violáceo	óxido de manganeso
marrón / ocre / miel	óxido mixto de plomo, antimonio y hierro
amarillo	óxido de antimonio
verde	óxido de cobre
azul	óxido de cobalto

AGRADECIMIENTO: Investigación subvencionada por la SEPTC. MAT 2000-0972-C02-02.

IN SITU DEVELOPMENT OF CLAY MINERALS IN NATURAL ORNAMENTAL STONE. THE CASE OF THE VOLCANIC TUFF FACING THE FUNCHAL CATHEDRAL, MADEIRA ARCHIPELAGO

Silva J, Naudin JM, Gomes, C

Dpto. de Geociencias. Universidade de Aveiro. Portugal

Introduction

Funchal Cathedral, Madeira archipelago, is a National Monument was built in the XV century. Since then, it has been submitted to several restoration works due to the degradation of the natural stone used, both as structural and as ornamental stone, facing most of the facades of the Cathedral.

The development of secondary minerals, clay minerals (mainly smectite), iron hydroxides (mainly goethite), calcite and gypsum is responsible for the pathologies displayed by the natural stone, locally named "cantaria mole", which is characterized by its easy cut and finishing, as well as by its chromatism, in red, pink, lilac, yellow, green, brown and black shades.

Materials and methods

The natural stone, used in the Funchal Cathedral, is a regional volcanic rock classified as picrobasaltic tuff (Gomes and Silva 1997). It was used under the form of both dimensioned blocks and slabs and it exhibits various degradation grades as well as various pathologies. Degradation and secondary minerals identification was carried out using X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometry, optical microscopy and scanning electron microscopy techniques.

Results and discussion

The two main pathologies observed were classified as powdering and splitting which are due to the smectite formation. This mineral derives from the

alteration of both glass and alkaline feldspar existent in tuff (Silva *et al.* 2000). It occurs in very small contents in tuffs from the original quarries, however, the alteration proceeded rapidly after Cathedral construction. In the altered building stone the fine platelets of smectite are assembled forming face to edge or card-house structures (Figure 1). Volume increases due to the development of these aggregates and volume variations due to changes in humidity diminishes intergranular cohesivity in the building stone producing powdering and spliting (this pathology being favoured by the textural anisotropy exhibited by the tuff).

Acknowledgments

Authors thank the support provided by CITMA (Centro de Ciência e Tecnologia da Madeira), Secretaria Regional do Turismo e Cultura (DRAC) e Fabrica da Sé.

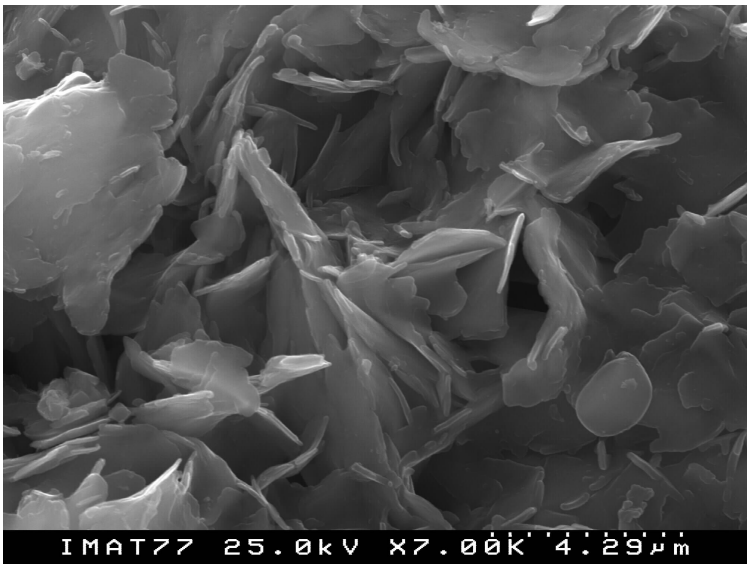


Figure 1. Smectite exhibiting card house structure (7000X) found in weathered red lapilli tuff from the Funchal Cathedral.

References

Silva J, Naudin JM, Gomes C (2000) Proceedings of the First Latin American Clay Conference 2: 360-365.

Gomes C, Silva J (1997) Pedra natural do Arquipélago da Madeira. Importância Social, Cultural e Económica. Madeira Rochas. Divulgações Cientifícas e Culturais. Camâra de Lobos. 173 p.

Recibido el 12 de julio de 2001

Aceptado el 11 de agosto de 2001

V. APLICACIONES

EL RETO DEL DESARROLLO DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN ARCILLAS

Ruiz-Hitzky E

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. CSIC.

Se está recibiendo abundante información en revistas científicas y técnicas especializadas, vía internet e incluso a través de los medios convencionales de comunicación, sobre el enorme interés que despierta la investigación en la temática de lo minúsculo. Términos ya cotidianos como nanociencia, nanotecnología, miniaturización, microelectrónica, etc., nos sumergen en el mundo de lo pequeño. Si bien todo – o casi todo - es relativo, aquí "lo pequeño" se refiere mas bien a lo infinitesimal y mas concretamente a la escala nano/micrométrica. Es ésta la escala en que los átomos y las moléculas interaccionan con los materiales micropartículados, entre los cuales, los minerales de la arcilla constituyen el grupo de sólidos de origen natural mas ampliamente extendido en nuestro planeta. Algo tan próximo y conocido desde tan antiguo comienza así a incidir sin embargo en las tecnologías y en los materiales mas avanzados de la actualidad. De este modo, según apuestan muchos –científicos, técnicos y economistas –las arcillas pueden constituir en el futuro un atractivo punto de interés en investigación, desarrollo y nuevas aplicaciones, así como en inversiones multimillonarias en nuevos sectores productivos.

Está claro que la interacción de arcillas con iones metálicos y especies orgánicas, incluidos los polímeros, es un tópico ampliamente estudiado en el siglo pasado. Con la perspectiva del presente, pueden entreverse varias maneras de transformar silicatos naturales y sintéticos en materiales nanoestructurados, o sea organizados a la escala del nanómetro. Así por ejemplo, tratamientos con policationes en disolución, con monómeros en vías de polimerización o con

polímeros ya formados, reacciones de carboreducción, etc. son procesos que originan materiales (pillared clays, nanocomposites, sialones, etc.) con creciente capacidad de incidir en nuevas aplicaciones como sistemas nano- y micro-estructurados. El ejemplo de los nanocomposites derivados de minerales de la arcilla (esmectitas, caolinitas, sepiolita y palygorskita) constituye un caso de muy amplio interés por su incidencia innovadora como materiales avanzados con propiedades estructurales y funcionales. Parte importante de la presente comunicación se refiere a este tipo de materiales, de los que a modo ilustrativo se considerarán sus aplicaciones como materiales con excelentes propiedades mecánicas (nylon-arcillas) o atractivas características electroactivas (polióxido de etileno-arcillas).

MATERIALES NANOCOMPUESTOS BASADOS EN HIDROXIDOS DOBLES LAMINARES Y POLIMEROS OXIETILENICOS

Aranda P [a], Leroux F [b], Besse JP [b], Ruiz-Hitzky E [a]

[a] Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. CSIC.
[b] Laboratoire des Matériaux Inorganiques. Université Blaise Pascal. Aubière. Francia.

La preparación de materiales nanocompuestos basados en polímeros asociados a sólidos de estructura laminar está siendo una de las disciplinas que mas interés está despertando en los últimos años no sólo con vistas a obtener materiales estructurales con claras mejoras frente a los mas clásicos sino también con la intención de conseguir nuevos materiales funcionales [1]. Entre este último tipo de materiales nanocompuestos un grupo importante es el de los derivados de arcillas y ciertos polímeros funcionales con propiedades electroactivas capaces de formar sistemas híbridos organo-inorgánicos en los que ambas partes interaccionan a escala atómica para forma estructuras supramoleculares con propiedades eléctricas novedosas. Así por ejemplo, la intercalación de polióxido de etileno en arcillas del grupo de las esmectitas ha permitido el desarrollo de un nuevo tipo de conductores iónicos [2] abriendo paso así mismo a una nueva estrategia para la obtención de otros materiales con interesantes propiedades electroquímicas basados en la incorporación de polímeros electroactivos en sólidos laminares de diversa naturaleza [3]. En esta comunicación presentamos resultados preliminares relativos a la preparación de materiales nanocompuestos derivados de polímeros oxietilénicos incorporados en sustratos laminares del tipo de las hidrotalcitas. El objetivo final de esta investigación es la preparación de nanocompuestos con propiedades de adsorción selectiva de iones y sales que permita tener materiales útiles para separación iónica y/o como electrolitos sólidos.

Como es conocido los hidróxidos dobles laminares (HDLs) del tipo de las hidrotalcitas presentan una estructura laminar emparentada con la brucita pero

en la que los octaedros $M(OH)_6$ que comparten caras presentan una proporción de cationes M^{2+} reemplazados por metales trivalentes lo que requiere la presencia de aniones en el espacio interlaminar para compensar la carga eléctrica. Es conocida la capacidad de estos sustratos para intercalar una gran variedad de aniones orgánicos (carboxilatos, sulfatos, etc.) mediante varias rutas de síntesis: intercalación directa a partir de disoluciones, coprecipitación y reconstrucción [4]. Ciertos polímeros del tipo de los poliacrilatos, polianilina, etc. han sido también intercalados en HDLs [5] aunque en general se trata de sistemas poliméricos que presentan cadenas polifuncionales capaces de ser transformadas en polianiones que pasan a actuar como compensadores de la carga neta positiva de las laminas tras ser intercalados. En nuestro caso hemos elegido compuestos oxietilénicos poliméricos que además de un número variable de grupos oxietilénicos (UOE), en torno a 10-15 por cadena, poseen uno o dos grupos funcionales terminales hidrolizables de carácter aniónico. En concreto hemos trabajado con un ácido dicarboxílico de polietilénglicol (PEG-DCA) y la sal potásica del ácido sulfonico de un alquenil-polietilénglicol (PEG-ASA). Los sólidos HDLs empleados han sido $Cu_2Cr{\cdot}Cl$ y $Zn_2Cr{\cdot}Cl$ ya que se trata de matrices lo suficientemente ácidas como para evitar en la inclusión preferente de aniones carbonatos frente a aniones menos favorecidos para su intercalación como son los aniones elegidos (cadena larga). Además es previsible que la presencia de iones Cu^{2+} de una parte introduzca un efecto de corrugación en las láminas del sólido que aumente la flexibilidad de la red anfitriona [6] y de otra que la presencia de centros redox pueda ser útil para aplicaciones en procesos electroquímicos.

La intercalación de los polímeros se ha ensayado mediante varios procedimientos: vía cambio iónico, vía reacciones de co-precipitación, o mediante desplazamiento de iones en estructuras pre-intercaladas (compuesto de intercalación ácido esteárico/LDH). La caracterización de los nanocompuestos obtenidos se ha llevado a cabo mediante análisis químico y térmico, difracción de rayos-X, espectroscopia FTIR y microscopía electrónica de barrido acoplada a un

analizador EDX. Los resultados obtenidos muestran que es posible obtener nanocompuestos derivados de ambas matrices HDL donde ambos tipos de polímeros oxietilénicos pueden ser incorporados tanto por cambio iónico como por co-precipitación si bien la cantidad intercalada así como la estructura del nanocompuesto y su estabilidad térmica depende del método de síntesis empleado [7]. Así en los compuestos PEG-DCA/HDL el espaciado basal (d_L) varía entre 1.2 y 3.0 nm mientras que en los compuestos PEG-ASA/HDL se alcanzan valores de d_L de 4.0 nm. De los estudios de FTIR se deduce que la conformación helicoidal de la cadena polioxietilénica se ve fuertemente afectada en el caso de los derivados de PEG-DCA mientras que en los derivados de PEG-ASA la perturbación mayor la sufren las moléculas de agua residuales presentes en el espacio interlaminar. Ensayos preliminares relativos al estudio de las propiedades de adsorción de sales en disolución han mostrado que si bien es posible realizar la adsorción de sales existe un proceso de intercambio iónico del polímero con el medio lo que sugiere la necesidad de buscar nuevas estrategias que permitan la retención del mismo entre las láminas. Actualmente nos encontramos optimizando este punto así como explorando la utilidad de estos sistemas como materiales para aplicaciones en electroquímica.

Referencias

[1] Komarni S (1992) J Mater Chem 2: 1219-1230.

Ruiz-Hitzky E (1993) Adv Mater 5: 334-340.

Giannelis E (1996) Adv Mater 8: 29-35.

Pinnavaia TJ, Beall GW eds (2000) Polymer-Clay Nanocomposites. John Wiley & Sons. West Sussex.

[2] Ruiz-Hitzky E, Aranda P (1990) Adv Mater 2: 545-547.

Aranda P, Ruiz-Hitzky E (1992) Chem Mater 4:1395-1403.

[3] Ruiz-Hitzky E, Aranda P (1997) An Chem Inter Ed 93: 197-212.

Ruiz-Hitzky E, Aranda P (2000) En: Polymer-Clay Nanocomposites (TJ Pinnavaia, GW Beall eds), John Wiley & Sons, West Sussex: 19-46.

Gómez-Romero P (2001) Adv Mater 13: 163-174.

[4] Newman SP, Jones W. (1998) New J Chem 105-115.

[5] Challier T, Slade RCT (1994) J Mater Chem 4: 367-371.

Oriakhi CO, Farr IV, Lerner MM (1996) J Mater Chem 6: 103-107.

Rey S, Merida-Robles J, Han K-S, Guerlon-Demourges L, Delmas C, Duguet E (1999) Polym Int 48: 277-282.

[6] Roussel H, Briois V, Elkaim E, de Roy A, Besse J-P, (2000) J Phys Chem 104: 5915-5923.

[7] Aranda P, Leroux F, Besse J-P, Ruiz-Hitzky E (manuscrito en preparación).

Recibido el 6 de junio de 2001

Aceptado el 1 de agosto de 2001

CARACTERIZACIÓN CERÁMICA DE MATERIAS PRIMAS PARA SU USO EN LA FABRICACION DE BLOQUES "TERMOARCILLA"

Artigas R [a], Rodas M [a], Sánchez CJ [b]

[a] Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.
[b] Lab. de Mineralogía Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

El bloque Termoarcilla es un bloque cerámico de baja densidad, cuya mezcla de arcilla contiene componentes granulares que se gasifican sin dejar residuos durante el periodo de cocción, a temperaturas superiores a 850º C, produciéndose una porosidad controlada y uniforme repartida en toda la masa del bloque que le confiere la propiedad singular de aislante térmico (De Isidro 1999).

El control geológico y mineralógico de los materiales empleados (no realizado hasta la actualidad) condicionará el futuro de la explotación, facilitando así mismo la caracterización tecnológica. En este trabajo se realiza una caracterización cerámica de las materias primas arcillosas de una cantera de Pantoja (Toledo), empleadas en la fabricación del bloque Termoarcilla. La cantera estudiada se encuentra en la Comarca de la Sagra, al norte de Toledo, en los bordes de la llanura fangosa del Mioceno Inferior de la Cuenca del Tajo (Junco Aguado y Calvo Sorando 1983), dentro de la Formación "Arcillas Rojas de la Sagra" (García Romero *et al.* 1988).

Se ha realizado un muestreo sistemático del frente de cantera, distinguiéndose 13 tramos en función del color, presencia de procesos edáficos, materia orgánica, etc. Se efectuó un análisis mineralógico de los 13 tramos, comprobándose gran homogeneidad (Tabla 1). Siguiendo la misma metodología de extracción utilizada por la empresa que explota estos materiales, se realizó un todo-uno con los 13 tramos de la cantera (muestra MC) y se comparó con la suministrada por la industria (MI) confirmándose que contenía esta última una

Tabla 1. Composición mineralógica mediante DRX.

Muestra	Composición mineralógica (%)				
	Mineralogía Global			Mineralogía < 2 μm	
	Cuarzo	Filosilicatos	Feldespatos	Ilita	Caolinita
CT-1	5	85	10	65	35
CT-2	5	90	5	65	35
CT-3	5	90	5	70	30
CT-4	Indicios	90	10	70	30
CT-5	5	90	5	65	35
CT-6	10	80	10	70	30
CT-7	Indicios	90	5	60	40
CT-8	5	90	5	65	35
CT-9	5	85	10	70	30
CT-10	5	75	20	60	40
CT-11	10	70	20	85	15
CT-12	5	85	10	70	30
CT-13	5	90	5	60	40

mineralogía similar con la presencia de aditivos (cuarzo, orujillo y poliestireno expandido).

En la tabla 2 se resumen los datos granulométricos de ambas muestras. Estos análisis se han realizado con un equipo Micromeritics-Sedigraph 5100 ET con un rango de medida de 250-0,2 μm, situándolas en el campo de piezas de formatos especiales (Winkler 1954). Los ensayos de plasticidad, obtenidos a partir de los límites de Atterberg (Normas U.N.E. 103-104-93 y U.N.E. 7-377-75) ponen de manifiesto que ambas muestras son aptas para el moldeo por extrusión (Tabla 3). El comportamiento durante el secado (curva de Bigot) indica que éste debe ser lento en una primera etapa, observándose un mejor comportamiento en la muestra de la industria. Los resultados obtenidos tras la determinación del agua de revenido recomiendan no someter las piezas a un periodo de espera superior a las 72 horas. Las variaciones observadas en ambas muestras durante el ciclo de cocción (Tabla 3) confirman una mayor absorción de agua y menor contracción lineal en la MI. De la determinación de la

Tabla 2. Análisis granulométrico de la fracción < 0,25 mm.

Muestra	Análisis Granulométrico				
	Fracción retenida (%)				
	> 200 μm	60-200 μm	20-60 μm	2-20 μm	< 2 μm
MC	0	1	14	51	34
MI	0	2	9	46	43

Tabla 3. Resultado de los distintos ensayos cerámicos.

Muestra	Plasticidad			Resultados del ciclo de cocción						Resistencia a flexión			Expansión	
				850º C		950º C		1050º C						
	L.L.	L.P.	I.P.	A.A.	C.L.	A.A.	C.L.	A.A.	C.L.	850º C	950º C	1050º C	850º C	950º C
MC	42	23	19	10,2	1	8	2,7	0,2	6,1	339,79	392,74	373,81	0,35	0,9
MI	47	25	23	11,9	0,9	9,4	2,4	2,1	6	374,55	410,74	378,78	0,2	0,3

L.L.: límite líquido; L.P.: límite plástico; I.P.: índice plástico;
A.A.: absorción de agua; CL: contracción lineal.

resistencia mecánica a flexión (Norma U.N.E. 7-060) y de la expansión por humedad (Norma U.N.E. 67-036-94) los resultados más favorables son los obtenidos para la muestra MI (Tabla 3).

Por tanto, una vez comparado el comportamiento de la muestra natural con el de la muestra suministrada por la industria se observa que el cuarzo añadido actúa como desgrasante, mejorando la contracción lineal durante el secado. La adición de orujillo homogeneiza las piezas durante la etapa de cocción. El poliestireno expandido aumenta la porosidad de las piezas cerámicas, proporcionando al bloque Termoarcilla unas características singulares para su utilización como material de construcción con propiedades de aislante térmico y acústico.

Así, la naturaleza mineralógica de las arcillas, la uniformidad del área de explotación y la utilización de aditivos muy accesibles hacen de esta zona un área con excelentes perspectivas de futuro en la fabricación de bloques “Termoarcilla”.

Referencias

De Isidro F (1999) En: Consorcio Termoarcilla. 94 p.

García Romero E, Brell JM, Doval M, Perruchot A (1988) Bol R Soc Esp Hist Nat (Geol) 84: 85-99.

Junco Aguado F, Calvo Sorando JP (1983) En: Libro Jubilar de J. M. Ríos. Geología de España (IGME) II: 534-543.

Winkler HGF (1954) Ber Dtsch Keram Ges 31: 337-343.

Recibido el 18 de julio de 2001

Aceptado el 10 de septiembre de 2001

CONTROL MINERALÓGICO EN EL APROVECHAMIENTO DE LOS LODOS RESIDUALES DE LAS GRAVERAS DEL RIO JARAMA USADAS COMO MATERIA PRIMA CERÁMICA

Blanco I [a], Rodas M [a], Sánchez CJ [b], Alonso-Azcarate J [c]

[a] Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.
[b] Lab. de Mineralogía Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.
[c] Fac. Ciencias del Medioambiente. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

Los sedimentos fluviales, que se depositan discordantes sobre la Unidad inferior del Mioceno de la facies central de la Cuenca de Madrid (arcosas y evaporitas), presentan una sola secuencia deposicional (relleno y abandono del canal), de entre 4 y 8 m de potencia, formada por gravas y arenas, sobre las que se dispone una potente unidad de limos y arcillas pertenecientes a la llanura aluvial actual del río Jarama. La edad de estos depósitos ha sido definida como Holoceno (Alonso y Garzón 1994). Debido a su excelente calidad, los áridos aluviales del río Jarama se destinan prácticamente en su totalidad a la fabricación de morteros y hormigones, por lo que deben cumplir la normativa exigida para los áridos empleados a tal efecto en cuanto al contenido en partículas finas, terrones de arcillas, etc, siendo sometidos a un proceso de clasificación granulométrica por vía húmeda, lo que produce una elevada cantidad de lodos densos con abundantes “finos” en suspensión, que son depositados en balsas de decantación.

Este trabajo aborda el estudio de la composición mineralógica y las aplicaciones cerámicas de los lodos procedentes del lavado de gravas y arenas en explotaciones de áridos naturales en terrazas inferiores del río Jarama (sector centro – occidental de la Cuenca de Madrid), destacando el efecto de las fracciones carbonatadas en las pastas cerámicas. Para cubrir los objetivos propuestos, se han seleccionado 4 muestras de lodos procedentes de balsas de decantación, dos sin carbonatos (Nº 1: Algete; Nº 2: Arganda) y otras dos carbonatadas (Nº 3: San Martín de la Vega; Nº 4: Aranjuez/Seseña), se han

realizado en Australia (Bowman 1979), en las graveras del área de São Paulo (Cuchierato *et al.* 2000), en Cataluña (Readymix Asland 2001) e incluso se tienen datos preliminares sobre estos mismos residuos (Blanco García *et al.* 2000).

La caracterización mineralógica de las muestras de la fracción global y de la fracción menor de 2 μm se ha realizado por difracción de rayos-X. La composición química de los lodos (% de óxidos mayoritarios) se determinó por fluorescencia de rayos-X**.** El análisis granulométrico (Micromeritics-Sedigraph 5100 ET) se efectuó con un rango de medida de 250-0,2 μm. La determinación del índice de plasticidad se obtuvo a partir de los límites de Atterberg (Normas U.N.E. 103-104-93 y U.N.E. 7-377-75). Se moldearon probetas por prensado (300 Kg/cm^2). El análisis dilatométrico se realizó en un equipo Setaram TMA-92. La cocción de las probetas se obtuvo en horno eléctrico (800-1100 ºC) a intervalos de 50 ºC, con una velocidad de calentamiento de 200 ºC/h y un tiempo de estancia a temperatura máxima de 90 minutos, estudiando el comportamiento de las probetas a distintas temperaturas, así como, la absorción de agua (AA), densidad en cocido, contracción lineal (CL) y color de cocción (Norma D.I.N. 5033).

La composición mineralógica de los lodos se resume en la tabla 1. Se han diferenciado dos bloques de muestras en función de la presencia o ausencia de carbonatos (calcita). En la tabla 1b, se muestra el contenido en óxidos de las distintas muestras estudiadas. El resultado de los análisis granulométricos se resume en la tabla 1c.

Tabla 1. Análisis mineralógico, químico, granulométrico y de plasticidad de las muestras estudiadas.

a) MINERALOGÍA					b) ANÁLISIS QUÍMICO					c) GRANULOMETRÍA				
	N1	**N2**	**N3**	**N4**		**N1**	**N2**	**N3**	**N4**	**µm**	**N1**	**N2**	**N3**	**N4**
	Mineralogía global (%)													
Cuarzo	13	6	7	6	**SiO_2**	62.29	54.34	50.88	47.21	**> 60**	1	1	2	3
Feldespato K	11	6	5	In	**Al_2O_3**	16.33	17.49	16.77	15.7					
Plagioclasas	8	5	8	8	**Fe_2O_3**	5.37	5.96	5.23	5.45	**60-2**	65	57	61	54
Calcita	In	In	27	38	**Mn O**	0.079	0.375	0.138	0.11					
Dolomita	In		In		**Mg O**	1.78	2.57	1.95	2.24	**< 2**	34	42	37	43
Yeso			In		**CaO**	0.94	1.88	7.23	9.57					
Hematites			In		**Na_2O**	0.66	1.38	0.9	0.73	**d) PLASTICIDAD**				
Filosilicatos	68	83	53	48	**K_2O**	3.09	3.61	3.7	3.47	**L. L.**	64	60	67	63
	Fracción < 2 µm (%)				**TiO_2**	0.616	0.58	0.527	0.55					
Ilita	21	39	27	13	**P_2O_5**	0.17	0.12	0.14	0.18	**L. P.**	29	29	28	28
Esmectita	36	27	17	23	**PPC**	8.91	11.22	12.69	14.79					
Caolinita	11	17	9	12	**Total**	100.2	99.51	100.1	100.0	**I. P.**	35	31	39	35
Clorita	In		In											

El comportamiento de estos materiales durante la cocción (Tabla 2), refleja dos tendencias diferentes, marcadas por los contenidos en carbonatos. Las muestras sin carbonatos tienen buen comportamiento a temperaturas de cocción bajas (850-950 ºC), lo cual las hace aptas para cerámica estructural. En cambio, las muestras con carbonatos, pueden alcanzar temperaturas más elevadas (1000-1050 ºC) que las harían aptas (con ligeras modificaciones) para la fabricación de materiales porosos esmaltados. En cualquier caso, el color de cocción es rojo, con tonalidades más claras en aquellas con contenidos más elevados en carbonatos.

Tabla 2. Parámetros de cocción de las muestras prensadas

ENSAYOS DE COCCIÓN												
	DENSIDAD				CONTRACCIÓN LINEAL				ABSORCIÓN DE AGUA			
T ºC	N1	N2	N3	N4	N1	N2	N3	N4	N1	N2	N3	N4
800	1,691	1,879	1,615	1,664	-0,237	0,025	0,162	0,174	20,155	15,710	23,452	23,617
850	1,756	1,893	1,692	1,689	-0,311	0,450	0,398	0,771	19,225	14,901	22,031	22,068
900	1,797	1,899	1,712	1,698	0,274	0,738	0,436	0,697	19,076	14,730	22,291	22,522
950	1,813	1,936	1,731	1,706	-0,037	1,075	0,449	0,672	18,483	14,424	21,746	22,611
1000	1,868	1,977	1,701	1,660	1,097	1,685	0,411	0,672	17,084	13,945	22,143	23,146
1050	2,052	2,158	1,738	1,688	3,227	3,547	0,499	0,784	12,448	9,285	21,640	22,331
1100	2,393	2,285	1,880	1,794	8,574	5,451	1,920	1,992	3,112	0,572	16,066	15,802

De los resultados obtenidos se desprende que estos materiales pueden ser aptos para su aplicación en la industria cerámica, para productos porosos de cocción roja: a) estructural (las cuatro muestras) y b) con ligeras modificaciones, para revestimiento poroso esmaltado (muestras con carbonatos).

Agradecimientos

Este trabajo se enmarca en el proyecto BTE 2000-0340, financiado por la DGICYT – MCYT. I Blanco agradece el apoyo de la Comunidad de Madrid a través del programa de Becas de FPI.

Referencias

Alonso A, Garzón G (1996) Terra Nova 6: 465-475.

Blanco I, Rodas M, Sánchez CJ (2000). Cadernos Lab Xeol Laxe 25: 377-380.

Bowman R (1979) J Austral Cer Soc 15-5: 9-13.

Cuchierato G (2000) Mestrado. Instituto de Geociencias. Univ Sao Paulo.

Readymyx Asland - Tefsa (2001). Canteras y Explotaciones 403: 76-78

Recibido el 17 de julio de 2001

Aceptado el 10 de septiembre de 2001

ENSAYO DE DIVERSAS FORMULACIONES DEL HERBICIDA HEXAZINONA CON ORGANOARCILLAS PARA DISMINUIR LAS PÉRDIDAS POR PERCOLACIÓN

Celis R, Facenda G, Hermosín MC, Cornejo J

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. CSIC.

El carácter hidrofílico y con carga permanente negativa de la superficie de los minerales de la arcilla confiere a estos materiales un elevado poder de adsorción para especies catiónicas y de elevada polaridad, aunque para moléculas orgánicas hidrofóbicas la capacidad de adsorción suele ser considerablemente menor (1). Un procedimiento para mejorar las propiedades adsorbentes de las arcillas para moléculas neutras e hidrofóbicas consiste en sustituir los cationes de cambio inorgánicos originales del mineral por grandes cationes orgánicos, por ejemplo del tipo alquilamonio, lo cual cambia la naturaleza de la superficie de hidrofílica a hidrofóbica y aumenta la afinidad de la misma hacia compuestos orgánicos (2,3). El estudio de las arcillas resultantes tras este tipo de transformación (organoarcillas) ha recibido en los últimos años una gran atención por la posible aplicación de estos adsorbentes tanto en la remediación como en la prevención de la contaminación por contaminantes orgánicos hidrofóbicos (3-5). Una de las aplicaciones de mayor interés radica en el uso de las organoarcillas como soportes en formulaciones de liberación lenta de plaguicidas para reducir el impacto de estos contaminantes en el medio ambiente.

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio encaminado a evaluar la utilidad de una montmorillonita saturada con un catión orgánico de elevado tamaño, el hexadeciltrimetilamonio, para actuar como soporte en formulaciones de liberación lenta del herbicida hexazinona y reducir sus pérdidas por lixiviación. El uso de este herbicida supone un alto riesgo de contaminación de aguas subterráneas ya que se trata de un compuesto muy móvil debido a su

elevada solubilidad en agua (33 g/l). Se han preparado formulaciones del herbicida con la organoarcilla con dos contenidos de herbicida diferentes (10% y 20%) y se ha evaluado la capacidad de la organoarcilla para disminuir la velocidad de liberación del herbicida y de reducir sus pérdidas por percolación, ensayando además la efectividad biológica de las formulaciones preparadas. Se presentan además los resultados de la utilización de una formulación de organoarcilla en condiciones de campo para demostrar su validez en condiciones reales.

Métodos

La organoarcilla utilizada (HDTMA-SA) se preparó a partir del tratamiento de una montmorillonita de Arizona (SAz-1) con una disolución etanol:agua (1:1) que contenía una cantidad de cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) igual a la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla (120 cmol/kg). Se prepararon tres tipos de formulaciones organoarcilla-hexazinona cada una de ellas con dos contenidos de herbicida diferentes (10% y 20%): i) una mezcla física (MF) del adsorbente y el herbicida; ii) un complejo de asociación débil (CD), en el que se favoreció la interacción entre el adsorbente y el herbicida por la adición de 2 ml de metanol a 1 g de mezcla física y iii) un complejo de asociación fuerte (CF), tras la adición de 10 ml de metanol a 1 g de mezcla física y agitación durante 24 h. Todas las formulaciones se dejaron secar y se molieron en un mortero de ágata antes de usarse en los diferentes experimentos. A partir de los complejos preparados, se obtuvieron las cinéticas de liberación del herbicida en agua y las curvas de lixiviación en columnas de suelo, comparando los resultados con el comportamiento de la formulación comercial sin organoarcilla. Asimismo, se ensayó la actividad como herbicida de todas las formulaciones por medio de bioensayos realizados con berro (*lepidum sativum*). El estudio se completó con un experimento de campo en el que se estudió la movilidad y la actividad biológica de una formulación de organoarcilla en parcelas de campo.

Resultados

Todas las formulaciones del herbicida hexazinona preparadas a partir de la organoarcilla HDTMA-SA dieron lugar a una liberación lenta del herbicida en agua en comparación con la liberación casi instantánea observada a partir de la formulación comercial (Figura 1a). La velocidad de liberación dependió del tipo de preparación (liberación inicial: comercial > MF > CD > CF) y de la relación arcilla:herbicida de las formulaciones, siendo la liberación más lenta en el caso de las formulaciones con mayor contenido en organoarcilla. Los experimentos de lixiviación en columnas de suelo pusieron de manifiesto un achatamiento de las curvas de elución, un desplazamiento del pico de máxima concentración hacia mayores volúmenes de agua añadidos y una mayor asimetría de las curvas en comparación con el producto comercial, indicando una menor lixiviación del herbicida por la presencia de la organoarcilla (Figura 1b). De acuerdo con los resultados de las cinéticas de liberación, en los resultados de lixiviación también se observó una influencia tanto del tipo de preparación como de la relación arcilla:herbicida de las formulaciones, ya que las concentraciones de hexazinona en los lixiviados disminuyeron en el orden: comercial > MF > CD y fueron menores para los complejos al 10% que para los del 20%. Por otra parte, los estudios de efectividad biológica realizados con berro no mostraron diferencias significativas entre la efectividad como herbicida de las formulaciones con organoarcilla y la efectividad de la formulación comercial a dosis de aplicación similares a las que se utilizan habitualmente para hexazinona en el campo.

Los resultados anteriores, ratificados por resultados de movilidad y efectividad biológica obtenidos en condiciones de campo, demostraron la validez del uso de organoarcillas para reducir las pérdidas por percolación de herbicidas de elevada movilidad, como la hexazinona, manteniendo la efectividad biológica del herbicida a dosis similares a las recomendadas para el producto libre en el campo. Una buena selección del tipo de preparación y de la relación arcilla:herbicida de las formulaciones puede ser además una buena estrategia

para conseguir la velocidad de liberación del herbicida deseada así como para controlar su movimiento vertical.

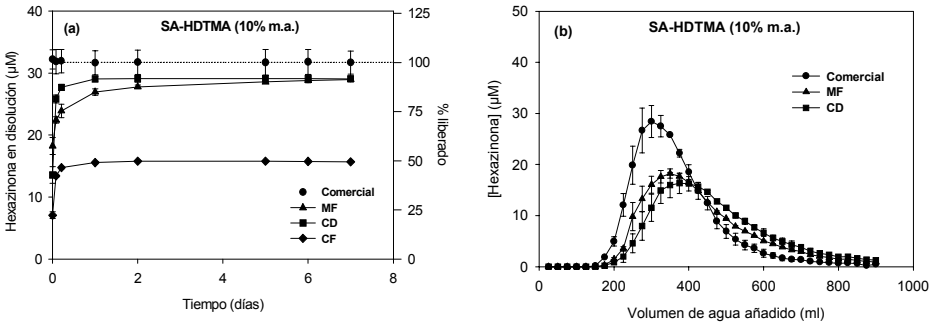


Figura 1. (a) Cinéticas de liberación en agua y (b) curvas de lixiviación en columnas de suelo para formulaciones de hexazinona basadas en organoarcilla y para el producto comercial.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de la CICYT AMB96-0445CO2-01 y por el Grupo PAI RNM-124 de la Junta de Andalucía.

Referencias:

(1) Motland MM (1970) Adv Agron 23: 75-117

(2) Boyd SA, Shaobai S, Lee JF, Mortlan MM (1988) Clays Clay Miner 36: 125-130

(3) Hermosín MC, Cornejo J (1992) Chemosphere 24:1493-1503

(4) Mortland MM, Shaobai S, Boyd SA (1986) Clays Clay Miner 34: 581-585

(5) Undabeytia T, Nir S, Rubin B (2000) J Agric Food Chem 48: 4767-4773

Recibido el 8 de agosto de 2001

Aceptado el 10 de septiembre de 2001

ESTUDIO COMPARATIVO DE PROPIEDADES TECNOLOGICAS DE LADRILLOS ANTIGUOS FRENTE A PRODUCTOS ACTUALES

Cerdeño del Castillo FJ, Velasco Vélez J

AITEMIN. Centro Tecnológico de la Arcilla Cocida. Toledo.

Introducción

La presente comunicación forma parte de un trabajo más amplio encaminado a la fabricación de ladrillos para la restauración de edificios históricos.

Este trabajo ha tenido varias líneas de trabajo encaminadas a la caracterización en el laboratorio de todos aquellos aspectos que pudieran incidir en las propiedades del producto final, tales como identificación de la materia prima, determinación de la temperatura y atmósfera de cocción, caracterización de las propiedades tecnológicas, elección de métodos de fabricación, etc; además de la fabricación de prototipos a escala semiindustrial.

En esta comunicación se aborda el análisis comparativo de varias propiedades de interés tecnológico en función de diversos aspectos productivos y su comparación con los valores que presentan una amplia gama de ladrillos fabricados en la actualidad, tanto de los ladrillos denominados rústicos, que imitan la geometría y estética de los ladrillos antiguos, como de otros formatos y estilos modernos de un uso más extensivo.

Origen de las muestras

Las muestras analizadas proceden de diversos edificios de marcado carácter histórico ubicados en el casco histórico de Toledo, abarcando los diversos estilos y técnicas constructivas empleados desde el siglo III hasta el siglo XIX.

Resumen

En esta línea de trabajo se ha abordado la caracterización tecnológica de los ladrillos objetos del estudio ensayando las siguientes propiedades:

- ✓ resistencia a la compresión
- ✓ absorción y succión de agua
- ✓ densidad
- ✓ porosidad y distribución porométrica

Con excepción del análisis porosimetrico, el resto de ensayos se efectuaron según métodos normalizados.

Aún cuando la naturaleza singular de los edificios y las circunstancias en las que se produjo la toma de muestras, generalmente se aprovechó la intervención o rehabilitación de los edificios, no siempre ha permitido la obtención de un número elevado de piezas integras o en un adecuado estado de conservación y considerando el efecto que los agentes climáticos, ambientales y estructurales han podido ejercer sobre la pieza objeto del ensayo, se han obtenido correlaciones entre estas propiedades y la naturaleza de la materia prima y las características particulares de fabricación.

Este estudio se completa con la fabricación de ladrillos a escala semiindustrial poniendo a punto métodos operativos singulares, de manera que se obtengan resultados similares en las propiedades medidas a la que presentaban los ladrillos originales en el momento de la toma de muestra.

El trabajo se complementa con la comparación entre las propiedades que presentan las piezas originales y una amplia gama de ladrillos denominados rústicos existentes en el mercado, los cuales se utilizan habitualmente para la rehabilitación de este tipo de edificios.

Por último se han comparado las propiedades que presentan otro tipo de ladrillos más utilizados en la actualidad, denominados genéricamente "cara vista".

Recibido el 27 de julio de 2001

Aceptado el 4 de septiembre de 2001

SOCIEDAD
ESPAÑOLA DE ARCILLAS

FLUOR CONTENT OF HEAVY CLAYS FROM THE LITHOSTRATIGRAPHIC UNIT "ARGILAS DE AVEIRO"(PORTUGAL) AND ITS RELATIONSHIP WITH CLAY COMPOSITION AND TEXTURE

Coroado J [a], Marques J [b], Rocha F [c], Gomes C [c]

[a] Instituto Politécnico de Tomar. Escola Superior de Tecnologia de Tomar. Portugal.
[b] Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Coimbra. Portugal.
[c] Dpto. de Geociencias. Universidade de Aveiro. Portugal.

Heavy clays belonging to the "*Argilas de Aveiro*" (AA) formation whose age is attributed to Upper Cretaceous were studied in what concerns their mineralogy and texture. Also, their content in fluor (F) was assessed and discussed with regard to clay composition and texture.

Introduction

The thorough knowledge of raw materials properties is of paramount importance in any industrial process. In heavy ceramics production it is very useful to know the mineralogical, chemical and textural compositions of clay raw materials. In the case of volatiles, such as F, S and Cl, their assessment and the identification of their bearing minerals is important to predict and minimise negatives impacts that may affect direct or indirectly either the production of ceramic materials or the natural environment. The present study deals with F determination and the characterization of clays sampled in outcrops of the "*Argilas de Aveiro*" (AA) formation, Upper Cretaceous, included in the sheet 16-C (Vagos) of the geologic map of Portugal, scale 1/50000, clays which are used in the region for structural ceramics.

Materials and methods

The studied clays were sampled in active quarries from Vagos (VGS), Nariz (NRZ), Bustos (BST) and Fonte de Grou (FTG), covering a large area of the AA formation. Mineral composition was determined by X-ray diffraction (DRX), grain size distribution analysis were carried out by wet sieving (fractions >63μm) and by

Sedigraph, Micromeritics 5100 (fractions <63µm), and fluor content was determined using a selective electrode. DRX semiquantification carried out on <2µm fractions was achieved in accordance with Schultz (1976) and Thorez (1976) methodologies.

Results

Clays bulk composition consists of quartz, phyllosilicates, K-feldspar, dolomite, and traces of siderite and opal CT. In the area under study clay fractions composition (Table 1) consists mostly of kaolinite, illite and smectite. To the south of the area smectite and illite are the major minerals whereas kaolinite becomes less abundant. Interstratified clay minerals of 10-14 Å type are always present, their content becoming higher toward the south of the area. Clay fraction becomes more abundant toward the south. As a rule, clays F content is high, the higher values corresponding to clays from the southern quarries, in which clay fraction content, smectite content and 10-14 Å interstratified clay minerals content show higher values.

Clays from the AA formation show relatively high plasticity; therefore they are usually blended with other less plastic clayey materials. This blending promotes the dilution of clay F content, F that is hosted in clay mineral structures replacing isomorphically OH^- groups. Two pastes used for brick manufacture in ceramic plants located nearby Vagos and Bustos were studied. Vagos ceramic paste prepared just with clay from Vagos (VGS) quarry displays F content estimated at 0,112%. In the ceramic brick fired at 900º C temperature F content was estimated at 0,085%, the total amount of F emitted was 0,027%.

Table 1. Clay fraction composition, fluor content and granulometric parameters of AA clays.

Clays	Kaol (%)	Illi (%)	Sm (%)	**F^-(%)**	<2µm (%)	>63µm (%)
VGS3	10	85	<5	0,160	82,1	2,3
VGS2	16	80	<5	0,080	57,3	4,6
VGS1	13	82	<5	0,110	67,2	0,8
NRZ4	11	71	18	0,124	65,4	1,4
NRZ1	15	46	39	0,082	34,3	3,6
BST4	23	25	52	0,110	70,8	0,2
BST3	15	22	63	0,118	71,2	0,1
BST2	10	11	79	0,108	69,8	0,2
FTG1	8	15	77	0,163	73,4	0
FTG2	8	13	79	0,161	68,7	0,2

Bustos ceramic paste prepared with clay from Bustos (BST) quarry and a silty clay, imported from other deposits outside of the area under study, having low F content (0,03%) displays a F content estimated at 0,085% and in the ceramic brick fired at 870ºC the F content was estimated at 0,081%, therefore the total amount of F emitted was 0,003%. We assume that the lower values of emitted F from Bustos paste are related with the existence of dolomite in the clay and with the lower firing temperature. Other intrinsic factors could minimise the F emission in the Bustos ceramic plant, such as the firing regime, the residence time and the promotion of adsorption/absorption of F in the ceramic products during the firing process (presently under study).

Conclusions

Heavy clays from the AA formation exhibit high F contents, even after being blended with other clayey raw materials low in F. Therefore it is recommended to implement some strategies in order to minimise or inhibit high F emissions, by firing above 900º C, by extending the residence time, by the incorporation of additives like calcium carbonate, by the use of filters or by the adoption of abatement factors in the several sections of ceramic process.

References

Barbosa B (1985) Est Not Trab, DGGM 17: 99-104.

Coroado JF (2000) Ph D Theses. Univ Aveiro.

González I (1998) En: Conferencias SEA 1 (M Ortega, A López Galindo eds): 209-220.

Gomes C (1988) Argilas - O que são para que servem. Fund Calouste Gulbenkian. Lisboa. 457 p.

Gónzalez I, Galán E, Fabbri B (1998) Bol Soc Esp Cer Vid 37: 306-310.

Rocha F (1993) Ph D Theses. Univ Aveiro.

Schultz LG (1964) US Geol Surv Prof Paper 391C: 1-31.

Thorez J (1976) Practical identification of clay minerals. G. Lelotte. Belgique.

Recibido el 18 de julio de 2001

Aceptado el 22 de agosto de 2001

UTILIZACIÓN DE PIZARRAS COMO MATERIA PRIMA PARA LA FABRICACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

Corpas Iglesias FA, La Rubia García MD, Iglesias Godino FJ, Codino Sánchez S, Cruz Pérez N

Dpto. de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales. Linares. Universidad de Jaén.

Introducción

Las pizarras que se han utilizado para este estudio son de color verde de la zona norte de la comarca de Linares, ubicadas en el término municipal de Vilches (Jaén) y como aglomerante se ha utilizado cemento portland normal.

Proceso de fabricación.

Las pizarras una vez obtenidas, se trituraron y molieron, posteriormente se clasificaron en función del tamaño de partícula, siendo éste el indicado en la tabla 1.

La fabricación de las piezas cerámicas se realizó mediante dos procedimientos de fabricación:

1. Conformado en frío. Las piezas con un tamaño de partícula determinado, se mezclaron con distintas proporciones de aglomerante y agua. La mezcla se compactó en una matriz de punzón simple y se utilizó una presión de compactación de 55 MPa..

2. Conformado en frío y Sinterización. Las piezas una vez conformadas por el procedimiento anteriormente descrito, se sinterizaron a 1000 ºC durante 1 hora, utilizando como atmósfera de sinterización aire.

El tamaño de las piezas fabricadas fue de 18 cm^2 por 1,4 cm de espesor.

Tabla 1.

SERIE	TAMAÑO (mm)	SERIE	TAMAÑO (mm)
1	0,06-0,1	6	0,5-0,63
2	0,1-0,2	7	0,63-0,8
3	0,2-0,3	8	0,8-1,25
4	0,3-0,4	9	1,25-2,5
5	0,4-0,5		

Procedimiento experimental

A las piezas fabricadas se le determinaron las siguientes propiedades físicas y mecánicas:

- Densidad.
- Absorción de agua.
- Variación dimensional.
- Microdureza knoop.
- Resistencia a la compresión.

Resultados

En las figuras que se indican a continuación, se reflejan las propiedades físicas y mecánicas del material en función del porcentaje de aglomerante utilizado.

Conclusiones

De los resultados obtenidos, se indica que las pizarras verdes, pueden ser una materia prima muy interesante para la fabricación de material cerámico, por procedimiento de compactación en frío y de sinterización.

En cuanto a las propiedades físicas de densidad y absorción de agua, la variación que se produce en dichas propiedades es muy baja, tanto en los materiales fabricados por procesos de sinterización o mediante proceso de conformado en frío.

La variación dimensional que se produce en el proceso de sinterización es muy pequeña, por debajo del 0,8%. Produciéndose un cambio de color el material: de verde a marrón.

En relación a las propiedades mecánicas: resistencia a la compresión y microdureza, la variación es elevada para un mismo tipo de material fabricado por proceso de conformado en frío y mediante sinterizado.

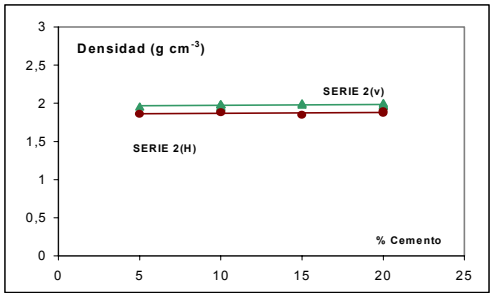


Figura 1. Densidad.

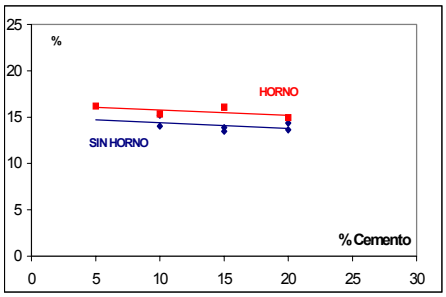


Figura 2. Porcentaje de absorción de agua en 48 h.

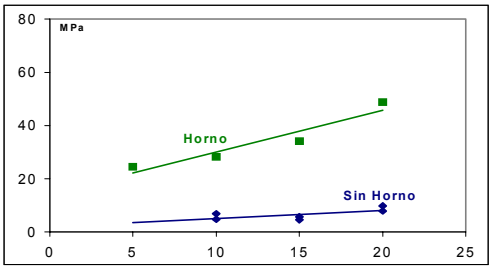


Figura 3. Porcentaje de variación dimensional durante el proceso de sinterización.

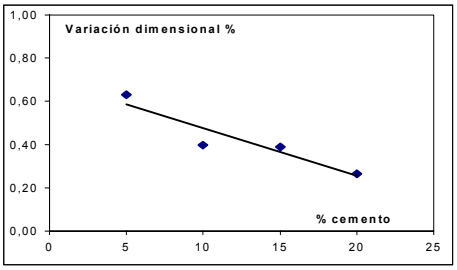


Figura 4. Resistencia a la compresión, después de 48 h de inmersión en H_2O

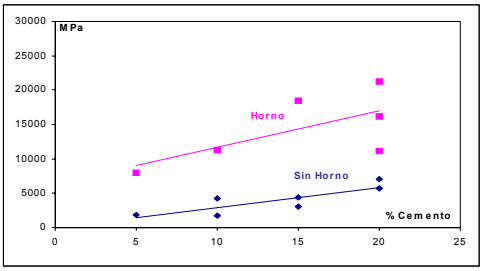


Figura 5. Microdureza Knoop.

Recibido el 16 de julio de 2001

Aceptado el 1 de agosto de 2001

RELATIONSHIP BETWEEN WALL FORMATION RATE AND FILTRATION RATE IN KAOLINS

Ferraz E [a], Coroado J [a], Gomes C [a], Marques J [c], Rocha F [a]

[a] Dpto. de Geociencias. Universidade de Aveiro. Portugal.
[b] Instituto Politécnico de Tomar. Escola Superior de Tecnologia de Tomar. Portugal.
[c] Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Coimbra. Portugal.

The Wall Formation Rate is a parameter of paramount importance in whiteware ceramics. However its assessment do not provide, in many cases, reproducible values. The goal of the present work is to correlate the Wall Formation Rate (WFR) with Filtration Rate (FR) for several commercial kaolins. FR is a simple and efficient parameter that can be achieved rapidly and without ambiguity using a filter press.

Our proposal is to replace, in industrial plants, the WFR method by the FR method, in order to have a procedure able to yield reproductive FR values directly proportional to WFR values.

The experimental results herein disclosed show a very good positive linear correlation (R^2=0.97) between WFR and FR methods.

Introduction

For WFR determinations a plaster mould was used. WFR is a parameter commonly used in whiteware ceramics, however experience points out for several problems, such as: maximum number of plaster use (as a rule, 30-40); water saturation (even after plaster drying at low temperature); saturation of fine pores by the slip casting; and the difficulty of dismoulding due both to the wrinkles and the rugosities formed in the mould bottom.

For FR determinations a filter press apparatus was used that avoids the inconveniences referred to for WFR determinations.

Materials and methods

In the experimental work being carried out several residual and sedimentary commercial kaolins from Portugal and England. Also, a kaolinitic red clay and a ball clay from Portugal were used.

Wall Formation Rate determinations were carried out according to CTCV (Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro) internal procedure and Filtration Rate determinations were carried out according to American Society for Testing and Materials C866-77 norm.

WFR was determined using cilindrical plaster moulds (plaster/water=1.2 wt/wt), about 8 cm high and 10 cm wide, with an internal conical hole, about 4.5 cm of top diameter, 5 cm of height and 3.5 cm of bottom diameter. The casting time was: 2, 5, 7 and 9 minutes.

The slip casting used in both methods was prepared with the following characteristics: density 1,550 g/L, viscosity 500 cP. The slip was dispersed with sodium silicate (50% wt/wt).

Results and discussion

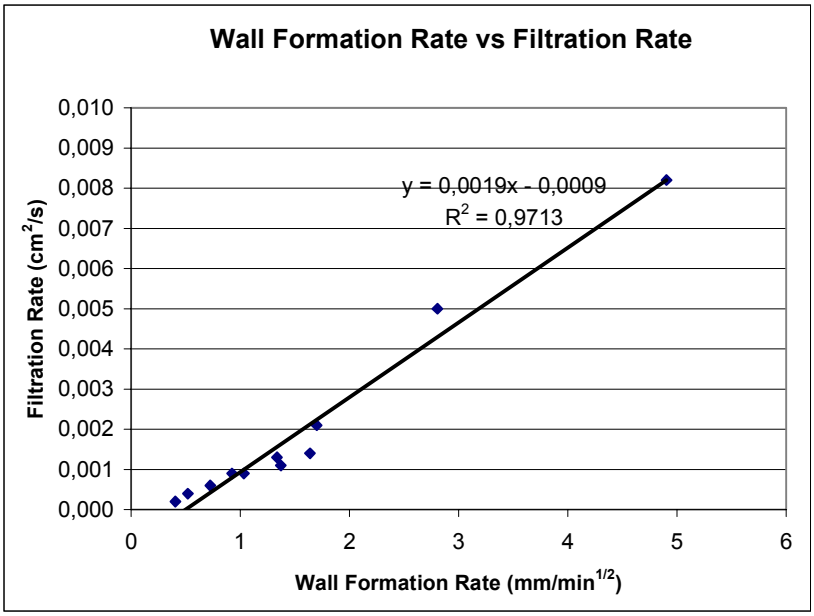
Both properties, wall formation rate and filtration rate, are dependant of the same textural and mineralogical parameters, therefore it is appropriate to establish a relationship between them.

The table 1 contains both WFR and FR values.

Table 1. Wall Formation Rate (WFR) and Filtration Rate (FR) values

Sample	**WFR** ($mm/min^{1/2}$)	**FR** (cm^2/s)
Alvarães kaolinitic red clay	0.4052	0.0002
C Standard Porcelain	0.5212	0.0004
Polaris	0.7259	0.0006
Alvarães ball clay	0.9254	0.0009
Grolleg	1.0330	0.0009
Saibrais	1.3367	0.0013
Sibelco	1.3715	0.0011
Alvarães kaolinitic clay	1.6389	0.0014
Mibal	1.7000	0.0021
Alvarães residual kaolinitic clay	2.8053	0.0050
Vialpo	4.9040	0.0082

Figure 1. Wall Formation Rate (WFR) versus Filtration Rate (FR)



Conclusions

The main conclusion of the experimental work being carried out is that WFR and FR values are positively correlated, fact corroborated by the R^2 of the linear regression (Figure 1).

Acknowledgement

First author wishes to thank the financial support provided by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) - Programa Praxis XXI.

References

C 866-77 (1997) Standard test method for filtration rate of ceramic whiteware clays. ASTM. West Conshohocken. 2p.

Recibido el 12 de Julio de 2001

Aceptado el 30 de julio de 2001

EVOLUCIÓN DE LAS ARCILLAS Y CONTROL TECTONO-EUSTÁTICO DE LAS CUENCAS DEL MARGEN TUNECINO

Jamoussi F [a], Bédir M [a], Boukadi N [b], Kharbahci S [c], Zargouni F [b], López-Galindo A [d], Paquet H [e]

[a] Laboratoire Géoresource INRST. Túnez.
[b] Dpt. de Géologie. Faculté des Sciences de Tunis. Túnez.
[c] SEREPT. Manar II. Túnez.
[d] Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada.
[e] Centre de Géochimie de la Surface. Strasbourg. Francia.

El presente estudio se enmarca en otro más amplio, cuyo objetivo principal consiste en la caracterización mineralógica, geoquímica, geotécnica y aplicaciones industriales de las arcillas tunecinas (Jamoussi 2001). Como parte del mismo se ha profundizado en la identificación de las relaciones que pudieran existir entre la mineralogía de la serie estratigráfica de Túnez, las variaciones eustáticas y los eventos tectónicos, desde el Paleozoico al Cenozoico. La zona de estudio se extiende desde la plataforma sahariana, al sur, hasta la denominada “Zona de los mantos”, al norte.

El margen tunecino se puede subdividir en seis grandes dominios geológicos que, de sur a norte, son:

- la plataforma sahariana, donde el zócalo precámbrico granítico y metamórfico está cubierto por series paleozoicas arcillo-arenosas y carbonatadas subtabulares (Memmi *et al.* 1986, Bouaziz 1995);
- el Atlas meridional, constituido por dos cadenas plegadas principales de materiales mesozoicos (cadena norte de los Chotts y de Gafsa). Ambas están separadas por un relleno neógeno continental (Zargouni 1985, Boukadi 1994, Bédir 1995).
- el Atlas central, formado por una sucesión de estructuras plegadas de direccón NE-SW y E-W, rellenadas igualmente por potentes series neógenas, y con extrusiones de arcillas triásicas (Ben Ayed 1986, M’Rabet 1987, Bédir 1995).

- el Atlas oriental, que comprende Cap Bon, el golfo de Hammamet, el Sahel y el golfo de Gabés, y que incluye series mesozoicas y neógenas de plataformas más o menos subsidentes (Haller 1983, Ellouze 1984, Ben Salem 1992, Bédir 1995).
- el Atlas septentrional, formado por anticlinales de dirección NE-SW, y caracterizado por la presencia de fosas transversas y grandes estructuras diapíricas triásicas (Crampon 1973, Perthuisot 1978, Rouvier 1985, Ben Ayed 1986)
- Zona de los mantos, constituido por un apilamiento de unidades alóctonas, donde el flysh numídico representa el principal conjunto. (Mahersi 1991,Tlig *et al*. 1991).

Al realizar la síntesis de los datos mineralógicos obtenidos en centenares de muestras de estos dominios se observa una neta evolución espacial y temporal de las arcillas (Jamoussi *et al.* 2001). El análisis de los diferentes parámetros mineralógicos, eustáticos y tectónicos ponen en evidencia los siguientes hechos:

1) La disminución del contenido en illita entre el Ordovícico y el Silúrico, en coincidencia con la caída del nivel marino relacionada con la orogenia caledoniana y la compresión tacónica marcada por las discordancias angulares encontradas en la plataforma sahariana;
2) La semejanza en la asociación de arcillas desde el Devónico hasta el Carbonífero inferior coincide con la constancia del nivel marino;
3) La caída eustática acaecida entre el Carbonífero inferior y superior se acompaña de un aumento en el contenido de caolinita, y corresponde a la fase de compresión hercínica;
4) El aumento de illita observado en el Pérmico coincide con los eventos compresivos tardíos de la orogénesis hercínica, bien marcada por la discordancia angular existente en la base del Trias;
5) Durante el Triásico se produce un aumento notable del contenido en clorita, así como aparición, en algunas zonas, de paligorskita, hechos que

correlacionan con una caída, y posterior estabilidad, eustática. Este periodo corresponde a una calma tectónica que da paso a la ruptura del Tethys en el Trias superior;

6) El Jurásico contiene mayores cantidades de illita en detrimento de la caolinita, relacionado con la fase de ruptura citada anteriormente;

7) La compartimentación en cuencas individualizadas, puesta de manifiesto por la discordancia regional del Coniacense (base de la Formación Aleg), coincide con una notable abundancia de esmectitas en los diferentes dominios;

8) La disminución del contenido en esmectitas en la transición Campaniense- Maestrichtense está asociada al comienzo de una fase compresiva generalizada, no sólo en Túnez, sino en todo el Mediterráneo;

9) El tránsito Mesozoico – Terciario, marcado por una disminución de caolinita en beneficio de las esmectitas, correspondiente a un importante pico eustático, coincide con un evento compresivo;

10) La aparición de paligorskita acompaña a las fases compresivas pirenaicas, evidenciadas en Túnez desde el Ypresiense al Priabonense; y

11) Las deformaciones compresivas neógenas, del Aquitaniense - Burdigaliense y Serravaliense - Tortoniense, coinciden con el mínimo del nivel marino y la abundancia de paligorskita

En conclusión, la distribución mineralógica observada en el margen tunecino es claramente el resultado de las interacciones tectónicas, eustáticas y climáticas en los diferentes dominios de cuenca y plataforma.

Agradecimientos

Este trabajo es parte de los proyectos "*Identificación y valorización de las arcillas fibrosas en Túnez*" (SERST, Túnez, y AECI 99TN0002) y DGI-BTE2000-0777.

Referencias

Bédir M (1995) Tesis Doctoral. Univ Tunis II. 407 p.

Ben Ayed N (1986) Tesis Doctoral. Univ Paris Sud Orsay. 327 p.

Ben Salem H (1992) Tesis 3er ciclo. Univ Tunis II.

Bouaziz S (1995) Tesis Doctoral. Univ Tunis II. 485 p.

Boukadi N (1994) Tesis Doctoral. Univ Tunis II. 252 p.

Crampon N (1973) Annales des Mines et de la Géologie Tunis 26: 49-85.

Ellouze N (1984) Thesis 3er ciclo. Univ Paris VI. 129 p.

Haller P (1983) Thesis 3er ciclo. Univ Franche Compté. 162 p.

Jamoussi F (2001) Tesis Doctoral. Univ Tunis II. 440 p.

Jamoussi F, López-Galindo A, Morales S, Zargouni F (2001) The Joint 6th Biennial SGA-SEG Meeting. Cracovia. (in press).

M'Rabet A (1987) Annales Mines et Géol. Tunis 30.

Mahersi Ch. (1991) Tesis Doctoral. Ecole des Mines de Paris.

Memmi L, Burollet PF, Viterbo I (1986) Note du Service Géologique de Tunisie 53.

Perthuisot V (1978) Tesis Doctoral. Lab Géol (Ecole Normale Supérieure). Paris. 312 p.

Rouvier H. (1985) Tesis Doctoral. Es Sc Paris VI. 427 p.

Tlig S, Er Raoui L, Ben Aissa L, Alouani R, Tagorti MA (1991) CRAS Paris 312 (II): 295-301

Zargouni F (1985) Tesis Doctoral. Univ Louis Pasteur. 304 p.

Recibido el 16 de julio de 2001

Aceptado el 10 de septiembre de 2001

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO ESTRUCTURAL, TEXTURAL Y DE PROPIEDADES CATALÍTICAS DE ESMECTITAS RICAS EN HIERRO

Letaïef S, Casal B, Martín-Luengo A, Aranda P, Ruiz-Hitzky E

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. CSIC.

Tres muestras naturales de bentonitas ricas en hierro procedentes de Gafsa (Shemsi y Hammadi, Túnez) han sido investigadas por aplicación de diversas técnicas físico-químicas. Los resultados indican que junto a la fracción mayoritaria, compuesta por esmectita, se encuentra ilita en una proporción del 15 al 20% y en menor magnitud caolinita, calcita, cuarzo y óxidos de hierro. Estas muestras presentan una cantidad de hierro relativamente elevada (5 -7% expresado como Fe_2O_3), que alcanza un 9% en la fracción fina (< 2μm). De los estudios por EPR y Mössbauer se deduce que el hierro se presenta como Fe(III) en coordinación octaédrica, localizado tanto en la estructura del silicato (capas octaédricas) como formando parte de oxihidróxidos asociados al mineral.

A partir de muestras intercambiadas por Na^+, se han preparado “arcillas pilareadas” por inserción de policationes de aluminio, ó de Al/Fe, estudiándose los factores que intervienen en su preparación, así como sus propiedades de estabilidad térmica y acidez superficial. A este efecto se ha realizado un estudio comparativo, en el que se ha empleado como muestra de partida una arcilla ampliamente estudiada como es la montmorillonita de Wyoming, Swy1.

El hecho de que estos minerales presenten un alto contenido en hierro es una característica interesante a la vista de su aplicación industrial, por ejemplo como catalizadores heterogéneos en procesos de oxidación. Se ha puesto asimismo de manifiesto que las llamadas “arcillas pilareadas” (“pillared clays”, PILCs) conteniendo Fe, participan activamente en distintas reacciones orgánicas (Gil *et al.* 2000), como p.ej., las de tipo Fisher Tropsch (Rightor *et al.* 1991,

Bergaya *et al.* 1991). Basándonos en estos antecedentes, este trabajo presenta un doble objetivo:

- Caracterización estructural y textural de muestras de esmectitas representativas de los yacimientos de Túnez (depósitos de Gafsa: Jebels Shemsi y Hammadi), así como de sus derivados pilareados con policationes de Al y/o Fe.
- Estudio de sus propiedades de hidroxilación catálitica de fenoles.

En los procesos de catálisis heterogénea estudiados, se compara el efecto del tratamiento térmico bajo horno convencional o de microondas, así como la naturaleza de los distintos sólidos estudiados en el proceso de reacción, especialmente en cuanto al rendimiento y selectividad (Figura 1).

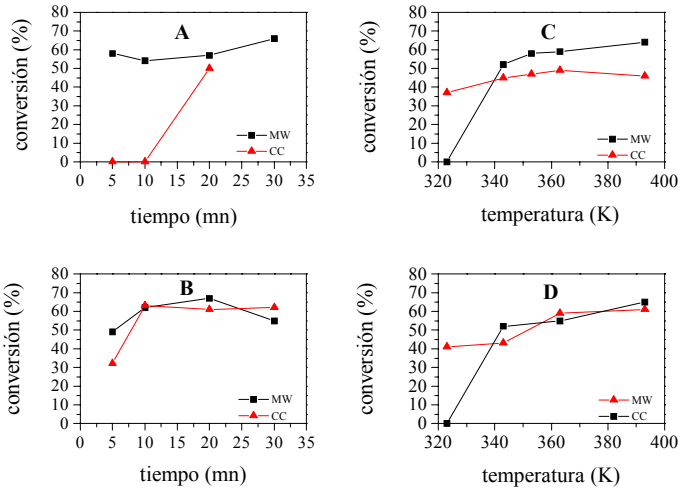


Figura 1. Hidroxilación de fenol llevada a cabo bajo calentamiento con microondas (MW) ó convencional (CC) a distintos tiempos (Tª = 363K) ó temperaturas (t: CC= 2h. , MW: 30m.):(**A, C**) VI-AlPILC (**B, D**) Swy1-FeAlPILC.

Referencias

Bergaya F, Hassoun N, Gatineau L, Barrault J (1991) En: Preparation of Catalyst (V). Elsevier. Amsterdam.

Gil A, Gandía LM, Vicente MA (2000) Catalysis Reviews: Science and Engineering 42: 145-212.

Gutierrez E, Loupy A, Bram G, Ruiz-Hitzky E (1989) Tetrahedron Lett 30: 945-948.

Letaïef S (1998) Mémoire de Diplome d´Étude Approfondie. Faculté des Sciences de Bizerte. Túnez.

Lu MC (2000) Chemosphere 40: 125-130.

Rightor EG, Tzou MS, Pinnavaia TJ (1991) J Catal 130: 29-40.

Recibido el 3 de julio de 2001

Aceptado el 8 de agosto de 2001

OBTENCIÓN DE INOSILICATO DE CALCIO A PARTIR DE MATERIALES ARCILLOSOS, PARA BASE DE CARRETERAS Y CERÁMICAS

Liso Rubio MJ, López Munguira A, Holguera M, Albarrán C

Área de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Extremadura. Badajoz.

Introducción y objetivos

La mezcla de una arcilla determinada con aglomerantes de activación (hidróxido de calcio y/o carbonato de calcio), puede producir un mineral neoformado de gran interés industrial, en cuanto a su empleo como agente de carga de elevadas prestaciones y a sus aplicaciones cerámicas. Se trata de un inosilicato cálcico hidratado.

La estabilización por modificaciones debidas al intercambio iónico se manifiesta por la disminución en el índice de plasticidad, cambios de estructura, neutralización y floculación y aumento del límite plástico y de la resistencia mecánica. A más largo plazo, se produce estabilización por cementación, al subir el pH hasta un valor superior a 12, y por reacción de los componentes silíceos y cálcicos, se formará un metasilicato de calcio más o menos hidratado que aumenta la impermeabilidad y la resistencia mecánica y disminuye la dilatación y la contracción.

En este trabajo se pretende realizar estudios de estabilización, empleando arcillas naturales mezcladas con diferentes concentraciones de hidróxido de calcio, caliza, sílice, etc., en determinadas condiciones de pH, hidratación, temperatura y molienda, hasta conseguir la formación de metasilicato de calcio hidratado.

Metodología

Se han utilizado un total de 12 muestras de arcilla que fueron suministradas por la empresa Vorsevi S.L. Los tratamientos de estabilización de arcillas se basaron en mezclar, a temperatura ambiente (25ºC), arcillas naturales con distintas concentraciones de portlandita (1, 2, 3, 4 y 5%) y con la misma cantidad de agua destilada (arcilla:agua=1:1). Después de un reposo de 30 minutos se procedió a determinar el pH y, una vez secas, se analizaron por medio de difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro de polvo Philips PW 1710, con radiación Cu-Kα, monocromador de grafito y rendija automática. Posteriormente, se experimentaron otros factores de hidratación (1:2, 1:5) y temperaturas superiores a 25ºC (30, 40, 50, 60ºC). Así mismo se analizó el contenido en carbonatos y sulfatos.

Resultados y discusión

La composición mineralógica de las arcillas naturales, determinada mediante DRX, se puede observar en la tabla 1.

Debido a que la presencia de sulfatos solubles en la arcilla va acompañada de una expansión que puede dañar la capa endurecida por hinchamiento, se ha procedido a la identificación de los mismos. Se ha encontrado etringita y basanita, tanto los propios de la arcilla natural como los neoformados. Por tanto, cuando la arcilla tenga más de 1% de algún tipo de sulfatos, dado que existe una gran probabilidad de que el hinchamiento aparezca, se desechan para su utilización en áridos de carretera.

El pH de las arcillas modificadas oscila entre 12.30 y 13.84, lo cual indica que el sistema arcilla-portlandita-agua se debe estabilizar aproximadamente a un pH=12.3, que es cuando la disolución de la arcilla suministra la sílice y alúmina suficiente para la reacción de tipo puzolánico, en la cual se formarán los correspondientes silicatos y aluminatos de calcio hidratados.

Tabla 1. Composición mineralógica de las arcillas naturales.

Muestra	Se-1	Se-3	Se-4	H-1	H-2	Ca-2	Ca-31	Ca-32	Ca-6	Ca-7	Ca-8	Ma-3
Cuarzo	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Mica	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Calcita	x	x	x	x	x					x		x
Dolomita	x	x		x	x	x	x	x			x	x
Caolinita	x		x	x	x		x	x	x	x	x	x
Feldespato	x	x	x	x		x			x			
Paligorskita	x	x			x							
Etringita	x				x	x						
Basanita							x	x			x	
Esmectita	x								x			
Interestatificado					x	x	x					x
Minerales Opacos	x	x	x	x	x							

De los resultados obtenidos mediante DRX (Tabla 2) se deduce que las arcillas tratadas con portlandita al 3% dan los espaciados más intensos de silicato de calcio y, además, los espaciados correspondientes a la portlandita desaparecen, lo cual es indicativo de que ésta ha reaccionado con la sílice de la arcilla. Transcurridos 7 días después de realizada la mezcla, con sucesivas adiciones de agua, los resultados fueron idénticos, llegando a la conclusión de que una vez agotada la cal hidratada el primer día, la reacción no prosigue. Las condiciones idóneas de mezcla (desde el punto de vista económico) son: la arcilla con cal hidratada atmosféricamente (portlandita) a concentraciones del 3%, con un grado de hidratación arcilla:agua = 1:1 y una temperatura de 25ºC. Esta reacción se efectúa a un pH > 12.3.

Tabla 2. Arcillas modificadas con 3% de portlandita y proporción arcilla:agua=1:1.

Muestra	SE-1	SE-3	SE-4	H-1	H-2	CA-2	CA-31	CA-32	CA-6	CA-7	CA-8	MA-3
PH	13.83	13.40	13.40	12.30	12.42	12.20	12.54	12.57	12.69	12.52	12.39	12.89
Sil. Ca Hidr.		x	x	x			x	x			x	
Etringita	x					x	x				x	
Basanita							x	x			x	

Agradecimientos

Este trabajo se ha podido realizar, gracias al Convenio de Colaboración entre la empresa VORSEVI S.L. y la Universidad de Extremadura.

Recibido el 9 de julio de 2001

Aceptado el 6 de septiembre de 2001

EFECTO DE LA RELACIÓN CAOLINITA/ILLITA EN LA EXTRACCIÓN DE ALUMINIO DE MENAS ARCILLOSAS

Llavona MA, Fernández AM, Ibáñez JL, Zapico R

E.U.I.T.M. y T. Universidad de Oviedo. Mieres.

Introducción

España tiene importantes recursos de aluminio no tradicionales, como arcillas, estériles de carbón, cenizas volantes de central térmica, escorias y lodos rojos. Los lodos rojos, se forman durante el proceso de extracción alcalina del aluminio en el proceso Bayer, y contienen 25% Al_2O_3; las cenizas volantes 32% Al_2O_3 y los residuos de carbón 30-40% Al_2O_3. En la actualidad, se dispone de numerosos métodos que describen el empleo de minerales pobres en la extracción de diferentes metales (1, 2). En este trabajo se resumen los resultados de la extracción de aluminio de menas alternativas, y se determinan los parámetros cinéticos y la energía de activación de los distintos materiales.

Análisis de los resultados

En la reacción entre las arcillas y los estériles de carbón, con ácido sulfúrico a distintas concentraciones, y a diferentes temperaturas, se observa que la disolución de aluminio se ve afectada por la relación caolinita/illita (K/I) de las muestra (3, 4). Como queda recogido en la figura 1, cuando aumenta la relación caolinita/illita (K/I: arcilla 1 = 4, arcilla 2 = 0.77 y arcilla 3 = 0.5), también lo hace la extracción de aluminio en todas las temperaturas estudiadas.

Se estudió el ataque a sequedad de residuos de carbón y de cenizas volantes, con ácido sulfúrico a distintas concentraciones y temperaturas de reacción. La relación caolinita/illita es 0.24 en los residuos de carbón, y la extracción de aluminio fue del 80%. Las cenizas volantes contienen mullita, difícil

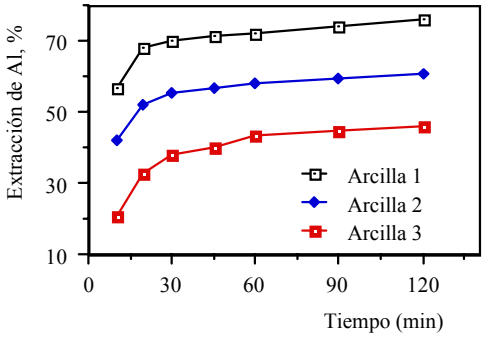


Figura 1. Efecto de la relación caolinita/illita en la extracción de Al de varias arcillas, a 95°C, con ácido sulfúrico 2.4M.

de disolver, y la extracción de aluminio no superó el 45%.

Se estudió el ataque a sequedad de residuos de carbón y de cenizas volantes, con ácido sulfúrico a distintas concentraciones y temperaturas de reacción. La relación K/I es 0.24 en los residuos de carbón, y la extracción de aluminio fue del 80%. Las cenizas volantes contienen mullita y fase vítrea, difíciles de disolver, y la extracción de aluminio no superó el 45%.

Parámetros cinéticos

La extracción es una operación unitaria básica del tratamiento hidrometalúrgico de menas y, por esta razón, se ha dedicado especial atención al estudio de la cinética de sus reacciones. Se calcularon los parámetros cinéticos siguiendo el modelo propuesto por Hulbert (5):

$$\ln [1/(1 - X)] = (k\, t)^{m} \qquad [1]$$

donde "X" es la fracción de aluminio extraída en el tiempo t, "k" es una constante de velocidad de primer orden, y "m" es un parámetro que describe el mecanismo de reacción, la geometría de las partículas, la velocidad de nucleación, etc. Los valores obtenidos de "m" para la extracción de la caolinita, comprendidos entre 1.0 y 1.1, están de acuerdo con los publicados por Hulbert (5). Para las arcillas 1, 2 y 3, "m" varía en un intervalo de 0.5 a 0.7 y para la illita

toma el valor de 0.3. Como puede observarse, "m" disminuye cuando lo hace la relación K/I. Utilizando la ecuación de Arrhenius, las energías de activación para las arcillas 1 y 3 son del orden de 100 KJ/mol.

Nuestros resultados, se ajustan aún mejor a la ecuación cinética propuesta por Ford (6):

$$X = 1 - \exp (k [H^+]^n t) \qquad [2]$$

siendo "$[H^+]$" la concentración de ácido sulfúrico, "n" el orden de reacción ácido,"k" la constante de velocidad de reacción de primer orden y "t" el tiempo. Se obtuvieron los coeficientes cinéticos a cada temperatura y, mediante la ecuación de Arrhenius, se determinó la energía de activación de las muestras (Figura 2). Las energías de activación calculadas dan los valores siguientes: caolinita E = 65.8 KJ/mol, semejante a los descritos en la bibliografía (6, 7), arcilla 1 (caolinita/illita = 4) E = 92 KJ/mol y arcilla 3 (caolinita/illita = 0.5) E = 107 KJ/mol. De nuevo, se ve la importancia que tiene la relación K/I en las menas estudiadas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el proceso de extracción de aluminio de los materiales estudiados se ajusta a una ecuación de primer orden respecto al aluminio, y de orden "n" respecto al ácido. En la arcilla 1, n = 0.3 y en la arcilla 3, n = 0.45, ligeramente superior al valor 0.23-0.30 descrito por Ford para la caolinita.

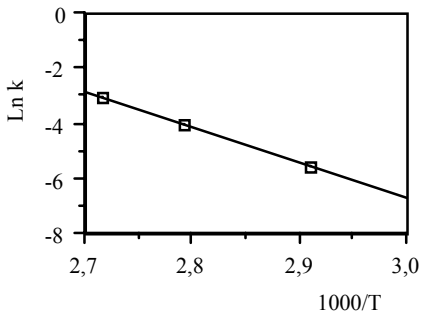


Figura 2. Diagrama de Arrhenius para la extracción de la arcilla 3.

Conclusiones

La extracción de aluminio se ve afectada por la proporción K/I de las

muestras; a medida que aumenta la relación, las extracciones de aluminio son más elevadas. Entre los modelos que describen la velocidad de extracción de los metales a partir de sus menas, el propuesto por Hulbert (5) proporciona resultados satisfactorios en nuestras cinéticas de extracción, observando que el parámetro "m" disminuye a medida que lo hace la relación K/I. Nuestros datos se ajustan, aún mejor, a la ecuación propuesta por Ford (6), que incluye un término en el que contempla el efecto de la concentración de ácido. Se han calculado las energías de activación, viendo que la relación K/I es también importante. El proceso de extracción se ajusta a una reacción de primer orden respecto al aluminio y de orden n respecto al ácido. Los elevados valores de las energías de activación calculadas, parecen indicar que el proceso de extracción está controlado por la velocidad de reacción química.

Referencias

1. Fang Z, Gresser HD (1996) Hydrometallurgy 41: 187-200.
2. Nomine JC, Ferriot JF (1996) Nuclear Technology 115 Aug: 214-227.
3. Fernández AM, Ibáñez JL, Llavona MA, Zapico R. (1998) Light Metals 121-130.
4. Fernández A.M., Ibáñez J.L., Llavona M.A., Zapico R. (1998) Congreso Internacional de Minería y Metalurgia 3: 35-53.
5. Hulbert SF, Huff DE (1970) Clay Miner 8: 337-345.
6. Ford KJ (1992) 29: 109-130.
7. Gajam SY, Raghavan S (1985) Trans Inst Min Metall C 94: 115-120.

Recibido el 3 de julio de 2001

Aceptado el 26 de julio de 2001

RELACIONES TEXTURALES Y MICROESTRUCTURA DEL REEMPLAZAMIENTO DE ESMECTITA POR SEPIOLITA

Martínez LM [a], Cuevas J [a], Herrero P [b], Martín M [a], Sánchez L [a], Manso M [a], Vigil de la Villa R [a], Leguey S [a]

[a] Dpto. de Química agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid.
[b] Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. CSIC.

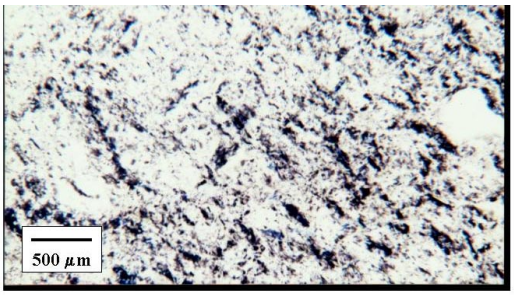
La sepiolita es un mineral diagenético formado en dos amientes bien diferenciados en el contexto geológico del yacimiento de Vicálvaro. Inicialmente, se genera durante la diagénesis temprana (pedogénesis) asociada a carbonatos, localizada cerca de la superficie y relacionada con las oscilaciones alcalinas en la tabla de agua, rellenando grietas o en forma de agregados nodulares con calcita micrítica. El segundo estadio diagenético se genera mediante la diagénesis tardía (flujo regional), en un proceso más largo que afecta a los materiales en zonas más profundas una vez han sido enterrados y su textura preexistente se ve modificada. El agua que fluye a través de las arcosas produce una sepiolitización masiva ascendente en los sedimentos lacustres, proceso que es controlado por la permeabilidad del material sepiolítico. Este proceso se caracteriza por la disolución de carbonatos, el relevante incremento de sílice en la textura secundaria masiva y el significativo enriquecimiento en fluor (1,5% en sepiolita pura).

En este trabajo se aborda el estudio textural de la interfase esmectita-sepiolita localizada en la parte inferior del yacimiento. Para ello se han empleado técnicas de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de transmisión (MET). En la preparación de las muestras para el estudio en láminas delgadas (MO) se ha preservado la textura mediante el embebido de resina por capilaridad y vacío, previa liofilización de la muestra, proceso por el cual se elimina la mayor cantidad de agua sin modificar la fábrica de la arcilla. Las imágenes de MET se obtuvieron a partir de una suspensión de la muestra en acetona evaporándola posteriormente sobre una rejilla de carbono.

Estructuralmente, existe una clara relación entre estos dos minerales de la arcilla magnésicos. Ambos están formados por capas tetraédricas y octaédricas con disposiciones diferentes. En el caso de la esmectita, la distancia d(001) es aproximadamente 10 Å y la distancia equivalente d(011) en el caso de la sepiolita es 12.14 Å. La relación estructural entre ellos fue discutida por Güven and Carney (1979).

Mediante MO, se observan evidencias del cambio textural a microescala de la esmectita a la sepiolita. La esmectita presenta una gran cantidad de zonas birrefringentes de carácter mayoritariamente masivo, sin embargo hay zonas en las que se aprecia una clara orientación de fibras en forma de enrejado formando ángulos de unos 90 grados. En el caso de la sepiolita este enrejado se hace mucho más claro, con una mayor cantidad de zonas birrefringentes. La orientación similar en ambos minerales refleja una posible relación entre ellos (Figuras 1 y 2). Por otro lado, en MET se analizó una pequeña lámina de sepiolita formada entre esmectita. Los agregados subesféricos de esmectita de unos 0,35 µm de diámetro y las fibras de sepiolita de 0,71 µm de largo y 0,03 µm de ancho aproximadamente, aparecen asociados en todo momento. Se prevé estudiar la muestra inalterada endurecida con resina. Este trabajo se está desarrollando actualmente, para poder establecer conclusiones a escala estructural.

Figura 1. Aspecto de las regiones de esmectita en MO de polarización (nícoles cruzados)



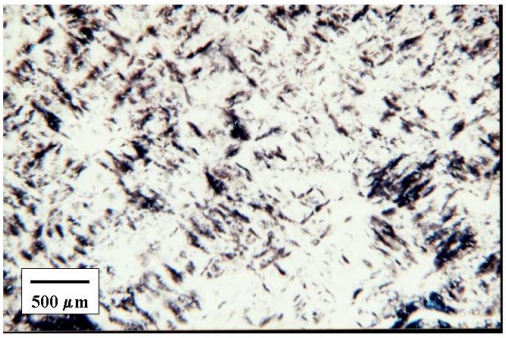


Figura 2. Aspecto de las regiones de sepiolita en MO de polarización (nícoles cruzados)

Referencias

Güven N, Carney LL (1979) Clays Clay Miner 27: 253-260.

Recibido el 31 de mayo de 2001

Aceptado el 30 de julio de 2001

MINERALOGÍA, GRANULOMETRÍA Y PROPIEDADES TECNOLÓGICAS DE LAS MATERIAS PRIMAS DE LA INDUSTRIA LADRILLERA DEL SECTOR DE FUENTES (ZARAGOZA)

Mayayo MJ [a], Linares L [b], Cultrone G [b], Bauluz B [a], Fernandez-Nieto C [a], González JM [a]

[a] Dpto. de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.
[b] Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

Se han estudiado cinco muestras de materiales arcillosos, “todo uno“, que son utilizados para la fabricación de ladrillos en la zona de Fuentes de Ebro (Zaragoza). La mineralogía, por difracción de rayos-X, junto con la granulometría de la muestra expresada en función de los porcentajes de fracciones arcilla, limo y arena, se recogen en la tabla 1. Los materiales, según la clasificación de Shepard (1954), corresponden a limos arcillosos y arcillas limosas, y según el diagrama de Winkler (1954) son aptos para la fabricación de piezas de gran formato. Se han diferenciado dos tipos de materias primas en función de su contenido en carbonatos: los de contenidos bajos o nulos (sigladas como SLM y RJL) y los que presentan contenidos en carbonatos entre el 10 y el 30% (sigladas como QNT, SMG y ART).

Las propiedades tecnológicas se han determinado sobre probetas fabricadas a partir de las materias primas, siguiendo el mismo procedimiento utilizado en la fabricación de los ladrillos: extrusión al vacío. En la tabla 1 también se recogen los valores de la plasticidad determinada mediante el índice de Pfefferkorn (IPF) así como la contracción lineal en seco (CLs). Los dos grupos diferenciados presentan valores de plasticidad distintos y claramente correlacionados con el contenido en cuarzo y feldespatos, mientras que los valores de la contracción lineal parecen estar correlacionados más bien con la granulometría, en concreto aumentan al hacerlo la suma de las fracciones limo y arcilla de las distintas muestras.

Tabla 1: Mineralogía, global y de la fracción arcilla, índice de plasticidad de Pfefferkorn, contracción lineal de secado y distribución granulométrica de los ladrillos estudiados.

	Muestra global						Fracción < 2μ								
Muestras	Qz	Ftos	Cc	Do	Ys	Fil	Il	Ka	Cl	Es	IPF	CLs	>20μ	20-2μ	<2μ
SLM	63	<5	0	0	0	34	77	23	0	0	24,9	3,7	8,2	49,5	42,3
RJL	53	<5	<5	0	<5	38	55	45	0	0	28,6	4,1	3,9	53,0	43,1
QNT	34	<5	8	5	5	44	73	0	13	14	31,1	2,1	9,6	56,6	33,8
SMG	20	<5	6	12	5	53	92	0	8	0	32,9	5,3	4,4	48,2	47,4
ART	19	<5	24	5	<5	45	78	0	12	10	37,8	6,5	0,9	60,5	38,6

Tras la cocción de las probetas a diferentes temperaturas (800, 900, 1000 y 1050 ºC, numerándose las muestras correspondientes con 8, 9, 10 y 15, respectivamente) se han realizado medidas de parámetros tales como la pérdida de peso y la contracción lineal (CL), junto a diferentes parámetros hídricos (Tabla 2). La pérdida de peso (Pp) aumenta con la temperatura de cocción en todos los casos estudiados, y es aún mayor en las muestras con carbonatos. La explicación posible es que mientras que las muestras de arcillas sin carbonatos pierden peso al aumentar la temperatura fundamentalmente por la deshidroxilación de los minerales de la arcilla, las muestras con carbonatos se ven afectadas además por la descomposición de los carbonatos (entre 700 y 800ºC) y la perdida del CO_2 resultante. Respecto a las variaciones dimensionales, en general, las arcillas cocidas a temperaturas más altas contraen más, pero no se aprecian diferencias significativas entre los dos grupos de arcillas diferenciados.

Las pruebas hídricas (Tabla 2) revelan que los valores de la absorción libre (Al) y forzada (Af), así como los de porosidad abierta (Pa) y total (Pt), son menores en las muestras sin carbonatos que en las que contienen porcentajes significativos de estos minerales, probablemente porque la descomposición de los carbonatos ocasiona algún tipo de microporosidad, estando los parámetros citados correlacionados positivamente con el contenido en carbonatos. En cualquier caso, al aumentar la temperatura de cocción disminuyen los valores de estos parámetros y a las temperaturas más altas estas variaciones son muy

Tabla 2. Parámetros obtenidos a partir de los ensayos de cocción e hídricos. Grupo A: muestras sin carbonatos, Grupo B: muestras con carbonatos. (Da = densidad aparente; Dr = densidad real)

Grupo	Muestras	Pp	CL	Al	Af	Ax	D	Pa	Pt	Da	Dr
A	SLM8	5,09	0,73	13,91	13,96	0,31	0,13	26,94	27,00	1,93	2,65
	SLM9	5,30	0,21	13,97	14,02	0,41	0,05	27,20	27,28	1,95	2,68
	SLM10	5,25	0,42	13,47	13,52	0,36	0,17	26,77	26,84	1,98	2,71
	SLM15	5,33	2,49	9,62	9,83	2,13	0,01	20,48	20,83	2,12	2,68
	RJL8	5,76	-0,42	14,90	14,91	0,08	0,29	28,69	28,70	1,92	2,70
	RJL9	5,96	0,62	12,34	12,66	2,52	0,05	25,06	25,54	2,02	2,71
	RJL10	6,16	3,85	8,80	9,07	3,02	0,07	18,93	19,40	2,14	2,65
	RJL15	6,18	-	0,60	0,68	10,53	0,25	1,46	1,63	2,41	2,45
B	QNT8	7,19	-0,61	16,07	16,20	0,80	3,00	30,24	30,41	1,88	2,70
	QNT9	7,71	0,71	15,68	16,07	2,41	0,65	29,71	30,23	1,88	2,70
	QNT10	7,94	1,33	11,44	12,08	5,29	-1,04	22,70	23,67	1,96	2,57
	QNT15	7,88	2,04	9,13	9,87	7,52	-0,79	18,74	19,96	2,02	2,53
	SMG8	9,13	0,42	17,20	17,42	1,29	-2,16	30,45	30,72	1,76	2,55
	SMG9	9,22	0,63	16,88	17,08	1,14	-2,13	30,19	30,43	1,78	2,56
	SMG10	9,52	0,85	15,51	15,81	1,88	-1,90	28,48	28,87	1,83	2,57
	SMG15	9,88	1,05	12,51	12,65	1,08	-1,04	23,56	23,76	1,88	2,46
	ART8	12,36	0,11	18,09	18,55	2,46	0,32	33,29	33,85	1,83	2,76
	ART9	12,77	0,21	16,53	17,10	3,35	-0,68	31,40	32,14	1,88	2,77
	ART10	12,91	0,85	17,85	18,49	3,46	-0,21	33,32	34,11	1,84	2,80
	ART15	13,06	3,41	3,04	3,07	1,06	0,31	6,53	6,59	2,15	2,30

bruscas, marcando el desarrollo de vitrificación en las probetas. Asimismo, a estas temperaturas altas, los valores del índice de interconexión de poros (Ax) aumentan bruscamente, lo que pone de manifiesto la ausencia de tal interconexión por el desarrollo de la vitrificación. Otro parámetro para el que presentan distinto comportamiento los dos grupos establecidos es la desorción (D) para el que las muestras carbonatadas presentan valores negativos que indican una pérdida de material al final del ensayo, probablemente debido a la disolución de las fases cálcicas neoformadas (portlandita?).

El tamaño de acceso de poros y la distribución de los tamaños de poros se determinaron por porosimetría de intrusión de mercurio. Se observa que, en

general, el tamaño de acceso de poros y el porcentaje de microporos de mayor tamaño evolucionan hacia valores mayores, mientras que los valores de superficie específica disminuyen, al aumentar la temperatura de cocción. Los valores de porosidad total determinados por este método son superiores para las arcillas carbonatadas, lo que podría explicarse por el desarrollo de microporosidad durante la descomposición de carbonatos. La reducción brusca de los microporos de menor tamaño también refleja el desarrollo de vitrificación.

Referencias

Shepard FP (1954) Jour Sed Petrol 24: 151-154.
Winkler HGF (1954) Ber Dtsch Keram Ges 36: 327-333.

Recibido el 6 de julio de 2001
Aceptado el 7 de agosto de 2001

INTERACCIÓN DEL PLAGUICIDA NORFLURAZONA CON MINERALES DE LA ARCILLA Y OTROS COMPONENTES COLOIDALES DEL SUELO. INFLUENCIA EN SU FOTODEGRADACIÓN

Morillo E, Maqueda C, Reinoso R, Villaverde J, Undabeytia T

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. CSIC.

El fenómeno de la adsorción de plaguicidas por minerales de la arcilla es uno de los factores más importantes que afectan a su comportamiento en suelos, junto a la adsorción en la materia orgánica de los mismos.

La norflurazona es un herbicida selectivo para el control de malas hierbas en cítricos, algodón y en frutales de hueso y pepita, y actúa inhibiendo la síntesis de carotenoides. Este herbicida es poco móvil en el suelo y se caracteriza por su larga persistencia.

Existen algunos trabajos que estudian la adsorción de Norflurazona en suelos con distintas características, pero hay cierta controversia en el hecho de correlacionar dicha adsorción con el contenido en la fracción arcilla de los suelos estudiados. Así, por ejemplo, William *et al.* (1997) encontraron una buena correlación entre la adsorción de este herbicida y la materia orgánica de los suelos, pero no se correlacionaba con ningún otro parámetro de estos suelos. Sin embargo, Hubbs y Lavy (1990) relacionaron la menor movilidad de Norflurazona en ciertos suelos con el mayor contenido en arcilla de los mismos, y Schroeder y Banks (1986) observaron que este herbicida se adsorbía menos conforme más baja era la capacidad de cambio catiónico de los suelos. A pesar de estas deducciones, no existe ningún trabajo en el que se haya realizado un estudio de adsorción de Norflurazona en componentes de la fracción arcilla de los suelos para discernir cual o cuales de ellos, aparte de la materia orgánica, son activos en cuanto a la adsorción de Norflurazona.

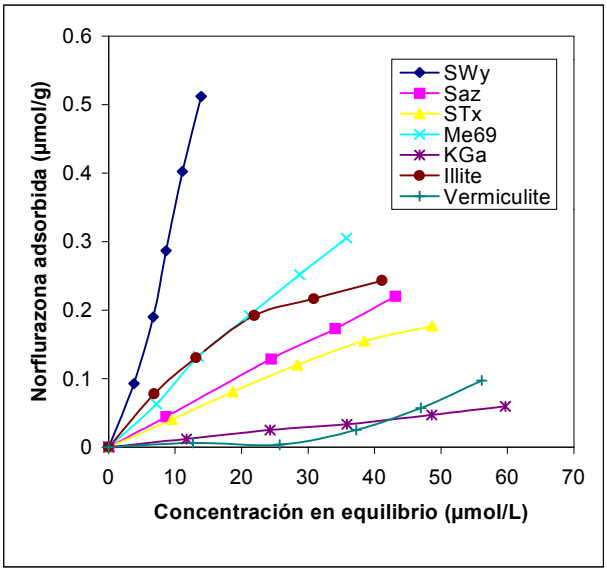
Por ello en este trabajo se estudia la adsorción de norflurazona en distintos minerales representativos de una diversidad de propiedades estructurales y superficiales de aquellos presentes en suelos, utilizando varias montmorilonitas: SWy-1 (Wyoming), SAz-1 (Arizona), STx-1 (Texas); caolinita (KGa-1, Georgia), ilita (Fithian, Illinois), vermiculita (Santa Olalla, Huelva), una goetita sintética, así como sustancias húmicas y fracciones arcilla extraídas de suelos.

Se realizaron isotermas de adsorción poniendo en contacto las muestras seleccionadas con soluciones de norflurazona de distintas concentraciones (4, 8, 12, 16, 20 ppm). Las suspensiones se agitaron durante 24 horas a 20°C y tras su centrifugación se separó el sobrenadante en el que se analizó el plaguicida no adsorbido mediante HPLC con detector de fluorescencia.

También se realizaron experiencias de fotodegradación del herbicida en solución acuosa y en suspensiones de distintos componentes coloidales del suelo empleando un fotorreactor con lámpara de xenon, con objeto de simular el espectro de emisión de la radiación solar.

Las isotermas de adsorción correspondientes a los minerales de la arcilla empleados se muestran en la figura 1. Casi todas las isotermas son del tipo C, indicando un aumento continuo de la capacidad de adsorción con la concentración. En el caso de ilita la isoterma fue de tipo L, indicando un límite de capacidad de adsorción, y para la vermiculita la isoterma fue de tipo S, indicando una cierta dificultad para la adsorción del plaguicida a concentraciones bajas, pero a medida que se adsorben algunas moléculas las otras tienen más facilidad para adsorberse.

Figura 1



El mineral que más alta adsorción del plaguicida presenta es SWy, con una gran diferencia incluso con el resto de las montmorillonitas estudiadas, y el de menor adsorción fue la caolinita. El comportamiento de adsorción en los distintos minerales de la arcilla se discute en base a las propiedades que presentan los mismos, teniendo en cuenta sus capacidades de cambio catiónico, área superficial, cationes de cambio e incluso la presencia de carbonatos en las muestras empleadas y el pH obtenido en las soluciones de equilibrio tras la adsorción.

Asimismo, se ha estudiado la fotodegradación del plaguicida en solución acuosa y se ha comparado con la fotodegradación observada en suspensiones acuosas de montmorillonita, goetita y fulvatos extraídos de suelos, observándose que la presencia de montmorillonita y goetita aumentan la degradación del plaguicida con respecto a la observada en medio acuoso, pero las sustancias

húmicas extraídas de suelo actúan como pantalla protectora frente a su degradación.

Referencias

Hubbs C, Lavy T (1990) Weed Sci 38:81-88.

Schroeder J, Banks P (1986) Weed Sci 34: 595-599.

William T, Mueller T, Hayes R, Bridges D, Snipes C (1997) Weed Sci 45:301-306.

Recibido el 18 de julio de 2001

Aceptado el 31 de julio de 2001

USO DE LA TELEDETECCIÓN PARA LA EXPLORACIÓN DE ARCILLAS INDUSTRIALES EN LOS MATERIALES PALEOZÓICOS DEL MACIZO IBÉRICO MERIDIONAL EN EL NORTE DE LA PROVINCIA DE JAÉN

Rigol-Sánchez JP, Jiménez-Espinosa R, Vázquez M, Jiménez-Millán J

Dpto. de Geología. Universidad de Jaén.

La teledetección es una fuente importante de datos en exploración geológica y minera, desempeñando en muchas ocasiones un papel prominente en la localización de yacimientos y en la reducción del coste de las tareas de exploración. Su aplicabilidad en la exploración minera está íntimamente ligada al modo de formación y aparición de un depósito mineral. Los principales tipos de depósitos se manifiestan frecuentemente por ciertos indicadores en superficie, algunos de los cuales pueden ser observados en las imágenes de teledetección (litología, estructura, alteraciones y cubierta vegetal). Este trabajo revela las posibilidades de uso de las técnicas de teledetección en la localización de yacimientos de arcillas industriales, tomando como ejemplo los materiales paleozoicos del Norte de la provincia de Jaén.

Área de estudio

En las proximidades del núcleo de industria cerámica de Bailén (Norte de la provincia de Jaén) aparecen extensos afloramientos de sucesiones Paleozoicas pertenecientes a la Zona Centroibérica del Macizo Ibérico Meridional. Estos materiales rodean a la fosa de Bailén, en donde se encuentran las margas terciarias utilizadas en la industria local. En esta zona, el contacto entre los materiales terciarios y los paleozoicos está delimitado por dos fracturas de dirección N50E. Además de este sistema de fracturas, es frecuente la presencia de fallas de dirección E-W.

Las columnas estratigráficas de los materiales paleozoicos de la región pueden alcanzar hasta los 2600 m de potencia y están formadas, mayoritariamente, por pizarras que alternan con cuarcitas y areniscas. Estas secuencias han sido intruidas por rocas plutónicas de composición granítica relacionadas con el batolito del valle de Los Pedroches. Los dos afloramientos más significativos del área de estudio aparecen al Sur de Santa Elena y al Norte de Linares. Estas intrusiones desarrollan pequeñas aureolas de metamorfismo de contacto puestas de manifiesto por la presencia de andalucita en las pizarras que rodean a la intrusión. Por último, de forma discordante sobre los materiales paleozoicos se disponen materiales de edad triásica de la Cobertera Tabular, formada mayoritariamente por areniscas y margas de color rojo.

Metodología

Existen cuatro grupos de minerales (tectosilicatos, carbonatos, minerales con iones hidroxilo y óxidos de hierro) que presentan signaturas espectrales con ciertas características típicas que permiten su diferenciación mediante imágenes de teledetección. La mayoría de los materiales y minerales alcanzan su pico de reflectancia en torno a 1.6 µm. Los minerales con iones hidroxilo, además de este pico, presentan bandas de absorción muy significativas en el rango 2.1-2.4 µm. Este hecho se traduce en que un cociente de dos canales centrados en 1.6 µm y 2.2 µm proporcionará un valor extremadamente alto y sería, por tanto, muy útil en la identificación de zonas ricas en minerales con grupos OH (Goetz *et al.* 1985). El sensor Thematic Mapper (TM) a bordo del satélite Landsat presenta dos canales (bandas 5 y 7) con las citadas características, por lo que sus imágenes pueden ser efectivamente utilizadas para este propósito. Para este estudio inicial se utilizó una imagen Landsat 7 ETM+ adquirida el 1-11-1999 (Path 200, Row 34).

De este modo, una imagen cociente TM5/TM7 para el área de estudio mostrará las zonas con mayor contenido en filosilicatos en tonos claros (valores altos), mientras que los sectores donde el contenido en filosilicatos sea

relativamente menor aparecerán en tonos más oscuros (valores bajos). La presencia de vegetación puede dificultar la interpretación geológica de la imagen cociente, por lo que resulta conveniente eliminar previamente las zonas con mayor contenido en biomasa. Para este propósito, se puede utilizar el índice de vegetación NDVI (véase Lillesand 1999), derivado también de la imagen TM. Como paso previo a la creación de la imagen cociente es necesario, además, mitigar las distorsiones introducidas por la atmósfera, lo cual puede realizarse mediante el método del objeto oscuro (véase Lillesand 1999). El tratamiento de las imágenes se realizó con el software ENVI.

Discusión y conclusiones

El análisis e interpretación de la imagen cociente TM5/TM7 del área de estudio revela que la zona ocupada por los materiales paleozoicos aparece en tonos más claros que los materiales terciarios y triásicos, sugiriendo que el contenido en filosilicatos de los primeros es relativamente mayor que el de los segundos. En este sentido, Vázquez *et al.* (este volumen) han puesto de manifiesto que el contenido medio en filosilicatos de las pizarras de la región se encuentra alrededor del 70 %. Esta cantidad es superior al contenido promedio de las rocas de la Depresión del Guadalquivir (alrededor del 45 %) y de la Cobertera Tabular (entre el 20 y 50 %).

Además, existen importantes variaciones en el contenido de filosilicatos de las pizarras, detectándose materiales donde esta fracción alcanza valores próximos al 90 %. Estas pizarras presentan altos contenidos en caolinita (hasta un 41 % de la fracción arcilla) y contenidos en Fe_2O_3 inferiores al 1,4 %. La elevada proporción de filosilicatos en general y de caolinita en particular, y el bajo contenido en Fe_2O_3, así como sus características tecnológicas (Vázquez *et al.* este volumen) permiten que la aplicación industrial de estos materiales sea superior al del resto de pizarras de la zona. Por tanto, el objetivo de una campaña de exploración de arcillas industriales en esta zona debería centrarse en la búsqueda de este tipo de materiales.

Para la localización de los yacimientos resulta fundamental disponer de un modelo genético de los materiales explotables. En este caso, desde el punto de vista geológico, las pizarras más ricas en filosilicatos fueron localizadas puntualmente en la aureola de metamorfismo de contacto y en las proximidades de una fractura E-W. En las muestras estudiadas, la caolinita aparece reemplazando tanto a los cristales de andalucita formados durante el metamorfismo de contacto generado por la intrusión de las rocas ígneas, como al resto de filosilicatos de la asociación. Estas características sugieren que el enriquecimiento en filosilicatos pudo ocurrir por un proceso de circulación de fluidos relacionado con el sistema de fracturas de la región y posterior al metamorfismo de contacto provocado por la intrusión de los materiales ígneos.

La aplicación de la teledetección en la exploración de arcillas industriales se basa en identificar sus características físicas para reconocer su manifestación en las imágenes. En este sentido, la principal característica de los materiales buscados es su enriquecimiento relativo en filosilicatos (alrededor del 90 %) respecto al resto de las pizarras que afloran en la región (70 %). Los resultados iniciales de esta investigación indican que esta diferencia en el contenido de filosilicatos es suficiente para provocar variaciones apreciables en el cociente TM5/TM7. Un análisis más detallado de esta imagen cociente TM5/TM7 revela que las zonas con valores altos dentro de los materiales paleozoicos aparecen relacionadas con elementos geológicos implicados en la génesis de las pizarras con caolinita. Concretamente, se identificó una franja de dirección E-W al Sur del plutón de Santa Elena, y una franja de dirección N40E al este del Rio Guarrizas, en las proximidades del batolito de Linares. Estos resultados iniciales demuestran las amplias posibilidades de uso de la teledetección en la fase preliminar de la localización de arcillas de aplicación en la industria cerámica.

Agradecimientos

Grupos RNM-179 y RMN-122 de la Junta de Andalucía.

Referencias

Goetz AFH, Vane G, Solomon JE, Rock BN, (1985) Science 211: 1147-1153.

Lillesand TM (1999) J Wiley & Sons, New York. 736 p.

Vázquez M, Jiménez-Millán J, Sánchez-Jiménez C, Parras J, (2001) este volumen.

Recibido el 14 de julio de 2001

Aceptado el 26 de julio de 2001

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE RESIDUOS AGROALIMENTARIOS EN LA RETENCIÓN DE COBRE EN LAS FRACCIONES TEXTURALES DE UN SUELO CALIZO

Rodríguez-Rubio P [a], Maqueda C [b], Morillo E [b], Madrid L [b]

[a] Escuela Politécnica Superior. Universidad de Huelva.
[b] Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. CSIC.

Introducción

La adición de enmiendas orgánicas a los suelos agrícolas, es una práctica muy común en la actualidad debido a la gran producción de residuos procedentes de las industrias agroalimentarias y a los bajos contenidos en materia orgánica de la mayoría de los suelos de nuestro país. De esta forma se alcanzan dos objetivos, por una parte la eliminación a bajo costo de éstos residuos y por otro lado mejorar las propiedades de los suelos.

La adición de estas enmiendas orgánicas puede ocasionar un incremento del pH del suelo y en consecuencia decrecer la disponibilidad de ciertos micronutrientes para las plantas. En este trabajo, se estudia el efecto que la adición de dos residuos orgánicos tiene en la retención de cobre por un suelo calizo y sus diferentes fracciones texturales. Se estudia también la influencia de la presencia de carbonatos en la retención de este metal pesado.

Materiales y métodos

El suelo utilizado en este trabajo está clasificado como Typic Rodoxeralf, tiene una textura franco-arcillo-arenosa, con un contenido medio de carbonato cálcico del 12%.

Los residuos empleados han sido compost de “alpechín” (A), preparado por compostaje de una mezcla de lodo de balsas de alpechín y restos de vegetales diversos y “vinaza” (V), subproducto de la producción de alcohol procedente de la melaza del azúcar de remolacha. Los residuos han sido

aplicados durante tres años a contenedores de 4L de capacidad, llenados con 6.1Kg del suelo. Cada año el suelo se mezcló con 67.8 g de alpechín o 250 ml de vinaza del 5% disuelta en agua. Después de este período las muestras se secaron y se hicieron pasar por un tamiz (<2mm) para su posterior estudio.

Los carbonatos se eliminaron del suelo original y de los tratados con los residuos, con una solución acético-acetato a pH 5.

Las fracciones arcilla y limo de todos los suelos se separaron por suspensión. La composición mineralógica de las fracciones texturales fue determinada por XRD.

Los experimentos de adsorción fueron hechos por triplicado mezclando los suelos sin tratar (N) y tratados y sus fracciones texturales, con soluciones que contenían varias concentraciones de cobre. Las cantidades de cobre retenidos se calcularon como diferencia de concentración antes y después de alcanzar el equilibrio. Estudios cinéticos indicaron que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fueron de 1 y 8 días para las muestras sin carbonatos y con carbonatos respectivamente.

Los experimentos de desorción se realizaron una vez alcanzado el equilibrio, retirando la mitad del sobrenadante y sustituyéndola por igual cantidad del electrolito de fondo [$Ca(NO_3)_2$], y operando como en los experimentos de adsorción. Este proceso se repitió dos veces más.

Resultados y discusión

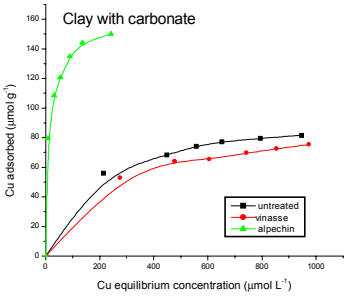
Los diagramas XRD de la fracción arcilla del suelo sin tratar mostraron que está constituida por ilita, esmectita y algo de caolinita, todos ellos de pobre cristalinidad. También se detectó la presencia de cuarzo.

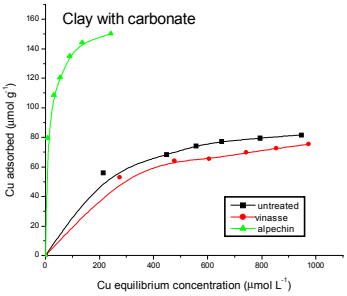
Los datos obtenidos para la retención de cobre y sus fracciones texturales muestran que la menor retención del metal la presenta la fracción arcilla, seguida del suelo total y en mucha mayor proporción por la fracción limo.

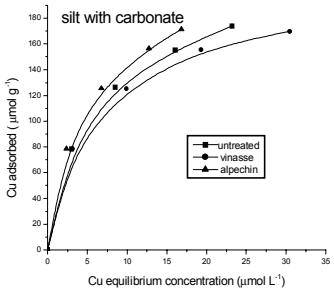
Los resultados de las isotermas de adsorción muestran que hay un incremento apreciable en la retención de cobre en el suelo y sus fracciones como consecuencia de la adición de alpechín al suelo.

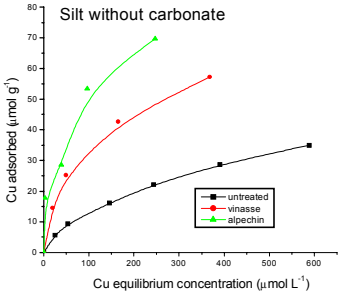
Tras la eliminación de los carbonatos, la retención de cobre decrece de forma muy marcada, lo que sugiere que los carbonatos son unos de los componentes del suelo que controlan el proceso de retención del metal.

Calculando las contribuciones relativas de la retención de cobre por cada una de las fracciones, se reproduce la retención total del suelo por este metal.









Recibido el 18 de julio de 2001

Aceptado el 25 de julio de 2001

DESCOMPOSICIÓN DE LINDANO EN "MEDIO SECO" BAJO IRRADIACIÓN DE MICROONDAS

Salvador R [a], Casal B [a], Martín-Luengo A [a], Yates M [b], Ruiz-Hitzky E [a]

[a] Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. CSIC.
[b] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid. CSIC.

En los últimos años ha habido un creciente número de publicaciones que se refieren al empleo de la radiación de microondas en la activación de reacciones orgánicas [1,2]. El empleo de esta fuente de energía en procesos que transcurren en ausencia de disolventes (reacciones en medio seco) sobre soportes minerales fue descrito por primera vez[2-4] en la década de los 80, por nuestro grupo de investigación.

Basándonos en la previa experiencia en este campo presentamos en este trabajo los resultados del proceso de descomposición, bajo irradiación con M.O. , de un pesticida (Lindano), tomado como modelo de pesticidas organoclorados, en presencia de sepiolita como soporte inorgánico. Como es sabido, el problema de degradación de estos productos, es de difícil solución ya que en la incineración de los mismos se producen subproductos de extrema toxicidad como Cl_2 , HCl , dioxinas, etc. .

El pesticida Lindane (γ-hexaclorociclohexano; γ-HCH) ha sido ampliamente usado a escala mundial durante casi 60 años, debido a su eficacia y bajo coste. Sin embargo, debido a los problemas que presenta para la salud humana y contaminacion ambiental ha sido prohibido en la mayor parte de los paises, aunque todavía se sigue utilizando en grandes zonas de paises del tercer mundo e incluso para ciertos usos (p. ej. desinsectación de maderas) en paises desarrollados[6]. Como el proceso de dehidrocloración es activado en presencia de bases, hemos modificado el soporte (sepiolita natural) por tratamiento con

NaOH al objeto de conferir un carácter “básico” al sólido. Asimismo y con el propósito de introducir centros oxidantes que faciliten el proceso de descomposición de las especies orgánicas resultantes se han introducido especies niquel (en forma de óxido) que activan la absorción de MO y por consiguiente la eficiencia de la transferencia energética a las especies γ-HCH adsorbidas.

Referencias

1. Varma RS (1999) Green Chemistry 1: 43.
2. Gutiérrez E (1989) Tésis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
3. Gutierrez E, Loupy A, Bram G, Ruiz-Hitzky E (1989) Tetrahedron Lett 30: 945.
4. Bram G, Loupy A, Majdoub M, Gutierrez E, Ruiz-Hitzky E (1990) Tetrahedron 46: 5167.
5. Alvarez A (1984) Developments in Sedimentology 37. Elsevier. Amsterdan
6. Buchel KH (1983) Chemistry of pesticides. John Wiley & Sons. New York.

Recibido el 3 de julio de 2001

Aceptado el 31 de julio de 2001

COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES CERÁMICAS DE LAS PIZARRAS DE LA ZONA CENTRO-IBÉRICA DEL MACIZO IBÉRICO MERIDIONAL EN LAS PROXIMIDADES DE LA INDUSTRIA CERÁMICA DEL ÁREA DE BAILÉN

Vázquez M [a], Jiménez-Millán J [a], Sánchez CJ [b], Parras J [c]

[a] Dpto. de Geología. Universidad de Jaén.
[b] Lab. de Mineralogía Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.
[c] Dpto. de Pedagogía. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

La industria cerámica de Bailén es el núcleo más importante de producción de piezas cerámicas estructurales del Sur de España. La materia prima mayoritariamente empleada procede de los niveles margosos Terciarios que constituyen la Depresión del Guadalquivir. Sin embargo, en las proximidades aparecen extensos afloramientos de pizarras Paleozoicas que pertenecen a la Zona Centroibérica del Macizo Ibérico Meridional. Este trabajo aborda la caracterización composicional y tecnológica de estos materiales con el objeto de evaluar su aplicabilidad en la elaboración de productos cerámicos. Para ello, se han seleccionado pizarras de seis formaciones geológicas procedentes del área de La Carolina y de la Sierra de Andujar: Carbonífero Inferior, Estratos Orthis, Pochico, Botella, Cantera y Chavera.

Caracterización composicional

Las muestras estudiadas son ricas en filosilicatos, con contenidos significativos en cuarzo (6-16 %) y feldespatos (7-14 %). El mayor contenido en filosilicatos pertenece a las pizarras del Carbonífero Inferior (88 %) mientras que en el resto la concentración de estos minerales oscila entre el 72 y el 82 %. Las pizarras Chavera y de Pochico se caracterizan por la presencia de hematites. La illita es el principal componente de la asociación de filosilicatos (36-86 %). Las muestras de las pizarras del Carbonífero Inferior y de los Estratos Orthis tienen los contenidos más altos de caolinita (29-41 %). Se encontraron cantidades poco importantes de clorita (3-15 %) y, de forma subordinada, pirofilita, esmectita y paragonita.

La composición química de las pizarras estudiadas es rica en sílice (57-66 %) y alúmina (17-21 %). El contenido en Fe varía en un amplio intervalo. El valor más bajo se localiza en las pizarras del Carbonífero Inferior (1,33 %), donde no existe hematites y el contenido en illita es bajo. Los valores restantes oscilan entre el 5,62 y el 9,21 %, los cuales son debidos a la presencia de hematites (pizarras de Pochico y Chavera) o illita fengítica (pizarras de los Estratos Orthis, Botella y Cantera). Estas composiciones se asemejan a las de las arcillas illítico-cloríticas utilizadas para la fabricación de gres rojo y de las arcillas illítico-caoliníticas empleadas para la fabricación de gres blanco (Fabbri y Fiori 1985).

Caracterización tecnológica

Respecto a la distribución del tamaño de grano, la fracción dominante es la correspondiente al intervalo entre 2 y 20 µm (55 y 65 %). El contenido en fracción arcilla varía entre el 26 % y el 45 %, mientras que la fracción gruesa es muy poco abundante. Debido al predominio de los tamaños finos respecto al grueso, las pizarras estudiadas se proyectan en las proximidades del campo definido para los ladrillos perforados. El comportamiento plástico es bajo, debido a los pequeños valores del límite líquido (inferior al 40 % excepto para las pizarras del Carbonífero Inferior con un 45 %) y de límite plástico (inferior al 37 %). Por ello, la mayor parte de estas pizarras son exclusivamente aptas para el moldeo por prensado. Sólo las pizarras del Carbonífero Inferior están en la zona favorable para el moldeo por extrusión.

Las propiedades cerámicas de las arcillas estudiadas son bastante estables en el intervalo de temperatura de cocción entre 950 ºC y 1000 ºC, donde la absorción de agua varía entre el 16 y el 25 % y la contracción lineal varía entre -1 y 0.4. Estos valores sugieren que los materiales estudiados pueden tener aplicación para elaborar piezas porosas por prensado. A partir de los 1000 ºC, se produce una reducción drástica de la absorción de agua y un incremento súbito de la contracción lineal. Este cambio de tendencia puede relacionarse con el comienzo de la vitrificación. Las pizarras Botella, Chavera y Cantera tienen un

comportamiento bastante similar, alcanzando valores de absorción de agua próximos al 5 % a 1100 ºC y al 0 % entre 1150 ºC y 1200 ºC, lo cual refleja el amplio desarrollo del proceso de vitrificación. Este comportamiento puede relacionarse con el alto contenido de minerales fundentes tales como illita y feldespatos, y la pequeña proporción de clorita y paragonita. Debe subrayarse que los valores más altos de contracción lineal de estos materiales (alrededor de 7) se alcanza a una temperatura de 1150 ºC. A partir de esta temperatura se observa una reducción drástica de esta propiedad, oscilando entre valores de 0 y 3 a 1200 ºC. También se ha detectado un comportamiento similar en el caso de las pizarras de los Estratos Orthis. En este caso, la vitrificación de los materiales se desarrolla en un intervalo de temperatura más estrecho situado alrededor de los 1150 ºC. El carácter más refractario pertenece a las pizarras de las alternacias de Pochico y a las pizarras del Carbonífero Inferior. Las piezas obtenidas de las pizarras de las alternancias de Pochico no se encuentran completamente vitrificadas a la mayor temperatura alcanzada en los ensayos de cocción del presente trabajo (1250 ºC), de modo que a esta temperatura presentan un valor de absorción de agua del 4 %. Las muestras de pizarras del Carbonífero Inferior se caracterizan por alcanzar la máxima contracción lineal (alrededor del 8 %) cuando la absorción de agua es cero, a 1250 ºC. Este comportamiento refractario puede explicarse por la alta proporción de caolinita presente en estas muestras, el cual influye en su color de cocción claro, con coordenadas L*, a, b, de 69, 2, 9.

La asociación mineral presente en las piezas cocidas está constituida mayoritariamente por mullita, hematites, cristobalita, espinela y una fase vítrea. La mullita aparece a partir de los 1000 ºC. La proporción, tamaño y cristalinidad de este mineral se incrementa con el aumento de temperatura de las piezas cocidas. El estudio de microscopía electrónica revela que a 1250 ºC, los cristales de mullita forman un entramado de agujas, que proporciona una mayor resistencia a las piezas cocidas. Por otra parte, los contenidos en hematites de las piezas cocidas son más altos que los de las materias primas originales, lo cual sugiere que parte de la hematites observada se forma a partir de 1000 ºC

por la descomposición de los filosilicatos (principalmente clorita e illita). Este proceso fue también descrito en los materiales estudiados por Parras *et al*. (1996). La cristalización de cristobalita ha sido observada a 1200 ºC en las pizarrras de Pochico. Cantidades trazas de espinela han sido observadas en las pizarras Botella y Cantera en el intervalo de temperatura de entre 1050 ºC y 1200 ºC, lo cual es coherente con el mayor contenido en MgO que presentan estas muestras. La fase vítrea comienza a desarrollarse desde los 1000 ºC, convirtiéndose en el principal componente a partir de los 1150 ºC. Respecto a la evolución de la microestructura, el estado inicial de vitrificación se caracteriza por la existencia de algunos filamentos dispersos de vidrio en los agregados laminares de minerales de la arcilla. Con el aumento de temperatura, se incrementa el porcentaje y tamaño de los filamentos, dando lugar a esta textura caracterizada por la presencia de poros alargados motivada por la coalescencia de los minerales de la arcilla. La vitrificación se completa con la formación de matriz vítrea continua aunque, en algunas ocasiones, un incremento de la porosidad probablemente que provoca la deformación de los materiales cerámicos por bloating. Una evolución final similar fue observada en las piezas cerámicas de baja porosidad estudiadas por Orts *et al*. (1993).

Agradecimientos

Grupo RNM-179 de la Junta de Andalucía. Instituto de Estudios Giennenses.

Referencias

Fabbri B, Fiori C (1985) Miner Petro Acta 29: 535-545.

Orts MJ, Escardino A, Amorós JL, Negre F (1993) Appl Clay Sci 8: 193-205.

Parras J, Sánchez-Jiménez C, Rodas M, Luque FJ (1996) Appl Clay Sci 11: 25-45.

Recibido el 10 de julio de 2001

Aceptado el 30 de julio de 2001

CARACTERÍSTICAS COMPOSICIONALES Y TECNOLÓGICAS DE LOS MATERIALES CAOLINITICOS DE ALTERACIÓN DE ROCAS PLUTÓNICAS DEL MACIZO IBÉRICO MERIDIONAL (NORTE DE LA PROVINCIA DE JAÉN)

Vázquez M, Jiménez-Millán J

Dpto. de Geología. Universidad de Jaén.

Los materiales caoliníticos constituyen una materia prima muy apreciada en la industria cerámica ya que, en proporciones adecuadas, confieren al producto cerámico elaborado mayor resistencia mecánica y color blanco tras la cocción. Al norte de Bailén, aparecen numerosos afloramientos de materiales ricos en caolinita, formados por la alteración meteórica de rocas plutónicas ácidas pertenecientes a la Zona Centroiberica del Macizo Ibérico Meridional. En este trabajo se realiza una caracterización composicional y tecnológica de cinco muestras caoliníferas, productos de la alteración del plutón granítico de Santa Elena, con el objetivo de determinar sus posibilidades de uso cerámico.

Composición mineralogica y química

Los resultados de los análisis de difracción de rayos X (Tabla 1) revelan el carácter arcilloso de la mayor parte de las muestras estudiadas, ya que cuatro muestras (21, 22, 23 y 24) presentan una proporción de filosilicatos superior al 82%. El contenido en cuarzo varía entre un 5% y un 21%, mientras que el de feldespatos es bastante variable, oscilando entre el 47% de la muestra 20 y las trazas que aparecen en las muestras 21 y 23. La presencia de alunita ha sido detectada en la muestra 21, con una concentración del 7%. Por ultimo, como minerales minoritarios aparecen cristobalita, calcita, hematites y goethita. En cuanto a los minerales de la arcilla, destaca la presencia de caolinita (41-50%) e illita (43-58%) como minerales mayoritarios. También, se ha detectado la presencia de halloysita en pequeñas cantidades, mediante el método de Churchman *et al.* (1984).

Tabla 1. Características mineralógicas y geoquímicas.

Composición Mineralógica						Composición química					
	20	21	22	23	24		20	21	22	23	24
Filosilicatos	29	83	82	94	85	SiO_2	70.92	69.87	63.63	58.13	69.19
Feldespatos	47	tr	-	-	tr	Al_2O_3	14.76	15.85	18.48	21.35	17.46
Cuarzo	21	7	16	5	6	Fe_2O_3	2.91	3.07	5.33	6.5	4.55
Cristobalita	-	-	-	-	tr	MnO	0.05	0.04	0.05	0.06	0.06
Calcita	tr	tr	-	-	-	MgO	0.75	0.69	1.17	1.38	1.04
Hematites	-	tr	tr	tr	tr	CaO	0.89	0.64	0.58	0.49	1.86
Gohetita	-	-	-	-	tr	Na_2O	2.41	2.23	0.81	0.54	2.2
Alunita	-	7	-	-	-	K_2O	4.77	4.72	3.1	3.38	3.66
Illita	43	52	45	45	58	TiO_2	0.37	0.38	0.79	0.87	0.62
Caolinita	50	44	50	50	41	P_2O_5	0.11	0.08	0.05	0.11	0.17
Halloysita	tr	tr	tr	tr	tr	PPC	1,74	2.83	5.49	7.21	3.3

El estudio mediante SEM ha permitido observar partículas de caoliníta con formas pseudohexagonales, cuyos tamaños más frecuentes están comprendidos entre 10 y 1 μm. También se han detectado apilamientos vermiculares de partículas de caoliníta.

Desde el punto de vista químico, las muestras estudiadas son bastante ricas en sílice (70.92-58.13) y pobres en alúmina (14.76-21.35%), respecto a los valores promedio de los caolines. La concentración de Fe_2O_3 es alta, variando en un amplio margen comprendido entre un 2.9% y un 6.5%. Las concentraciones de sílice están inversamente relacionadas con las proporciones de Al_2O_3 y Fe_2O_3, localizándose los mayores contenidos de sílice en las muestras menos alteradas. Por otra parte, el contenido de elementos alcalinotérreos es notablemente mayor para las muestras 20, 21, y 24 (5.86-7.18%), con altos contenidos en feldespatos e illita. Por ultimo, los valores de elementos alcalinos son bajos (1.86-0.49).

Caracterización tecnológica

Los resultados del análisis granulométrico (Tabla 2) revelan que la fracción dominante es la situada entre 2 y 20 μm para las muestras 20, 22 y 23 (54-85%).

Tabla 2. Distribución granulométrica de las muestras estudiadas.

	20	21	22	23	24
<2 μm	14.89	50.65	49.89	46.49	60.49
2-20 μm	85.11	49.35	54.11	53.51	39.51

En cambio la fracción <2 μm es la preponderante para las muestras 21 (51%) y 24 (61%).

Los valores del Limite Liquido (41.5-46.0) y Limite Plástico (25.7-32.5) revelan sus buenas condiciones de plasticidad. La representación de estos valores en el diagrama de Bain y Highley (1978) pone de manifiesto sus aceptables propiedades de moldeo y secado. De igual forma, según la clasificación de Casagrande los límites plástico y líquido de estos materiales son adecuados para el moldeo por extrusión.

Discusión y conclusiones

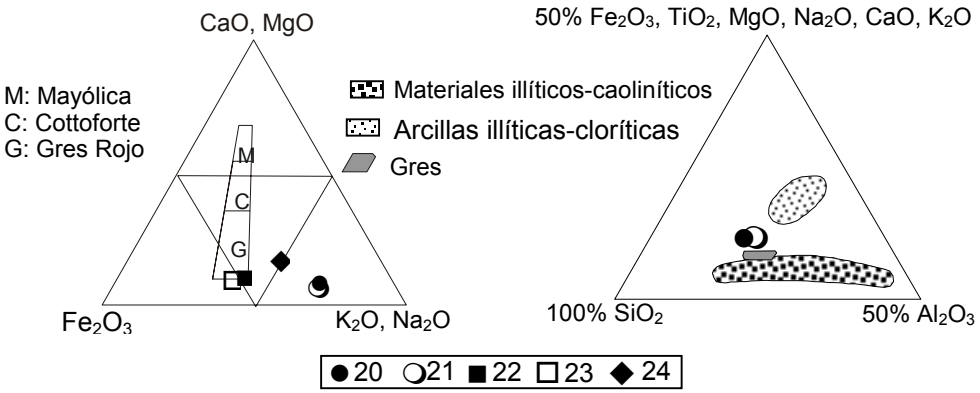
La elevada proporción de la fracción arcilla en la distribución granulométrica y el elevado contenido en filosilicatos de la composición mineralógica de los materiales estudiados son los principales responsables de sus óptimas condiciones de plasticidad. Dichas condiciones permiten su aplicación tanto para la fabricación de productos cerámicos mediante moldeo por extrusión como para la elaboración de productos mediante prensado.

Los resultados del análisis mineralógico y químico se han representado en los diagramas triangulares químicos y mineralógicos propuestos por Fabbri y Fiori (1985), Fiori *et al.* (1989) y Dondi *et al.* (2001) para las composiciones óptimas de fabricación de diversos productos cerámicos. Desde el punto de vista mineralógico la muestra 21 parece ser idónea para la fabricación de gres blanco.

La representación de los datos químicos (Figura 1) revela que las muestras de mayor contenido en óxido de hierro son apropiadas para la fabricación de gres rojo, si bien la muestra 24 necesitaría la adición de materiales ricos en Fe_2O_3. Por

otra parte las muestras 20 y 21 están próximas a la composición de gres blanco, aunque sería necesario añadir materiales ricos en sílice y alúmina.

Figura 1. Representación de los datos geoquímicos en los diagramas de Fabbri y Fiori (1985) y Fiori *et al.* (1989).



Agradecimientos

Grupo RNM-179 de la Junta de Andalucía. Instituto de Estudios Giennenses.

Referencias

Bain JA, Highley DE (1978) Proc Int Clay Conf Oxford 437-446.

Churchman GJ, Whitton JS, Claridge GGC (1984) Clays Clay Miner 32: 241-248.

Dondi M, Guarini G, Ligas P, Palomba M, Raimondo M (2001) Appl Clay Sci 18: 145-155.

Fabbri B, Fiori C (1985) Miner Petrogr Acta 12: 535-545.

Recibido el 16 de julio de 2001

Aceptado el 9 de agosto de 2001

CONDUCTIVIDAD TERMICA DE ARCILLAS ESPAÑOLAS EMPLEADAS PARA LA FABRICACION DE TERMOARCILLA

Velasco Vélez J, Cerdeño del Castillo FJ

AITEMIN. Centro Tecnológico de la Arcilla Cocida. Toledo.

Introducción

La termoarcilla o bloques cerámicos de arcilla aligerada es una pieza cerámica que se utiliza en muros de carga y que presenta como característica más importante un elevado aislamiento térmico frente a otros materiales de construcción.

Este elevado aislamiento térmico se consigue creando en la masa cerámica una estructura porosa que impide la transmisión del calor, para ello se añade durante el proceso de fabricación poliestireno expandido, que desaparece durante la cocción dejando un hueco que creará, junto con otros, la estructura porosa necesaria para el buen aislamiento térmico.

En el presente trabajo se han medido los coeficientes λ de conductividad térmica de las distintas arcillas que actualmente se están utilizando en España para la producción de bloques termoarcilla.

Técnica de medida

La medida del coeficiente λ se ha efectuado utilizando la técnica denominada calorimetría diferencial análógica, utilizando un equipo diseñado por el Instituto del Frío del Consejo Superior de Investigaciones científicas. Consistente en la creación de un flujo estacionario entre las dos paredes externas del material cerámico y la medida del calor que fluye entre ellas.

Arcillas estudiadas y medidas efectuadas

Se han estudiado arcillas provenientes de las zonas más importantes de producción de cerámica estructural de España. Así se han estudiado arcillas de La Sagra (Toledo), Bailén (Jaén), Tudela (Navarra), Extremadura, Cataluña, Valencia, La Rioja y Baleares. Las composiciones difieren mucho unas de otras por lo que se ha cubierto un amplio espectro de arcillas.

Para poder efectuar las medidas de conductividad térmica se han preparado probetas de 8x8x2 cm, por extrusión a vacío, habiendo sido sometidas todas las arcillas al mismo tratamiento (secado, molienda en molino de martillos con tamiz de 2 mm). Además de las probetas obtenidas con arcilla sola, se han preparado otras con distintas cantidades de poliestireno expandido u otros aligerantes, para comprobar la evolución de la conductividad térmica con el aligeramiento o aumento de la porosidad de la masa cerámica.

Resultados

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el aligeramiento de las arcillas disminuye, en general, la conductividad térmica, aunque esta disminución de la densidad de las piezas cerámicas no es igual de efectiva en todas las arcillas.

Además, la densidad inicial de las probetas cerámicas no es un indicativo de su conductividad térmica, ya que arcillas muy ligeras inicialmente, no tienen los niveles más bajos de conductividad, sino que, en contra de lo esperado, las arcillas más densas parten de coeficientes λ más bajos.

También se ha puesto de manifiesto que no todos los aligerantes actúan de la misma manera, por lo que con el mismo nivel de aligeramiento, la conductividad de las probetas fabricadas con distintos aligerantes puede ser distinta.

Conclusiones

La densidad de la arcilla cocida no puede utilizarse como una medida que esté relacionada de forma directa con la conductividad térmica de la pieza.

La distribución de poros creada en la estructura cerámica tiene una influencia capital en la conductividad térmica de la pieza cerámica. En general, distribuciones de poro excesivamente pequeñas, que pueden dar lugar a bajas densidades, no obtienen los mejores resultados en cuanto a conductividad térmica.

Recibido el 27 de julio de 2001

Aceptado el 4 de septiembre de 2001