SOCIEDAD ESPAÑOLA DE ARCILLAS

Conferencias

XII REUNIÓN – Sevilla, 1994

XIII REUNIÓN – Almería, 1995

XIV REUNIÓN – Santiago de Compostela, 1997

Editores: I. Palomo, M. Ortega Huertas y A. López Galindo

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE ARCILLAS

Conferencias

XII REUNIÓN - Sevilla, 1994

XIII REUNIÓN - Almería, 1995

XIV REUNIÓN - Santiago de Compostela, 1997

Editores: I. Palomo, M. Ortega Huertas y A. López Galindo

Sociedad Española de Arcillas: Conferencias

Granada, 1998

Editores: I. Palomo, M. Ortega Huertas y A. López Galindo

ISBN: 84-923198-1-X

Depósito Legal: GR-312/98

Editado con la colaboración de:
Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía
Sociedad Española de Arcillas

Imprime Copistería "La Gioconda" S.L., C/Melchor Almagro 16 (Granada)

PRESENTACIÓN

En este volumen se recogen las Conferencias impartidas en las Reuniones Anuales de la Sociedad Española de Arcillas celebradas en los años 1994, 1995 y 1997.

La XII Reunión se celebró en Sevilla el 19 de Diciembre de 1994. En ella intervinieron como conferenciantes los Dres. Leguey Jiménez (Universidad Autónoma de Madrid), Ortega Huertas (Universidad de Granada) y Pérez Rodríguez (Instituto de Ciencias de Materiales, C.S.I.C.-Sevilla), quienes trataron sobre aspectos relacionados con aplicaciones industriales y con la contribución de la mineralogía de arcillas a la resolución de problemas geológicos.

La XIII Reunión se desarrolló en Almería durante los días 26 y 27 de Octubre de 1995. En esta ocasión el contenido y la estructura de la reunión consistió en la exposición de una Conferencia inaugural a cargo del Dr. Ruíz Hitzky (Instituto de Ciencias de Materiales, C.S.I.C.-Madrid) sobre la evolución del uso de las arcillas, y una serie de Conferencias introductorias sobre temas habituales en Proyectos de Investigación. En concreto, el Dr. López Aguayo (Universidad de Cádiz) comentó sus aportaciones al conocimiento de la dinámica litoral; los Dres. Nieto García (Universidad de Granada) y Rodas González (Universidad Complutense de Madrid) expusieron sus experiencias y conclusiones obtenidas en sus trabajos sobre la diagénesis en filosilicatos; y los Dres. Leguey Jiménez y Pozo Rodríguez (Universidad Autónoma de Madrid) y D. José Casas (Tolsa, S.A., Madrid) disertaron sobre la génesis de arcillas magnésicas. La Conferencia dictada por el Dr. Pérez Rodríguez proporcionó una visión general sobre la investigación de arcillas en los Centros del C.S.I.C. en Sevilla.

La XIV Reunión tuvo lugar en Santiago de Compostela durante los días 3 al 5 de Septiembre de 1997. En ella se proporcionó una visión exhaustiva sobre las materias primas cerámicas de ese área gracias a la intervención del Dr. Campillo (Seminario de Estudios Cerámicos de Sargadelos); la Dra. González Díez (Universidad de Sevilla) expuso los problemas medio ambientales y su incidencia en el tratamiento industrial derivados de las emisiones de flúor y de azufre en la zona de Bailén (Jaén); y la Dra. Caballero Mesa (C.S.I.C.-Granada) trató sobre la metodología y aplicaciones de la geoquímica de isótopos estables en minerales de la arcilla. En esta Reunión se dedicó también una sesión a la discusión de trabajos presentados en póster, cuyos resúmenes se incluyen también en este volumen.

Finalmente, he de agradecer en nombre de la S.E.A. la contribución de los Conferenciantes y de los asistentes a las tres Reuniones Científicas. Igualmente es mi deber resaltar la colaboración de personas, Instituciones y Empresas que facilitaron la celebración y el desarrollo de estas actividades: el C.S.I.C. en Sevilla, la Universidad de Almería, Minas de Gádor S.A., la Universidad de Santiago de Compostela, Cerámica de Sargadelos, ENDESA y ECESA.

Miguel Ortega Huertas
Presidente de la S.E.A.

INDICE

XII Reunión, Sevilla, 1994

Caracterización de bentonitas magnésicas como barreras en el almacenamiento de residuos de alta actividad : ensayos de alteración hidrotermal
Santiago Leguey 11

Contribución de los minerales de la arcilla al conocimiento del límite Cretácico-Terciario
Miguel Ortega Huertas 51

Influencia de los tratamientos mecánicos, térmicos y químicos en materiales conteniendo Pirofilita.
José Luis Pérez Rodríguez y Pedro José Sánchez Soto 65

XIII Reunión, Almería, 1995

Las arcillas: de la materia prima al material funcional avanzado
Eduardo Ruiz-Hitzky 81

Dinámica litoral y balance sedimentario: un proyecto de investigación del entorno de la Bahía de Cádiz
Francisco López Aguayo 101

Criterios de grado en la diagenesis y el metamorfismo incipiente
Fernando Nieto 117

Diagénesis y metamorfismo de grado muy bajo en la cuenca de Cameros
Magdalena Rodas González 129

Estudios sobre arcillas que se realizan en Institutos de Investigación del CSIC ubicados en Sevilla
José Luis Pérez Rodríguez 139

La geología del yacimiento de sepiolita de Vicálvaro. Caracterización de materiales : consideraciónes genéticas
Santiago Leguey y José Casas 151

XIV Reunión, Santiago de Compostela, 1997

Conferencias

Aprovechamiento de materias primas cerámicas de la costa de Lugo
Gregorio Campillo 195

Emisiones de flúor, cloro y azufre durante la cocción de materiales cerámicos de construcción
Isabel González Díez 207

Geoquímica de isótopos estables en minerales de la arcilla
Emilia Caballero Mesa 221

Comunicaciones

Estudio de simulación en laboratorio de ladrillos antiguos
Cultrone, G.; de la Torre López, M.J. y Sebastián Pardo, E.M. 243

Relaciones arqueométricas arcilla-cerámicas. Aplicación a los yacimientos romanos de Baza y Molvizar (Granada, España)
Rodríguez-Gordillo, J.F.; Cardell-Fernández, C.; Durán-Suárez, J.; Nogueras-Vega, S.; Marín Díaz, N. y Pérez Cruz, Mª. A. 249

Ensayos de longevidad de bentonita en medio básico
Ramírez, S., Vigil de la Villa, R., Cuevas, J. y Leguey, S. 253

Ocorrência de dickite no listwianito de Santa Susana (Alentejo-Portugal)
Henrique Delgado, Fernando Rocha e Celso Gomes 257

Utilización de las pizarras de santa Cruz de Mudela (Ciudad Real) como materia prima en la industria cerámica
Parras, J. y Sánchez, C. 261

Investigaciones sobre arcillas pilareadas desarrolladas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, J.C. Galván, P. Aranda, A.M. de Andrés, J.F. Merino, A. Jiménez-Morales, R. Jiménez, A. Villanueva, y J.F. Weng 265

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE ARCILLAS

Conferencias

XII REUNIÓN

SEVILLA, 1994

CARACTERIZACIÓN DE BENTONITAS MAGNÉSICAS COMO BARRERAS EN EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD : ENSAYOS DE ALTERACIÓN HIDROTERMAL

Santiago Leguey

Dpto. Q.A., Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid.

Caracterización de bentonitas magnésicas como barreras en el almacenamiento de residuos de alta actividad : ensayos de alteración hidrotermal.

Santiago Leguey

Dpto. Q.A., Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid.

INTRODUCCIÓN

El continuo incremento de las necesidades energéticas en los países industrializados, experimentó un considerable aumento a partir de 1960, cuyo consumo subió un 50% en la década siguiente, apareciendo la energía nuclear como fuente complementaria para paliar estas necesidades. Países como EE.UU., Francia, la URSS y Japón principalmente, desarrollaron los prototipos de reactores y la tecnología para la fabricación de las centrales nucleares para la generación de energía eléctrica. En la actualidad unos treinta países producen regularmente este tipo de energía.

En España la participación de la energía nuclear en la totalidad de la energía producida era en 1994 del 33%, con una potencia instalada de 7.4 GW (eléctricos), en las diez centrales que actualmente existen en explotación, después del cierre en 1989 de Vandellós I.

La producción de energía eléctrica en las centrales nucleares comprende una serie de etapas que se inician con la extracción, concentración y procesamiento de los minerales de uranio para su uso como combustibles, y finalizan con el almacenamiento en condiciones de máxima seguridad de los residuos radiactivos de alta actividad (RAA), procedentes del combustible gastado. En España ENUSA es la empresa que se ocupa de la primera etapa y ENRESA de los estudios para el diseño y construcción de los futuros almacenamientos. El Consejo de Seguridad Nuclear es el organismo que controla la protección radiológica y la seguridad de todas las actividades.

PELIGROSIDAD Y VOLUMEN DE RESIDUOS

La gestión de residuos radiactivos contempla varios tipos, de baja, media y alta actividad, de acuerdo con su vida media y peligrosidad. En el 4° Plan de Residuos Radiactivos realizado por el gobierno en 1994 se estima para los próximos 40 años, un volumen de unos 200.000 m^3 de residuos de baja y media actividad, y unos 12.000 m^3 de residuos de alta actividad. Entre los residuos de baja y media actividad figuran también los procedentes de actividades industriales, investigación y centros médicos, aunque el mayor porcentaje, estimado en casi el 95% provendría de las operaciones de funcionamiento y del desmantelamiento de las instalaciones de las propias centrales nucleares.

A partir de 1990 los residuos de baja y media actividad se almacenan en bidones de 220 l, en las instalaciones construidas por ENRESA en Cabril, al norte de la provincia de Córdoba, los combustibles quemados de alta actividad permanecen enfriándose en las

piscinas de las propias centrales térmicas, hasta completar su capacidad que se alcanzaría hacía el año 2020, estimándose que en esa fecha deberían estar en funcionamiento los almacenes definitivos.

El problema del almacenamiento de residuos radioactivos radica en la elevada vida media de algunos "radionucleidos " como el Pu-239 y 240, el Np-240 o el Tc-99, que se originan durante la fisión del uranio en el reactor, en reacciones no controladas, a las que se unen las propias del uranio 233, 234 y 236, cuyo periodo de semidesintegración se calcula entre 10^3 y 10^5 años.

ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS

El aislamiento de los residuos radioactivos de alta actividad (RAA), requiere unas condiciones que aseguren su control durante el tiempo de desintegración retardando al máximo su difusión y posible contaminación de la biosfera. La solución propuesta actualmente contempla el enterramiento de los RAA, mediante la construcción de repositorios en aquellas rocas que garanticen la estabilidad mecánica y geoquímica del emplazamiento, con un coste que sea políticamente asumible.

En los estudios que se llevan a cabo a nivel de los países de la U.E. se contemplan tres tipos de rocas, granitos, sales y arcillas sedimentarias. El factor fundamental para la selección se centra en la conductividad hidráulica de estas rocas y en la influencia del flujo del agua sobre la estabilidad de los materiales del repositorio. Centraremos esta conferencia en el modelo de almacenamiento en rocas graníticas, donde la bentonita juega un papel fundamental como material de relleno y sellado.

CONCEPTO DE ALMACENAMIENTO EN GRANITOS

El diseño prevé la excavación de una red de galerías (Fig 1), situadas a unos 500 m de profundidad conectadas con instalaciones de superficie para guardar:

A) unas 4.900 cápsulas de RAA de combustibles y vitrificados (de 5,3 m de largo por 1,43 m de diámetro y 13 TM de peso)

B) 840 vasijas cilíndricas de RMA (2,15 m de diámetro por 2,45 m de alto y 33 TM de peso)

La seguridad

La seguridad del repositorio se basa en un sistema multibarrera (Fig 2), constituido por las siguientes unidades:

A) Barrera química que inmoviliza el residuo en una matriz.

B) Barrera física formada por el contenedor (canister) metálico, de almacén y transporte.

C) Barrera de ingeniería, de protección del "canister" y disipación del calor.

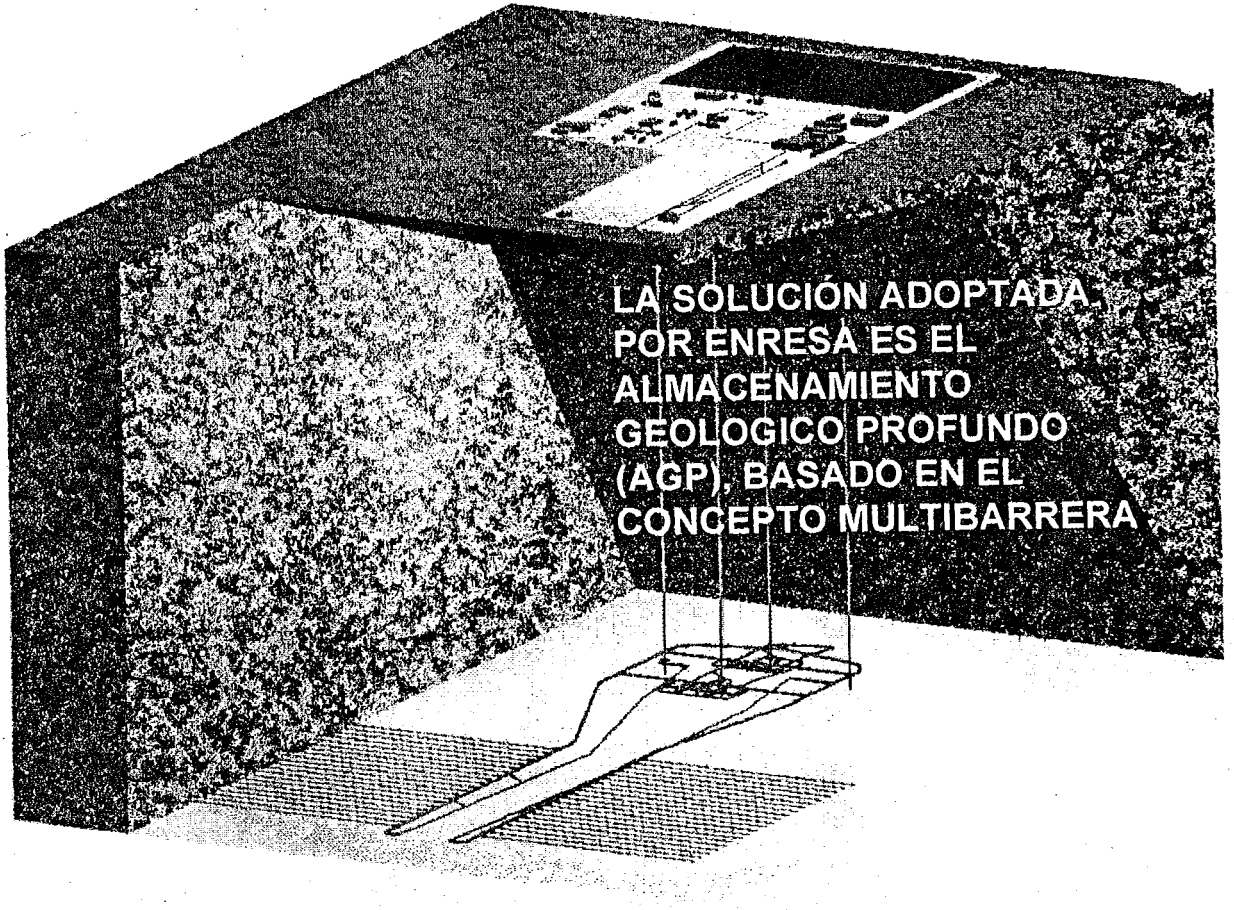


Fig. 1. Diseño de almacenamiento geologico profundo en rocas graniticas

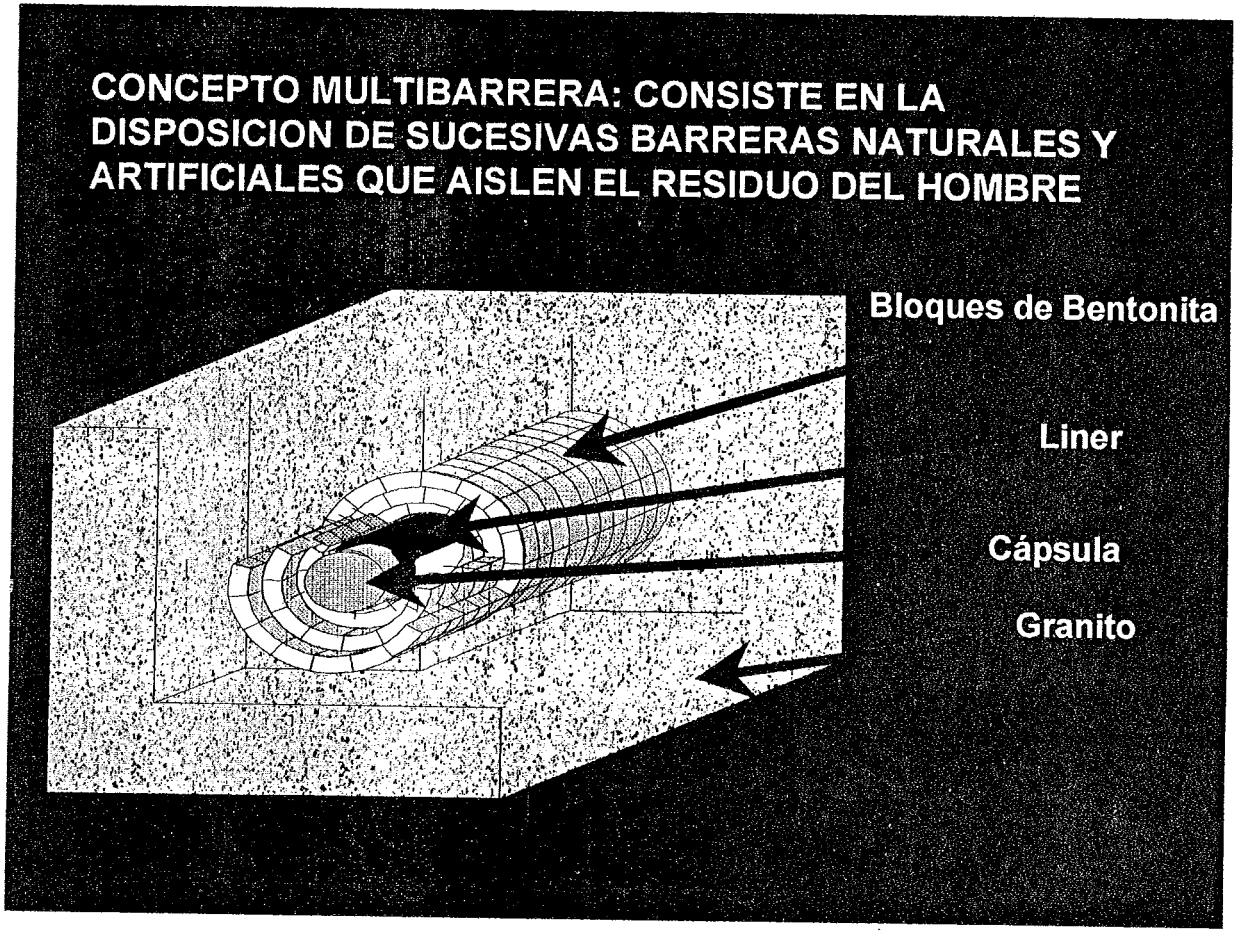


Fig. 2. Barrera de bentonita rodeando al canister en una galeria de almacenamiento

D) Barrera geológica, que impide la emigración de radionucleidos a la biosfera.

Barrera de ingeniería

Las cápsulas se disponen horizontalmente en el emplazamiento en galerías de 2,4 m de diámetro, con una separación de 1 m entre cápsulas y de 35 m entre galerías.

La bentonita se colocaría en briquetas compactadas y cumpliría las siguientes funciones:

A) **Sellado** de las galerías, impidiendo la entrada de agua una vez saturada.

B) **Difusora** del calor procedente del "canister" (100 °C en la superficie)

C) **Retención** geoquímica de radionucleidos, en el supuesto de rotura del "canister".

Características de la bentonita

Las bentonitas para su instalación en los almacenamientos de residuos de alta actividad deben cumplir de acuerdo con los criterios de R. Push (1988), unos valores mínimos para las siguientes propiedades:

A) Propiedades físicas

Conductividad hidráulica: $K < 10^{11}$ m/s con una densidad de 2,1 T/m^3.

Presión de hinchamiento: $P_s > 10$ mpa.

Capacidad de absorción de iones y baja difusividad iónica.

B) Composición química y mineralógica

Contenido en arcillas (< 2 μm): 80-90%

Contenido en esmectitas: 60-90%

Bajo contenido en sílice amorfa.

Materia orgánica: < 2000 ppm.

$CaCO_3$: < 6-10%

C) Longevidad de las propiedades de la bentonita.

La liberación del calor generado por el residuo y trasmitido a la arcilla por la cápsula, alcanzaría en el contacto valores próximos a los 90 °C, disminuyendo gradualmente hacia la roca de caja donde alcanzaría unos 60 °C. Este gradiente térmico se mantendría en estos valores al menos durante los primeros mil años del almacenamiento.

La evaluación de los posibles cambios que sufriría la bentonita al encontrarse en condiciones donde se facilita su deshidratación, es esencial para prever a largo plazo el mantenimiento de las propiedades de la misma, tanto en las funciones de sellado impidiendo la entrada de agua hacia la cápsula, como en la retención de radionucleidos si se produjera la rotura de la misma.

CARACTERIZACION DE BENTONITAS ESPAÑOLAS

ENRESA inicia en 1988 un programa para la evaluación y caracterización de yacimientos españoles de bentonitas que cumplan las funciones reseñadas anteriormente. Seleciona las dos zonas donde la empresa Minas de Gador explota estos materiales. La zona volcánica del Cabo de Gata donde se extraen bentonitas alumínicas y la Cuenca de Madrid donde se extraen bentonitas magnésicas. El estudio de las primeras lo realiza el equipo dirigido por el Prof. Linares en La Estación Experimental del Zaidín de Granada, y el de las segundas por quien les habla en el Departamento de Geología y Geoquímica en la Universidad Autónoma de Madrid.

ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA SAPONITA

Los estudios realizados por diferentes investigadores con saponitas "ideales", ponen de manifiesto una elevada estabilidad térmica de este mineral, que presupone en principio un valor añadido adicional para soportar el desprendimiento de calor generado por los residuos. En la tabla I se resumen estos datos.

TABLA I. LIMITES EXPERIMENTALES DE ESTABILIDAD DE SAPONITA

Saponita ideal: $X^{+}_{0.66}\,(M_6)^{VI}\,(Al_{0.66}\,Si_{7.34})^{IV}\,(O)_{20}\,(OH)_4$

Autores	Composición química	Tiempo-dias	Limite estabilidad T (°C)
Ames and Sand (1958)	Na-saponita	1-8	750
Mumpton and Roy (1956)	Na-saponita		560
	Mg-saponita	> 14	565
	Ca-saponita		570
Koizumi and Roy (1959)	Na-saponita	7	550
Iiyama and Roy (1963)	Na-saponita	3-10	850
Eberl et al (1978)	K,Na,Ca y Mg-saponita	7	>400
Whitney (1983)	K-saponita	200	400
	Na-saponita	200	450
	Ca-saponita	200	450

CARACTERIZACION DE BENTONITAS MAGNÉSICAS

Los yacimientos de arcillas bentoníticas de carácter magnésico, se localizan en la provincia de Toledo dentro de la Unidad Intermedia del Mioceno de la Cuenca Neógena de Madrid (Fig 3). Se diferencian tres zonas:

A) El sector de Villaluenga donde se explotan materiales de tonos verdosos (arcillas verdes) que afloran en la base y media ladera de los cerros del Águila y del Monte, situados al S de Villaluenga en la Provincia de Toledo.

B) El sector de Yuncos donde se excavan materiales de tonos marrones (arcillas marrones), en capas próximas a la superficie en los alrededores de la fábrica de Minas de Gador.

C) El sector de Santa Bárbara donde se extraen materiales de colores rosáceos (arcillas rosas) en excavaciones situadas en la base del cerro del mismo nombre al N de Esquivias.

En la Fig. 4 se muestran cortes representativos con la litología de los diferentes frentes de cantera, así como la situación y referencias de las muestras seleccionadas en función de las variaciones de color, textura y compacidad.

En la muestra total se realizó el análisis granulométrico, análisis mineralógico, análisis químico de los elementos mayores, sales y carbono orgánico, así como la presión de hinchamiento en muestra compactada a 1.4 g/cc de densidad. En la fracción <2 μm se determinó y cuantificó la composición mineralógica de los minerales de la arcilla, la capacidad de cambio, los componentes amorfos (óxidos libres de SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3) y la superficie específica externa.

En las muestras con mayor contenido en esmectitas se extrajo la fracción < 0.5 μm para su análisis, previa homoionización en Ca y posterior cálculo de su fórmula estructural. En las tablas II a VIII figuran todos estos datos.

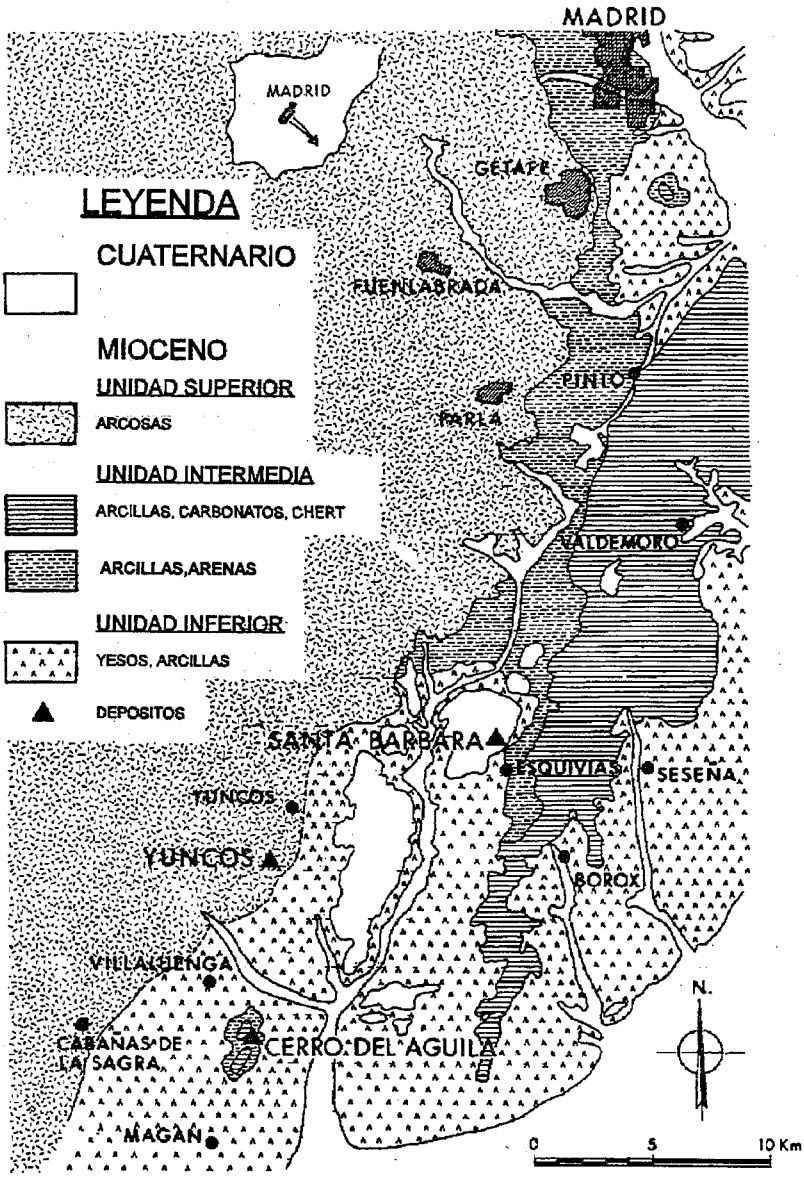


Fig. 3. Situacion de los yacimientos de arcillas magnesicas en la Cuenca de Madrid

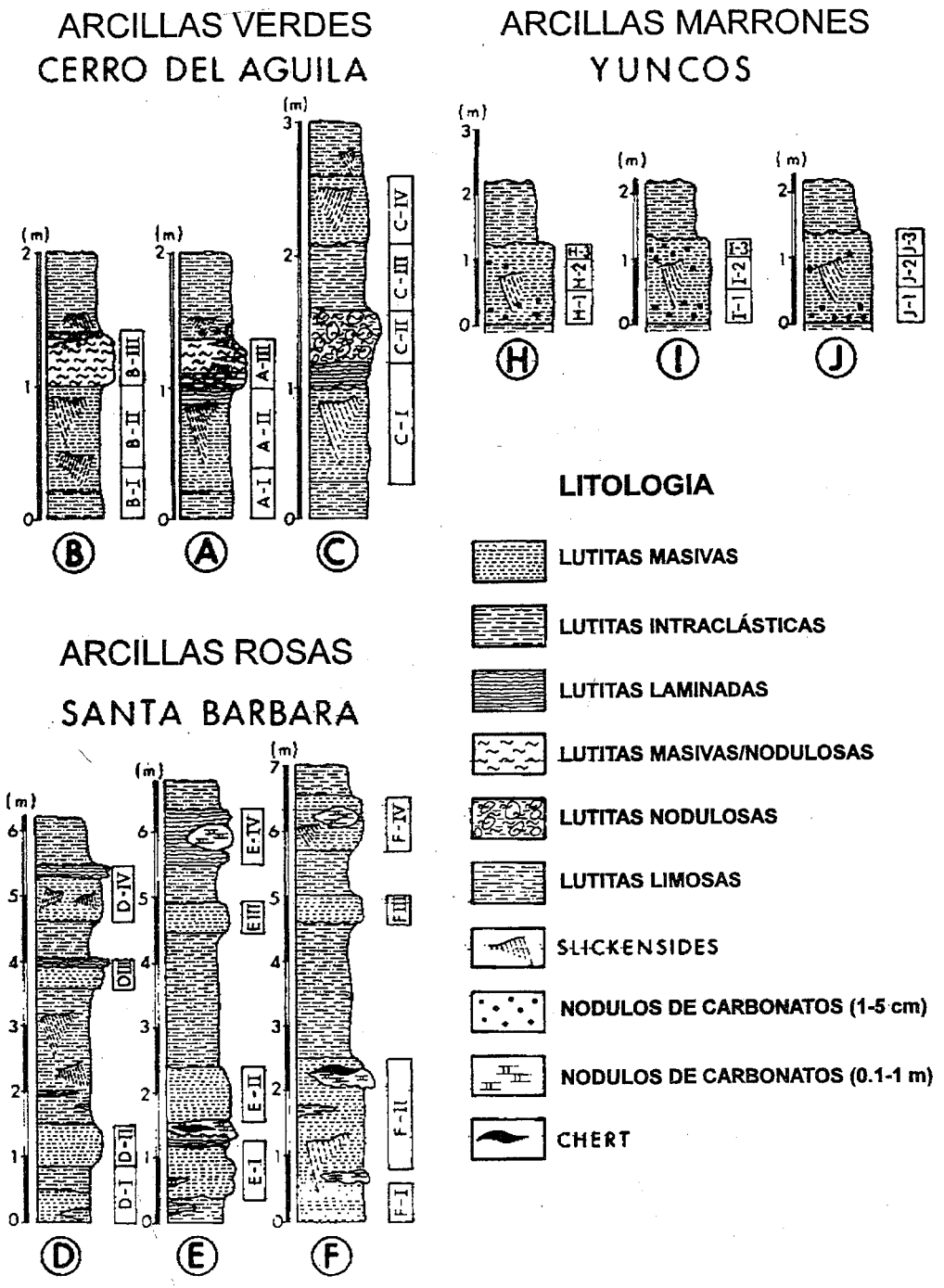


Fig. 4. Litologia de los frentes de canteras y situacion de muestras

TABLA II: GRANULOMETRÍA

MUESTRA	ARENA % 2-0.05 mm	LIMO % 0.05-0.002 mm	ARCILLA % <0.002 mm
ARCILLAS VERDES			
A-I	0.9	5.6	93.5
A-II	1.6	4.6	93.8
A-III	0.9	3.0	96.1
B-I	0.9	14.2	84.9
B-II	1.3	3.3	95.4
B-III	0.5	0.6	98.9
C-I	0.7	5.2	94.1
C-II	0.6	4.3	95.1
C-III	1.0	12.7	86.3
C-IV	0.5	11.0	88.5
x ± s	0.9 ± 0.4	6.4 ± 4.6	92.7 ± 4.6
CV%	39.4	70.5	4.9
ARCILLAS ROSAS			
D-I	4.3	13.6	82.1
D-II	.9	7.2	91.8
D-III	3.4	10.2	86.4
D-IV	1.7	21.8	76.4
E-I	2.0	5.0	92.9
E-II	1.4	14.1	84.0
E-III	3.0	13.3	83.7
E-IV	1.6	13.6	84.7
x ± s	2.3 ± 1.2	12.4 ± 5.1	85.3 ± 5.3
CV%	52.2	41.1	6.2
ARCILLAS MARRONES			
H-I	0.3	20.0	79.6
H-II	0.04	20.0	79.6
H-III	0.04	20.1	79.6
I-I	1.2	20.1	78.6
I-II	0.08	3.3	95.9
I-III	0.9	5.4	93.6
J-I	0.7	2.7	96.7
J-II	1.3	3.2	93.7
J-III	0.9	5.4	93.7
x ± s	0.08 ± 0.35	11.2 ± 8.5	87.9 ± 8.2
CV%	45.9	76.4	9.3

TABLA III: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA

MUESTRA	MUESTRA TOTAL				FRACCION < 2 mm						
	P	Q	F	Ca	Sa	I	Sp	Ke	St	K	I.B.
ARCILLAS VERDES											
A-I	93	<5	<5	-	63	16	21	-	-	-	0.80
A-II	96	<5	<5	-	95	5	Tr.	-	-	-	0.86
A-III	97	-	<5	-	64	6	30	-	-	-	0.72
B-I	94	<5	<5	-	85	15	-	-	-	-	0.82
B-II	95	<5	<5	-	85	15	Tr.	-	-	-	0.80
B-III	98	<5	<5	-	92	5	<5	-	-	-	0.76
C-I	94	<5	<5	-	58	5	37	-	-	-	0.80
C-II	99	-	Tr.	Tr.	28	Tr.	72	-	-	-	0.68
C-III	97	<5	<5	-	85	14	-	-	-	Tr.	0.84
C-IV	97	<5	<5	-	76	19	-	-	-	5	0.76
ARCILLAS ROSAS											
D-I	100	-	-	-	-	-	-	45	55	-	-
D-II	100	-	-	-	-	-	-	80	20	-	-
D-III	100	Tr.	-	-	-	-	-	75	25	-	-
D-IV	100	Tr.	-	-	-	-	-	80	20	-	-
E-I	98	<5	-	-	-	-	-	45	55	-	-
E-II	100	-	Tr.	-	-	-	-	80	20	-	-
E-III	100	Tr.	-	-	-	-	-	60	40	-	-
E-IV	100	Tr.	Tr.	-	-	-	-	65	35	-	-
F-I	100	Tr.	-	-	-	-	-	60	40	-	-
F-II	100	-	-	-	-	-	-	70	30	-	-
F-III	100	Tr.	-	-	-	-	-	80	20	-	-
F-IV	100	-	-	-	-	-	-	80	20	-	-
ARCILLAS MARRONES											
H-I	97	<5	<5	<5	83	7	10	-	-	-	0.76
H-II	97	<5	<5	<5	82	10	8	-	-	-	0.79
H-III	98	<5	<5	<5	83	13	4	-	-	-	0.78
I-I	97	<5	<5	<5	69	10	21	-	-	-	0.82
I-II	97	<5	<5	<5	86	14	Tr.	-	-	-	0.86
I-III	96	<5	<5	<5	84	16	-	-	-	-	0.84
J-I	98	<5	<5	<5	82	9	9	-	-	-	0.86
J-II	97	<5	<5	<5	84	11	5	-	-	-	0.86
J-III	97	<5	<5	<5	78	22	-	-	-	-	0.79

NOTA P: FILOSILICATOS. Q: CUARZO. Fe: FELDESPATOS. Ca: CALCITA. Sa: SAPONITA. I: ILITA. Sp: SEPIOLITA. Ke: KEROLITA. St:: STEVENSITA. K: CAOLINITA. B.I.: INDICE DE BISCAYE.

TABLA IV: COMPOSICIÓN QUÍMICA (%): ELEMENTOS MAYORES

MUESTRA	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P.P.C
ARCILLAS VERDES										
A-I	49.76	7.02	0.45	2.73	0.4	19.18	0.55	0.73	1.56	18.00
A-II	46.96	6.41	0.42	2.49	0.4	21.91	0.72	0.57	1.07	19.43
A-III	50.58	4.70	0.36	1.97	0.02	21.21	0.50	0.47	0.89	19.30
B-I	47.75	8.59	0.56	3.46	0.05	19.06	0.72	0.89	1.80	17.13
B-II	50.29	8.12	0.52	2.90	0.03	17.59	0.67	0.81	1.65	17.43
B-III	49.37	4.20	0.30	1.59	0.02	24.26	0.56	0.50	0.63	18.56
C-I	49.81	5.63	0.36	2.13	0.03	20.68	0.50	0.73	1.24	18.90
C-II	51.40	2.10	0.15	0.82	0.02	25.64	0.28	0.59	0.39	18.60
C-III	48.74	12.05	0.63	4.98	0.06	13.32	0.76	0.74	2.21	16.50
C-IV	48.78	11.25	0.59	4.65	0.06	14.44	0.86	0.62	2.11	16.66
ARCILLAS ROSAS										
D-I	48.55	4.29	0.23	1.92	0.03	24.48	0.43	0.92	0.75	18.32
D-II	51.11	1.12	0.09	0.43	0.03	28.75	0.26	0.50	0.28	17.45
D-III	51.63	2.35	0.14	1.30	0.02	26.70	0.38	0.51	0.57	16.38
D-IV	52.07	1.80	0.11	0.75	0.04	27.84	0.41	0.35	0.40	16.25
E-I	51.60	2.74	0.13	1.13	0.01	26.40	0.45	0.32	0.51	16.70
E-II	49.04	3.74	0.20	1.56	0.02	24.52	0.41	0.55	0.67	19.29
E-III	49.45	1.95	0.13	0.86	0.01	26.51	0.31	0.42	0.45	19.91
E-IV	52.00	2.17	0.14	1.15	0.03	27.03	0.42	0.54	0.48	16.03
F-I	50.59	2.50	0.17	2.06	0.01	24.77	0.36	1.79	0.65	17.08
F-II	51.46	1.98	0.14	0.84	0.01	27.03	0.38	0.48	0.47	17.20
F-III	51.48	2.46	0.17	1.48	0.02	26.07	0.25	0.47	0.59	17.03
F-IV	51.95	1.70	0.13	0.65	0.01	28.31	0.25	0.44	0.40	16.14
ARCILLAS MARRONES										
H-I	48.67	5.83	0.40	2.34	0.05	22.14	0.54	0.46	1.59	18.76
H-II	47.78	5.26	0.36	2.22	0.07	23.18	0.67	0.46	1.29	19.60
H-III	47.99	6.61	0.41	2.91	0.05	20.94	1.02	0.43	1.66	18.75
I-I	48.69	6.32	0.44	2.37	0.05	20.97	1.24	0.77	1.70	18.20
I-II	47.79	5.18	0.37	2.04	0.07	23.04	0.88	0.40	1.23	19.70
I-III	48.56	7.23	0.49	2.88	0.05	21.16	1.06	0.62	1.84	17.74
J-I	48.15	5.48	0.39	2.24	0.05	22.21	0.96	0.49	1.38	19.47
J-II	47.54	5.14	0.35	1.98	0.12	22.60	1.29	0.51	1.18	20.14
J-III	48.80	6.66	<0.01	2.74	0.05	20.80	0.73	0.73	1.72	18.10

TABLA V: COMPOSICIÓN QUÍMICA (%): SALES, CARBONO ORGÁNICO Y ÓXIDOS AMORFOS

MUESTRA	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-	M.O.	SiO_2	Fe_2O_3
ARCILLAS VERDES						
A-I	<0.10	1.86	0.14	0.08	0.08	<0.001
A-II	<0.10	1.73	0.11	0.04	0.09	<0.001
A-III	<0.10	0.80	0.05	0.09	0.11	<0.001
B-I	<0.10	0.50	0.02	0.04	0.10	<0.001
B-II	<0.10	0.62	0.03	0.06	0.09	<0.001
B-III	<0.10	3.80	0.03	0.09	0.18	<0.001
C-I	<0.10	1.06	0.02	0.08	0.12	<0.001
C-II	0.80	1.15	0.02	0.14	0.21	<0.001
C-III	<0.10	0.81	<0.01	0.05	0.14	<0.001
C-IV	<0.10	0.73	<0.01	0.05	0.36	<0.001
ARCILLAS ROSAS						
D-I	<0.10	<0.05	<0.01	0.58	0.20	0.020
D-II	<0.10	<0.05	<0.01	0.31	0.16	0.022
D-III	<0.10	<0.05	0.02	0.40	0.14	0.260
D-IV	<0.10	<0.05	<0.01	0.32	0.17	0.025
E-I	<0.10	<0.05	0.05	0.38	0.35	0.022
E-II	0.18	<0.05	<0.01	0.30	0.27	0.037
E-III	<0.10	<0.05	0.03	0.42	0.17	0.032
E-IV	<0.10	<0.05	<0.01	0.27	0.21	0.039
F-I	<0.10	<0.05	<0.01	0.29	0.19	0.021
F-II	<0.10	<0.05	0.02	0.28	0.36	0.015
F-III	<0.10	<0.05	<0.01	0.34	0.23	0.041
F-IV	<0.10	<0.05	<0.01	0.30	0.17	0.019
ARCILLAS MARRONES						
H-I	4.20	<0.05	<0.01	0.10	0.05	0.160
H-II	3.48.	<0.05	<0.01	0.10	0.05	0.160
H-III	3.48	<0.05	<0.01	0.05	0.04	0.230
I-I	3.67	<0.05	<0.01	0.10	0.07	0.130
I-II	4.44	<0.05	<0.01	0.07	0.06	0.119
I-III	3.62	<0.05	<0.01	0.11	0.06	0.064
J-I	3.72	<0.05	<0.01	0.08	0.06	0.140
J-II	3.99	<0.05	<0.01	0.09	0.13	0.070
J-III	3.30	<0.05	<0.01	0.11	0.06	0.220

TABLA VI: COMPOSICIÓN QUÍMICA (%). FRACCIÓN < 0.5 μm

MUESTRA	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P.P.C
A-II	47.71	5.52	0.190	2.007	0.133	21.82	2.419	-	0.290	19.60
B-I	48.21	7.09	0.264	2.935	0.197	20.28	2.429	-	0.598	17.72
C-III	48.64	9,58	0.256	3.483	0.202	15.04	2.401	-	0.726	19.40
D-IV	52.91	2.36	0.050	0.663	0.034	25.92	1.862	-	0.077	15.92
E-I	52.96	2.37	0.050	0.814	0.066	25.52	1.848	-	0.076	16.16
H-III	51.93	5.22	0.207	2.357	0.095	19.53	2.029	-	0.543	17.87
I-III	51.55	5.08	0.229	2.286	0.060	19.80	1.949	-	0.528	18.37
J-III	52.10	5.92	0.184	1.754	0.040	21.64	1.900	-	0.345	17.80

TABLA VII: FORMULA ESTRUCTURAL MEDIA DE ESMECTITAS CALCULADA SOBRE UNA BASE ANIÓNICA $O_{20}(OH)_4$

MUESTRA	Si_{IV}^{4+}	Al_{IV}^{3+}	Mg_{VI}^{2+}	Al_{VI}^{3+}	Fe_{VI}^{3+}	Fe_{VI}^{2+}	Ti_{VI}^{4+}	CO	Ca^{2+}	K^{1+}
A-II	7.33	0.67	5.00	0.33	0.23	0.017	0.022	-0.20	0.40	0.06
B-I	7.26	0.74	4.56	0.52	0.33	0.250	0.300	-0.16	0.39	0.12
C-III	7.42	0.58	3.42	1.14	0.40	0.026	0.290	-0.37	0.39	0.14
D-IV	7.69	0.31	5.61	0.09	0.07	0.004	0.005	-0.27	0.29	0.01
E-I	7.71	0.29	5.53	0.12	0.09	0.008	0.005	-0.27	0.29	0.01
H-III	7.73	0.27	4.33	0.65	0.26	0.012	0.026	-0.48	0.33	0.10
I-III	7.72	0.28	4.42	0.61	0.26	0.008	0.026	-0.43	0.31	0.10
J-III	7.75	0.25	4.80	0.43	0.20	0.005	0.021	-0.42	0.30	0.07

NOTA: CO: CARGA OCTAÉDRICA

TABLA VIII: PROPIEDADES DE ABSORCIÓN, SUPERFICIE ESPECIFICA Y PRESIÓN DE HINCHAMIENTO

MUESTRA	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^{1+}	K^{1+}	CCC	SCC	S_{BET}	PH
			(meq/100 g)					(m^2g^{-1})
(MPa)								
ARCILLAS VERDES								
A-I	42	23	3	1.5	73	69.5	175	7.2
A-II	60	35	2.5	1.5	112	99	125	4.7
A-III	47	21	3	1.5	70	72.5	207	11.3
B-I	51	30	2.5	2	75	85.5	115	2.4
B-II	44	26	2	1.5	76	73.5	164	4.8
B-III	53	25	2.5	1.5	93	82	139	9.2
C-I	49	19	2	1.5	53	71.5	200	9.6
C-II	49	17	1.5	1	21	68.5	287	19.4
C-III	43	27	3.5	2.5	77	73.5	126	2.7
C-IV	49	29	2	2.5	68	82.5	151	2.8
ARCILLAS ROSAS								
D-I	65.8	5.4	3.0	1.0	44	74.9	234	9.4
D-II	65.8	5.6	3.0	1.0	38	75.2	222	10.9
D-III	66.7	5.8	3.0	1.4	48	76.7	278	11.8
D-IV	62.5	8.7	1.8	1.1	48	74.9	253	12.9
E-I	64.6	8.5	3.2	1.4	57	77.5	269	16.0
E-II	64.9	12.0	1.9	1.2	52	78.8	255	15.4
E-III	59.6	5.0	2.3	1.2	53	68.0	275	12.6
E-IV	63.0	7.4	2.6	1.3	53	74.2	268	11.6
F-I	59.4	6.2	3.6	1.0	43	69.1	252	-
F-II	61.6	4.8	3.0	0.9	46	70.2	254	-
F-III	57.0	6.6	2.7	1.2	40	67.4	261	-
F-IV	64.9	6.0	3.2	0.7	31	74.6	270	-
ARCILLAS MARRONES								
H-I	68.2	0.3	0.8	0.4	59	69.7	256	4.8
H-II	95.5	0.5	0.1	0.7	77	96.8	66	5.1
H-III	83.1	0.6	0.7	1.0	77	85.4	151	4.8
I-I	63.3	0.9	0.9	0.4	64	65.5	199	4.0
I-II	71.3	0.8	1.4	0.5	79	74.0	70	4.4
I-III	64.2	0.6	0.8	0.7	84	66.3	84	3.4
J-I	69.6	0.7	-	0.4	76	70.7	201	5.2
J-II	67.7	0.8	0.6	0.4	86	69.5	216	4.8
J-III	78.7	0.4	0.8	0.6	77	67.4	166	4.0

TABLA IX: COMPARACIÓN ENTRE LOS VALORES MEDIOS DE LOS TIPOS DE ARCILLAS Y LOS VALORES CRÍTICOS PARA LAS FUNCIONES DE BARRERA EN ALMACENES DE RAA

Selección de materiales	Valores críticos	Arcillas verdes Máx.	Mín.	Me	Arcillas rosas Máx.	Mín.	Me	Arcillas marrones Más	Mín	Me
Arcilla <2μm	> 80	98	85	93	93	76	85	96	79	88
Esmectita (%)	> 60	96	58	82*	kerolita-estvensita			86	69	81
Óxidos amorfos <1%										
SIO_2		0.4	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.04	0.06
Fe_2O_3		-	-	-	0.04	0.02	0.03	0.23	0.07	0.14
Al_2O_3		-	-	-	-	-	-	-	-	-
CEC meq/100g	> 60	112	53	77	57	34	49	86	59	73
Carbón org. (%)	< 0.2	0.09	0.04	0.07	0.58	0.27	0.37	0.11	0.05	0.09
$CaCO_3$ (%)	< 6-10			<0.10	0.3	<0.1	0.1	_8	6	5

Nota:en las arcillas verdes el nivel rico en sepiolita no ha sido considerado

COMPOSICIÓN GRANULOMÉTRICA Y MINERALÓGICA

El contenido en fracción arcilla de los materiales marrones y verdes se encuentra por encima del 85 % y en la mayoría de las muestras supera el 93 %. Sin embargo, las arcillas rosas muestran una elevada dispersión de tamaños, como consecuencia de la textura y cementación de las partículas, que las proporciona tacto áspero y aspecto limo-arenoso.

La composición mineralógica de la muestra total se caracteriza por el alto contenido en filosilicatos que supera generalmente el 90 %, alcanzando en el caso de las arcillas rosas casi el 100 %. Como minerales accesorios aparecen cuarzo, feldespatos, calcita y a veces trazas de dolomita. Los filosilicatos en las arcillas verdes y marrones están compuestos principalmente por esmectitas trioctaédricas, reflexión (060) a 1.522 Å, con pequeñas cantidades de ilita (10-15 %) y trazas de caolinita. En algunos lentejones intercalados entre las arcillas verdes la sepiolita alcanza concentraciones del 70 %.El índice de cristalinidad de las esmectitas se encuentra generalmente por encima de 0.8, aunque desciende por debajo de 0.65 cuando aparece la sepiolita en cantidades apreciables del 15-20 %. Los filosilicatos en las arcillas rosas han sido identificados como interestratificados de kerolita-estevensita con muy baja cristalinidad, que ha sido relacionada con el pequeño tamaño de los cristalitos < 40 Å y con un alto grado de desorden en el apilamiento de las láminas.

COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición química de los elementos mayores muestra una buena correlación con la composición mineralógica de la muestra total, apreciándose un comportamiento antagónico entre el MgO y Al_2O_3, Fe_2O_3 y K_2O. En las arcillas marrones y verdes el contenido en MgO oscila entre el 14-20 %, mientras que en las arcillas rosas se incrementa al 24.5-28.5%.

Las correlaciones Al_2O_3/MgO agrupan por un lado a las arcillas verdes y marrones con alto contenido en saponita, y por otro los niveles con sepiolita y las arcillas rosas con kerolita-estevensita. Así mismo, la relación Al_2O_3/K_2O discrimina entre sí a las arcillas marrones y verdes, con valores ligeramente más altos para las primeras, justificados por una mayor presencia de minerales detríticos que aportarían el Al, entre los cuales las micas que incorporarían el K serian dominantes.

Los carbonatos únicamente alcanzan valores significativos entre el 3-4.5 % en las arcillas marrones, mientras que los sulfatos con valores entre 0.5-0.8 % solamente aparecen en las arcillas verdes. El carbono orgánico en las arcillas rosas tiene valores medios de 0.35 %, coincidiendo también en estas arcillas los valores más altos de sílice amorfa con una media del 0.24 %. El hierro amorfo alcanza el 0.13 % en las arcillas marrones y está ausente en las arcillas verdes.

La fórmula estructural calculada a partir de los análisis de la fracción < 0.5 μm de las muestras más ricas en esmectitas, pone de manifiesto en las arcillas verdes, la distribución preferente de la carga en la capa tetraédrica, con valores medios de 0.6 equivalentes de carga típicos de la saponita, mientras que en las arcillas marrones aunque predominan los términos saponíticos se observa un ligero incremento de la carga octaédrica que indicaría la coexistencia con términos estevensíticos. Esta tendencia en el aumento de la carga octaédrica se acentúa en las arcillas rosas donde predomina claramente la estevensita.

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

La capacidad de cambio es muy similar en las arcillas verdes y marrones con valores medios de 73-75 meq/100 g respectivamente, descendiendo de manera significativa a unos 40 meq/100 g en las arcillas rosas. El Mg es el catión de cambio más abundante en todas arcillas, seguido por el Ca y a mayor distancia, Na y K, aunque el Ca solamente alcanza valores significativos en las arcillas verdes.

La superficie específica tiene valores medios muy similares de 160-170 m^2/g en las muestras saponíticas, pero asciende hasta 287 m^2/g cuando la sepiolita alcanza concentraciones superiores al 70% y decrece hasta los 75 m^2/g de media en las muestras con los valores más altos de carbonatos. En general las arcillas rosas tienen los valores más altos de superficie específica 257 m^2/g de media, que contrasta con su baja capacidad de cambio.

La presión de hinchamiento obtenida con la muestra compactada a 1.4 g/ cm^3 de densidad seca, oscila entre 4.6-5.25 MPa de media en las arcillas marrones y verdes respectivamente. Estos valores de las arcillas verdes aumentan notablemente con la presencia de sepiolita, duplicándose cuando llega al 20 % y alcanzando valores máximos de 19.4 MPa cuando su contenido es del 70 %. La estrecha relación existente entre la presión de hinchamiento y la superficie específica se confirma en las arcillas rosas donde los valores medios se sitúan entre 12-13 MPa.

SELECCION DE LOS MATERIALES PARA FUNCIONES DE BARRERA

La utilización de las bentonitas como materiales de sellado, depende fundamentalmente del mantenimiento de sus condiciones de baja permeabilidad, alcanzando con el tiempo propiedades de barrera geoquímica.

La capacidad de intercambio iónico (CCC) y, en especial, el catión de cambio de la capa interlaminar, son los factores que determinan el comportamiento de estas propiedades, ya que la hidratación de estos cationes produce una presión de hinchamiento que reduce la porosidad e impide el movimiento del agua. En la tabla IX se resumen los datos analíticos de la caracterización de los materiales y se comparan con los valores límites recomendados para el uso de las bentonitas como materiales de barrera.

Los valores de la capacidad de cambio (CCC) se encuentran en las arcillas rosas por debajo de los límites establecidos (60 meq/100 g), quedando por tanto descartadas para este uso. Sin embargo tanto las arcillas verdes como las marrones cumplen satisfactoriamente con esta primera condición, aunque el contenido en carbonatos en las arcillas marrones con valores próximos al límite, favorece en principio la selección de las arcillas verdes como los materiales más idóneos para su uso como barreras. La presencia de sepiolita en las arcillas verdes disminuye los valores de la capacidad de cambio, que se aproximan a los valores límites recomendados cuando la sepiolita alcanza el 15-20 %.

El predominio de Mg como catión de cambio en las arcillas marrones y de Mg y Ca en las verdes, presupone mejores condiciones de hidratación para la saponita en las arcillas verdes. Por otro lado, la capacidad de hidratación de la saponita se mantiene hasta los 800 °C, cuando predominan los cationes de cambio Ca, Na y K sobre el Mg. El mantenimiento de las propiedades de hinchamiento hasta la deshidroxilación, confiere a las arcillas verdes una excelente estabilidad térmica.

El incremento de la presión de hinchamiento en las arcillas verdes con la presencia de sepiolita, se relaciona con la existencia de dos tipos de hinchamiento, uno intracristalino entre las láminas de los cristalitos de saponita y otro de carácter ósmotico que se produciría en los bordes de las partículas. Este segundo tipo puede estar favorecido tanto por la elevada superficie específica como por el pequeño tamaño de los cristales.

Como conclusión podemos decir que las arcillas verdes cumplen satisfactoriamente con las condiciones iniciales establecidas para su uso como materiales de barrera en el relleno y sellado de los almacenamientos de RAA. La presencia de sepiolita acompañando en cantidades moderadas (10-15 %) a la saponita, puede mejorar considerablemente las propiedades de hinchamiento de la bentonita.

ENSAYOS ALTERACIÓN HIDROTERMAL

Tienen como objetivo conocer la estabilidad de los minerales arcillosos, en presencia de aguas graníticas que aportarían principalmente los cationes K, Ca y Na, modificando presumiblemente el complejo de cambio de las arcillas, así como sus características y propiedades.

Los ensayos implican una primera fase de caracterización cristalquímica de los materiales selecionados, y una segunda donde las arcillas se ponen en contacto en reactores de teflón con soluciones de KCl, utilizando tres concentraciones (0.01, 0.05 y 0.1 N) a tres temperaturas diferentes 60°, 120° y 175° C. Entre otros resultados se cuantificó la fijación irreversible de K en las arcillas, la evolución de estabilidad y cristalinidad de los diferentes minerales, así como la evolución de la sílice disuelta.

MATERIALES

Las arcillas verdes, como se ha visto en el apartado de caracterización, son las más idóneas para la función de sellado, tomando como criterios prioritarios su riqueza en esmectita conjuntamente con las bajas cantidades de carbonatos y materia orgánica.

Estas arcillas muestran, en ocasiones, significativas impurezas de sepiolita e ilita. Con objeto de cubrir en el estudio de alteración, la influencia de estas fases en la estabilidad mineral del material en conjunto, se han escogido tres muestras representativas de la mineralogía del yacimiento (Tabla X)

CMX-A:

Saponita con sepiolita e ilita (75%, 20%, 5%). Se corresponde con una muestra de 100 Kg de la cual se han cuarteado y molido a tamaño de 2 mm 2 Kg. Pertenece al nivel C-I de la cantera del Cerro del Águila.

CMX-B:

Saponita con ilita (90%, 10%). Presenta trazas de caolinita y se corresponde con una muestra similar a la CMX-A perteneciente a los niveles C-III y C-IV de la cantera del Cerro del Águila.

A-II: Saponita.

Se ha escogido esta muestra por ser, a juzgar por los datos de caracterización, la muestra más pura en saponita, aunque presenta porcentajes del orden del 5 % en ilita.

TABLA X: MATERIALES SELECCIONADOS PARA ENSAYOS DE ALTERACION COMPOSICIÓN MINERALÓGICA

MUESTRA	MUESTRA TOTAL	FRACCIÓN < 2 mm						
	FL %	Q+F	Sm		I %		K	Sep
CMX-A	95	<5	73[1]	6[1]	13[2]	18[3]	-	21[1]
CMX-B	95	<5	91	8	15	23	<5	-
A-II	98	<5	98	<5	8	10	-	-

FL: Filosilicatos. Q: Cuarzo. F: Feldespatos. Sm: Esmectita, I: Ilita, K: Caolinita, Sep: Sepiolita. 1: Estimación semicuantitativa utilizando poderes reflectantes. Schultz (1964). 2: % Ilita calculado a partir de la fórmula estructural media, considerando que la ilita presenta un grado de ocupación de K de 1.5eq./O20(OH)4. 3: % de Ilita a partir de la relación I(002)cl./I(003)Sm. Sordo (1984).

Las muestras de trabajo en los ensayos de alteración fueron las fracciones < 2 µm. homoionizadas en Ca. En la muestra A-II se obtuvo también la fracción <0.5 µm, con el objeto de trabajar con una saponita de mayor pureza.

ANALISIS MINERALÓGICO POR DRX

A) Difractogramas de polvo:

En la Fig. 5 se muestran los difractogramas de polvo correspondientes a las muestras seleccionadas. Muestran perfiles característicos de esmectitas con el desarrollo de picos anchos y asimétricos correspondientes a reflexiones hk indicativas de la existencia de partículas bidimensionales sin orden en los apilamientos. En estas saponitas no aparecen bandas hkl definidas, las cuales suelen aparecer en este mineral, preferentemente en su forma sódica, Suquet et al. (1975).

Los perfiles que se muestran pertenecen a las fracciones arcilla saturadas en Na. Las muestras CMX-A y CMX-B presentan picos a 10 Å pertenecientes a la fase ilita, así como efectos a 1.50-1.51Å en torno a la reflexión (060), indicando la posibilidad de existencia de fases dioctaédricas ligadas a la presencia de ilita. Estos picos se aprecian con mucha menor intensidad en la muestra A-II. En la muestra CMX-A se agudiza el pico a 12 Å debido a la presencia de sepiolita. Por otro lado, se confirma la ausencia de minerales que no sean filosilicatos.

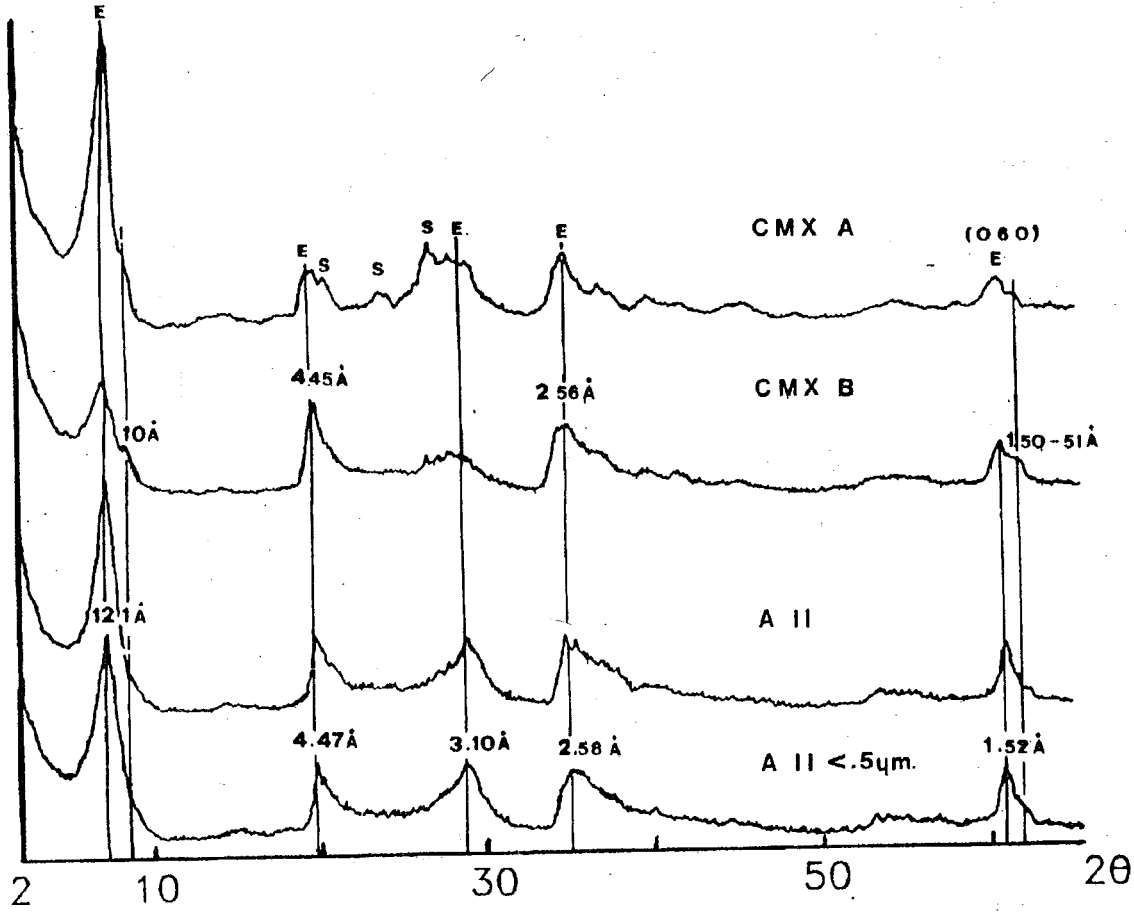


Fig. 5. Difractogramas de polvo de las muestras seleccionadas

B) Difractogramas de agregado orientado.

En las Fig. 6, 7 y 8 se observan los perfiles característicos de los difractogramas de agregado orientado y secado al aire, solvatado con etilenglicol y calcinado a 550 °C de las cuatro muestras homoionizadas en Ca. En todas las muestras se produce un hinchamiento a 17 Å quedando definidas las fases no hinchables a 10 y 12 Å correspondientes a la ilita y sepiolita. La muestra CMX-B presenta un pico a 7.12 Å perteneciente a caolinita, ya que desaparece en el agregado calcinado. En dicho tratamiento, para todas las muestras, se observa un único pico a 9.9 Å. Estos aspectos, confirman la presencia de esmectita trioctaédrica (d(060), 1.52 Å), sepiolita e ilita como fases predominantes.

En la tabla XI se resumen los parámetros obtenidos de estos difractogramas. En el seguimiento de los diferentes órdenes del espaciado basal de la esmectita se observan pequeñas desviaciones de la regularidad, especialmente en los órdenes d(003) y d(006). Estas desviaciones hacia ángulos mayores son similares a las observadas en interestratificación desordenada ilita-esmectita descritas por Srodon (1981), en materiales esmectíticos con ilita discreta. La presencia de ilita en pequeños tamaños de partícula, sin que sea fácilmente eliminable en fracción < 0.5 mm puede dar lugar a estos efectos. La interestratificación sería claramente desordenada ya que no se observa ningún desplazamiento en los picos a 17 y 10 Å, Reynolds and Hower (1970).

Para semicuantificar el efecto de interestratificación se ha utilizado el método de Srodon (op cit.) basado en el desplazamiento de las reflexiones señaladas. Por otra parte para obtener un parámetro de la proporción relativa de ilita y esmectita en el material se ha hallado la relación de intensidades I(002)Il/I(003)Sm, Srodon et al. (1984).

El efecto de interestratificación es pequeño, ya que teniendo en cuenta un error del 5 % en este método, las muestras A-II y CMX-A presentarían una fase esmectítica con láminas expandibles por encima del 90 %, mientras que en la muestra CMX-B, este efecto sería de mayor importancia. El tamaño cristalino de la fase esmectítica estaría en torno a las 5 o 6 láminas por apilamiento mientras que la fase ilítica presentaría entre 20 y 30. Esta diferencia de cristalinidad puede causar una sobreestimación de las proporciones de ilita. En la muestra CMX-A el porcentaje relativo de ilita a esmectita sería 22 % y 79 % y en las muestras A-II < 2 mm y A-II < 0.5 mm serían del 11 y 10 % respectivamente, algo por encima de los valores estimados en la semicuantificación por poderes reflectantes. Lo mismo ocurre con la muestra CMX-B (23 %).

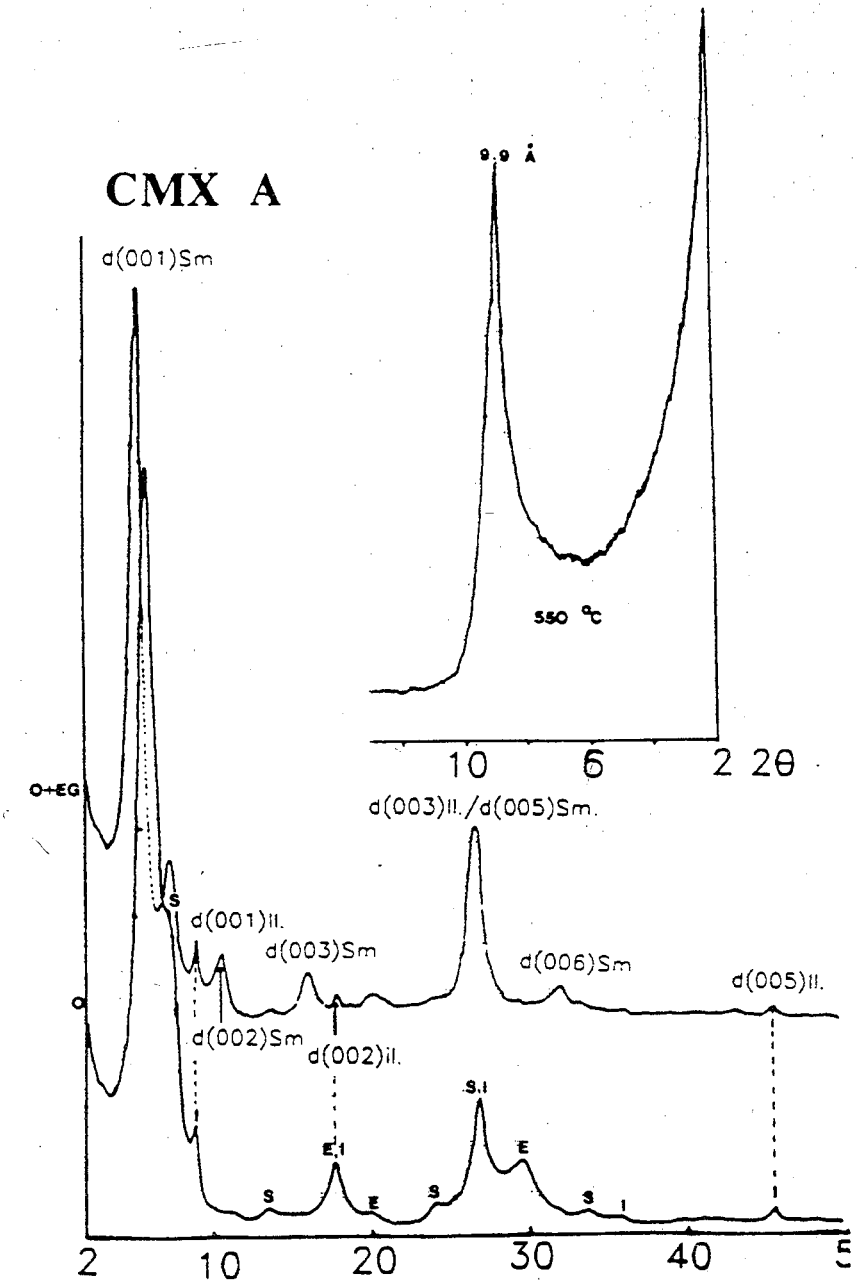


Fig. 6. Difractogramas orientados de la muestra CMX-A. O: orientado y secado al aire. O + EG: Orientado y solvatado con etilenglicol

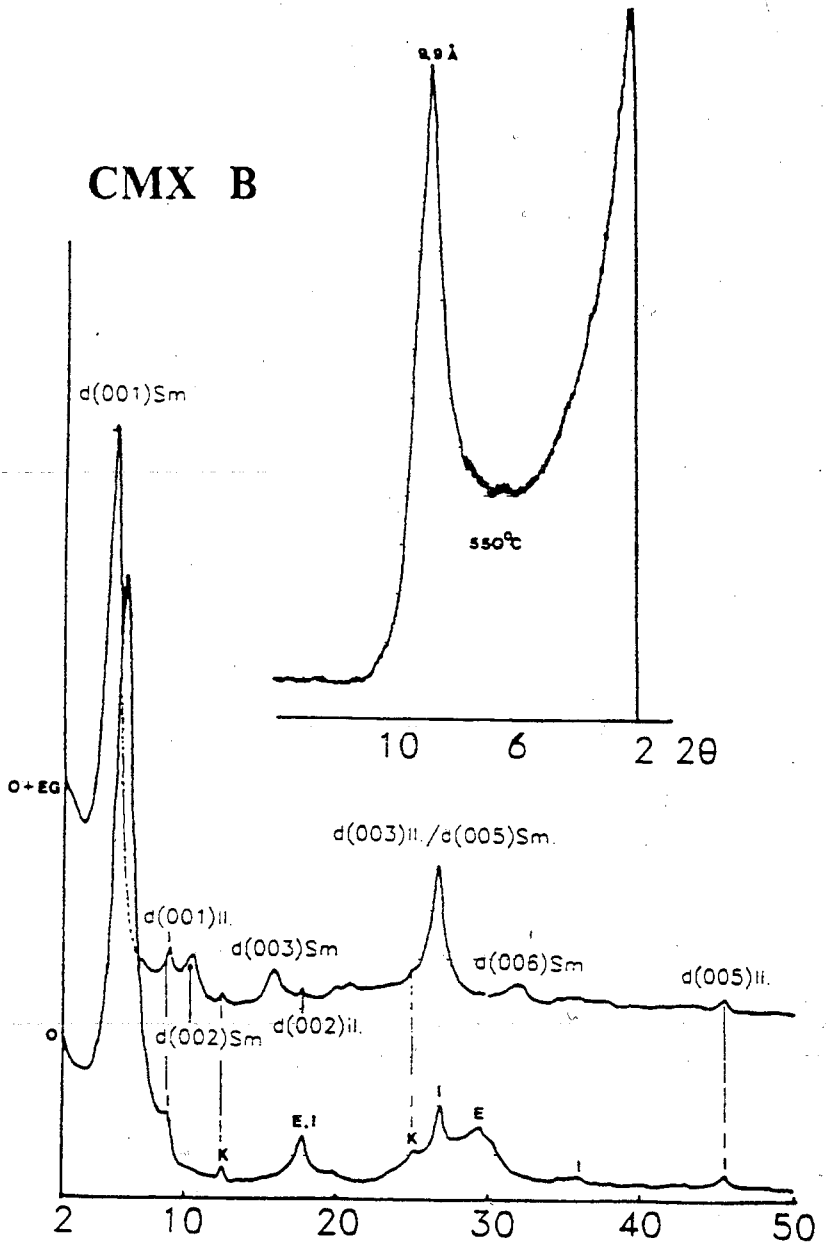


Fig. 7. Difractogramas orientados de la muestra CMX-B. O: orientado y secado al aire. O + EG: Orientado y solvatado con etilenglicol

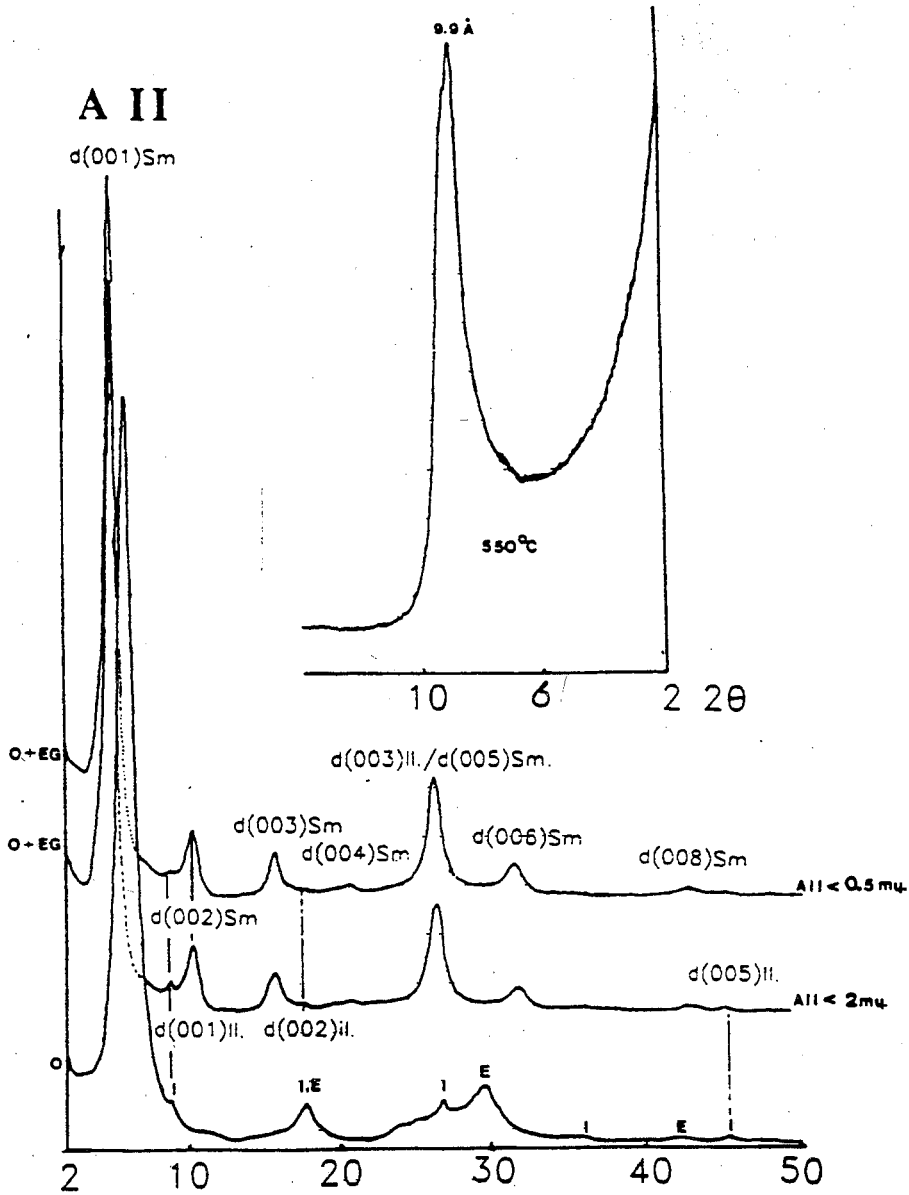


Fig. 8. Difractogramas orientados de la muestra A-II. O: orientado y secado al aire. O + EG: Orientado y solvatado con etilenglicol

TABLA XI: PARÁMETROS OBTENIDOS EN DRX AGREGADOS ORIENTADOS

Agregado orientado	CMX-A	CMX-B	A-I<2	AII<5
d(001)Sm Å	15.07	14.99	14.87	14.86
Agregado orientado (EG)				
d(001)Sm Å	16.89	16.99	17.01	16.93
d(002)Sm Å	8.46	8.51	8.48	8.48
d(003)Sm Å	5.58	5.57	5.59	5.60
d(004)Sm Å	-	-	4.23	4.25
d(005)Sm-d(003)Il.	3.34	3.34	3.35	3.36
d(006)Sm Å	2.802	2.819	2.809	2.813
d(008)Sm Å	-	-	2.104	2.101
d(001) ± s	16.84+.08	16.90+.14	16.89+.09	16.89+0.09
d(001)Il Å	9.97	9.94	9.94	10.03
d(002)Il Å	4.98	4.99	5.01	-
d(005)Il Å	1.997	1.997	1.998	-
-d(001)±s	9.97± .01	9.97±.02	9.98±.04	--
Tamaño cristalito (Å)				
saponita	104	91	104	96
ilita	225	228	295	--
Id(002)Il./Id(003)Sm.	0.28	0.30	0.13	0.11
%Expandibilidad (Srodon)	94%	80%	90%	90%

ANALISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los perfiles de análisis térmico diferencial son característicos de minerales esmectíticos y se pueden observar en la Fig. 9. En la región de baja temperatura presentan un endotérmico a 150 °C (pérdida de humedad) que permanece en la misma posición para las tres muestras homoiónicas en Ca. Solamente en la muestra A-II más pura en saponita, se presenta un efecto endotérmico definido a 200 °C característico de minerales con carga tetraédrica, aunque muy poco desarrollado, Patterson and Swaffield (1987).

En la zona de alta temperatura se diferencia claramente la muestra A-II del resto. El efecto endotérmico correspondiente a la deshidroxilación aparece a 820 °C, valor más alto que el correspondiente a esmectitas montmorilloníticas. En las muestras CMX-A y CMX-B, además de este efecto, se observa un sistema de picos endotérmico/exotérmico en la región de 800-850 °C, el cual tiene lugar usualmente en la deshidroxilación de fases como sepiolita e ilita.

El hecho de no observarse endotérmicos definidos en la región de 500-800 °C implica la ausencia de minerales accesorios tales como carbonatos e hidróxidos de Al y Mg. La curva

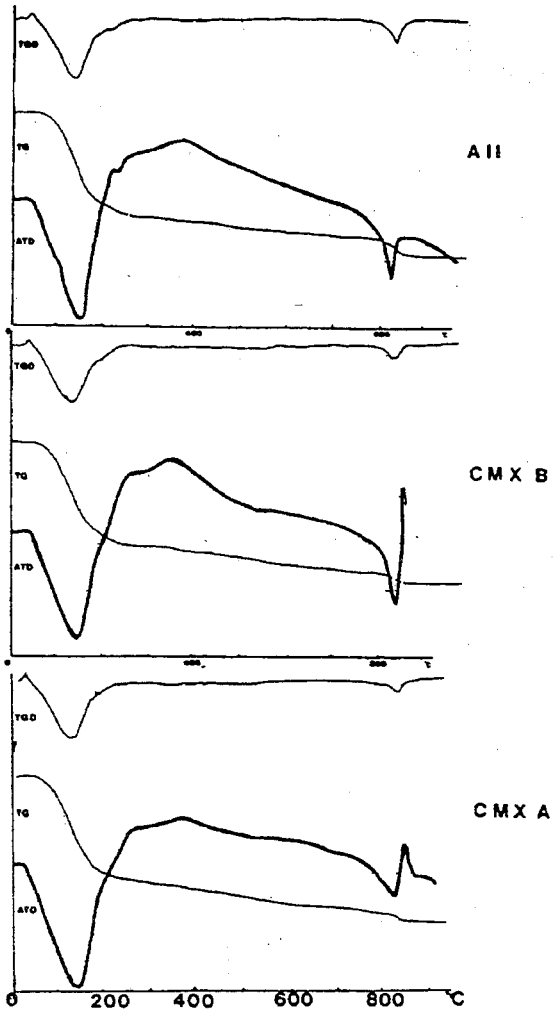


Fig. 9. Perfiles de analisis termico diferencial (ATD), termogravimetrico (TG) y termogravimetrico diferencial (TGD)

termogravimétrica relaja la pérdida continuada de agua con mayor pendiente en los puntos correspondientes a deshidratación y deshidroxilación.

En la Fig. 10 se pueden observar los resultados de espectroscopia IR, estos análisis muestran el predominio de un filosilicato trioctaédrico caracterizado por presentar anchas bandas de tensión OH en la región de 3600 cm^{-1} presentando un pico a 3680 cm^{-1} típico de saponitas. También se observa diferenciada la banda de tensión Si-O-Mg a 460 cm^{-1}. No aparecen claros máximos a 840 (AlMg(OH)), 890 (AlFe(OH) y 915 cm^{-1} (Al-Al-OH), típicas de minerales dioctaédricos. En la muestra A-II aparece un pequeño efecto a 890 cm^{-1} y en la muestra CMX-B a 915 cm^{-1}, lo que confirma la existencia de sustituciones o fases dioctaédricas en pequeñas proporciones.

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

En las tablas XII, XIII, XIV y XV se resumen las características químicas y fisicoquímicas de las arcillas seleccionadas.El análisis químico refleja las variaciones mineralógicas de las muestras en cuanto al incremento de K y Al en función del contenido en ilita, así como el incremento del Si en la muestra con sepiolita. Las fórmulas estructurales evidencian la presencia de fases ilíticas por la existencia de K no intercambiable y el exceso de sustitución de Al en capa octaédrica. El defecto de carga octaédrica se asocia a la presencia de ilita como se puede apreciar en las fórmulas estructurales medias dispuestas de mayor a menor contenido en este mineral.

Si consideramos que en un mineral de tipo ilita, el grado de ocupación en el espacio interlaminar de K es de alrededor de 1.5 K por O_{20} $(OH)_4$, el porcentaje de ilita calculado sería de un 13 % en CMX-A, 15 % en CMX-B, 8 % en A-II y 5 % en A-II < 0.5 μm, valores que están cerca de los estimados en DRX.

La coexistencia de fases produce anomalías en la fórmula estructural, siendo la muestra A-II la que más se aproxima a una saponita típica. La muestra con sepiolita retiene una mayor cantidad de equivalentes de Ca que de Na. Esto sucede en menor medida en la muestra A-II. La muestra más rica en ilita se comporta de diferente forma mostrando una mayor afinidad por el Na. En la Tabla XV se pueden observar las diferencias en la retención de estos cationes expresados como capacidad de cambio. La distribución del complejo de cambio, así como las propiedades de superficie específica son similares a las observadas en el apartado de caracterización.

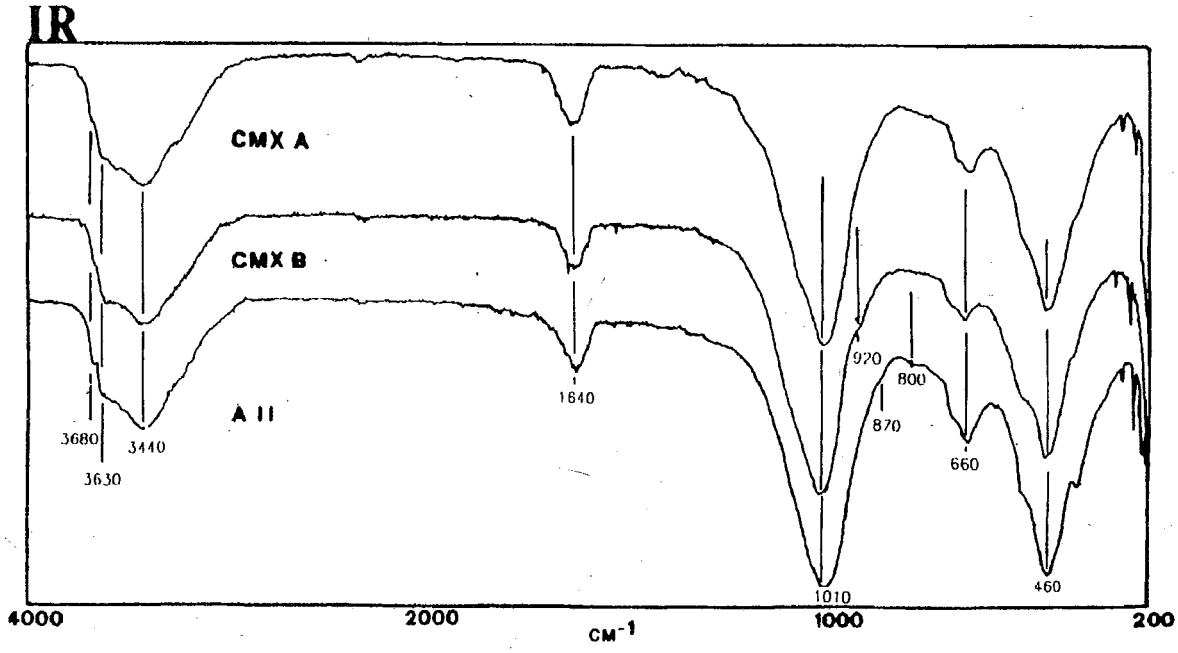


Fig. 10. Perfiles de espectroscopia infrarroja

TABLA XII: COMPOSICION QUIMICA (%)

Muestra total

	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	ppc
CMX-A	49.91	7.78	0.50	3.02	0.04	17.80	0.61	0.53	1.75	18.06
CMX-B	48.50	11.10	0.57	4.66	0.05	14.40	0.86	0.78	2.06	17.00
A-II	46.96	6.41	0.42	2.49	0.04	21.91	0.72	0.57	2.07	19.43

FRACCION < 2 µm homoionizada en Ca

	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	ppc
CMX-A	50.67	7.63	nd	2.87	nd	17.24	2.o9	0.07	0.92	18.83
CMX-B	49.60	9.64	nd	3.95	nd	13.88	1.85	0.08	1.05	19.26
A-II	48.61	6.33	nd	2.30	nd	19.00	2.20	--	0.60	19.802
A-II< .5	46.11	5.96	nd	2.14	nd	20.10	2.43	--	0.42	21.38

nd: no determinados

TABLA XIII: COMPOSICION QUIMICA (%) OXIDOS AMORFOS

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
CMX-A	0.40	0.023	0.031
CMX-B	0.50	0.032	--
A-II	0.49	--	0.006
A-II <.5µm	0.41	--	0.006

TABLA XIV: FÓRMULA ESTRUCTURAL MEDIA DE ESMECTITAS CALCULADA SOBRE UNA BASE ANIONICA $O_{20}(OH)_4$

Muestra	Si^{IV}	Al^{IV}	CT	Al^{VI}	Mg^{VI}	Fe^{VI}	CO	K^+	Na^+	Ca^{++}
Ca CMX-A	7.60	0.40	0.40	0.95	3.86	0.32	0.47	0.18	0.02	0.34
Na CMX-A	7.68	0.32	0.32	1.01	3.77	0.34	0.41	0.21	0.55	--
Ca CMX-B	7.57	0.43	0.43	1.30	3.16	0.45	0.43	0.20	0.02	0.30
Na CMX-b	7.39	0.61	0.61	1.23	3.30	0.46	0.33	0.24	0.73	--
Ca A-II< 2	7.53	0.47	0.47	0.69	4.39	0.27	0.34	0.12	--	0.37
Na A-II< 2	7.50	0.50	0.50	0.70	4.36	0.27	0.37	0.12	0.75	--
Ca A-II< .5	7.44	0.56	0.56	0.47	4.74	0.35	0.36	0.08	--	0.41
Na A-II< .5	7.50	0.50	0.50	0.54	4.66	0.23	0.37	0.07	0.78	--

TABLA XV: PROPIEDADES DE ABSORCIÓN Y SUPERFICIE ESPECIFICA

MUESTRA	A-CAPACIDAD DE CAMBIO (meq/100 g)					B-SUPERFICIE ESPECÍFICA (m^2/g)		
	Mg	CCa	Na	K	Suma	CEC(Ca)	CEC(Na)	S_{BET}
CMXA<2μm	53	29.3	2	1.4	85.7	74.5	62.2	200
CMXB<2μm	41	20.3	2	2.1	65.4	66.0	78.1	151
A-II<2μm	56	30.2	2.5	1,3	90.0	78.5	83.084.5	125
A-II<0.5μm	55	31.5	4	1.5	92.0	85.1		nd

- La capacidad de cambio total se ha calculado a partir del Ca y del Na en los análisis de las muestras homoionizadas.

FIJACIÓN IRREVERSIBLE DE POTASIO

El potasio fijado irreversiblemente durante el proceso de adsorción se determinó mediante el análisis químico de los productos de reacción, una vez desorbido el potasio intecambiable mediante su desplazamiento con sodio, habiéndose calculado como incremento expresado en meq/100 g (arcilla calcinada a 1000 °C), con respecto al K determinado en las muestras originales homoionizadas en sodio (Figs. 11 A y B).

Los incrementos más importantes se detectaron a 175 °C en la muestra con mayor contenido en ilita (CMX-B), siendo el factor tiempo quien representa la mayor influencia en el proceso (24 meq./100 g en 60 días, 50 mmol/l en K, Fig. 11A). La presencia de sepiolita inhibe este proceso, ya que en la muestra sepiolítica CMX-A, con análogos contenidos en ilita, no se produce fijación irreversible, más bien al contrario, tiende a desorber el potasio inicialmente fijado irreversiblemente (Fig.11 A, círculos vacíos).

En las muestras saponíticas [A-II y A-II < 0.5μm (saponita de referencia)], Fig. 11-B, no se observan cambios significativos (aproximadamente ± 2 meq/100 g en potasio fijado). La constancia en la capacidad de intercambio catiónico en la muestra CMX-B (Cuevas et al, 1992a) a pesar de la fijación de potasio observada, implica atribuir esta fijación a la existencia de procesos de recristalización en las fases ilíticas inicialmente presentes y no a la deshidratación del potasio en la región interlaminar de las esmectitas. Este último proceso debería verse reflejado por una disminución en la capacidad de intercambio catiónico.

EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN MINERALÓGICA

El proceso más importante observado en cuanto a la reactividad de los materiales es la disolución de la sepiolita a 175 °C y su efecto de inhibición en la fijación irreversible de K. La disminución del área del pico de la sepiolita, más patente en los ensayos de mayor duración, el aumento en la intensidad de los picos de esmectita frente a los de ilita, y la invariabilidad del % S, implican la inexistencia de cualquier proceso de ilitización y corrobora los datos explicados anteriormente para la fijación irreversible de potasio.

En el caso de la muestra ilítica, el aumento en la intensidad y agudeza de los picos de ilita corrobora el proceso de fijación apuntado. Sin embargo, la constancia de los valores en la relación V/P (ver Inoue et al., 1989) y el incremeto del % S descartan la evolución de un proceso de interestratificación. El aumento significativo en el tamaño cristalino de la ilita podría argumentarse en cuanto al proceso de recristalización aludido. Dicho proceso implica la disolución de pequeños cristalitos de ilita siendo los cristales de mayor tamaño los que actúan como gérmenes de nucleación (Eberl and Srodon, 1988). Este mecanismo puede explicar el aumento en el porcentaje de esmectita del interestratificado al eliminarse cristalitos ilíticos de menor tamaño, cuyo apilamiento con láminas esmectíticas produciría en gran parte el fénómeno de interestratificación observado .

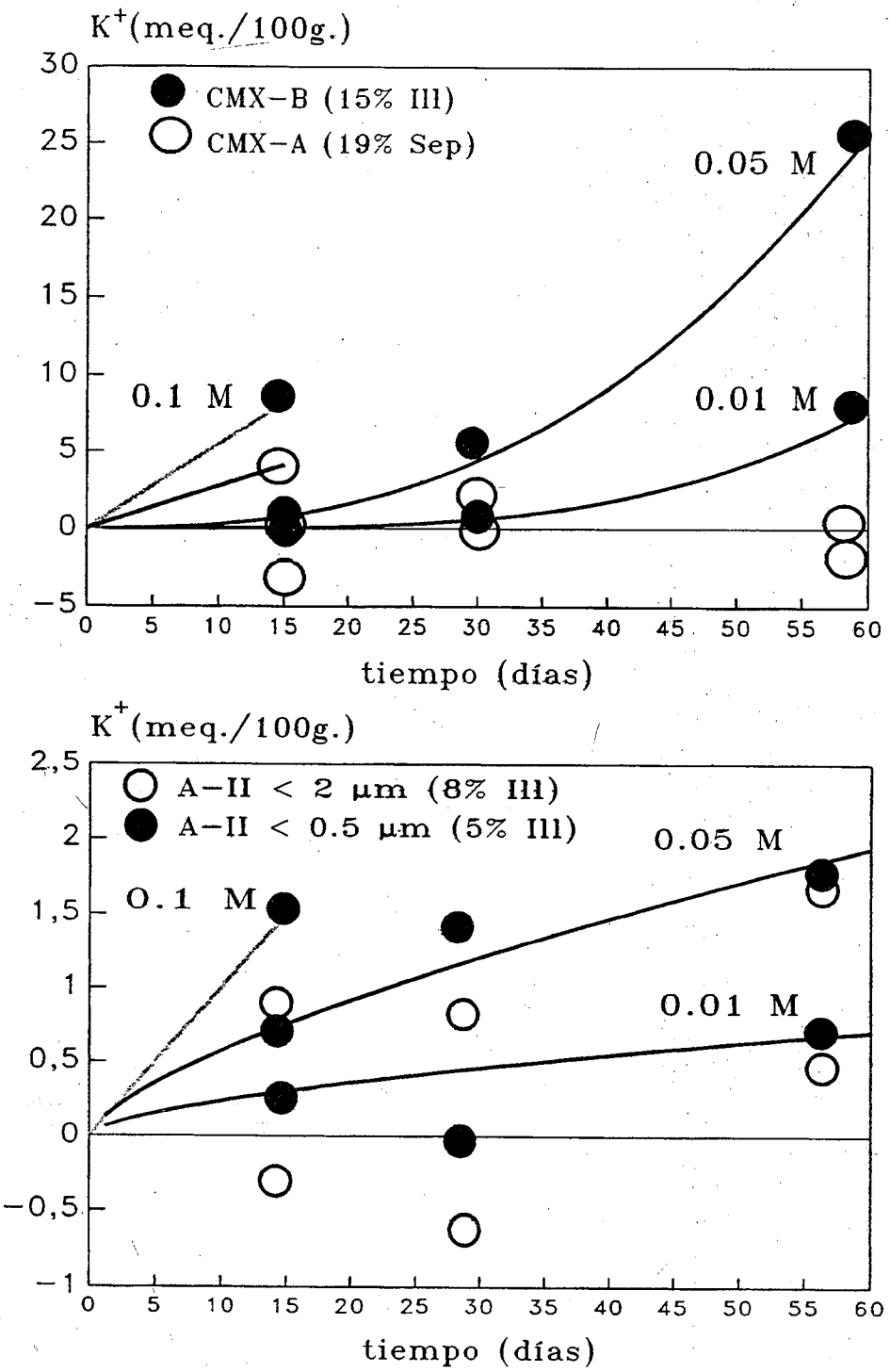


Fig. 11. Fijacion de K irreversible en Mg-esmectitas a 175 °C

La disminución sensible en la superficie específica externa en los productos de reacción apoyaría esta explicación (Cuevas et al., 1992a). Otro factor que puede intervenir en la generación de ilita en esta muestra es la disolución de las trazas de caolinita, la cual se comporta como componente inestable en presencia de sílice amorfa.

El aspecto de algunos difractogramas de los productos de reacción a 175 °C de la saponita de referencia (A-II < 0.5 mm) se encuentran en la Fig.12. Los difractogramas representados en el área inferior reflejan la alteración de la saponita saturada en potasio que reacciona durante 15 días en un medio rico en potasio. Incluso en estas condiciones la alteración es insignificante.

Cuando se comparan las fórmulas estructurales de las muestras naturales y tratadas, en las condiciones más extremas se comprueba cómo los aumentos en la concentración de cationes interlaminares (X^+) se relacionan fundamentalmente con un incremento de la carga negativa tetraédrica. Este hecho puede ligarse a la recristalización y neoformación de ilita (muestra CMX-B), o bien con la disolución de la sepiolita y liberación de sílice amorfa (muestra CMX-A).

La fórmula cristaloquímica media para la saponita de referencia permanece invariante frente a los tratamientos en medio potásico. Este hecho, conjuntamente con los datos aportados hasta el momento llevaría a la conclusión de que la saponita no ha sufrido ningún proceso de ilitización observable a la escala de tiempos experimentados, siendo los minerales accesorios los que demuestran una mayor reactividad.

EVOLUCIÓN DE LA SÍLICE DISUELTA

La sílice en disolución se encuentra sobresaturada con respecto a su solubilidad a 25 °C a partir 120 °C en la totalidad de los ensayos.. No existe una clara relación con la concentración, excepto en la muestra con sepiolita (CMX-A) donde las cantidades de sílice en disolución se relacionan con el aumento de sílice amorfa que llega a alcanzar un 2-2.5 % en los ensayos a 175 °C durante 60 días, Fig. 13. Este hecho se relaciona claramente con la alteración de la sepiolita, comprobando en DRX y por el efecto del incremento, en el mismo sentido de la capacidad de cambio de la muestra, llegándose a la conclusión de una posible neoformación de esmectitas.

En las muestras sin sepiolita no se aprecian relaciones significativas entre la sílice disuelta y la concentración inicial en K, llegando a alcanzarse valores de sílice amorfa, en los ensayos a 175 °C, de 1 a 1.5% sin que se produzcan incrementos sensibles con el tiempo de tratamiento. La producción de sílice amorfa, junto con las concentraciones de sílice en equilibrio, podrían explicar en parte el continuado descenso de pH como consecuencia de la polimerización de la misma.

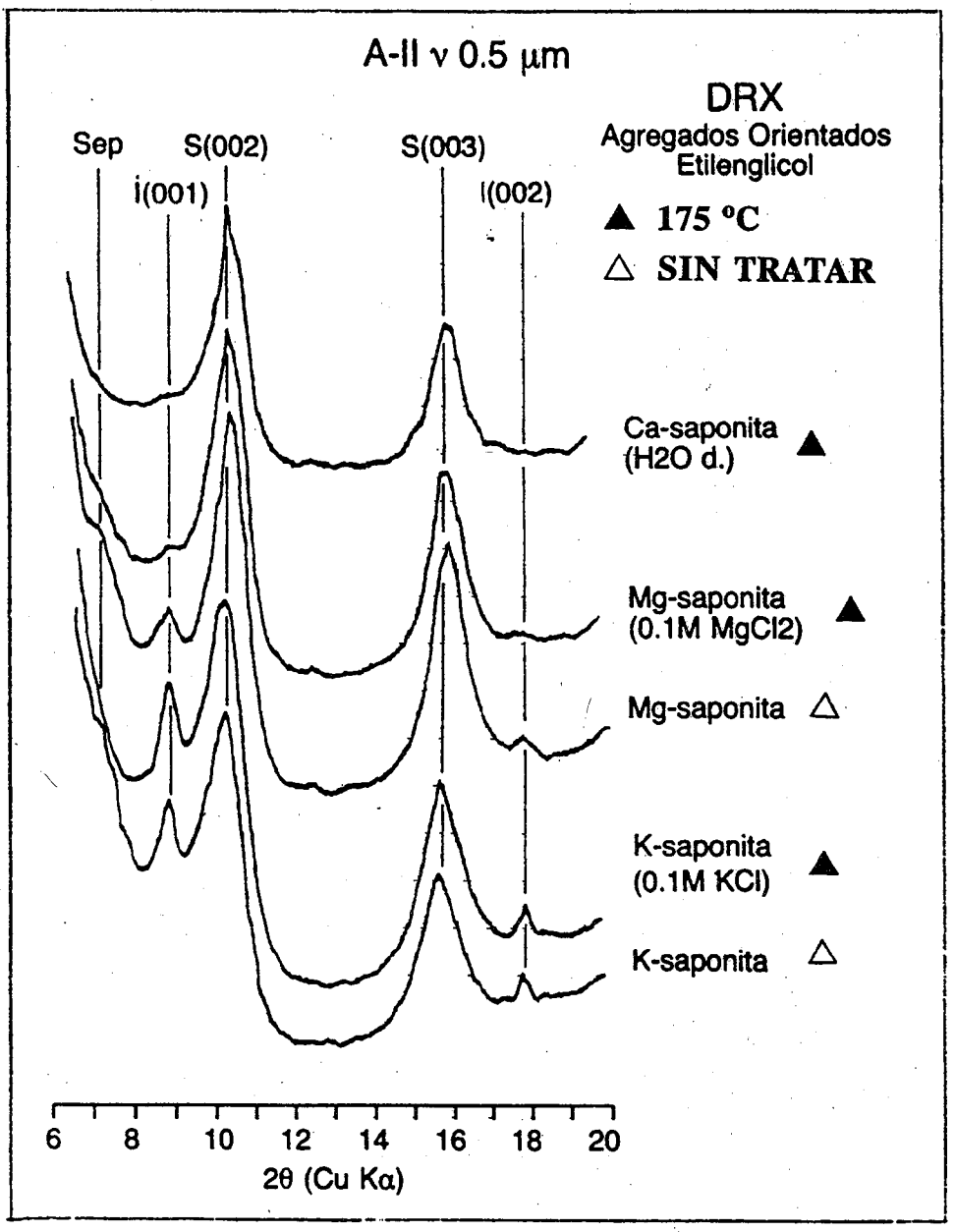


Fig. 12. Difractogramas de RX de la alteracion hidrotermal de saponita en la muestra A-II

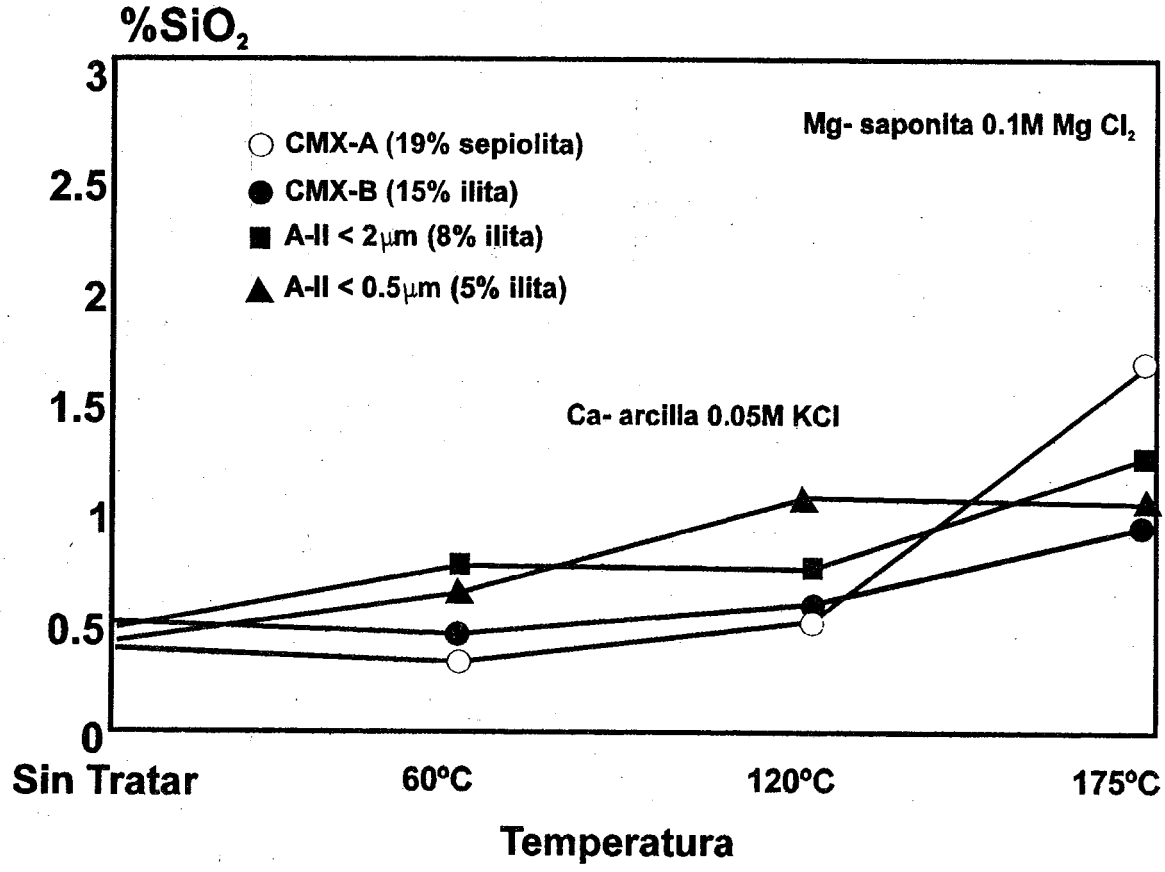


Fig. 13. Evolucion de la silice en disolucion

CONCLUSIONES

El estudio de la reactividad hidrotermal de las esmectitas trioctaédricas es una linea de investigación relativamente novedosa. Los estudios realizados hasta la fecha, reflejan una gran estabilidad de la saponita hasta temperaturas de 175 °C aunque sean necesarias experiencias de más larga duración para contrasatar los resultados. En este sentido, es necesario evaluar hasta que punto la producción de sílice amorfa es susceptible de causar fenómenos de cementación o evolucionar hacia la neoformación de minerales autigénicos.

A la luz de los resultados obtenidos por diferentes investigadores no es fácil por el momento establecer criterios sobre la longevidad de las esmectitas trioctaédricas. Es necesario, en primer lugar, identificar cuales son los caminos de reacción más favorecidos y cual es su dependencia con el tiempo.

BIBLIOGRAFIA

CUEVAS, J. (1992). Caracterización de esmectitas magnésicas de la cuenca de Madrid como materiales de sellado: Ensayos de alteración hidrotermal. ENRESA, Publicación técnica num. 04/92. 188pp.

CUEVAS RODRIGUEZ, J. (1993). Comportamiento hidrotermal de las arcillas saponíticas de la Cuenca de Madrid. Estudios Geol. 49:137-146.

CUEVAS, J., MEDINA, J.A. and LEGUEY, S. (1992a). Saponitic Clays from the Madrid Basin: Accesory-minerals influence in hydrothermal reactivity. Appl. Clay. Sci. 7, 185-189.

CUEVAS, J., PELAYO, M., RIVAS, P. and LEGUEY, S. (1992b). Characterization of Mg-Clays from the Neogene of the Madrid Basin and their potential as backfilling and sealing material in high level nuclear waste disposal. Appl. Clay. Sci. 7, 383-406.

CUEVAS, J., MEDINA, J.A and LEGUEY, S. (1992c). Reactividad hidrotermal de la saponita del Cerro del Aguila (Villaluenga de la Sagra, Toledo). Bol. Soc. Esp. Min. 15: 41-52.

CUEVAS, J., MEDINA, J.A. and LEGUEY, S. (1993). Saponitic Bentonite from Madrid Neogene Basin: effects of Heat and Steam. Miner. Perogr. Acta.. XXXV-A :127-134.

ENRESA.(1995). Almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta

Actividad. Diseños conceptuales genéricos . Publicación técnica num. 11/95.

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGÍA. Cuarto Plan General de Residuos Radiactivos.Diciembre 1994.

PUSCH, R (1988) Caracterización de Bentonitas Españolas: Criterios de selección de materiales candidatos. ENRESA.Informe interno, 7-8 :13pp.

PUSCH,R.(1994). Waste Disposal in Rock. Developments in Geotechnical Engineering, 76 Elsevier 490 pág.

CONTRIBUCIÓN DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA AL CONOCIMIENTO DEL LÍMITE CRETÁCICO-TERCIARIO

Miguel Ortega Huertas

Dpto. Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

Contribución de los minerales de la arcilla al conocimiento del límite Cretácico-Terciario

M. Ortega Huertas

Dpto. Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

PRESENTACIÓN

El estudio del límite Cretácico-Terciario (K/T) constituye una de las polémicas científicas de mayor interés en el campo de las Ciencias de la Tierra, debido a dos hechos esenciales: la gran extinción faunística acaecida al final del Cretácico, y las anomalías mineralógicas y geoquímicas observadas en la lámina de sedimento K/T. En la faceta biológica, los dinosaurios -si bien son los más conocidos- no fueron las únicas víctimas. Aproximadamente las 3/4 partes de las especies vivas de la Tierra desaparecieron simultáneamente y para siempre. El primer avance científico en este campo se produjo en el año 1962, gracias a los estudios de Luterbacher (Universidad de Basilea) y de Premoli-Silva (Universidad de Milán) sobre microorganismos en la sección estratigráfica de Gubbio (Italia central). Estos autores comprobaron que en esa época geológica el océano quedó prácticamente vacío de vida, en un estrato geológico que coincidía con la época de la extinción de los dinosaurios. En este intervalo se depositó una capa de arcilla, conocida mundialmente como límite de arcilla o límite del Cretácico (Maastrichtiense)-Terciario (Daniense). Cuando, algunos miles de años después, retornó la vida a los océanos todas las especies antiguas habían desaparecido. El paso de una dinastía a otra era abrupto. Según Hsü (1986), la extinción faunística responde a un esquema muy particular en esta época, y cualquier teoría que quiera explicarlo tendrá que dar cuenta tanto de los organismos que murieron como de aquéllos que sobrevivieron. La bibliografía sobre la evolución faunística es muy amplia y apasionante, y la persona interesada puede guiarse por los trabajos de Linares (1989), Ward (1990), y Coccioni y Galeotti (1994).

El número de secuencias estratigráficas completas conocidas de esa edad se ha incrementado notablemente en los últimos años como consecuencia de una intensa búsqueda mundial, no sólo de afloramientos sino también a través de las campañas de perforación oceánica DSDP (Deep Sea Drilling Project) y ODP (Ocean Drilling Project). La última se realizó en Enero-Febrero de 1997 en el Atlántico NO (Leg 171B) con la participación de investigadores españoles (F. Martínez Ruíz, IACT, CSIC-Universidad de Granada), y cuyas muestras están siendo parcialmente estudiadas en el marco del Proyecto de la DGES PB96-1429.

Los científicos que investigan en este tema celebran, desde 1981, Conferencias bajo el título "Global Catastrophes in Earth History: an Interdisciplinary Conference on Impact, Volcanism and Mass Mortality", y están agrupados bajo los auspicios de la "European Science Foundation" en la "Network on Impact Cratering and Evolution of Planet Earth", cuyo último Seminario se celebró en 1995 en Portonovo di Ancona (Italia) con el subtítulo "The role of impacts on the evolution of the atmosphere and biosphere with regard to short- and long-term changes" (Montanari & Coccioni, 1995).

ACTUALIZACIÓN DE LAS HIPÓTESIS

La catástrofe que condujo a tal desastre ecológico quedó registrada en los sedimentos de esta edad. En las secuencias de carácter marino, donde el cese de la productividad biológica provocó una disminución del contenido en carbonatos, aparece el mencionado nivel arcilloso K/T en el que se han detectado una serie de anomalías geoquímicas y mineralógicas registradas a escala mundial. Entre ellas merecen destacarse las siguientes: elevadas concentraciones de Ir y otros metales nobles; enriquecimiento en Fe, V, Co, Ni, Cr, Zn, As, Sb; presencia de esférulas y de cuarzos de choque; cambios en la composición isotópica del C, O y Sr; aumento del contenido en C orgánico, y presencia de esmectitas como casi único mineral arcilloso en la lámina K/T de la mayoría de las secciones estratigráficas.

Aunque existe acuerdo general sobre las pruebas que ofrece el registro fósil, no lo hay -en cambio- sobre su origen. La discusión se inició tras el hallazgo por Alvarez et al. (1980) de un enriquecimiento de Ir en la arcilla del K/T en la sección de Gubbio (Italia). Dado que éste es un elemento poco abundante en la corteza terrestre y sí, por el contrario, en materiales extraterrestres estos autores propusieron un impacto meteorítico como causa de la extinción faunística y de las anomalías geoquímicas y mineralógicas detectadas. El impacto de un supuesto meteorito de unos 10 km de diámetro, según sus cálculos, produciría un cráter de más de 150 km de diámetro, un aumento de temperatura estimado entre 5° C y 20° C, y grandes incendios. Posteriormente, el material en suspensión causaría un oscurecimiento global con la inhibición de la fotosíntesis, el agotamiento de las cadenas alimentarias y la consiguiente extinción. Recientemente, Sharpton et al. (1992) han propuesto el área de Chicxulub, en el Golfo de Méjico, como la zona donde se produjo el impacto basándose en la existencia de metamorfismo de choque y de anomalías geoquímicas, en la presencia de tectitas y en datos geofísicos. Kamo & Krogh (1995) han confirmado esta hipótesis mediante la datación de granos de circón de la lámina de sedimento del K/T en la sección de Saskatchewan (Canada) al encontrar las mismas edades que otros autores en el cráter de Chicxulub (Sharpton et al., op. cit.). Recientemente Martínez Ruíz et al. (1997) han descrito por vez primera la existencia de texturas dendríticas y fibrosoradiadas en esférulas de goethita y la presencia de núcleos ricos en C,Ir, Pt, Pd y Ni en esférulas de feldespato potásico, interpretando que se han originado a partir de la nube de material pulverizado producido por el impacto de un cuerpo extraterrestre.

Desde el comienzo de esta polémica, otros autores optaron por proponer un vulcanismo generalizado como causa de las anomalías geoquímicas y mineralógicas. Entre ellos, destacan Officer & Drake (1985), Courtillot et al. (1986) y, más recientemente, Baksi (1994).

En Enero de 1995, L. Jaroff se interrogaba sobre la posibilidad de "A double Whammy?". En resumen, se trata de un mecanismo combinado de impacto de un meteorito contra la Tierra que desencadenaría erupciones volcánicas masivas. Físicos del Laboratorio Nacional de Sandia (Alburquerque, Estados Unidos) han mostrado que el cráter de impacto más grande de Marte -el Hellas Plenitia- está en las antípodas del gran volcán de Alba Patera, avalando así la hipótesis de Jaroff. Sin embargo, en lo que se refiere al tránsito K/T en la Tierra -y admitiendo que el cráter producido por el impacto del meteorito se sitúa en la región de Chicxulub- cabe plantearse el siguiente interrogante: ¿existen evidencias de vulcanismo antiguo en las antípodas de esta zona?. Las primeras especulaciones se centraron en la región basáltica del Deccan Traps, en la India, pero, de acuerdo con la teoría de la deriva continental,

este área se situaba en la época del evento a unos 1600 km de las antípodas de la región de Chicxulub.

LOS MINERALES DE LA ARCILLA

El estudio de estos minerales, sobre todo de los que constituyen la propia lámina de sedimento K/T, ha proporcionado datos interesantes sobre la interpretación de este evento, pues las arcillas son sensibles a las modificaciones ambientales: cambios climáticos, procesos erosivos, actividad tectónica, variaciones de la circulación oceánica, actividad volcánica, etc. (e.g. Robert & Chamley, 1990). En la Tabla 1 se resumen los datos más significativos de diversas secuencias estratigráficas conocidas mundialmente.

Tabla 1. Principales asociaciones de minerales de la arcilla en el límite K/T.

Secuencia	**Minerales de la arcilla**	**Referencia**
Stevns Klint, Dinamarca	S	Kastner et al. (1984)
Nye Klov, Dinamarca	S	Rampino & Reynolds (1983)
Raton Basin, USA	I/S, Kln	Pollastro & Pillmore (1987)
Walvis Ridge, SE Atlántico	Ill, Chl, I/S, Kln, Pal	Robert & Chamley (1990)
Dogie Creek, USA	S, Kln	Bohor et al. (1984)
Gubbio, Italia	Ill, Kln, I/S, Chl	Robert & Chamley (1990)
Petriccio, Italia	S, Ill, Kln	Ortega Huertas et al. (en prensa)
El Kef, Túnez	S, Ill, Kln	Robert & Chamley (1990)
		Ortega Huertas et al. (en prensa)
Cordilleras Béticas, España	S	Jéhanno et al. (1987)
	S, Kln, Ill, Pal	Ortega Huertas et al. (1994)
Cuenca Vasco Cantábrica	Ill, Chl	Ortega Huertas et al. (1994)
(España, Francia)	Ill, R1 I/S, Kln	
	Ill, R1 I/S, Chl	
	Ill, Kln,R1 I/S	

S: esmectita; Ill: ilita; I/S: interestratificados ilita-esmectita; R1 I/S: idem. tipo R1; Kln: caolinita; Chl: clorita; Pal: palygorskita.

Estas asociaciones minerales han sido explicadas de forma distinta, según los partidarios de las teorías extraterrestre o terrestre cuyos argumentos más esenciales son los siguientes.

Causas extraterrestres. Kastner et al. (1984) encontraron esmectita magnésica como único mineral en la lámina K/T, en contraste con la existencia de ilita, interestratificados ilita-esmectita y cuarzo en los niveles infra y suprayacentes. La génesis de esta esmectita, a partir de un impacto extraterrestre la argumentan por el elevado contenido en Ir y en Au, y por la ausencia de anomalía negativa en Ce. Estos autores sugieren que la lámina de esmectita se

formó autigénicamente en un ambiente diagenético submarino con baja relación agua/sedimento, tal vez isoquímicamente a partir de las esférulas alumínicas y aluminosilicatadas ricas en Fe.

La asociación de los minerales de la arcilla en Raton Basin (Tabla 1) con cuarzos de choque y anomalías de Ir, Cr y otros elementos indujo a Pollastro & Pillmore (1987) a proponer que se formaron por alteración in situ de material vítreo, y a considerar que la caolinita es la fase diagenética estable del material radiactivo pulverulento primeramente alterado a microesférulas de haloisita o de alofana. Conclusiones análogas obtuvieron Bohor et al. (1984) en su estudio sobre la sección de Dogie Creek (Wyoming, USA) (Tabla 1) al detectar una anomalía de 21 ppb de Ir, aunque otros autores (Fastovsky et al., 1989) estiman que el factor determinante en la génesis de esas arcillas fueron las condiciones edafológicas.

Causas terrestres. Las grandes diferencias en la mineralogía de arcillas existentes entre diversas secciones del W de Europa y del N de Africa indujeron a Rampino & Reynolds (1983) a proponer la incidencia de una intensa y amplia actividad volcánica como factor determinante. En la sección de Gubbio (Italia central), Johnsson & Reynolds (1986) y Jéhanno et al. (1987) interpretaron el aumento de caolinita en las proximidades del K/T como consecuencia de un incremento de las condiciones erosivas debido a movimientos del margen continental, a cambios deposicionales, a variaciones climáticas, al descenso del nivel del mar o a la incidencia de nuevas áreas fuentes. Rampino & Reynolds (1983) concluyeron que, tanto en la sección de Caravaca (Cordilleras Béticas, España) como en la de El Kef (Túnez), la esmectita procede de la alteración de material volcánico y la caolinita sería el resultado del aporte terrígeno o de la alteración bentonítica.

CONCLUSIONES OBTENIDAS DEL ESTUDIO DE SECUENCIAS MEDITERRÁNEAS Y ATLÁNTICAS

En lo que sigue se expondrán resumidamente los resultados y las deducciones más importantes aportadas por Martínez Ruíz (1994), Ortega Huertas et al. (1994) y Ortega Huertas et al. (en prensa), tras estudiar secciones estratigráficas del ámbito Mediterráneo: Agost y Caravaca (Cordilleras Béticas, España), El Kef (Túnez) y Petriccio (Italia); y del ámbito Atlántico (Cuenca Vasco-Cantábrica en España y Francia). Estos autores han incidido sobre las siguientes cuestiones.

1. Distribución de las asociaciones de minerales de la arcilla. La distribución de las asociaciones de minerales de la arcilla se muestra en la Fig. 1. En las secuencias del dominio Mediterráneo el mineral predominante es la esmectita, pudiéndose establecer las siguientes asociaciones: esmectita-caolinita-ilita-(paligorskita-clorita) en las Cordilleras Béticas; esmectita-ilita-caolinita en Petriccio, y esmectita-caolinita-(ilita) en El Kef. En el dominio Atlántico describen: ilita-R1 I/S-caolinita en las secciones de Sopelana, Hendaye y Biarritz; ilita-R1 I/S-clorita en Zumaya; ilita-clorita en la secuencia de Monte Urko. En ambos dominios geológicos, para cada secuencia estratigráfica, la asociación mineral es común tanto para el sedimento K/T como para el Maastrichtiense y el Daniense, en contraposición con los resultados obtenidos por otros autores en otras secciones estratigráficas (p. ej. Kastner et al., 1984 en Stevns Klint, Dinamarca).

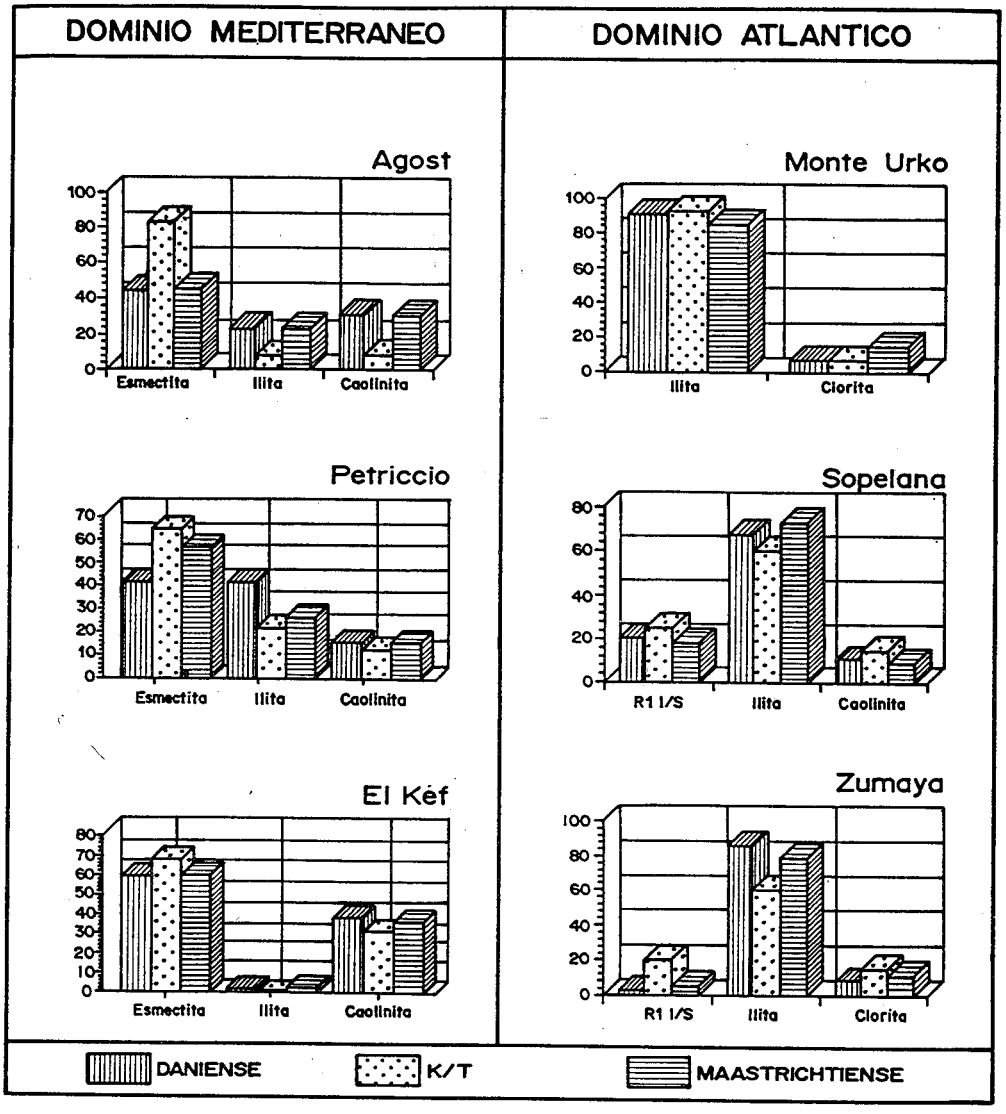


Fig. 1. Asociaciones de minerales de la arcilla en los dominios Mediterráneo y Atlántico (Figura elaborada con datos de Martínez Ruíz, 1994; Ortega Huertas et al., 1994 en prensa).

2. Caracterización química. La uniformidad mineralógica mencionada se constata también en la composición química de las micas dioctaédricas detríticas, independientemente de su edad. Su composición química media en la lámina K/T es la siguiente (datos de TEM-AEM, todo el Fe como FeO):

Dominio Mediterráneo

Agost: $K_{0.98}$ ($Al_{0.88}$ $Mg_{0.25}$ $Fe_{0.90}$) ($Si_{3.44}$ $Al_{0.56}$) O_{10} $(OH)_2$; (número de microanálisis, n=27)
Caravaca: $K_{0.83}$ ($Al_{1.35}$ $Mg_{0.10}$ $Fe_{0.10}$) ($Si_{3.47}$ $Al_{0.53}$) O_{10} $(OH)_2$; (n=29)
Petriccio: $K_{0.98}$ ($Al_{1.21}$ $Mg_{0.28}$ $Fe_{0.53}$) ($Si_{3.23}$ $Al_{0.77}$) O_{10} $(OH)_2$; (n=20)
El Kef: $K_{0.98}$ ($Al_{1.71}$ $Mg_{0.22}$ $Fe_{0.09}$) ($Si_{3.26}$ $Al_{0.74}$) O_{10} $(OH)_2$; (n=21)

Dominio Atlántico

Zumaya: $K_{0.98}$ ($Al_{1.56}$ $Mg_{0.04}$ $Fe_{0.33}$ $Ti_{0.02}$) ($Si_{3.19}$ $Al_{0.81}$) O_{10} $(OH)_2$; (n=30)
Sopelana: $K_{0.90}$ ($Al_{1.62}$ $Mg_{0.22}$ $Fe_{0.06}$ $Ti_{0.02}$) ($Si_{3.33}$ $Al_{0.67}$) O_{10} $(OH)_2$; (n=25)
Biarritz: $K_{0.96}$ ($Al_{1.63}$ $Mg_{0.20}$ $Fe_{0.30}$ $Ti_{0.10}$) ($Si_{3.19}$ $Al_{0.81}$) O_{10} $(OH)_2$; (n=29)
Hendaye: $K_{0.99}$ ($Al_{1.79}$ $Fe_{0.20}$) ($Si_{3.15}$ $Al_{0.85}$) O_{10} $(OH)_2$; (n=30)

Esta similitud composicional es patente también en las esmectitas. La mayoría de las partículas analizadas (AEM) corresponden a esmectitas dioctaédricas (beidellitas), variando su composición a beidellita nontronítica o a nontronita beidellítica. Excepcionalmente, en el Daniense, los autores mencionados han detectado algunas partículas de nontronita, siguiendo el criterio de Caillère et al. (1982) (Fig. 1). No existen diferencias químicas entre las esmectitas de las diversas secciones estratigráficas ni entre las pertenecientes a la lámina K/T respecto a las del Maastrichtiense y Daniense. En efecto, el 96% de las partículas analizadas corresponden a beidellitas ricas en Fe y a montmorillonitas ricas en Fe. Los datos de HRTEM muestran que se trata de esmectitas con una moderada proporción (<30%) de capas de ilita.

La clorita, que aparece frecuentemente en las secuencias Vasco-Cantábricas, corresponde al término chamosita (Fe=1.87-2.56 apfu; Mg=0.95-1.57 apfu), y presenta las características detríticas descritas por Shau et al. (1991): elevado contenido en Si (2.50-3.05 apfu), mayor contenido en Al^{VI} (1.73-2.42 apfu) que en Al^{IV} (0.95-1.50 apfu) y un contenido en cationes octaédricos claramente inferior a 6 (5.24-5.71). No obstante, se ha detectado excepcionalmente clinocloro en la sección de Monte Urko (Mg=2.08 apfu; Fe=1.04 apfu), cuya composición se aproxima a la de una clorita ideal interpretándose como de carácter autigénico (Σ_{oct} = 5.93; Fe/Fe+Mg=0.67). Estos datos concuerdan con los obtenidos por Nieto et al. (1996) en sedimentos mesozoicos-cenozoicos de esta misma cuenca sedimentaria.

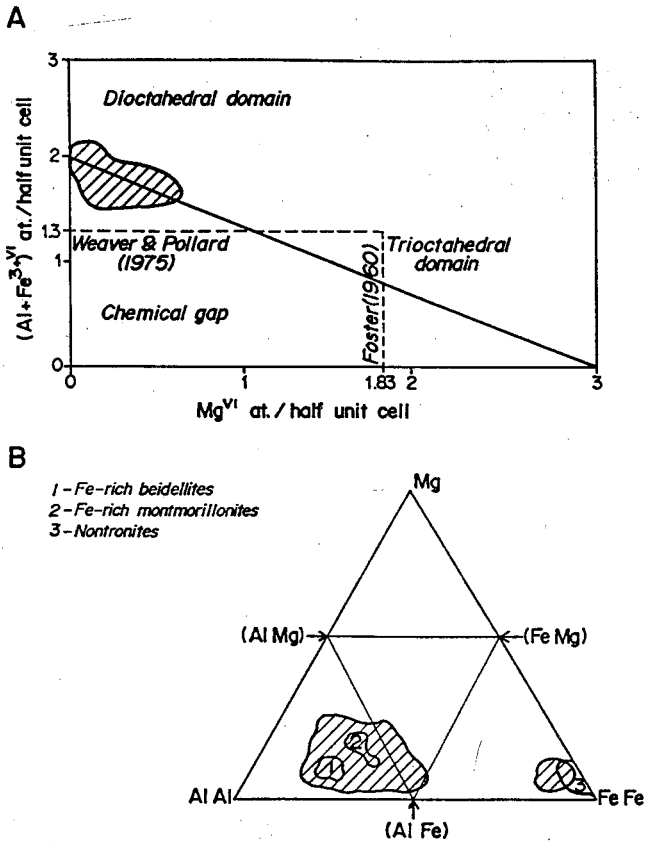


Fig. 2. Las esmectitas de las secciones del dominio Mediterráneo.
A: composición octaédrica de las esmectitas estudiadas (área rayada) representadas en el diagrama $(Al+Fe^{3+})^{VI}$ vs Mg^{VI} de Grauby et al. (1993). B: diagrama ternario de las esmectitas (Güven, 1988) indicando la composición de las esmectitas estudiadas en el área rayada. (Datos de Martínez Ruíz, 1994; Ortega Huertas et al., 1994, en prensa).

3. Origen e interpretación geológica de las asociaciones de minerales de la arcilla. La discusión de este apartado ha de realizarse separadamente para cada dominio geológico. En el ámbito *Mediterráneo*, la cuestión esencial se refiere a la extremada abundancia de esmectita en el sedimento K/T, en cuya génesis han de considerarse necesariamente diversas alternativas. Una primera es su procedencia de la alteración de rocas volcánicas, dada la analogía química existente entre algunas de las esmectitas estudiadas y las asociadas a rocas volcánicas submarinas. Su morfología alistonada en TEM las hace también compatibles con este tipo de génesis, de acuerdo con las interpretaciones de Holtzapffel & Chamley (1986). La segunda hipótesis se refiere a su relación con suelos desarrollados en áreas circundantes emergidas en condiciones cálido-húmedas, como atestiguan la presencia de beidellitas alumínicas y sus micromorfologías de tipo lanoso (Paquet, 1970). En las Cordilleras Béticas actuaron como áreas fuentes determinadas zonas del Prebético de las Zonas Externas. En la sección de El Kef, los elevados contenidos en esmectita y en caolinita (y la inexistencia de

ilita) son indicativos de que la procedencia edáfica fue más importante que la herencia a partir de rocas cristalinas, y de que existiría estabilidad tectónica en el margen continental de Túnez durante el final del Mesozoico-inicio del Cenozoico. La tercera hipótesis tiene en consideración la posible influencia de esférulas en la génesis de esmectita. A esta cuestión dedican Ortega Huertas et al. (en prensa) un amplio apartado.

En el dominio *Atlántico*, las asociaciones de minerales de la arcilla reflejan un marcado carácter detrítico y su procedencia de rocas del área fuente (como es el caso de la mica dioctaédrica y de la clorita) o de suelos desarrollados bajo las condiciones climáticas que prevalecieron en el dominio peri-Atlántico durante esta época, según las interpretaciones de Miller et al. (1987), para la caolinita. No obstante, la estrecha relación de la caolinita con minerales procedentes del sustrato la interpretaron como indicadora de la existencia también de áreas emergidas próximas. Ello es especialmente válido para las secciones de Sopelana, Hendaye y Biarritz, localizadas en posiciones próximas a las plataformas del Mar Cantábrico (Mathey, 1988). En general, en la Cuenca Vasco-Cantábrica, la sedimentación estuvo controlada por los procesos tectónicos acaecidos en esta época. Sin embargo, al carácter detrítico se une la existencia de importantes fenómenos diagenéticos que originaron interestratificados ilita-esmectita de tipo R1 en la mayoría de las secciones, lo que explicaría la ausencia de esmectita como fase mineral independiente.

4. Deducciones obtenidas del estudio de las Tierras Raras. En el estudio de sedimentos detríticos, las Tierras Raras (REE) suministran información relativa al área fuente de los sedimentos, ya que no se fraccionan durante los procesos sedimentarios y su removilización secundaria no es significativa. En estos casos las partículas conservan la composición química del área fuente (p.ej., Condie, 1991). La mayoría de las REE se concentran en la fracción arcilla, mientras que lo hacen escasamente en las fracciones limo y arena debido al efecto de dilución del cuarzo (p.ej., Cullers et al., 1988).

En la Fig. 3 se incluyen las curvas de normalización de las REE en los dos dominios geológicos. En las Cordilleras Béticas, el contenido en REE de la lámina K/T es claramente inferior al de las muestras cretácicas y terciarias (Fig. 3A). Algunos autores (Smit & ten Kate, 1982) interpretaron que tal disminución -en concreto en la sección de Caravaca- es consecuencia de la baja concentración de estos elementos en materiales extraterrestres. Asumiendo la contribución de dichos materiales, Ortega Huertas et al. (1994) señalaron que su influencia hubo de estar sensiblemente disminuída por la de los materiales terrestres en la zona de impacto, proponiendo -en consecuencia- que la escasa concentración de REE en el límite K/T de las Cordilleras Béticas está relacionada con las elevadas proporciones de esmectita, parte de la cual sería neoformada. La secuencia de El Kef (Fig. 3B) presenta un comportamiento análogo a las anteriores, incluso con incipientes fenómenos de neoformación en las esmectitas del K/T. La sección de Petriccio (Fig. 3C) se caracteriza, sin embargo, por una pauta similar a la de las secuencias del dominio Atlántico.

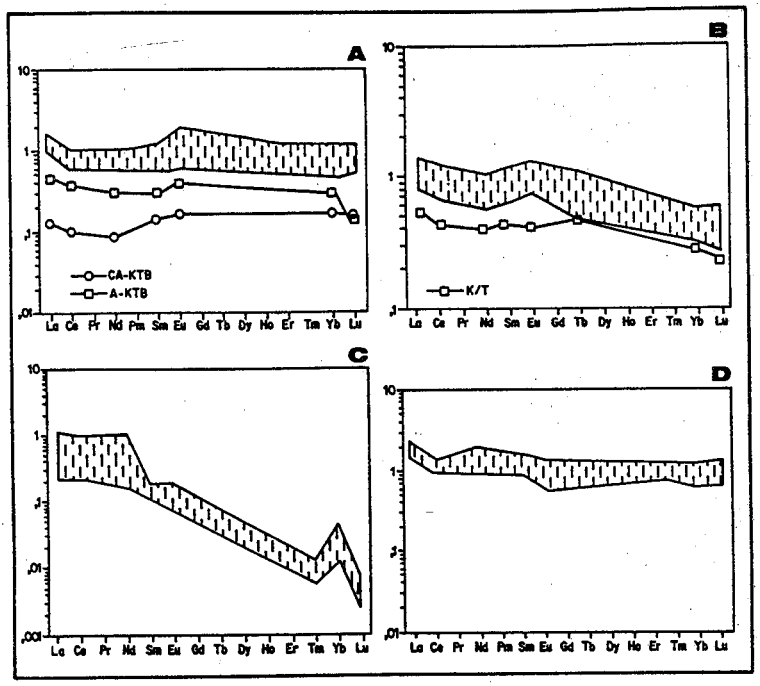


Figura 3. Normalización de REE a NASC en diversas secciones estratigráficas
El área rayada corresponde a las muestras cretácicas y terciarias. (Según Ortega Huertas et al., 1994, en prensa).

En las secciones estratigráficas de la Cuenca Vasco-Cantábrica, en las que el aporte de minerales detríticos fue importante en el sedimento K/T, su contenido en REE es análogo al de los niveles maastrichtienses y danienses (Fig. 3D). El leve enriquecimiento en REE ligeras y la forma plana de la curva para las REE pesadas sugieren un área fuente formada por rocas ácidas, de acuerdo con las ideas de McLennan (1989). La acumulación en márgenes pasivos de sedimentos provenientes de áreas continentales emergidas, como es el caso, está constituída esencialmente por sedimentos reciclados, y rocas plutónicas y/o metamórficas con escasa contribución de material volcánico. El hecho de que el sedimento K/T no esté empobrecido en REE en relación con los niveles supra e infrayacentes, es indicativo del predominio de los fenómenos detríticos sobre los de neoformación de arcillas.

En resumen: la existencia de diversas asociaciones de minerales de la arcilla y de diferentes pautas geoquímicas en el límite K/T, así como su analogía con los sedimentos del Maastrichtiense y del Daniense, indican que los fenómenos geológicos logales y regionales han ejercido una importante influencia en las cuencas de depósito. No existen, en opinión de Ortega Huertas et al. (1994, en prensa), criterios definitivos deducidos de los minerales de la arcilla que avalen la naturaleza del evento Cretácico-Terciario.

AGRADECIMIENTO. Esta investigación ha sido financiada por los Proyectos DGICYT: PB92-0960 y PB92-0961, por el Proyecto DGES PB96-1429, y por el Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM 0179.

REFERENCIAS

Alvarez LW, Alvarez W, Asaro F & Michel HV (1980). Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, 208, 1095-1108.

Baksi AK (1994). Geochronological studies on whole-rock basalts, Deccan Traps, India: evaluation of the timing of volcanism relative to the K/T boundary. *Earth Planet. Sci. Letters*, 121, 43-56.

Bohor BF, Foord EE, Modreski PJ & Triplehorn DM (1984). Mineralogic evidence for an impact event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science*, 224, 867-869.

Caillère S, Hénin S & Rautureau M (1982). *Minéralogie des Argiles, 2. Classification et Noménclature*. Masson, Paris, 189 p.

Condie KC (1991). Another look at rare-earth elements in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2527-2531.

Coccioni R & Galeotti S (1994). K-T boundary extinction: geologically instantenous or gradual event?. *Geology*, 22, 779-782.

Courtillot V,Besse J, Vandamme D, Montigny R, Jaeger JJ & Capetta H(1986). Deccan flood basalts at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Earth Planet. Sci. Letters*, 80, 361-374.

Cullers RL, Basu A & Stuttner LJ (1988). Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root Batholith, Montana, USA. *Chem. Geol.*, 70, 335-348.

Fastovsky DE, McSweeney K & Darrell L (1989). Pedogenic development at the Cretaceous-Tertiary boundary, Garfield Country, Montana. *Journ. Sed. Petrol.*, 59, 758-767.

Grauby O, Petit S, Decarreau A & Baronnet A (1993). The beidellite-saponite series: an experimental approach. *Eur. J. Mineral.*, 5, 623-635.

Güven N(1988). Smectites. In: *Reviews in Mineralogy* 19 (SW Bailey, Ed.). Mineralogical Society of America, Washington. 497-559.

Holtzapffel T & Chamley H (1986). Les smectites lattées du domaine Atlantique depuis le Jurassique supérieur: gisement et signification. *Clay Min.*, 21, 133-148.

Hsü KJ (1986). *La gran extinción. Catástrofe cósmica, dinosaurios y la teoría de la evolución*. A. Bosch Ed. (Traducido de "The Great Dying"), 268 p.

Jéhanno C, Boclet D, Bonté P, Devineau J & Rocchia R (1987). L'iridium dans les minéraux à la limite Crétacé-Tertiaire de plusieurs sites européens et africains. *Mém. Soc. Geol. France*, 150, 81-94.

Johnsson MJ & Reynolds R (1986). Clay mineralogy of shale limestone rhythmites in the Scaglia Rossa (Turonian-Eocene), Italian Apennines. *Journ. Sed. Petrol.*, 56, 501-509.

Kamo SL & Krogh TE (1995). Chicxulub crater source for shocked zirconcrystals from the Cretaceous-Tertiary boundary layer, Saskatchewan: evidence fromnew U-Pb data. *Geology*, 23-3, 281-284.

Kastner M, Asaro F, Michel HV, Alvarez W & Alvarez LW (1984). The precursor of the Cretaceous-Tertiary boundary clays at Stevns Klint and DSDP Hole 465a. *Science*, 226, 137-143.

Linares A (1989). Extinciones y cambios fosilíferos en relación con los grandes límites cronoestratigráficos. *Rev. Soc. Geol. España*, 2 (3-4), 235-250.

Martínez Ruíz F (1994). *Geoquímica y mineralogía del tránsito Cretácico-Terciario en las Cordilleras Béticas y en la Cuenca Vasco-Cantábrica.* Tesis Doctoral. Univ. Granada, España. 281 p.

Martínez Ruíz F, Ortega Huertas M, Palomo I & Acquafredda P (1997). Quench textures in altered spherules from the Cretaceous-Tertiary boundary layer at Agost and Caravaca, SE Spain. *Sedimentary Geology*, 113, 137-147.

Mathey B (1988). Paleogeographical evolution of the Basco-Cantabrian domain during the Upper Cretaceous. *Rev. Soc. Esp. Paleont.*, Núm. Extr., 142-147.

McLennan SM (1989). Rare earth elements in sedimentry rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: *Geochemistry and Mineralogy of rare earth elements*. Lipin BR & McKay GA (Eds.). Rev. Mineral., Mineral. Soc. Am., 20, 169-200.

Miller KG, Fairbanks RG & Mountain GS (1987). Tertiary oxygen isotope synthesis, sea level history, and continental margin erosion. *Paleoceanography*, 2, 1-19.

Montanari A & Coccioni R Eds. (1995). *The role of impacts on the evolution of the atmosphere and biosphere with regard to short- and long-terme changes*. 4th International Workshop of the Scientific Network on Impact Cratering and Evolution of Planet Earth, 204 p.

Nieto F, Ortega Huertas M, Peacor DR & Aróstegui J (1996). Evolution of illite-smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Cantabrian basin. *Clays Clay Miner.*, 44, 304-323.

Officer CB & Drake CL (1985). Terminal Cretaceous environmental events. *Science*, 227, 1161-1167.

Ortega Huertas M, Martínez Ruíz F, Palomo I & Chamley H (1994). Comparative mineralogical and geochemical clay sedimentation in the Betic Cordilleras and Basque-Cantabrian Basin areas at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Sedimentary Geology*, 94, 209-227.

Ortega Huertas M, Palomo I, Martínez Ruíz F & González Díez I (en prensa). Geological factors controlling clay mineral patterns across the Cretaceous-Tertiary boundary in Mediterranean and Atlantic sections. *Clay Min.*

Paquet H (1970). *Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons contrastées*. Mém. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine, 30, 312 p.

Pollastro RM & Pillmore CL (1987). Mineralogy and petrology of the Cretaceous-Tertiary boundary clay bed and adjacent clay-rich rocks. Raton Basin. New Mexico and Colorado. *Journ. Sed. Petrol.*, 57, 456-466.

Rampino MR & Reynolds RC (1983). Clay mineralogy of the Cretaceous-Tertiary boundary clay. *Science*, 219, 495-498.

Robert C & Chamley H (1990). Paleoenvironmental significance of clay mineral associations at the Cretaceous-Tertiary passage. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 79, 205-219.

Sharpton VL, Dalrymple GB, Marin LE, Ryder G,Schuraytz BC & Urrutia-FucugauchiJ(1992). New links between the Chicxhulub impact structure and the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature,* 359, 819.821.

Shau YH, Feather ME, Essene EJ & Peacor DR (1991). Genesis and solvus relations of submicroscopically intergrown paragonite and phengite in a blueschist from northern California. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 106, 367-378.

Smit J & ten Kate W (1982). Trace elements patterns at the Cretaceous-Tertiary boundary. Consequences of large impact. *Cretaceous Research*, 3, 307-332.

Ward PD (1990). The Cretaceous/Tertiary extinctions in the marine realm: a 1990 perspective. In: Global Catastrophes in Earth History. An interdisciplinary Conference on Impacts, Volcanism, and Mass Mortality. (VL Sharpton & Ward PD, Eds.). *Geological Society of America, Special Paper* 247, 425-432.

INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS MECANICOS, TERMICOS Y QUIMICOS EN MATERIALES CONTENIENDO PIROFILITA

José Luis Pérez Rodríguez y Pedro José Sánchez Soto

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla. c/ Américo Vespucio, s/n. 41092 Isla de la Cartuja (Sevilla)

Influencia de los tratamientos mecánicos, térmicos y químicos en materiales conteniendo Pirofilita.

José Luis Pérez Rodríguez y Pedro José Sánchez Soto

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla. c/ Américo Vespucio, s/n. 41092 Isla de la Cartuja (Sevilla)

INTRODUCCION

La pirofilita como el talco presentan propiedades semejantes, como son la escasa dureza (entre 1 y 2 en la escala de Mohs), su completa exfoliación según (001) y sus buenas propiedades térmicas, aislantes y eléctricas. Durante muchos años ha existido cierta imprecisión a la hora de distinguir estos dos silicatos, sobre todo atendiendo a la similitud de caracteres externos, lo que ha producido a menudo su confusión y, en consecuencia, que los datos estadísticos de producción aparezcan conjuntos. Sin embargo, en los últimos años se comprueba una separación cada vez más neta entre los dos minerales, siendo la pirofilita más abundante de los que se pensaba en un principio. Existen varios yacimientos de importancia distribuidos por todo nuestro planeta. De ellos, los más importantes se encuentran en Japón, Corea del Sur y EE.UU., con más del 90 % de la producción mundial. En España existe pirofilita pero aparece mezclada con otros minerales (1).

Desde los años treinta, se utiliza cada vez más en la industria (2,3), principalmente cerámica y papel. Destaca, además, por poseer un buen comportamiento al ser sometida a presiones elevadas, empleándose con profusión en la síntesis de diamantes y otros materiales de gran interés (1).

En este trabajo se exponen resultados obtenidos en el estudio de la influencia de los tratamientos mecánicos, térmicos y químicos en materiales que contienen pirofilita.

MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS Y SUS CARACTERISTICAS

Las materias primas originales han sido relativamente baratas, asequibles y, en general, poco valoradas tecnológicamente. Las experiencias de laboratorio han estado centradas en el estudio de las transformaciones mecánicas, térmicas y químicas de dichas materias primas para darles un mayor valor añadido que cubran un amplio rango de aplicaciones de envergadura, incluyendo la síntesis, descomposición, procesos de lixiviación/disolución, activación de catalizadores y las reacciones en estado sólido y sinterización. Se ha demostrado con estas investigaciones que estas materias primas pueden ser revalorizadas al obtenerse materiales finales de relativa superior calidad y con un alto valor añadido, utilizables como materias primas cerámicas.

Se han determinado las principales características físico-químicas y tecnológicas de las materias primas originales, tales como mineralogía, composición química, superficie específica, distribución de tamaños de las partículas, propiedades de adsorción y otras. Se utilizaron muestras tomadas en los siguientes yacimientos considerados más idóneos para los objetivos propuestos (1-3):

Almuradiel y Valdepeñas (Ciudad Real); Hinojosa del Duque y Santa Eufemia (Córdoba); Zalamea de la Serena, Zarza de Alange, Manchita, Cabeza del Buey, Santa Amalia y La Codosera (Badajoz).

Valores típicos de las principales características físicoquímicas y tecnológicas se muestran en las tablas 1 y 2.

Tabla 1.- Principales características físico-químicas y tecnológicas de las materias primas originales (1):

Composición mineralógica (S, K, Py, otros accesorios)
Composición química (~30 % Al_2O_3)
Superficie específica (~ 10 m^2/g)
Distribución de tamaños de partícula (arcillo-limosas 40-80 % < 40 μm)
Propiedades cerámicas (variables, son aptas):
Obtención de chamotas mullíticas (Al_2O_3 ~40 %, SiO_2 ~ 50 %)
Preparación de refractarios medios (~ 1300 °C)
Productos gresificados (T vitrificación ~ 1200 °C)

Asimismo se han estudiado, a efectos de comparación otros materiales naturales conteniendo pirofilita, en mayor o menor proporción, procedentes de Estados Unidos y Australia, así como una pirofilita purificada por vía química, como se describiría posteriormente.

Tabla 2.- Cuadro resumen de las características generales y propiedades cerámicas* de uno de los materiales estudiados (Zalamea de la Serena)(3).

Mineralogía (%)	K= (25-20) Py=(30-20)	S=(40-50) Q,Ru=(5-10)
Composición Química (%)	SiO_2 ..... 53.20 Fe_2O_3 ..... 1.10 CaO+MgO 0.26	Al_2O_3..... 31.00 TiO_2..... 1.30 K_2O+Na_2O..... 3.62
Granulometría (%)	Fracción <2 μm ..... 17 Limo 50-2 μm ..... 68 Arena fina 200-50 μm ..... 4 Arena gruesa >200 μm 11	
Plasticidad (muestra <200 μm)	Indice de Rieke 12.69	
Pérdida por Calcinación (%)	9.06 (a 1000 °C, 1 hora)	
Contracción Lineal (%)	1100 °C ..... 3.3 1200 °C ..... 4.7 (máximo)	
Capacidad de Absorción de Agua (%)	1100 °C ..... 8.02 1200 °C 2.21	
Temperatura de Vitrificación	T_v= 1250 °C (c.a.a. mínima)	
Temperatura de Máxima Densidad Aparente	T_d= 1200 °C (d= 2.23 g/cm^3)	
Coeficiente de Dilatación Lineal	$4.8x10^{-6}$ $°C^{-1}$ (1000-1200 °C)	
Resistencia Mecánica	38.8 Mpa (Valor máximo, 1300 °C)	
Composición de Fases a 1400 °C	Mullita y fase vítrea	

K= Caolinita; S= Mica sericita; Py= Pirofilita; Q= Cuarzo; Ru= Rutilo
(*)= Los ensayos cerámicos de cocción se realizaron con una permanencia en el horno de 2 horas.

TRATAMIENTOS REALIZADOS Y SUS RESULTADOS

Los materiales seleccionados se han alterado artificialmente en el laboratorio mediante modificaciones inducidas por tratamientos mecánicos (molienda), químicos y térmicos. En primer lugar, se ha estudiado la influencia del tratamiento mecánico por molienda en las propiedades texturales y reactividad de estos materiales, empleándose diversos dispositivos y tipos de molinos, así como ciertos aditivos.

Los tratamientos mecánicos, realizados en seco principalmente, conducen a una progresiva destrucción de la estructura original del silicato, disminuyendo el tamaño de las partículas, aumentando el contenido en microtensiones del material y la superficie específica (máximo de 60 $m^2 \times g^{-1}$), la cual decrece posteriormente, como se muestra en la figura 1, originándose un material cada vez más amorfo y reactivo que se reagrega y aglomera en una gran extensión.

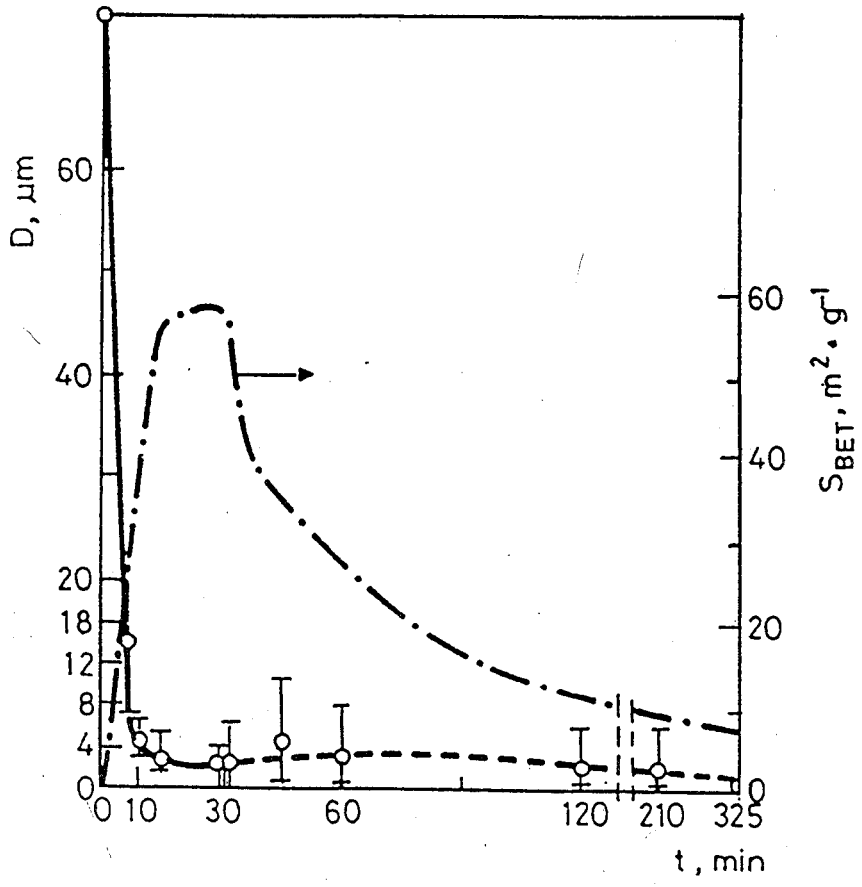


Figura 1.- Evolución del área superficial específica de una muestra de pirofilita (Hillsboro, NC, EE.UU.) y variación del tamaño medio de las partículas al aumentar el tiempo de tratamiento mecánico por molienda en molino de bolas.

Del extenso estudio realizado por difracción de Rayos X, se deduce que los planos de índices (001) se afectan más que aquellos más generales (hkl), observándose un cambio drástico en las propiedades del material por encima de 30 minutos de tratamiento mecánico, cuando se produce un grado de ruptura muy intenso entre las capas octaédrica y tetraédrica de la estructura.

El estudio textural realizado en los materiales sometidos a tratamiento mecánico permitió comprobar la ausencia de microporos, obteniéndose isotermas de adsorción-desorción de $N_2(g)$ a 77 K propias de agregados o partículas laminares con poros en forma de rendija, decreciendo la superficie específica por encima de 30 minutos de molienda.

El aumento del área superficial específica se interpreta debido a la disminución del tamaño de las partículas por molienda, hasta que se llega a un límite de reducción mecanoquímica (30 minutos). Por encima del mismo (figura 1), las partículas producidas comienzan a reagregarse y aglomerarse mediante un proceso de "soldadura en frío" debido a la alta reactividad superficial del material, lo que coincide también con el mayor grado de alteración estructural y la amorfización consiguiente, como queda de manifiesto mediante DRX y MEB (4-7).

La molienda en húmedo utilizando hexano como aditivo produce una alteración estructural menos intensa, mayores valores del área superficial específica y un tamaño más uniforme de los aglomerados producidos. Las microstructuras de estos polvos submicrónicos examinadas por microscopía electrónica de barrido son muy homogéneas y porosas, a diferencia del material tratado en seco que forma aglomerados irregulares y mucho más densos, sin apenas porosidad intraparticular. En ciertos casos, el producto obtenido por molienda en húmedo presenta un 45 % de los gránulos con un tamaño de 240 μm, con un tamaño medio de 202 μm, siendo un resultado de gran interés (8).

El tratamiento mecánico de una mezcla natural de silicatos (K, Py, S), se siguió por diversas técnicas instrumentales. La molienda en seco utilizando un molino de bolas produce una intensa alteración estructural de los silicatos presentes en la mezcla, aumentando el área superficial específica hasta un valor próximo a 40 m^2/g y decreciendo el tamaño medio de las partículas (mínimo 0,05 μm), con una progresiva amorfización y formación de aglomerados (9) de modo similar a lo que se observa en la figura 1.

El análisis térmico diferencial (ATD y TG) permite estudiar la deshidroxilación, descomposición y formación de nuevas fases. Se ha investigado la influencia de diversos tratamientos térmicos sobre la estabilidad estructural del silicato, sobre todo en lo concerniente al desarrollo y evolución de las fases cristalinas (mullita y cristobalita) con la temperatura. Estas fases se producen al destruirse progresivamente la red de pirofilita deshidroxilada (10-12).

Por tratamiento térmico, se ha conseguido obtener un material con una microestructura mullítica de especial atractivo (figura 2), puesto que se produce un entramado cristalino cuyos huecos están rellenos de un material más vítreo, tal como queda puesto de manifiesto por MEB (13).

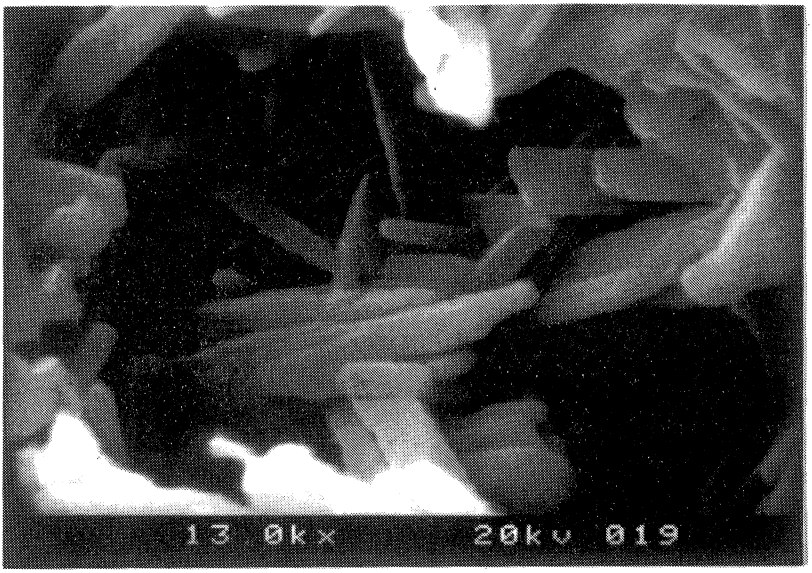


Figura 2.- Fotografía al microscopio electrónico de barrido de cristales de mullita obtenidos por tratamiento térmico de pirofilita (revelado con ataque químico para eliminar la fase vítrea formada).

Ha de indicarse que la fase deshidroxilada y la original presentan ligeras diferencias en sus difractogramas DRX, lo que conduce a la existencia de pequeñas modificaciones en los enlaces y disposición de los átomos. Esta fase deshidroxilada persiste en un rango de temperaturas bastante amplio antes de la formación posterior de mullita y cristobalita por encima de 1200 °C.

La molienda produce también cambios importantes en las curvas de análisis térmico, produciéndose pérdidas de peso a más baja temperatura que en el material no tratado con una deshidroxilación a más baja temperatura (540 °C al aumentar el tiempo de molienda), y formándose un efecto exotérmico de ATD a 985 °C que no está presente en la muestra original (figura 3). Este efecto exotérmico aumenta en intensidad y altura al aumentar el tiempo de molienda que se asocia a la formación de mullita por tratamientos mecánicos y térmicos combinados.

Los resultados obtenidos en mezclas naturales de silicatos han mostrado que el aumento en intensidad y altura del efecto exotérmico de ATD está asociado única y exclusivamente a la presencia de pirofilita, siendo independiente del contenido en caolinita y/o ilita, al menos hasta 325 minutos de molienda. Este efecto se produce en la mezcla molida debido a la formación de mullita a partir de pirofilita a más baja temperatura por tratamiento mecánico combinado con otro térmico (14-17).

Para profundizar en los procesos que ocurren en estos materiales, se han utilizado técnicas espectroscópicas de gran importancia en los estudios estructurales de estado sólido como son XPS-ESCA y MAS-NMR de los núcleos 27-Al y 29-Si.

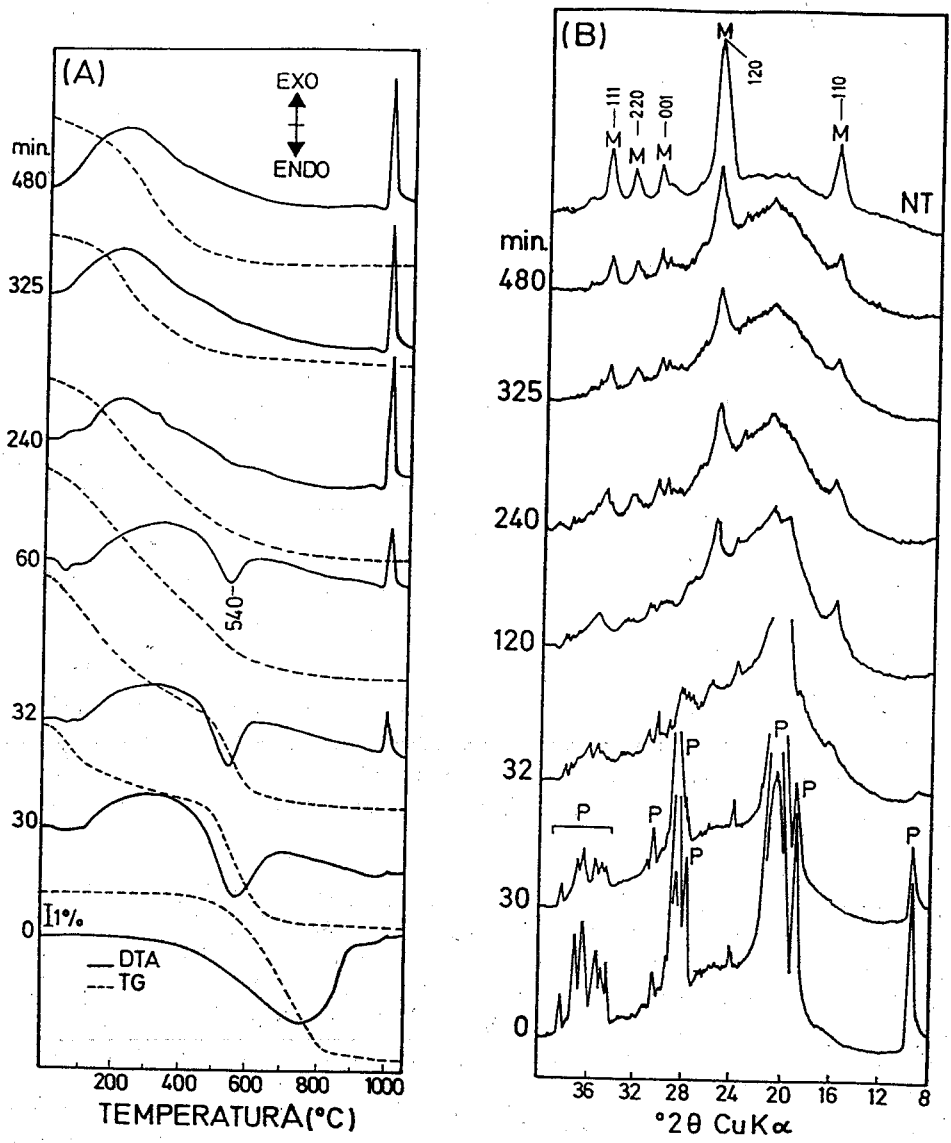


Figura 3.- A) Diagramas de análisis térmicos ATD-TG de una muestra de pirofilita y sometida a tratamiento mecánico por molienda en molino de bolas a distintos tiempos (velocidad de calentamiento= 10 °C/min).

B) Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de pirofilita sometidas a distintos tiempos de molienda y tratamiento térmico a 1050 °C en condiciones de ATD.

NT indica el resultado obtenido una vez eliminada la sílice amorfa por tratamiento químico en la muestra molida 240 minutos y tratada térmicamente a 1000 °C.

P= Pirofilita deshidroxilada; M= Mullita.

Así, por XPS-ESCA se ha comprobado un enriquecimiento en aluminio al formarse mullita, lo que está originado por una segregación superficial de una fase de mayor contenido en aluminio. Los agregados enriquecidos en aluminio son de mayor tamaño si se somete el silicato previamente a tratamiento mecánico. Dicho tratamiento produce además una disminución de la energía de enlace de los niveles Al(2p), lo que justifica la pérdida de los grupos OH a más baja temperatura al ser sometido el material a tratamiento térmico.

Mediante MAS-NMR de aluminio-27 y silicio-29 se estudió la descomposición térmica de pirofilita y la influencia de la activación mecánica por molienda en la transformación pirofilita-mullita (Figura 4), demostrando la destrucción parcial de la estructura por la molienda y el reordenamiento de los iones Al en entornos tetra- y pentahédricos. Se produce, además, la rotura de la capa tetraédrica de SiO_4 lo que favorece la difusión atómica de Al y la formación de núcleos de mullita pobre en Si a la temperatura de 1000 °C, en contraste con lo que ocurre en el silicato sólo tratado térmicamente en condiciones dinámicas (ATD), en el cual la mullita se forma a 1200 °C, como se mencionó anteriormente. Se detecta un efecto exotérmico intenso y agudo en la curva de ATD del material molido que se ascribe a la transformación de la coordinación pentahédrica del Al, presente en el material molido, a coordinaciones tetra- y octahédrica de Al en mullita. Asimismo, durante la descomposición térmica, se produce una segregación de sílice amorfa, comparándose los resultados obtenidos en este proceso con los de la transformación caolinita-mullita estudiado previamente en la bibliografía (18).

Un problema importante es la contaminación producida por el tratamiento mecánico mediante molienda en seco, que ejerce cierta influencia en la formación de fases de alta temperatura. Especialmente son notables la contaminación por metales (p.ej. hierro), sílice amorfa y magnesio, debido a los distintos dispositivos empleados. Por ejemplo en el caso de contaminación por magnesio se induce la formación de cordierita (16,19).

Los problemas de identificación de pirofilita existente en muestras naturales compuestas de otros silicatos, su purificación y los efectos de tratamientos químicos en medios fuertemente ácidos, han sido objeto de diversos trabajos de investigación de los autores de este trabajo. Basado en la disolución selectiva por vía química usando un ataque ácido (HF, $HClO_4$ y NHO_3) se consigue una separación de la pirofilita (figura 5), con un porcentaje de recuperación del 97 % (Desviación standard 0,62). Por medio de este procedimiento la pirofilita no se disuelve y la precisión del método es elevada independientemente de la cantidad de éste en la mezcla (20-22). Asímismo, se ha estudiado el efecto de distintos ácidos en la precipitación de sales de aluminio en mezclas de silicatos conteniendo pirofilita.

El conocimiento de la composición química y mineralógica de pirofilita y varias observaciones realizadas sobre dicho material sometido a la influencia de un tratamiento mecánico por molienda sugieren una aproximación a la alteración estructural del silicato desde el punto de vista del politipismo. Se ha estudiado el politipismo de una muestra de pirofilita de nuestro país, purificada por vía química. El politipo encontrado es triclínico (figura 5). Además, se ha investigado utilizando difracción de rayos X (transmisión) la alteración estructural inducida mediante tratamiento mecánico por molienda en seco (23-24).

Asimismo, los tratamientos químicos han permitido estudiar la formación de compuestos con potencial interés tecnológico como soporte de catalizadores y preparación de

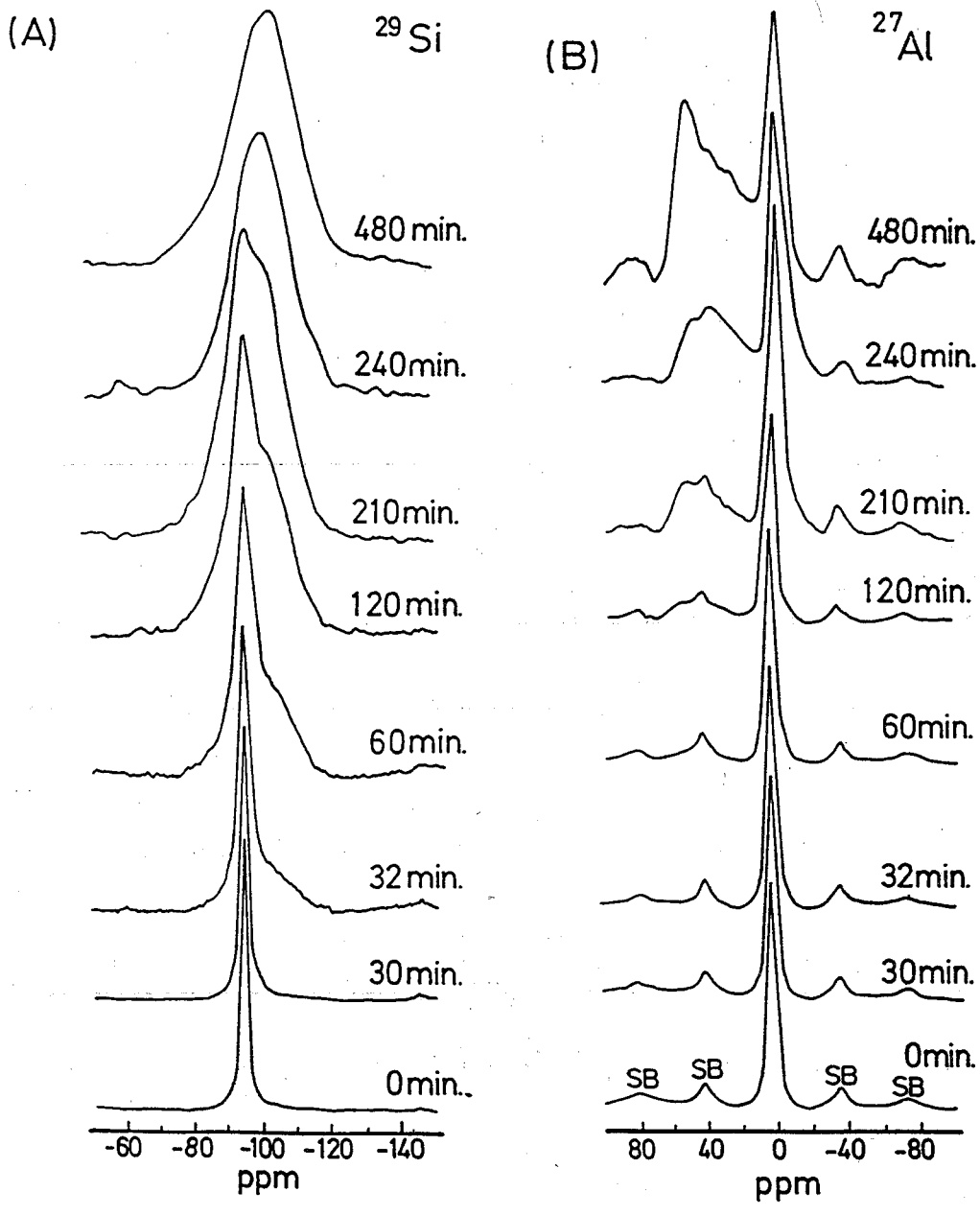


Figura 4.- Espectros MAS NMR de los núcleos (A) ^{29}Si y (B) ^{27}Al correspondientes a una muestra de pirofilita tratada mecánicamente por molienda en molino de bolas a distintos tiempos.

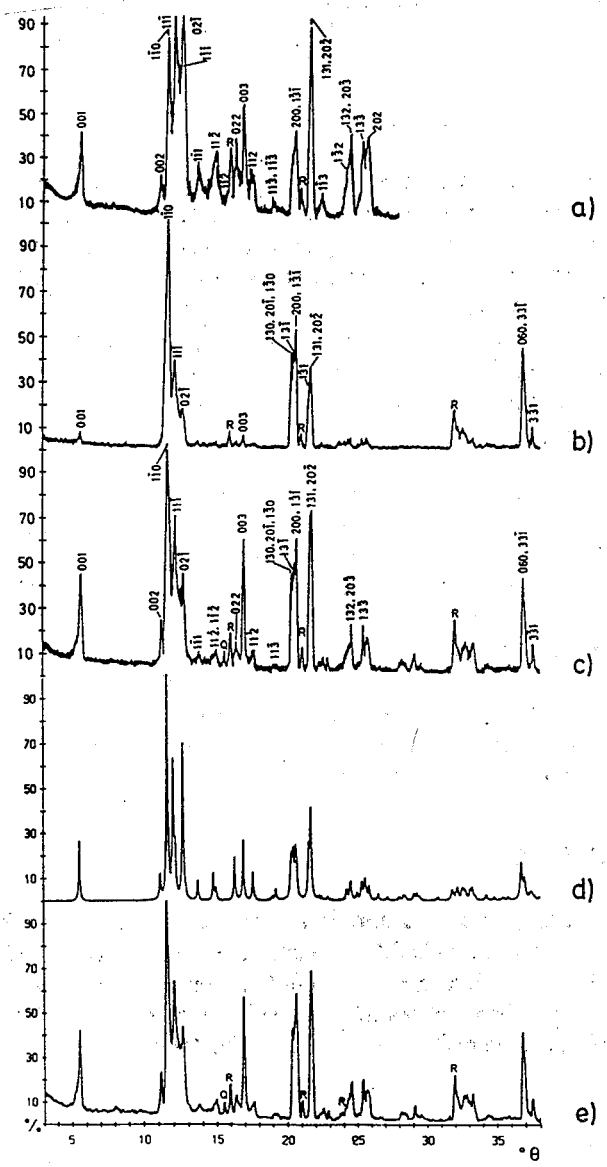


Figura 5.- Difractogramas de rayos X de polvo (transmisión) correspondiente a una muestra de pirofilita de Zalamea de la Serena (Badajoz) purificada por tratamiento químico (20,21), usando radiación CoK_{α}: **a)** muestra orientada al azar; **b)** muestra con una orientación preferencial en disposición simétrica (ángulo de 90°); **c)** muestra orientada en disposición oblicua (ángulo de 55°) mostrando las intensidades mayores de las difracciones politípicas de pirofilita (021 y 111); **d)** y **e)** diagramas simulados a partir de los datos estructurales de la bibliografía (Lee H.J. and Guggenheim S., *Am. Miner.* 66, 350-357, 1981) para un coeficiente de textura g=1 y para g=0 (muestra orientada al azar), respectivamente (23,24).
Q= Cuarzo; R= Rutilo

cerámicas óxidas con altas prestaciones termomecánicas. Se puede mencionar la síntesis de mullita a 700 °C a partir de mezclas de silicatos conteniendo pirofilita por reacción química.

CONSIDERACIONES FINALES

Estos trabajos, que enlazan con los realizados desde la década de los sesenta, tanto en su aspecto de prospección de materias primas como desde el punto de vista tecnológico, han servido para demostrar el enorme interés y grandes posibilidades en nuestro país denominadas "pizarras alumínicas", con o sin pirofilita, como materias primas en la Industria Cerámica y de formulaciones de insecticidas, caucho, papel, pinturas, etc., y en la síntesis de nuevos materiales. En particular se ha demostrado que partiendo de pirofilita y combinando tratamientos mecánicos y térmicos, es posible promover la formación de las fases de alta temperatura (mullita y cristobalita) a temperaturas más bajas al obtenerse precursores de alta reactividad, lo que repercute en un mayor ahorro energético.

De todo lo anteriormente expuesto se deduce que con un mayor esfuerzo en investigación podrían conocerse las potencias de los yacimientos existentes en España, así como la posible purificación o tratamiento de las materias primas ricas en pirofilita, determinarse las propiedades, en particular las tecnológicas, y establecerse las aplicaciones a las que podrían destinarse los materiales, lo que revalorizaría social y económicamente las zonas donde aquéllos se encuentran.

En consecuencia, los resultados obtenidos han permitido poner de manifiesto que la pirofilita es un silicato de importancia suficiente para considerarlo como materia prima en síntesis de nuevos materiales y cerámicas avanzadas.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo se ha realizado dentro de los Proyectos de Investigación financiados durante 1985-87 (Junta de Andalucía y C.S.I.C.), Ayuda al Grupo de investigación FQM-187 (Junta de Andalucía) y CICYT (Referencia GE090-0060) durante 1990-1993. Uno de los autores (P.J.S.S.) agradece, asimismo, el disfrute de una Beca de PFPI del Ministerio de Educación y Ciencia (1986-1989) para la realización de la Tesis Doctoral.

REFERENCIAS

(1) Sánchez-Soto P.J. y Pérez-Rodríguez J.L., "Características generales, propiedades, yacimientos y aplicaciones de pirofilita y materias primas que la contienen: un hidroxisilicato laminar de interés en la preparación de materiales cerámicos", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. (aceptado, en prensa), **1998.**

(2) (2) Sánchez-Soto P.J., Raigón M., Jiménez de Haro M.C., Justo A., Pascual J., Pérez-Rodríguez J.L. and Béjar M., "Sintering of a clay containing pyrophyllite and industrial evaluation of its ceramic properties", in **Advances in Clay Minerals**, Editores M. Ortega, A. López and I. Palomo, Sociedad Española de Arcillas, pags. 242-244, **1996.**

(3) Sánchez Soto P.J., Raigón Pichardo M, Jiménez de Haro M.C., Justo A., Pérez-Rodríguez J.L. y Pascual Cosp J., "Caracterización y propiedades cerámicas de una pizarra alumínica que contiene pirofilita", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 33, 199, **1994**.

(4) Pérez-Rodríguez J.L., Madrid Sánchez del Villar L. and Sánchez-Soto P.J. "Effects of dry grinding on pyrophyllite", Clay Miner., 23, 399, **1988**.

(5) Sánchez-Soto P.J., Macías M. and Pérez-Rodríguez J.L., "Correlation between microstrains and crystallite size in pyrophyllite subjected to mechanical treatments", Br. Ceram. Trans. J., 90, 192, **1991**.

(6) Sánchez-Soto P.J., Macías M. and Pérez-Rodríguez J.L."X-ray variance method to determine the domain size and lattice distortions of pyrophyllite after mechanical tretaments", Br. Ceram. Trans. J., 91, 15, **1992**.

(7) Sánchez-Soto P.J., Macías M. and Pérez-Rodríguez J.L., "Effects of Mechanical Treatment on X-ray Diffraction Line Broadening in Pyrophyllite", J. Am. Ceram. Soc., 76, 180, **1993**.

(8) Sánchez-Soto P.J., Justo A., Pérez-Maqueda L.A. and Pérez-Rodríguez J.L., "Effects of Powder Processing on the Microstructure of Pyrophyllite", Mater. Eng., 4, 5, **1993**.

(9) Sánchez-Soto P.J., Justo A. and Pérez-Rodríguez J.L. "Grinding effects on kaolinite-pyrophyllite-illite natural mixtures and its influence on mullite formation", J. Mater. Sci., 29, 1276, **1994**.

(10) Sánchez Soto P.J. y Pérez Rodríguez J.L., "Cambios mineralógicos y microestructurales producidos en una pirofilita mediante tratamientos térmicos", Bol. Soc. Esp. Miner., 12, 131, **1989**.

(11) Sánchez-Soto P.J. and Pérez-Rodríguez J.L. "Thermal analysis of pyrophyllite transformations", Thermochim. Acta, 138, 267, **1989**.

(12) Sánchez-Soto P.J. and Pérez-Rodríguez J.L. "SEM study of pyrophyllite high-temperature transformations", J. Mater. Sci., 24, 3774, **1989**.

(13) Sánchez Soto P.J., Justo A., Maqueda C. y Pérez Rodríguez J.L. "Caracterización y estudio de pirofilitas naturales y purificadas" publicado en: **Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos**, editor J.M. Rincón, Faenza Editrice Ibérica S.L., págs. 39-42, **1990**. (ISBN: 84-87683-00-2).

(14) Sánchez-Soto P.J. and Pérez-Rodríguez J.L., "Formation of Mullite from Pyrophyllite by Mechanical and Thermal Treatments", J. Am. Ceram. Soc., 72, 154, **1989**.

(15) Pérez-Rodríguez J.L. and Sánchez-Soto P.J., "The influence of the dry grinding on the thermal behaviour of pyrophyllite", J. Thermal Anal., 37, 1401, **1991**.

(16) Pérez-Maqueda L.A., Pérez-Rodríguez J.L., Scheiffele G.W., Justo A. and Sánchez-Soto P.J. "Thermal analysis of ground kaolinite and pyrophyllite", J. Thermal Anal., 39, 1055, **1993**.

(17) Sánchez-Soto P.J., Sobrados I., Sanz J. and Pérez-Rodríguez J.L. "29-Si and 27-Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the thermal transformations of pyrophyllite", J. Am. Ceram. Soc., 76, 3024, **1993**.

(18) Sánchez-Soto P.J., Pérez-Rodríguez J.L., Sobrados I. and Sanz J. "Influence of grinding in pyrophyllite-mullite thermal transformation assessed by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopies", Chem. Mater., 9, 677, **1997**.

(19) Pérez-Rodríguez J.L., Pérez-Maqueda L.A., Justo A. and Sánchez-Soto P.J., "Influence of grinding contamination on high-temperature phases of pyrophyllite", J. Eur. Ceram. Soc., 11, 335, **1993**.

(20) Pérez-Rodríguez J.L., Maqueda C. and Justo A., "Pyrophyllite determination in mineral mixtures", Clays Clay Miner., 33, 563, **1985**.

(21) Maqueda C., Pérez-Rodríguez J.L. and Justo A., "Problems in the dissolution of silicates by acid mixtures", Analyst (London), 111, 1107, **1986**.

(22) Maqueda C., Pérez-Rodríguez J.L. and Justo A., "Effect of pyrophyllite in the precipitation of aluminium sulphates during the dissolution of aluminium silicates by acid mixtures" Analyst (London), 112, 1085, **1987**.

(23) Wiewióra A., Sánchez-Soto P.J., Avilés M.A., Justo A., Pérez-Maqueda L.A. and Pérez-Rodríguez J.L., "Effect of grinding on the structure, particle size and shape of pyrophyllite and talc", International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, 34, 635, **1996**.

(24) Wiewióra A., Sánchez-Soto P.J., Avilés M.A., Justo A. and Pérez-Rodríguez J.L. "Effect of dry grinding and leaching on polytypic structure of pyrophyllite", Appl. Clay Sci., 8, 261, **1993**.

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE ARCILLAS

Conferencias

XIII REUNIÓN

ALMERÍA, 1995

LAS ARCILLAS: DE LA MATERIA PRIMA AL MATERIAL FUNCIONAL AVANZADO

Eduardo Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049- Madrid.

Las arcillas : de la materia prima al material funcional avanzado

Eduardo Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049- Madrid.

Dedicado a Maribel Cruz, *in memoriam*

Introducción

Desde las más antiguas civilizaciones, el hombre ha transformado materias primas con objeto de disponer de los materiales que ha precisado para la fabricación de útiles, herramientas, enseres y en general, de todos aquellos recursos que han constituido el medio material evolutivo en el que se ha desenvuelto. De entre las materias primas más abundantes, versátiles y asequibles, las arcillas constituyen sin duda alguna un ejemplo inmediato. De su aprovechamiento hay evidencias a lo largo y ancho del Planeta, desde los albores de la Humanidad hasta nuestros días. Areas de aplicación tan tradicionales, como son las de la construcción o tan sofisticadas, como las de la catálisis heterogénea ilustran el alcance de la utilidad que recibe esta familia de minerales.

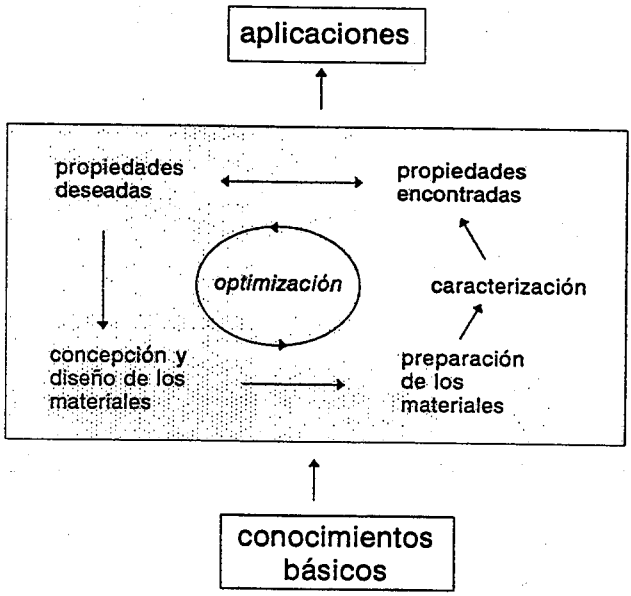
Cuando una **materia prima**, como es el caso de las arcillas, se transforma para un uso o fin determinado, se obtiene un **material**. Un ejemplo sencillo de este tipo de transformación relacionado con las arcillas, es el del *proceso de cocción* (tratamiento térmico) aplicado para generar materiales cerámicos.

Los **materiales estructurales** son aquellos que tienen utilidad específica en base a sus propiedades mecánicas. Estos tienen gran importancia en la industria de la construcción, del transporte, instalaciones fabriles y muchos otros sectores e infraestructuras, siendo ejemplos típicos de este grupo de materiales los ladrillos, los aceros estructurales o los materiales compuestos como la fibra de vidrio - resina epoxi. Cuando el cometido concreto que tiene que desempeñar un material dado se realiza operando a través de un determinado **mecanismo** (electro-mecánico, electro-óptico, etc.), se dice entonces de este que es un **material funcional.** Por lo general, este tipo de materiales actúan formando parte de un **dispositivo** diseñado para desarrollar funciones de carácter específico.

Otra forma muy habitual de clasificar a los materiales se basa en su "carácter novedoso", distinguiéndose así los denominados *nuevos materiales* de los *materiales convencionales*. Sin embargo, de acuerdo con los investigadores y técnicos de este área (1) esta terminología puede dar lugar a equívoco por lo que quizás sea mas conveniente hablar de **materiales avanzados** y materiales tradicionales.

El objetivo de esta comunicación es dar cuenta de las actividades que vienen desarrollándose en los últimos años en nuestro Grupo de investigación del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, sobre materiales funcionales avanzados basados en minerales de la arcilla. Tienen en común todos estos materiales que su preparación se ha basado en la aplicación de los conceptos de la denominada Ingeniería - o quizás mejor dicho, Arquitectura - Cristalina/Molecular y que los precursores empleados para los

procesos de síntesis son silicatos de la familia de las arcillas. El Esquema 1 ilustra el *modus operandi* que deriva de esta metodología (2), cuyo fundamento estriba en que la concepción o el diseño de un material destinado a realizar una función específica, debe partir de una base de conocimiento profundo sobre la naturaleza en general, y sobre la estructura y la reactividad en particular, de las entidades de partida conocidas habitualmente como *precursores*. Así, en una primera etapa se preparan, se caracterizan y se ensayan las características del material, contrastándolas con las propiedades deseadas y optimizando seguidamente - si procede - los procesos de síntesis siguiendo un método iterativo.



Esquema 1. Metodología de la ingeniería cristalina o molecular.

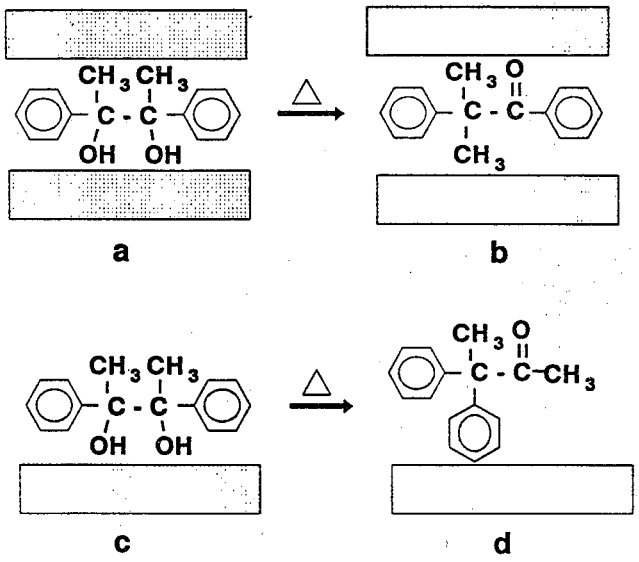
Con el ánimo de ilustrar los conceptos precedentemente considerados, se presentan aquí diversos ejemplos sobre los que disponemos de experiencia directa y que constituyen una concisa revisión sobre materiales funcionales basados en arcillas, objeto de estudio en nuestro Grupo durante los últimos años. Dichos materiales presentan un potencial interés para ser aplicados como adsorbentes, catalizadores específicos, dispositivos electroquímicos, membranas selectivas o sistemas fotoactivos.

Arcillas : catalizadores con actividad intracristalina

Es de particular interés el hecho de que ciertas reacciones catalíticas puedan transcurrir en espacios confinados, como son las regiones intracristalinas de diferentes tipos de sólidos. Entre éstos últimos, ciertos filosilicatos 2:1 integrados en la familia de las arcillas (montmorillonita, beidelita, etc.) poseen la capacidad de adsorber y transformar catalíticamente sustancias orgánicas en su espacio interlaminar. Como es

ampliamente sabido, su estructura bidimensional permite la intercalación de especies iónicas o moleculares y el entorno ácido de la región intracristalina hace posible desarrollar ulteriormente diferentes transformaciones en esos espacios confinados (3). La capacidad de variar controladamente la naturaleza del catión interlaminar, mediante reacciones de intercambio iónico, o la cantidad de moléculas de agua localizadas en el entorno, hace posible que se puedan modular algunas características intrínsecas a estos sólidos tales como la acidez (Lewis o Brönsted). Esto, junto con los factores geométricos que impone el espacio interlaminar, conlleva a veces a procesos químicos que transcurren de manera diferente a como lo hacen esos mismos reactivos cuando se encuentran con menor impedimento estérico como es, por ejemplo, en medio homogéneo.

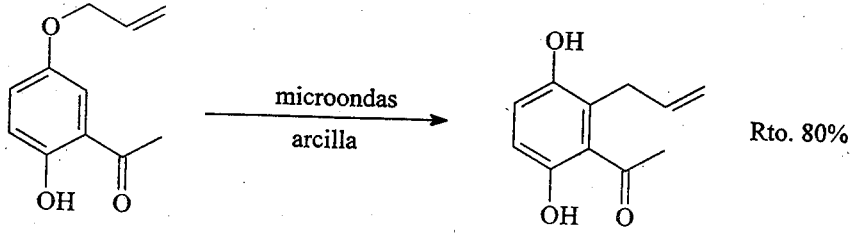
En esta linea de investigación hemos empleado diferentes minerales de la arcilla como materiales con capacidad de inducir procesos de transposición molecular como son las reacciones pinacolínicas, de Beckmann o de Claisen (4,5). Así, por ejemplo, el pinacol y otros 1,2-glicoles que precisan de una catálisis ácida para producir compuestos carbonílicos, una vez intercalados en esmectitas intercambiadas con cationes ácidos (Al^{3+}, La^{3+}, Cu^{2+}, etc.) y sometidas a tratamientos térmicos, dan estos compuestos con rendimientos muy elevados. Además, se ha observado que en estas condiciones las reacciones evolucionan a veces dando otros productos distintos a los que tienen lugar según métodos convencionales, en disolución, o sobre superficies externas de sólidos, observándose pues cambios en la selectividad de los procesos. Un ejemplo ilustrativo lo constituye la reacción de transposición del 2,3-difenil-2,3-butanodiol en presencia de una montmorillonita intercambiada con iones Al^{3+}, donde además de la cetona 3,3-difenil-2-butanona, único producto que se forma cuando se utilizan catalizadores homogéneos (ácido sulfúrico) o catalizadores heterogéneos con tamaño de poro reducido (zeolitas), se obtiene con buen rendimiento el compuesto 1,2-difenil-2-metil-1-propanona (Esquema 2)(6).



Esquema 2. Reacción de transposición pinacolínica del 2,3-difenil-2,3-butanodiol desarrollada en la región interlaminar de una esmectita (a) o bien en su superficie externa (c) obteniéndose diferentes compuestos carbonílicos (b y d, respectivamente).

Las arcillas debidamente modificadas, en este caso mediante sencillos procesos de cambio iónico, pueden actuar como materiales funcionales muy activos como catalizadores heterogéneos de distintas reacciones. Pero además, es posible aumentar extraordinariamente su eficacia ya que estas reacciones pueden activarse reemplazando el tratamiento térmico "convencional" por la irradiación con microondas, de acuerdo con las investigaciones desarrolladas de forma pionera en nuestro laboratorio (4,7). En general se observa una exaltación de la actividad catalítica inherente a los minerales de arcilla (y a otros sólidos inorgánicos microporosos como sílices, alúminas, etc.) debido al calentamiento inducido mediante la irradiación. Es sabido que el calentamiento de materiales sólidos por altas (10-50 MHz) y ultra-altas frecuencias (800-6000 MHz) - estas últimas de la región espectral de las microondas - se caracteriza por generar energía térmica dentro de los materiales de forma rápida y uniforme, e incluso con un ahorro económico frente a otros métodos térmicos. Este hecho explica que cuando un sólido poroso inorgánico de naturaleza dieléctrica adsorbe compuestos orgánicos y este sistema se somete a irradiación de microondas (por ejemplo, 2450 MHz), se produce una elevación de temperatura, a consecuencia del rozamiento ligado al movimiento de las cargas eléctricas bajo la influencia de dicho campo eléctrico, induciendo el desarrollo de reacciones químicas. Así, se observa una espectacular aceleración tanto de las reacciones de transposición molecular intracristalina como de otros procesos, como la alquilación aniónica, las reacciones de esterificación, etc., todas ellas desarrolladas con elevados rendimientos y escasa duración (minutos) en lo que se denomina "fase seca" (8), esto es operando en ausencia de disolventes orgánicos y actuando los sólidos como *soporte de reacción.*

Algunas aplicaciones de esta metodología se refieren a la preparación de compuestos bioactivos. Así, los compuestos tricíclicos de interés como sustancias intermediarias en la síntesis de antibióticos antitumorales, se realiza mediante reacciones denominadas "tandem", esto es de transposición de Claisen seguida de cicloadición de Diels-Alder, precisando de elevadas temperaturas y tiempos prolongados, que hacen que esta vía de síntesis sea difícil y tediosa. En esta línea nuestro trabajo ha consistido en desarrollar una alternativa que se refiere a la fácil preparación de precursores de estos compuestos utilizando, entre otros, soportes arcillosos que bajo irradiación de microondas inducen rápidamente la transposición de Claisen (Esquema 3) con un elevado rendimiento y buena selectividad, consiguiéndose reducir muchísimo (entre 100 y 150 veces) los tiempos de reacción (5).



Esquema 3. Reacción de transposición de Claisen de la 5-aliloxi-2-hidroxiacetofenona utilizando una esmectita sódica en fase seca y bajo irradiación de microondas.

Estos métodos se han aplicado también a la síntesis de compuestos que tienen interés de prepararse en fase seca o soportada, esto es para que permanezcan ulteriormente impregnando el soporte al quedarse asociados a la arcilla después de la síntesis. Este es el caso de la obtención de herbicidas hormonales basados en el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) operando en fase seca e irradiación de microondas (9). Al obtenerse directamente un producto semi-formulado, estos sistemas arcilla-herbicida pueden proceder después de su aplicación en el campo a la cesión del principio bioactivo con una cinética controlada mejorando así el impacto ecológico inherente a su uso.

La modificación de la reactividad de las arcillas por introducción de pilares (como por ejemplo alúmina) en los espacios interlaminares de filosilicatos 2:1, además de modificar la acidez del entorno, permite controlar la porosidad intrínseca del sustrato mineral (poros mayores de 8 Å) por la creación de *galerías*. Disponer de catalizadores con estas características resulta especialmente útil al poder ser empleados para la transformación catalítica de moléculas orgánicas voluminosas dentro de espacios confinados como hemos mostrado en reacciones de transposición molecular asistida por microondas con ciertas arcillas pilareadas (10)

Arcillas pilareadas

Gran número de los materiales denominados *nanoporosos* (11) son *sólidos de diseño con porosidad controlable* que presentan enorme importancia tecnológica por su extensa aplicación como adsorbentes, catalizadores y tamices moleculares. Se perfilan también nuevas aplicaciones de estos sólidos como materiales funcionales a la vista de su incipiente uso en la construcción de sensores basados en electrodos modificados (12) o como membranas iono-selectivas (13). En este grupo de sólidos están incluidos los materiales denominados *Pillared Layered Structures (PLS),* o sea materiales laminares en los que se han introducido óxidos metálicos que actúan como *pilares* o columnas de escala atómica que mantienen una separación permanente entre láminas de sólidos 2D, es decir con organización bidimensional (Figura 1). De esta manera se crean *galerías intracristalinas*, permitiendo un acceso topoquímicamente selectivo de moléculas orgánicas al interior del sólido.

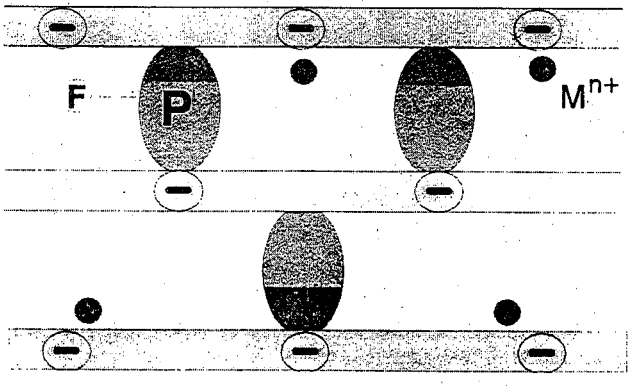


Fig.1.- Representación esquemática de un sólido de estructura laminar pilareado (PLS), donde P señala la ubicación de un pilar (óxido metálico), M^{n+} los cationes residuales intercambiables y F indica la posibilidad de funcionalización de los pilares por su ulterior asociación con otras especies activas.

Los materiales de este tipo mas intensamente estudiados son los denominados *Pillared Clays* (PILCs) o arcillas pilareadas que resultan de la intercalación en filosilicatos cargados de tipo 2:1 de policationes basados de oxihidróxidos de aluminio, zirconio, cromo, etc, que posteriormente son transformados en óxidos por tratamiento térmico. Sobre los PILCs, inicialmente descritos hacia el final de la década de los 70 y principios de la de los 80 (14-16), existen actualmente varios artículos de revisión (17) que tratan de los numerosos aspectos de las investigaciones que sobre ellos han sido realizadas. La mayoría de estas investigaciones están relacionadas con la aplicación de los PILCs como adsorbentes y catalizadores. Vemos por tanto que ciertos silicatos, fundamentalmente esmectitas, constituyen una **materia prima** capaz de ser transformada en materiales con propiedades específicas para desarrollar una función determinada.

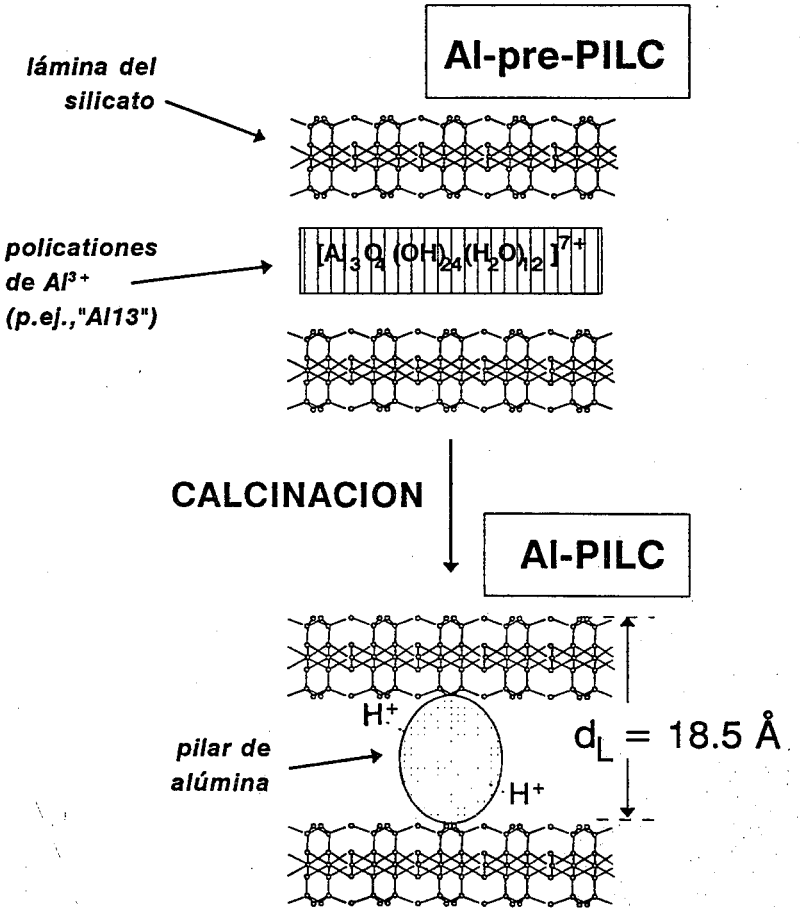
Sobre los PILCs existen aspectos fundamentales que deberían ser esclarecidos y en los que nuestro Grupo ha mostrado interés investigando sobre ellos durante los últimos años (18). Uno de estos aspectos se refiere a la falta de reproducibilidad en los procesos de síntesis, especialmente cuando ésta se realiza a gran escala, ya que frecuentemente se llega a materiales cuyas propiedades de superficie varían de manera incontrolada.

Con el fin de profundizar en el conocimiento básico de la síntesis, así como de otros aspectos de interés general de los PILCs, se han promovido algunas acciones a nivel europeo que han aglutinado durante varios años a diversos grupos de investigación de España y del resto de la Unión Europea (19). En este contexto, nuestro Grupo ha centrado su objetivo prioritario en alcanzar un conocimiento profundo de los mecanismos que controlan las reacciones de formación de los PILCs, no solo para tratar de optimizar su síntesis a escala pre-industrial, sino para tratar también de correlacionar sus propiedades, particularmente, las de transporte y reactividad, con las condiciones experimentales en que han sido preparados. También se trata de aprovechar estos conocimientos para modificar controladamente los PILCs de forma que posean una actividad mas especifica y optimizada hacia una función determinada.

En una primera etapa se optimizaron métodos de síntesis de distintos PILCs. El objetivo básico era alcanzar una comprensión de la Química asociada a estos procesos de síntesis con el fin de desarrollar un método de producción de estos materiales a escala piloto (*batchs* de 1 Kg). Se eligieron diversos tipos de arcillas de partida, tanto sintéticas como naturales, que incluían una saponita procedente de depósitos próximos a Madrid (yacimientos de Vicálvaro) cuyo interés económico e industrial es manifiesto. En colaboración con la empresa TOLSA S.A., se efectuó la caracterización y estudio de las propiedades de superficie de esta arcilla, incluyendo una evaluación de su actividad catalítica, de sus propiedades de adsorción, así como de la obtención de PILCs basados en dicha saponita (20).

Como anteriormente se ha indicado uno de los aspectos fundamentales sin resolver totalmente sobre los PILCs, radica en cómo, por qué y en qué condiciones tiene lugar la formación de los pilares intracristalinos. En este sentido hemos estudiado el mecanismo de formación de pilares de alúmina en la montmorillonita estándar de Wyoming (SWy), así como en esmectitas de otro origen y naturaleza. Es sabido que en realidad existen dos etapas en la preparación de los PILCs: la primera es la del intercambio iónico de una

muestra homoiónica (por ejemplo montmorillonita-Na^+) con especies policatiónicas de oxihidróxidos de aluminio (por ejemplo, el conocido como "Al13" que es una caja de Keggin de composición $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$). La segunda etapa (Esquema 4) consiste en la transformación de estos policationes en alúmina en un proceso de tratamiento térmico, a temperaturas superiores a 350°C. Nuestra contribución se basó en el seguimiento de la consolidación de los pilares de alúmina, es decir en la aplicación *in situ* durante la segunda etapa del proceso, de diferentes técnicas como difracción de rayos X, análisis térmico (ATG y DSC), adsorción de gases (superficie específica y porosidad), y medidas de impedancia electroquímica. Concretamente, está última técnica ha sido de gran importancia por su interés innovador para postular mecanismos de formación de los pilares, estudiando la conductividad iónica de los materiales pilareados en proceso de tratamiento térmico. También ha sido aplicada al estudio de las arcillas pilareadas resultantes tras la calcinación a temperaturas por encima de 450°C. La conductividad iónica observada se atribuye a la movilidad protónica que está relacionada con la acidez intracristalina de los PILCs (21).



Esquema 4. Representación modélica del proceso de formación de un pilar de alúmina (etapa de calcinación) en el espacio interlaminar de una esmectita.

Los estudios realizados mostraron que la conductividad iónica varía fuertemente como consecuencia de los procesos que tienen lugar durante el tratamiento térmico y la consecuente formación del Al-PILC: deshidratación y deshidroxilación de los distintos polioxihidroxicationes complejos, entre ellos el "Al_{13}" ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Tomando éste como ejemplo, se postula que en una fase inicial genera protones, de acuerdo con la expresión:

$$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+} \xrightarrow{\Delta} xH^+ + [Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{(7-x)+}$$

La eliminación de moléculas de agua y de grupos hidroxilo conlleva una generación de protones, que detecta y evalúa la técnica de la impedancia electroquímica, hasta que se alcanza finalmente una composición que corresponde aproximadamente a una alúmina intercalada. Conforme con esta técnica de impedancia se ha conseguido determinar con precisión el rango de temperaturas en que tiene lugar la generación de dichos iones H^+, responsable de la actividad catalítica propia de los Al-PILCs, y de distinguir diferente pasos intermedios entre el policatión y la alumina intracristalina (22). Además, puesto que la movilidad protónica es teóricamente modulable dependiendo del entorno al cual se asocian los iones H^+, se han preparado nuevos sistemas organo-inorgánicos derivados de arcillas pilareadas dotados de conductividad protónica controlable mediante incorporación de compuestos oxietilénicos cíclicos (éteres-corona) o poliméricos (polióxido de etileno, POE) (23).

Por otro lado, se sabe que los métodos de síntesis basados en la irradiación con microondas constituyen una alternativa válida para la síntesis tanto de materiales inorgánicos como de compuestos moleculares orgánicos y de cuyo empleo nuestro Grupo de investigación es pionero (7, 24). Otro importante objetivo del trabajo desarrollado en este tema, consistió en la síntesis de PILCs utilizando métodos alternativos de tratamiento térmico en la 2ª etapa del proceso (Esquema 4). En este caso, se han generado pilares de alúmina mediante irradiación con microondas de arcillas previamente intercaladas (1ª etapa) con los polioxihidroxicationes de aluminio (25). Las ventajas de este procedimiento con respecto al método convencional de tratamiento térmico son: i) economía de tiempo, ii) ahorro energético, y iii) obtención de materiales con características texturales, e incluso estructurales, distintas a las que presentan los materiales preparados por calcinación convencional. Los Al-PILCs resultantes fueron caracterizados mediante diferentes técnicas incluyendo la impedancia electroquímica y la RMN de sólidos (^{27}Al). Se ha encontrado que, en el dominio de temperaturas comprendido entre 190 y 430°C, los Al-PILCs sintetizados con microondas presentan mayor conductividad protónica que los Al-PILCs convencionales, lo cual es una indicación de que existe una mayor acidez intracristalina en estos materiales que en los Al-PILCs producidos convencionalmente.

Por otra parte, se ha conseguido modificar la acidez superficial de las arcillas pilareadas mediante la incorporación de especies orgánicas de carácter fuertemente ácido, como son los ácidos arilsulfónicos. Sistemas de tipo organo-inorgánico de base silícica o derivados de silicatos ya habían sido anteriormente preparados mediante reacciones de injerto de arilsilanos seguidas de la sulfonación de los anillos aromáticos (26). Estos últimos materiales tenían capacidad de actuar con buenos rendimientos en procesos catalíticos, como por ejemplo los de transposición molecular (27), pero presentaban el

inconveniente de que su preparación era muy laboriosa y poco aconsejable económicamente para ser llevada a cabo a escala mayor que la del laboratorio. La alternativa que ahora se presenta como aceptable consiste en impregnar PILCs mediante inclusión de ácido p-toluensulfónico rellenando microporos del material. Estos compuestos permiten con buen rendimiento y aceptable selectividad la obtención catalítica del bisfenol-A, que es uno de los componentes mas importantes de las resinas epoxi. Además, se ha encontrado que la actividad catalítica de estos nanocompuestos (derivados de Zr- y Al- PILCs), en la reacción de isobuteno y metanol para formar el metilterbutiléter (MTBE)[1], es una de las mejores encontradas hasta la fecha por su rendimiento y suaves condiciones de reacción (70-80°C). Presenta, no obstante, el inconveniente de un elevado grado de coquización debido a la condensación de los anillos aromáticos inherentes al ácido p-toluensulfónico promovida por la acidez Lewis/Brönsted que presenta el sistema. La impedancia electroquímica ha sido nuevamente una técnica muy valiosa para caracterizar estos sistemas, ahora de muy intensa acidez.

Las potenciales aplicaciones que derivan de estas investigaciones pueden incidir en tecnologías avanzadas. Así, el hecho de poder disponer de nuevos materiales, en nuestro caso derivados de arcillas, con una elevada conductividad protónica, constituye una alternativa, quizás válida, para encontrar nuevos sistemas operativos en dispositivos actualmente en desarrollo como es la pila de combustible. Se trata de un sistema electroquímico en el que sustancias combustibles, como hidrógeno o metanol, se combinan con oxígeno produciendo electricidad en un proceso limpio y económico, en el cual, entre otros, intervienen materiales de elevada conductividad protónica. De aquí que actualmente exista un enorme interés en encontrar nuevos conductores protónicos de base inorgánica o polimérica (membranas PEM) y que los sistemas organo-inorgánicos derivados de arcillas que hemos investigado representen una contribución hacia la búsqueda de nuevos materiales funcionales de interés para estos dispositivos.

Materiales fotoactivos basados en arcillas y colorantes orgánicos

La preparación de nanocompuestos organo-inorgánicos basados en la incorporación de moléculas orgánicas colorantes en sólidos laminares del tipo de las esmectitas, así como en aluminosilicatos tridimensionales como las zeolitas, es también un campo de investigación de creciente desarrollo en la Ciencia de los materiales funcionales. Diversos trabajos han sido publicados recientemente (28), mostrando el alto potencial innovador de insertar colorantes orgánicos o moléculas polarizables en sólidos 2D y 3D para lograr diversas aplicaciones basadas en las propiedades ópticas de estos materiales (almacenamiento óptico de información y dispositivos para óptica no lineal, fundamentalmente). Así, por ejemplo, puede citarse la obtención de materiales que incorporan en cavidades zeolíticas moléculas orientadas de colorantes, para la generación de segundos armónicos de utilidad en la construcción de láseres de color con duplicación de frecuencia (29). La preparación de nanocompuestos basados en la asociación a nivel molecular entre colorantes y silicatos puede conseguirse por diversos procedimientos: mediante intercambio iónico con soluciones de especies catiónicas, por síntesis del colorante *in situ* dentro de cavidades intracristalinas o incluso, por síntesis del sólido anfitrión en torno a moléculas de colorantes que actúan como plantilla para la

[1] Importante compuesto de actividad antidetonante que sustituye al plomo en la gasolina.

generación de espacios intracristalinos donde la especie orgánica permanece confinada (30).

Nuestra contribución en este campo se refiere a la preparación de nuevos materiales nanocompuestos basados en la adsorción de colorantes orgánicos catiónicos (azul de metileno, naranja de acridina, tioflavina, acriflavina, violeta cristal y verde de metilo) en sepiolita. Todos ellos, tienen una relación estructural adecuada permitiendo establecer correlaciones entre la geometría que adoptan en fase adsorbida y las propiedades ópticas de los materiales organo-inorgánicos resultantes. Se ha conseguido demostrar que algunos colorantes, como por ejemplo el azul de metileno, son capaces de penetrar, al menos parcialmente, en los canales de la sepiolita con lo cual se dispone ahora de una vía para conseguir ordenaciones unidimensionales de dichos colorantes. Estos estudios han permitido también postular un modelo de adsorción para el mencionado colorante catiónico y el violeta cristal en la sepiolita (31). El modelo tiene en cuenta la existencia de dos tipos de centros de adsorción: neutros y eléctricamente cargados y explica el por qué solo en ciertos casos (baja concentración inicial y adecuada topología de la molécula del colorante) se produce una inserción en los túneles estructurales de la sepiolita.

Por otro lado, deben señalarse otras aplicaciones que derivan de la adsorción de colorantes en minerales de la arcilla. Así, es sabido que puede conseguirse la estabilización de ciertos pesticidas fotolábiles mediante su co-adsorción con colorantes orgánicos sobre arcillas como por primera vez mostraron los estudios desarrollados por el grupo de León Magulies en Israel (32). Nuestra aportación se refiere al empleo de la sepiolita modificada por la adsorción previa de colorantes catiónicos incorporando pesticidas fotolábiles ampliamente utilizados por su baja toxicidad, como es el caso de la trifluoralina, (33). Estas investigaciones presentan interés porque contribuyen al aprovechamiento de estas formulaciones organo-inorgánicas que hacen que la sepiolita pueda ser transformada en material funcional al asociarse a colorantes, que en este caso pueden potenciar futuras aplicaciones del silicato en el control ecológico de sustancias bioactivas.

Membranas compuestas ionoselectivas basadas en arcillas

Algunos autores han aprovechado la capacidad de formación de complejos selectivos con iones metálicos que tienen ciertos compuestos macrocíclicos, como los éteres corona y los criptandos, para preparar membranas líquidas y de soporte orgánico (34). Estos compuestos macricíclicos han sido intercalados por primera vez en nuestro laboratorio utilizando diferentes esmectitas homoiónicas (35). La intercalación de estos compuestos conlleva un desplazamiento del agua interlaminar, es decir de la esfera natural de solvatación de los cationes de cambio, con la formación de complejos estables donde los macrociclos son ligandos que se coordinan directamente a dichos cationes interlaminares. La disposición de dichos complejos en la interlámina depende de la cantidad y naturaleza del compuesto intercalado, así como de las características cristaloquímicas del filosilicato (incluidos los cationes de cambio).

Una de las aplicaciones que hemos ensayado en base a estos complejos interlaminares, se refiere a la capacidad de inmovilizar compuestos macrocíclicos en

matrices basadas en arcillas, con el objetivo de preparar nuevas membranas iono-selectivas. Con este propósito, hemos utilizado algunos filosilicatos 2:1, como la montmorillonita-Na^+ que presenta la ventaja de formar coloides estables, para preparar membranas compuestas donde pudiera ser operativo un mecanismo de transporte facilitado (36). No obstante, estos materiales de intercalación no reúnen, por si solos, los requerimientos de una membrana, debido a problemas de resistencia mecánicos, por lo que se hizo necesario su encapsulado empleandose para ello una película delgada de polibutadieno (Figura 2), que proporciona a dichas membranas una conformación de tipo *sandwich.*

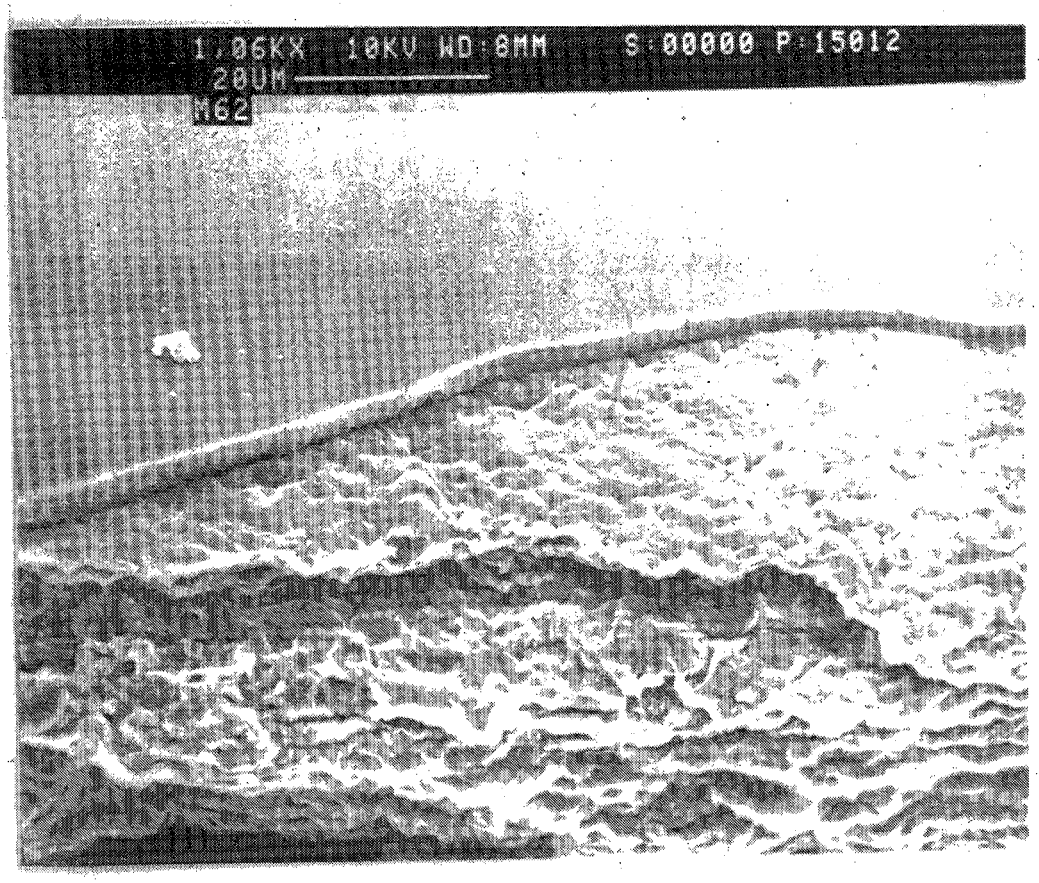


Fig.2.- Imagen de una membrana basada en un film del compuesto de intercalación 18-corona-6 en montmorillonita sódica, recubierto con una capa de polibutadieno.

Para evaluar la actividad de estos materiales como membranas ionoselectivas, se ha aplicado la técnica de la impedancia electroquímica para conocer cual es la resistencia iónica de las membranas en su comportamiento frente a electrólitos basados en diferentes soluciones acuosas salinas. Los resultados obtenidos muestran que la resistencia iónica de la membrana depende no sólo de la naturaleza intrínseca del material que la compone, sino también de la naturaleza del electrólito seleccionado y del espesor de la película de polibutadieno.

En general, estas nuevas membranas han resultado ser selectivas a los iones metálicos en solución, donde el paso de iónes a través de la membrana se discrimina en función del tamaño del catión hidratado y/o de su energía de hidratación. Además, la naturaleza del compuesto macrocíclico puede ser determinante en la selectividad iónica observada, la cual puede explicarse mediante diferentes efectos relacionados con el mecanismo controlante del proceso de separación iónica. Puede postularse uno de ellos en base exclusivamente a fenómenos de percolación de los iones ("efecto *tamiz*") como consecuencia de la migración del electrólito a través de los canales de la membrana, siguiendo en este caso un mecanismo difusional (transporte pasivo). No obstante, considerando la gran cantidad de agua retenida por la membrana, puede admitirse que el compuesto de intercalación del silicato se encuentra en estado coloidal, permitiendo también a que contribuya el ligando macrocíclico como agente transportador según un mecanismo de transporte facilitado. Así por ejemplo, en membranas basadas en el compuesto montmorillonita-Na^+/18-corona-6, la alta resistencia al paso de los iones tetrabutilamonio (catión voluminoso) o Ca^{2+} (energía de hidratación alta, y que "arrastra" moléculas de agua) se puede explicar en base a cualquiera de los dos mecanismos propuestos. En efecto, este éter corona no forma complejos con dichos cationes, ni siquiera en disolución, y además el elevado impedimento estérico que presentan ambos iones desfavorecería su migración por canales microporosos.

Materiales electroactivos derivados de arcillas

La inclusión selectiva de especies iónicas o moleculares en los espacios intracristalinos de sólidos organizados bidimensional o tridimensionalmente (estructuras 2D o 3D), constituye un área de interés creciente en el ámbito de la Ciencia de los materiales funcionales. En efecto, el desarrollo de nuevos dispositivos electroquímicos, incluyendo las baterías de litio, está estrechamente relacionado con el progreso de la investigación sobre los procesos de intercalación de iones de metales alcalinos junto a especies orgánicas de carácter iónico, molecular o polimérico . La transcendencia e interés de estos materiales electroactivos es evidente, si se tiene en cuenta que constituyen la base de dispositivos avanzados como son por ejemplo las baterías secundarias de estado sólido (recargables) o los sistemas electrocrómicos (*displays y smart windows*) de reciente comercialización (37).

Ya se ha mencionado anteriormente la posibilidad de preparar materiales organo-inorgánicos mediante intercalación de éteres corona y criptandos en filosilicatos de tipo 2:1 (35). Este hecho abrió entre otras posibilidades novedosas la de la obtención de nuevos conductores iónicos de naturaleza híbrida donde es posible controlar la movilidad intracristalina variando la naturaleza de lo cationes de cambio (Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, etc) de arcillas de esmectíticas homoiónicas. Los materiales de intercalación

resultantes presentan conductividades iónicas dependientes de la naturaleza del material intercalado que actúa con mayor o menor poder acomplejante de los iones interlaminares como se ilustra en la figura 3 (38).

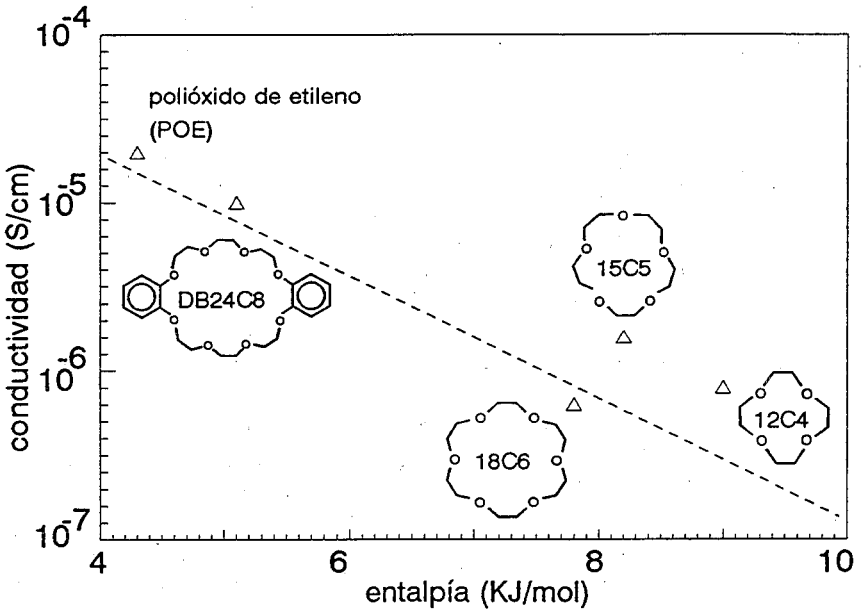


Fig.3.- Valores de la conductividad iónica de materiales de intercalación de compuestos oxietilénicos en montmorillonita sódica en función de la entalpía de formación del complejo interlaminar. Los éteres corona representados son: 12-corona-4 (12C4), 15-corona-5 (15C5), 18-corona-6 (18C6) y dibenzo-24-corona-8 (DB24C8).

Por otro lado, la intercalación de determinados materiales poliméricos ha representado una nueva posibilidad para preparar materiales *nanocompuestos* derivados de filosilicatos 2 :1 con propiedades electroactivas . En realidad, pueden distinguirse dos tipos de polímeros electroactivos: a) *polímeros conductores iónicos*, y b) *polímeros conductores electrónicos*. Los primeros transportan la señal eléctrica mediante iones débilmente coordinados a un polímero, como es por ejemplo el polióxido de etileno (POE), mientras que en los polímeros conductores electrónicos, como es por ejemplo el caso de la polianilina (PANi), se facilita el paso de corriente eléctrica al poseer la macromolécula un sistema de dobles enlaces conjugados. Debe destacarse que la posibilidad de intercalar polímeros conductores en sólidos inorgánicos de estructura laminar como las arcillas, constituyó el primer ejemplo de una nueva vía para obtener compuestos híbridos organo-inorgánicos (nanocompuestos) en los que el carácter aislante, semiconductor o conductor iono/electrónico de la matriz inorgánica, puede jugar un papel complementario o sinérgico con las características intrínsecas de un polímero electroactivo determinado (39). En este sentido, las esmectitas constituyen un modelo extraordinariamente útil para estudiar los intercalares de POE , PANI y otros polímeros conductores. A continuación nos referiremos aquí concretamente a los

intercalares de conductores iónicos poliméricos en arcillas que fueron primeramente descritos en nuestro Grupo (40).

Los polioxietilenos (POEs) son polímeros capaces de formar complejos con iones alcalinos actuando como disolventes de sales, formando así electrólitos sólidos con aplicación como conductores iónicos (41). Posteriormente hemos descrito la preparación de nuevos materiales basados en la intercalación de POEs en filosilicatos 2:1, correlacionando la estructura de los materiales de intercalación con su conductividad iónica (40a). Se ha podido determinar que el polímero se asocia en el espacio intracristalino a los cationes de cambio (alcalinos, alcalino-térreos, amonio, etc.) adoptando la conformación helicoidal que caracteriza a gran número de los complejos *convencionales* POE-sales de metales alcalinos (Figura 4).

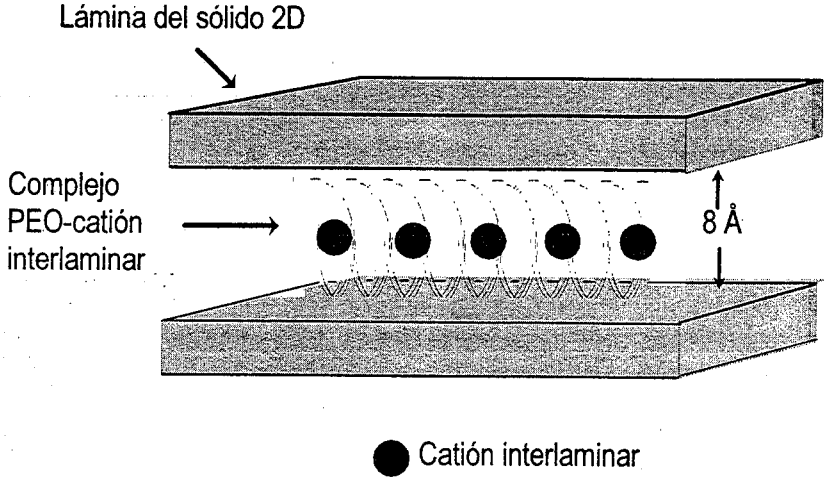


Fig. 4.- Modelo estructural representando el compuesto de intercalación de polióxido de etileno (POE) en una esmectíta homoiónica (40a).

Se ha podido mostrar, mediante aplicación de la impedancia electroquímica, que los materiales de intercalación de estos compuestos oxietilénicos poliméricos en filosilicatos, exhiben propiedades de conductividad iónica asociada al catión interlaminar. Esto ocurre en particular cuando los cationes de cambio son iones Na^+ y Li^+, habiéndose observado que las conductividades son mucho más elevadas que la del silicato no intercalado y que además, mantienen la anisotropía de dicha propiedad inherente a la estructura laminar de la arcilla. Asimismo, estos materiales presentan una conductividad iónica que es de naturaleza exclusivamente catiónica ya que el contra-ión constituido por las láminas del silicato (anión de radio infinito) lógicamente permanece inmóvil en el transporte de la señal eléctrica. Esta conductividad es aproximadamente del mismo orden de magnitud que la determinada en complejos de dicho polímero con sales metálicas, presentando la ventaja con respecto a estos últimos sistemas, de ser operativa a temperaturas mucho más elevadas.

Conclusión

A lo largo de este trabajo se ha mostrado cómo es posible desarrollar materiales funcionales a partir de una materia prima tan común como es la arcilla. Empleada desde hace siglos para fabricar materiales estructurales, como los ladrillos y vasijas o incluso materiales compuestos (*composites*) como es el adobe -mezcla de paja y barro- entre otros, no debemos olvidar el pasaje bíblico que hace mención a su uso en la Creación del Hombre[2] (*Génesis* **II**, 7). De aquí, que nos podamos aventurar a afirmar que el Ser Humano es el material funcional derivado de la arcilla mas avanzado, ¡y dificilmente superable a sí mismo!.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece la colaboración prestada a lo largo de muchos años por aquellas personas que a través de sus trabajos en temas relacionados con las arcillas, han contribuido a consolidar nuestro equipo de investigación actual en el ICMM. Entre otros deseo citar a Blanca Casal, Elvira Gutiérrez, Antonio Aznar y Pilar Aranda, quienes realizaron sus Tesis Doctorales en los temas aquí tratados. También quiero agradecer de manera muy especial a los profesores J.J. Fripiat y J.M. Serratosa su incondicional apoyo para desarrollar nuestra actividad. Gracias también a los diversos Organismos y Entidades por la financiación de Proyectos (BRITE-EURAM y otros europeos, CICYT, DIGICYT, Fundación Ramón Areces, etc.). Todo ello ha hecho posible realizar la investigación aquí descrita.

REFERENCIAS

1. Anónimo, *Boletín de la Sociedad Española de Materiales* (SEMAT), N°1, 1 (1997).
2. E. Ruiz-Hitzky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt,* **161**, 433 (1988)
3. J.A. Rausell-Colom, J.M. Serratosa, "Reactions of clays with organic substances" en *Chemistry of Clays and Clay Minerals,* p. 371, A.C.D. Newman ed., The Mineralogical Society, Londres, 1987
4. E. Gutiérrez, *Reacciones de transposición en espacios intracristalinos de materiales inorgánicos. Activación por microondas*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1989
5. M.T. Molina, M.J. Martín, E. Ruiz-Hitzky, "Aplicación de la radiación de microondas en reacciones de transposición de Claisen y en reacciones tandem Claisen-Diels-Alder", *Libro de Resúmenes, 24 Reunión Bienal de la Real Soc. Esp. de Quím.*, p.785, Torremolinos, Septiembre 1992.
6. E. Ruiz-Hitzky, "Fenómenos de superficie", en *Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de preparación y caracterización,* J.M. Albella y col., eds., Colección de Textos Universitarios núm. 20, CSIC, Capítulo 6, p.201, Madrid, 1993.

[2] *Formó, pues el Señor Dios al hombre del* ***lodo de la tierra****, e inspiróle en el rostro un soplo o espíritu de vida, y quedó hecho el hombre viviente con alma racional*

7. E. Gutiérrez, A. Loupy, G. Bram, E. Ruiz-Hitzky, *Tetrahedron Lett.*, , **30**, 945 (1989).
8. G. Bram, A. Loupy, "Silica-supported reagents: reactions in dry media" en *Preparative Chemistry using supported reagents*, P. Lazlo, ed., p. 387, Academic Press, San Diego, 1987.
9. E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, L. Lami, A. Alvarez, *Patente Española, Nº.* P9601359 (junio 1996).
10. E. Gutierrez, E. Ruiz-Hitzky, "Molecular rearrangement reactions on pillared clays", en *Pillared Layered Structures: current trends and applications,* I.V. Mitchell, ed., Elsevier Applied Science, p. 199, Londres, 1990.
11. T.J.Pinnavaia, M.F. Thorpe, eds. *Access in Nanoporous Materials*, Plenum Press, Nueva York, 1995.
12. L. Capovilla, P. L' Abée., G. Reverdy G., *Langmuir*, **7**, 2000 (1991).
13. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, B. Casal, J.C. Galvan, *Adv. Mater.*, **7**, 180 (1995).
14. G.M. Brindley, R.E. Sempels, *Clay Minerals*, **12**, 229 (1977).
15. a) D.E.W. Vaughan, R.J. Lussier, J.S. Jr. Magee, US Patent 4,176,090, 1979; b) J. Shabtai, R. Lazar, A.G. Oblad, en *Proc. Int. Cong. Catalysis*, T. Seiyama, K. Tanabe, eds., Elservier p. 829, Amsterdam, 1980.
16. a) D. Plee, A. Schutz, G. Poncelet, J.J. Fripiat, en *Catalysis by Acids and Bases: Studies in Surface Science and Catalysis*; B. Imelik y col., eds.; Elsevier, p. 343, Nueva York, 1985; b) D. Plee, F. Borg, L. Gatineau, J.J. Fripiat, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2362, (1985); c) A. Schutz, W.E.E. Stone, G. Poncelet, J.J. Fripiat, *Clays Clay Miner.* **35**, 251 (1987).
17. K. Ohtsuka, *Chem. Mater.*, **9**, 2039 (1997).
18. a) W. Jones, G. Poncelet, E. Ruiz-Hitzky, J.C. Galván, P. Pomonis, H. Van Damme, F. Bergaya, N. Papayanakos, N. Gangas, *The synthesis, characterization and application of pillared clays (PILCs) produced in large quantities*, Informe para publicación de 26-10-97; Contrato Nº BR2-CT-94-0629 EU BRITE/EURAM-II Projecto Nº 8211, 1997; b) E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, J.C. Galván, P. Aranda, A.M. de Andrés, J. Merino, A. Jiménez-Morales, R. Jiménez, A. Villanueva, J.F. Weng *Investigaciones sobre arcillas pilareadas desarrolladas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid,* XII Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas, Santiago de Compostela, 1997.
19. a) "Concerted European Action on pillared layered structures (CEA-PLS)", BRITE-EURAM Programme (1991-95) ; b) "The synthesis, characterization and application of pillared clays (PILCs) produced in large quantities" BRITE-EURAM-II Project No. BRE2-CT94-0629 (1995-1997)."
20. B. Casal, J. Merino, E. Ruiz-Hitzky, E. Gutierrez, A. Alvarez *Clay Miner.* **32**, 39 (1997).
21. E. Ruiz-Hitzky, J.C. Galván, J. Merino, B. Casal, P. Aranda, A. Jiménez-Morales, *Solid State Ionics* , **85**, 313 (1996).
22. J.C. Galván, A. Jiménez-Morales, R. Jiménez, A. Villanueva, P. Aranda, M. Crespin, E. Ruiz-Hitzky, "*Electrochemical impedance spectroscopy applied to the study of the formation mechanism of Al-pillared clays*" (en preparación).
23. E. Ruiz-Hitzky, J.C. Galván, J. Merino, B. Casal, P. Aranda, A. Jiménez-Morales, *Solid State Ionics* , **85**, 313 (1996).
24. G. Bram, A. Loupy, M. Majdoub, E. Gutiérrez, E. Ruiz-Hitzky, *Tetrahedron*, **46**, 5167 (1990).

25. A. de Andrés, J. Merino, J.C. Galván, E. Ruiz-Hitzky en "Tendencias en la Ciencia de los Materiales", Domínguez M., ed., Univ. Cádiz, p. 462, Cádiz, 1996.
26. A.J. Aznar, E. Ruiz-Hitzky , *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **161**, 459 (1988); A.J. Aznar, J. Sanz, E. Ruiz-Hitzky , *Colloid. Polym. Sci.*, **270**, 165 (1992)
27. E. Gutiérrez, A. Aznar, E. Ruiz-Hitzky en *Studies in Surface Science Catalysis: Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, p. 211, M. Guisnet y col. eds. Elsevier Sci. Pub., B.V. Amsterdam, 1988.
28. G.A. Ozin, *Adv. Mater.*, **4**, 612 (1992).
29. J. Caro, G. Figer, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, B. Zibrowius, *Adv.Mater.* **4**, 273 (1992).
30. a) J. Cenens, R.A. Schoonheydt, *Clays Clay Miner.* **36**, 214 (1988); b) A. Aznar, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, I. López-Arbeloa, F. López-Arbeloa, J. Santaren, A. Alvarez, *Clay Miner.* **27**, 101 (1992); c) S. Wohlrab, R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, *Zeolites* **12**, 862 (1992).
31. G. Rytwo, S. Nir, L. Margulies, B. Casal, J. Merino, E. Ruiz-Hitzky, J.M. Serratosa, *Clays & Clays Miner.* (en prensa)
32. a) L. Margulies, H. Rozen, E. Cohen, *Nature,* **315**, 658 (1985); b) L. Margulies, H. Rozen, E. Cohen, *Clays Clay Miner.,* **36**, 159 (1988); c) L. Margulies, T. Stern, B. Rubin, L.O. Ruzo, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 152 (1992).
33. J. Merino, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, J.M. Serratosa en *Advances in Clay Minerals,* p.264, M. Ortega-Huertas, A. López-Galindo, I. Palomo-Delgado, eds., Granada, 1996.
34. a) J.H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, J. Willey & Sons, p.184, Nueva York, 1982; b) R.D. Armstrong, G. Horavai, *Electrochim. Acta*, **35**, 1 (1990).
35. a) E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, *Nature*, **276**, 596 (1978); b) E. Ruiz-Hitzky, B. Casal en *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*, R. Setton, ed., NATO ASI series, Serie C: Mathematical and Phisical Seciences, Reidel Publish. Co., Vol. 165, p.179, Dordrecht, 1986 ; c) B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, *Clay Min.* **21**, 1 (1986); d) B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, *Opt. Pur. Apl.* **18**, 49 (1985); e) B. Casal, P. Aranda, J. Sanz, E. Ruiz-Hitzky, *Clay Min.,* **29**, 191 (1994) ; f) B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, L. Van Vaeck, F.C. Adams, *J. Incl. Phenom.* **6**, 107 (1988); g) P. Aranda, B. Casal, J.J. Fripiat, E. Ruiz-Hitzky, *Langmuir*, **10**, 1207 (1994).
36. a) P. Aranda, J.C. Galván, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, *Coll. & Polym. Sci.*, , **272**, 712 (1994); b) P. Aranda, J.C. Galván, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, *Key Engin. Mater.*, **61-62**, 469 (1991).
37. a) M. Balkanski, C. Delmas (Eds.), *"Solid state ionics, european materials reseach society"*, U.E, Report (1991); b) K. Brandt, *Solid State ionics*, **69**, 173, (1994); c) G. Pistoia, *"Lithium batteries: new materials, developments and perspectives"* ed. G. Pistoia, Elsevier, Amsterdam, 1994.
38. P. Aranda, J.C. Galván, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, *Electrochimica Acta*, **37**, 1573 (1992).
39. E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* **5**, 334 (1993)
40. a) E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, *Adv. Mater.* **2**, 545 (1990); b) P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* **4**, 1395, (1992); c) P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Acta Polymer.*, **45**, 59 (1994).
41. M.B. Armand, *Adv. Mater.*, **2**, 278 (1990)

DINÁMICA LITORAL Y BALANCE SEDIMENTARIO: UN PROYECTO DE INVESTIGACIÓN DEL ENTORNO DE LA BAHÍA DE CÁDIZ

Francisco López Aguayo

Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica y Petrología y Geoquímica. Facutad de Ciencias del Mar.
11510 Puerto Real. Universidad de Cádiz

Dinámica litoral y balance sedimentario : un proyecto de investigación del entorno de la Bahía de Cádiz.

Francisco López Aguayo

Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica y Petrología y Geoquímica. Fac. Ciencias del Mar. 11510 Puerto Real. Universidad de Cádiz.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Cuando se me invitó por parte de la Junta Directiva de la Sociedad Española de Arcillas para que presentara el proyecto de investigación en el que está trabajando mi Grupo (RNM-161), pensé en la posibilidad de dejarlo pasar, pues de hecho nuestros trabajos actuales cada vez se separan más del estudio de los minerales de la arcilla.

No obstante, alguien que, como yo, ha trabajado con cierta continuidad en la mineralogía de arcillas, se plantea el reto de seguir en este campo y de buscar nuevas aplicaciones a lo que representa mi línea básica de trabajo.

Es por eso que en el proyecto que voy a presentar hay una parte importante dedicada a la mineralogía de arcillas y que al final de la charla, como colofón, comentaré algunos de los resultados ya obtenidos.

Después de este preámbulo comenzaré por el principio y este no es otro que plantear el **objetivo básico del proyecto**, que se resume **en conocer todos aquellos procesos que permitan explicar si se produce un balance sedimentario entre erosión de la zona costera y la sedimentación en la plataforma continental adyacente**.

El conocimiento de este balance hace necesario reconstruir el comportamiento morfodinámico actual y reciente de las áreas litorales, a la vez que se determina la dinámica sedimentaria. De esta forma pueden deducirse las relaciones de intercambio con la plataforma continental adyacente. La combinación de estos dos aspectos fundamentales nos puede permitir establecer el modelo de transporte y dispersión de los sedimentos.

Para desarrollar este modelo parece necesario utilizar trazadores que permitan hacer observaciones de cómo es el transporte y la dispersión. A este respecto los minerales de la arcilla pueden constituir un magnífico instrumento, ya que al concentrarse especialmente en la fracción fina son utilizables en el sentido de conocer la dispersión de los sedimentos.

VARIABLES A CONSIDERAR

Aunque hay que indicar que se tiene un buen conocimiento de los movimientos de las masas de agua del mar y los procesos sedimentarios en la plataforma continental externa a gran escala. En áreas próximas al litoral, la complejidad de los procesos

aumenta y es muy difícil conocer los mecanismos de intercambio sedimentario, ya que aparecen nuevas variables a considerar, como son:

Forma de la costa
Cuenca hidrográfica en la que se asienta
Procesos de reflexión y refracción del oleaje
Tipo de desembocaduras fluviales presentes

La intervención antropogénica puede ser otra variable con importancia creciente, ya que el medio litoral representa el elemento más frágil del sistema continente-mar.

Cómo y donde hay erosión y sedimentación litoral es un proceso que depende de la capacidad de transporte del medio y de los factores geológicos regionales, relacionados con:

TIPOS DE CORRIENTES LITORALES
DIRECCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DEL OLEAJE
RÉGIMEN HIDROGRÁFICO DE LA CUENCA
ESTRUCTURA TECTÓNICA
HISTORIA GEOLÓGICA RECIENTE

La formación de playas y su persistencia es la consecuencia del equilibrio dinámico entre factores antagónicos, ocasionalmente concurrentes, identificados sistemáticamente como:

La oscilación eustática del nivel del mar, los movimientos epirogénicos y los procesos de subsidencia
Los aportes detríticos continentales y
La energía del oleaje incidente y sus características

La oscilación eustática del mar ligada a factores climáticos de orden planetario afecta a todas las costas, a este respecto se puede decir que: **EL NIVEL DEL MAR ESTÁ ACTUALMENTE ASCENDIENDO**. Este hecho representa inicialmente una condición favorable a la erosión costera.

Por su parte, la regresión marina favorece la formación de playas, el aporte sedimentario provoca su crecimiento, mientras que la transgresión marina es otro factor de erosión. **La relación antagónica entre aportes y acción marina es evidente.**

La acción antropogénica influye directa o indirectamente en el equilibrio del litoral por:

Eliminación directa de materiales, por extracción o por interceptación, debida a regulación fluvial.
Realización de determinadas construcciones, ya sea para protección o para usos definidos, causa importante de alteraciones locales del equilibrio litoral.

En relación con los procesos de dispersión y sedimentación de la materia particulada en la plataforma continental adyacente, hay que conocer:

CARACTERÍSTICAS FISIOGRÁFICAS DEL ÁREA
LITOLOGÍA DE LA CUENCA (fig. 1)
GRANULOMETRÍA DE LOS SEDIMENTOS (fig. 2)
LOS DIFERENTES AMBIENTES SEDIMENTARIOS
DINÁMICA DE INTERCAMBIO ENTRE AMBAS (fig. 3)

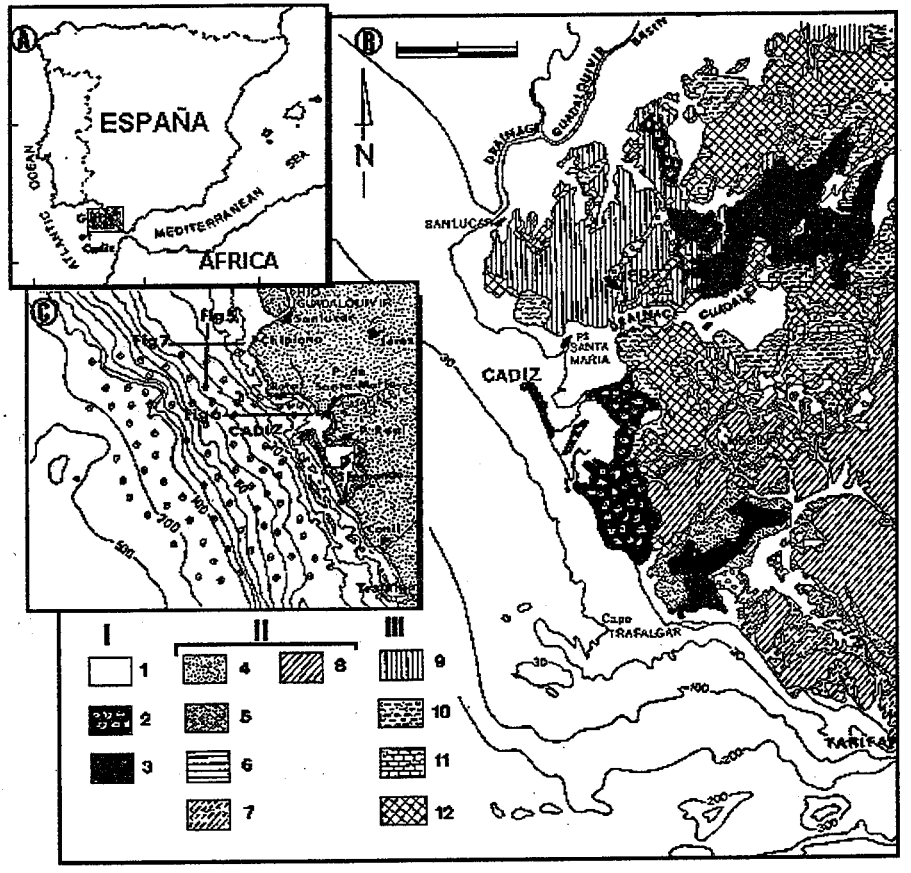


Fig. 1.- Esquema geológico básico de la cuenca. I: Sedimentos postorigénicos: (1) Cuaternario, (2) Plioceno, (3) Mioceno. II: Unidades del Campo de Gibraltar: (4) Mioceno inferior, (5) unidad de Algeciras, (7) Otras unidades (Jurásico-Mioceno inf.) (8) Unidad del Aljibe. III: Subbético medio: (9) Moronitas, (10) Cretácico, (11) Jurásico, (12) Triásico (tomado de Gutiérrez Mas et al., 1996).

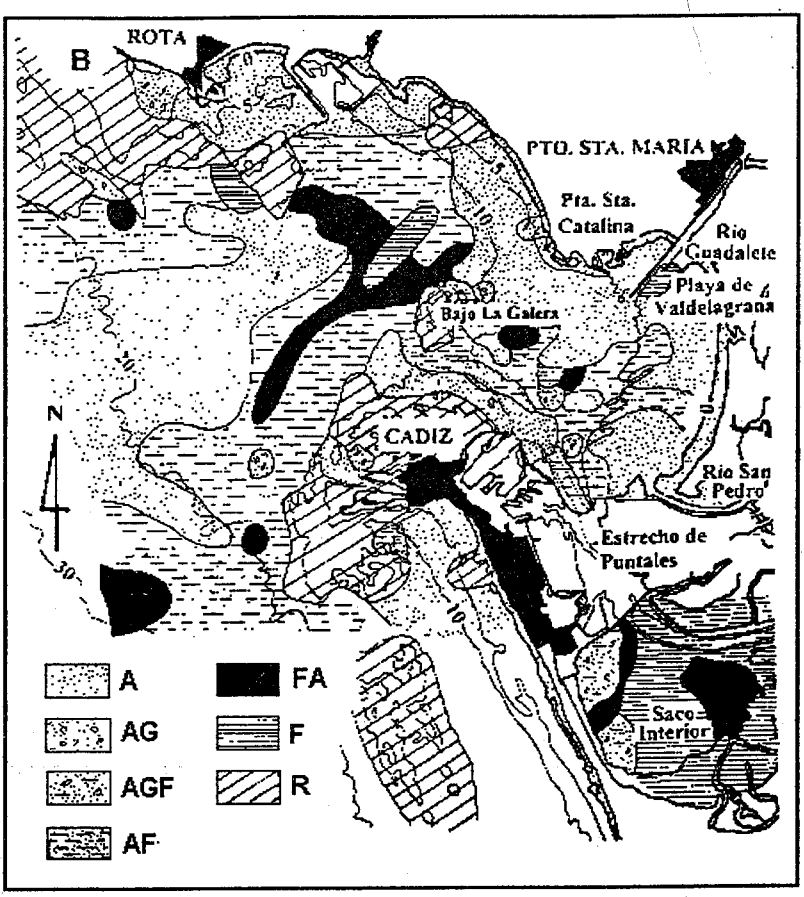


Fig. 2. Distribución de facies granulométricas en los sedimentos de la Bahía de Cádiz y plataforma continental adyacente. A: arena; AG: arena y grava; AGF: arena y grava y fango; AF: arena fangosa; FA: fangos arenosos; F: fangos y R: afloramientos rocosos (tomado de Parrado Román et al., 1996).

Nosotros creemos que el balance erosión-sedimentación puede ser descrito mediante diversas variables susceptibles de ser cuantificadas. Para lo que es necesario reconstruir:

EL COMPORTAMIENTO MORFODINÁMICO ACTUAL Y RECIENTE DE LAS ÁREAS LITORALES IMPLICADAS Y ESTUDIAR LA DINÁMICA SEDIMENTARIA.

Fig. 3. Trayectoria de las corrientes de reflujo mareal a partir de las direcciones de las "formas de fondo" transversales y distribución de facies granulométricas (tomado de Parrado Román et al. 1996).

DESARROLLO DE MODELOS.

De esta manera se pueden deducir las relaciones de intercambio con la plataforma adyacente. La combinación de estos dos aspectos fundamentales permiten establecer modelos de transporte y dispersión de los sedimentos útiles en cualquier área.

Los objetivos intermedios incluyen aspectos tales como:

Evaluación de los procesos erosivos en el litoral y del transporte de sedimentos en la cuenca fluvial implicada.
Determinación de la dinámica litoral a partir de investigaciones de los procesos litorales históricos y actuales.
Caracterización de la plataforma continental interna y de su dinámica sedimentaria, con tipificación de los ambientes sedimentarios y sus factores de control y estudio sedimentológico de los materiales transportados y dispersados.
Desarrollo de modelos no-lineales de comportamiento, pues la evolución morfosedimentaria reciente presenta una distribución local con variaciones espacio-temporales, que provocan interacciones no-lineales.

Si analizamos de manera algo más pormenorizada los diferentes ambientes en los que se puede dividir la franja litoral, considerada de forma amplia, encontramos que en cada caso las tareas a realizar son distintas, por lo se pormenorizan en dos grupos diferentes, zona litoral y plataforma interna.

ZONA LITORAL

La reconstrucción del comportamiento morfodinámico actual y reciente de la costa hace necesario conocer los factores geológicos que la controlan, para ello es necesario partir de un estudio neotectónico que determine la deformación del substrato y su influencia en la forma de las playas y en el control de las corrientes sublitorales.

Las tareas más importantes a realizar serían:

1) Estudio neotectónico de la costa, con incidencia especial en la historia geológica del Cuaternario.
2) Seguimiento de la evolución costera con métodos de teledetección.
3) Realización de series de perfiles en playas y caracterización mineralógica y granulométrica de las mismas, junto con algunas determinaciones de características físicas. (fig. 4)
4) Estudio morfodinámico realizado considerando los datos históricos disponibles y las fotografías aéreas de los distintos vuelos existentes.

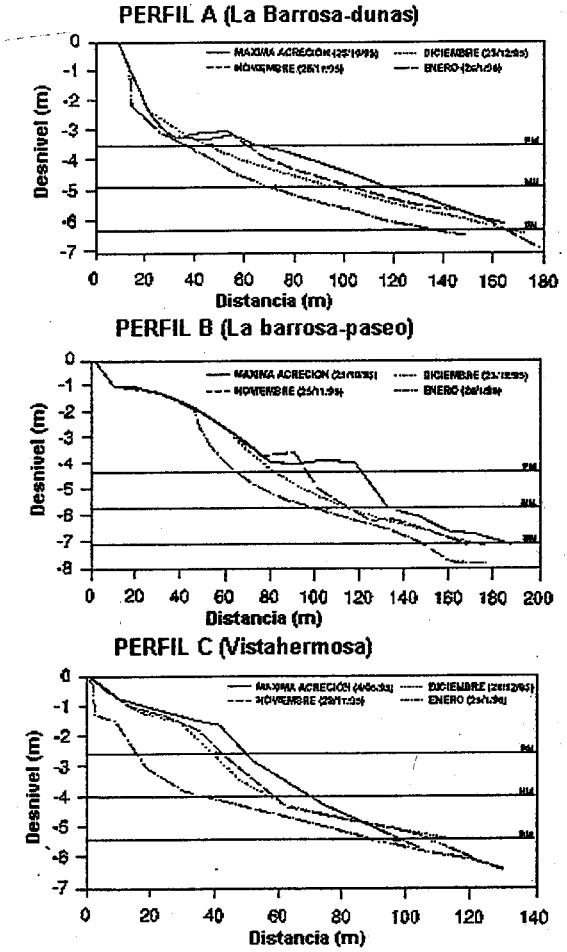


Fig. 4. Comportamiento de perfiles de playa en la Bahía de Cádiz frente a temporales de invierno.

PLATAFORMA CONTINENTAL

Los procesos de dinámica sedimentaria que ocurren en la plataforma interna y sus relaciones de intercambio con la externa se determinarán a través de las tareas siguientes:

1) Evolución sedimentaria aplicando métodos propios de la estratigrafía sísmica (perfiles sísmicos de alta resolución).
2) Dinámica de fondos y su distribución textural con sonar de barrido lateral (trayectorias de los flujos y corrientes de fondo).
3) Reconocimiento, tipificación y clasificación de sedimentos: granulometría, mineralogía y geoquímica.

4) Diferenciación y tipificación de ambientes sedimentarios: control de la sedimentación.
5) Determinación de la sucesión temporal de procesos sedimentarios ritmos y ciclos sedimentarios: evolución sedimentaria de la cuenca. (fig. 5)
6) Modelización de los procesos dinámicos relacionados con la sedimentación reciente.
7) Efectos de la antropización sobre la dinámica sedimentaria: alteración de fondos por dragado, residuos sólidos, rellenos, etc.

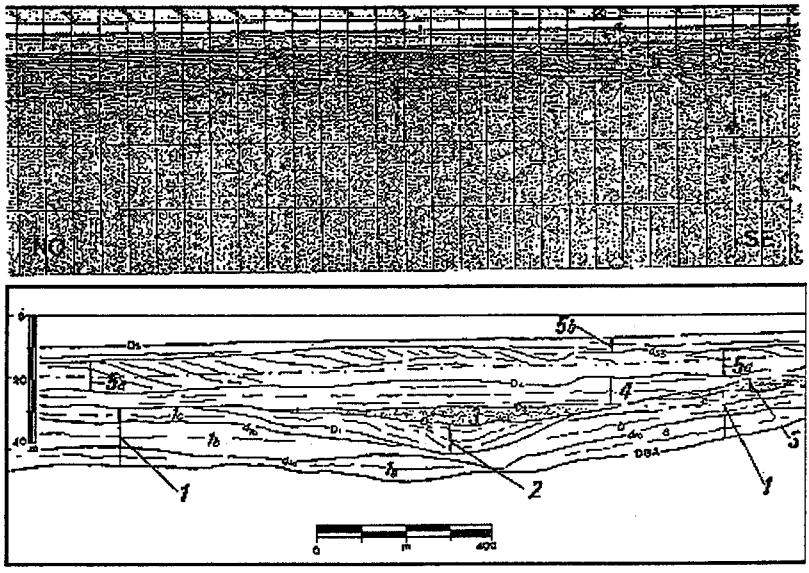


Fig. 5. Perfil característico de sísmica de alta resolución (Sparker) de la Bahía de Cádiz con interpretación de la evolución sedimentaria.

Como colofón a esta presentación trataré de presentar los aspectos más directamente ligados al motivo de mi charla en esta Reunión de la sociedad Española de Arcillas (SEA), que de forma natural se conecta con el principio de la misma y que no es otro que tratar de demostrar, quizás más bien de transmitir, la utilidad de la mineralogía de las arcillas en un proyecto de esta naturaleza.

Ejemplo del uso de la mineralogía de arcillas en la resolución de problemas de dinámica sedimentaria asociada a la línea de investigación: dinámica litoral y balance sedimentario.

La idea de utilizar los minerales de la arcilla con carácter de marcadores de procesos en la dinámica sedimentaria surge del hecho de que la aplicación e interpretación del análisis estadístico multivariante permiten describir comportamientos conjuntos de todos los minerales de la arcilla, ya que pone de manifiesto asociaciones y comportamientos que no son evidentes en un primer análisis, a la vez que se cuantifican las aportaciones de las diferentes muestras, lo cual permite realizar determinadas cartografías tendentes a expresar como son los flujos sedimentarios y cual es su distribución. Las técnicas utilizadas en este caso corresponden a los análisis factoriales en modos Q (análisis de la matriz de similaridad de las muestras) y R (análisis de componentes principales).

Las asociaciones de minerales de la arcilla se han obtenido usando la técnica del análisis factorial en modo-Q. Los resultados incluyen tres factores, el 1°, que explica el 80% de la varianza del sistema, representa la asociación principal, Ilita-caolinita. La distribución geográfica de este factor, obtenida a partir de los factores de carga (factor loading), permite demostrar que esta es la asociación predominante.

No obstante, como la ilita es el componente principal de la mayoría de las muestras, con un peso muy alto en el factor donde aparece, otros datos de interés quedan algo oscurecidos. Para obviar este efecto se han utilizado las relaciones entre los minerales de la arcilla secundarios para determinar las áreas fuentes y las trayectorias de distribución. Es decir, tratamos de tipificar los sedimentos a partir de sus diferencias. Estas asociaciones pueden establecerse a partir del análisis de componentes principales.

Los resultados muestran tres factores. El factor 1, con el 35% de la varianza, enfrenta a los interestratificados ilita-esmectita (factores de carga positivos) con la ilita y caolinita (factores de carga negativos). El factor 2 (28% de la varianza) enfrenta a los interestratificados ilita-clorita (positivos) con la caolinita, vermiculita y esmectitas (negativos). El factor 3 (21%) enfrenta a vermiculita e interestratificados ilita-esmectita (positivos) con ilita y esmectita (negativos).

La distribución areal del Factor 1 presenta una puntuación muy alta (factor score) en las áreas de la plataforma dominadas por las arenas arcillosas hacia la Bahía de Cádiz. El Factor 2 tiene su máxima representación frente a la desembocadura del Guadalquivir y zonas próximas y el Factor 3 la tiene en la plataforma, pero con carácter puntual.

El Factor 1 representa los interestratificados ilita-esmectita, bien representados en la plataforma continental, frente a la Bahía de Cádiz. La presencia de ilita en este factor con carácter negativo indica su sustitución en los sedimentos por los interestratificados, lo que parece indicar una trayectoria de transporte desde la Bahía hacia la plataforma.

El Factor 2 representa los interestratificados ilita-clorita. Este factor está mejor representado en la zona norte del área estudiada, cerca de la desembocadura del Guadalquivir. La existencia de corrientes hacia el SE nos permite pensar que los minerales asociados a este factor indican una trayectoria de transporte desde el Guadalquivir hacia el S-SE.

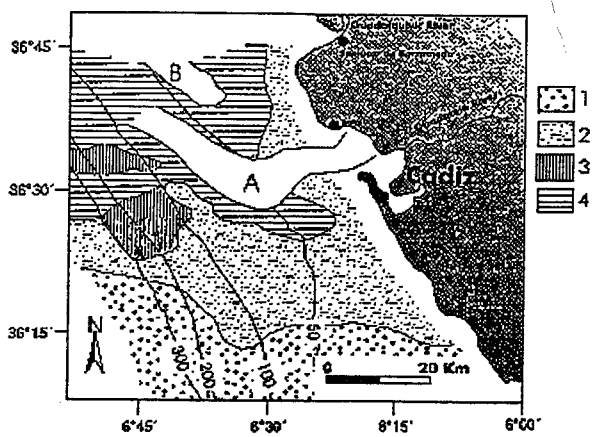


Fig. 6. Modelo de transporte hacia la plataforma continental derivado del análisis de componentes principales de los minerales de la arcilla. (A) Factor 1: interestratificados ilita-esmectita; (B) Factor 2: interestratificados ilita-clorita. 1: arenas y gravas; 2: arenas limosas; 3: fangos limosos y 4: fangos arcillosos.

Estas dos trayectorias convergen frente a la Bahía de Cádiz (fig. 6), predominando una u otra según las condiciones hidrodinámicas de cada momento. El flujo de salida de la Bahía está generado por la unión de varios factores:

a) la marea saliente, que provoca corrientes capaces de transportar sedimentos hacia el mar,
b) los aportes de los ríos que desembocan en la Bahía,
c) la acción eólica, especialmente los vientos del este, que soplan desde el continente, generando una corriente superficial hacia el W, que remueven los sedimentos más finos de los fondos someros ayudando a la marea de salida,
d) las olas del SW, opuestas a este flujo, que lo disminuyen y giran hacia el N y NW.

Ya fuera de la Bahía, los sedimentos siguen trayectorias de acuerdo con las condiciones hidrodinámicas. Con olas del SW, el flujo de salida, en el primer tramo se orienta hacia el W/SW y entre 30 y 50 m de profundidad es desviado hacia el N/NW, oponiéndose al flujo Atlántico y a las corrientes litorales hacia el SE. Cuando las olas del W o NW están presentes, este flujo es desviado hacia el S/SE y los sedimentos suspendidos marchan en esta dirección.

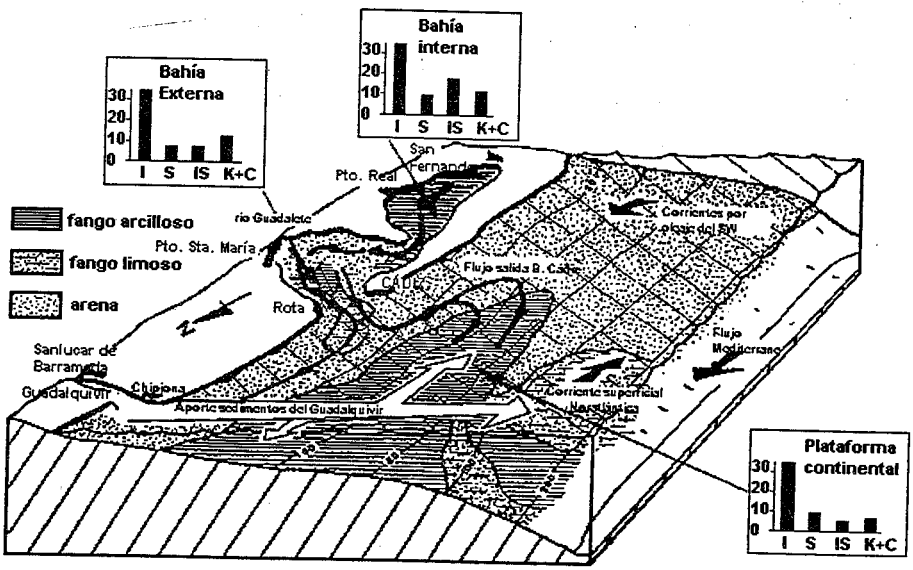


Fig. 7. Esquema de las condiciones hidrodinámicas del flujo de salida de la Bahía de Cádiz hacia la plataforma continental. I: Ilita; S: Esmectita; IS: interestratificado ilita-esmectita; K+C: caolinita y clorita.

BIBLIOGRAFÍA

Las referencias bibliográficas se refieren exclusivamente a las publicaciones y ponencias presentadas a Congresos y reuniones derivadas del proyecto que se ha glosado.

Anfuso, G.; Andrés, J.; Gracia, F.J. and López-Aguayo, F. (1997). Field assessment of remobilization depth in a mesotidal dissipative beach during a single tidal cycle. Proc. 6th Int. EUCC Conf. (En prensa).

Anfuso, G.; Benavente, J.; Reyes, J.L.; Gracia, F.J.; López-Aguayo, F. and Andrés, J. (1997). Towards a sustainable beach nourishment: Goals and failures in the Bay of Cadiz (SW Spain). 6th Int. EUCC Conf. (En prensa).

Benavente, J.; Reyes, J.L.; Anfuso, G.; Gracia, F.J. y López-Aguayo, F. (1997). Respuesta diferencial en playas regeneradas de la Bahía de Cádiz. Actas IV Jorn. Esp. Ing. Costas y Puertos. (En prensa).

Gago-Duport, L.; Gutiérrez Mas, J.M.; Parrado-Román, J.M.; Santos, A.; López Galindo, A. y López-Aguayo, F. (1995). La fracción carbonatada en los sedimentos recientes de la plataforma continental entre el Guadalquivir y el Cabo de Trafalgar. Bol. Geológico y Minero, 106: 118-124.

Gracia, F.J.; Benavente, J. and Reyes, J.L. (1994). Toward a coastal morphodynamics model of the bay of Cadiz (Southatlantic Spanish margin):methodological approach. GAIA. Rev. Geociências, 9: 39-42.

Gracia, F.J.; Gallardo, M.; Giles, F.; Alonso, C.; Martí, J.; Benavente, J.; Reyes, J.L. y Abad, E. (1995). Los niveles Holoceno-históricos del Coto de la Isleta (Chiclana de la Frontera, Bahía de Cádiz). Monog. Centro Ciencias Medioambientales, C.S.I.C. 3: 409-422.

Gutiérrez Mas, J.M.; Dominguez Bella, S. y Santos Sanchez, A. (1994). Características y distribución de la glauconita en la fracción arena de los sedimentos recientes de la plataforma continental próxima a Cádiz (España). GAIA. Rev. Geociências, 8: 119-124.

Gutiérrez Mas, J.M.; Dominguez-Bella, S. and López-Aguayo, F. (1994). Present-day sedimentation patterns of the Gulf of Cadiz northern shelf from heavy mineral analysis. Geo-Marine Letters, 14: 52-58.

Gutiérrez-Mas, J.M.; Hernández-Molina, F.J.; López-Galindo, A. y López Aguayo, F. (1994). Establecimiento de la traza de un flujo desde la Bahía de Cádiz a la plataforma continental. GAIA. Rev. Geociências, 8: 125-128.

Gutierrez-Mas, J.M.; López-Galindo, A.; González-Caballero, J.L. y López-Aguayo, F. (1995). Las facies detríticas de la plataforma continental de Cádiz (tramo Chipiona-Trafalgar) en relación con la evolución de la dinámica sedimentaria reciente. Rev. Soc. Geol. España, 8: 61-72.

Gutierrez-Mas, J.M.; Hernández-Molina, F.J. and López-Aguayo, F. (1996). Holocene sedimentary dynamic evolution on the northern continental shelf of the Gulf of Cadiz (SW Spain). Cont. Shelf research, 16: 1635-1653.

Gutiérrez Mas, J.M.; Achab, M.; Sánchez Bellón, A.; Moral Cardona, J.P. and López-Aguayo, F. (1996). Clay minerals in recent sediments of the Cadiz Bay and their relationships with the adjacent emerged lands and the continental shelf. Adv. In Clay min. 121-123.

Gutiérrez Mas, J.M.; López-Galindo, A. and López-Aguayo, F. (1997). Clay minerals in recent sediments of the continental shelf in the Bay of Cadiz (SW Spain). Clay Min. 32: 507-515.

Gutiérrez Mas, J.M.; Achab, M.; Parrado Román, J.M.; Moral Cardona, J.P.; Sánchez Bellón, A.; González Caballero, J.L. y López-Aguayo, F. (1997). Distribución de facies recientes en los fondos de la Bahía de Cádiz. Geogaceta, 21: 139-141.

Gutiérrez Mas, J.M.; Moral Cardona, J.P.; Morata Céspedes, D.; Parrado Román, J.M. y Jodar Tenor, J.M. (1997). Distribución de minerales pesados en los sedimentos de la plataforma continental de Cádiz. Geogaceta, 21: 143-146.

Gutiérrez Más, J.M.; Sánchez Bellón, A.; Achab, M.; Ruiz Segura, J.; González Caballero, J.L.; Parrado Román, J.M. and López-Aguayo, F. (1997). Continental shelf zones influenced by the suspended matter flows coming from Cadiz Bay. 2th Symp. Iberian Continental Margin. Pub. Esp. I.E.O. (aceptado para publicación).

Hernández-Molina, F.J.; Fernández-Puga, M.C.; Fernández-Salas, L.M.; Llave, E.; Lobo, F.J.; Vázquez, J.T.; Acosta, J. y López-Aguayo, F. (1996). Distribución y estructuración sedimentaria de los depósitos del Holoceno terminal en la Bahía de Cádiz. Geogaceta 20: 424-427.

Moral Cardona, J.P.; Sánchez Bellón, A.; López-Aguayo, F. and Caballero, M.A. (1994). Evolución de los aportes continentales a la plataforma en el norte de la provincia de Cádiz desde el Plioceno a la actualidad. GAIA. Rev. Geociências, 9: 71-74.

Moral-Cardona, J.P.; Sánchez Bellón, A.; López-Aguayo, F. and Caballero, M.A. (1996). The analysis of quartz grain surface features as a complementary method for studying their provenance. The Guadalete river Basin (Cadiz, SW Spain). Sedimentary Geology, 106: 155-165.

Moral Cardona, J.P.; Achab, M.; Domínguez Bella, S.; Gutiérrez Mas, J.M.; Morata, D. y Parrado Román, J.M. (1996). Estudio comparativo de los minerales de la fracción pesada en los sedimentos de las terrazas del río Guadalete y fondos de la Bahía de Cádiz. Geogaceta, 20: 14-17.

Moral Cardona, J.P., Gutiérrez Mas, J.M., Sánchez Bellón, A., López-Aguayo, F. and Caballero, M.A. (1997). Provenance of multicycle quartz arenites of Pliocene age at Arcos SW Spain. Sedimentary Geology, 112: 251-261.

Moral Cardona, J. P.; Gutiérrez Mas, J.M.; Sánchez Bellón, A.; López-Aguayo, F. y Caballero, M.A. (1997). Diferenciación textural y mineralógica de los niveles de terrazas altos y bajos de la cuenca del río Guadalete. Cuad. Geol. Ibérica, 22: 373-387.

Parrado Román, J.M.; Gutiérrez Mas, J.M. y Achab, M. (1996). Determinación de las direcciones de corrientes mediante el análisis de "formas de fondo" en la Bahía de Cádiz. Geogaceta, 20: 114-116.

Reyes, J.L.; Benavente, J.; Gracia, F.J. y López-Aguayo, F.. (1996). Efectos de los temporales sobre las playas de la Bahía de Cádiz. Cadernos do Lab. Xolóxico de Laxe, 21: 23-43.

Rodríguez-Ramírez, A.; Rodríguez-Vidal, J.; Gracia, F.J.; Cáceres, L.M.; Guerrero, V. and Cantano, M. (1996). Post-Flandrian eustatic curve in Cadiz Gulf (SW Spain). State of the art. INQUA Meditarranean and Black Sea shoreline. Newsletter, 18: 7-12.

CRITERIOS DE GRADO EN LA DIAGENESIS Y EL METAMORFISMO INCIPIENTE

Fernando Nieto

Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Universidad de Granada-C.S.I.C.
Av. Fuentenueva s/n, 18002 Granada, Spain

Criterios de grado en la diagenesis y el metamorfismo incipiente.

Fernando Nieto

Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Universidad de Granada-C.S.I.C.
Av. Fuentenueva s/n, 18002 Granada, Spain

INTRODUCCION

Como sistema teórico, una roca metamórfica se puede considerar constituída por pocos minerales; su número viene determinado por la regla de las fases, su composición es homogénea, es decir presenta equilibrio químico y características texturales ordenadas que responden a procesos genéticos.

En contraposición, un sedimento detrítico presenta gran heterogeneidad de materiales, que se manifiesta en la existencia de un número elevado y variable de minerales con composición heterogénea y ausencia total de equilibrio químico y orden textural. La naturaleza y composición de los minerales componentes puede reflejar conjuntamente una enorme variedad de procesos genéticos, desde los heredados del área fuente hasta las primeras transformaciones tras el depósito.

El conjunto de procesos que transforman un sedimento detrítico en una roca metamórfica ha sido hasta hace poco escasamente estudiado y aun no totalmente comprendido. Las diferencias explícitas o implícitas en los dos primeros párrafos plantean una serie de cuestiones básicas, necesariamente interrelacionadas:

1.- La génesis de la esquistosidad.
2.- Los mecanismos de transformación mineral.
3.- Las reacciones minerales.
4.- El paso de la heterogeneidad a la homogeneidad.

Dos problemas básicos han sido determinantes del relativo retraso del estado de conocimientos sobre el tema, en comparación con otros ambientes geológicos:

1.- Problemas metodológicos. Los objetivos de la investigación son similares a los perseguidos en grados más altos de metamorfismo, es decir el reconocimiento de las condiciones físico-químicas, en particular presión y temperatura y su evolución temporal. Sin embargo, el pequeño tamaño de grano, el carácter defectuoso de los minerales y la ausencia de equilibrio impide la aplicación de los criterios petrológicos tradicionales.

2.- Nomenclatura. El carácter transicional y la ausencia de criterios típicamente metamórficos ha provocado el desarrollo de criterios "exóticos", no correlacionados ni entre ellos ni, aún menos, con la presión y temperatura. Por tanto, desde diversos campos del conocimiento geológico se han denominado de forma diferente durante años conceptos absolutamente equivalentes (Fig. 1).

ILLITE 'CRYSTALLINITY'	METAMORPHIC FACIES	FLUID ZONE	COAL RANK (USA)
DIAGENESIS	ZEOLITE	HHC	BITUM. COAL SEMI-ANTHRACITE
		~200 °C	ANTHRACITE
ANCHIZONE	PREHNITE-PUMPELLYITE	CH_4	
		~270 °C	
			META-ANTHRACITE
EPIZONE	PUMPELLYITE-ACTINOLITE	H_2O	
	GREENSCHIST		GRAPHITE

Fig.1- Correlación entre diversos indicadores de grado muy bajo de metamorfismo basada en datos de los Alpes (según Frey, 1986).

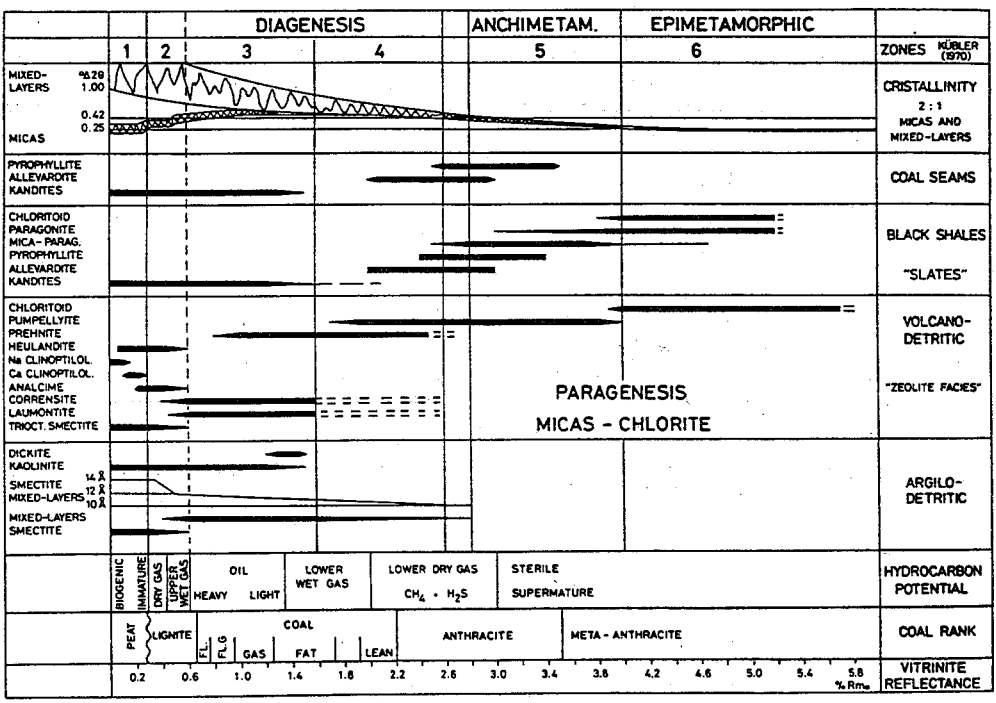


Fig.2- Comparación de diversos indicadores de grado diagenético/metamórfico. El campo correspondiente a la "cristalinidad" de la mica blanca muestra el efecto combinado del sistema esmectita/ilita y la mica detritica (según Kisch, 1987)

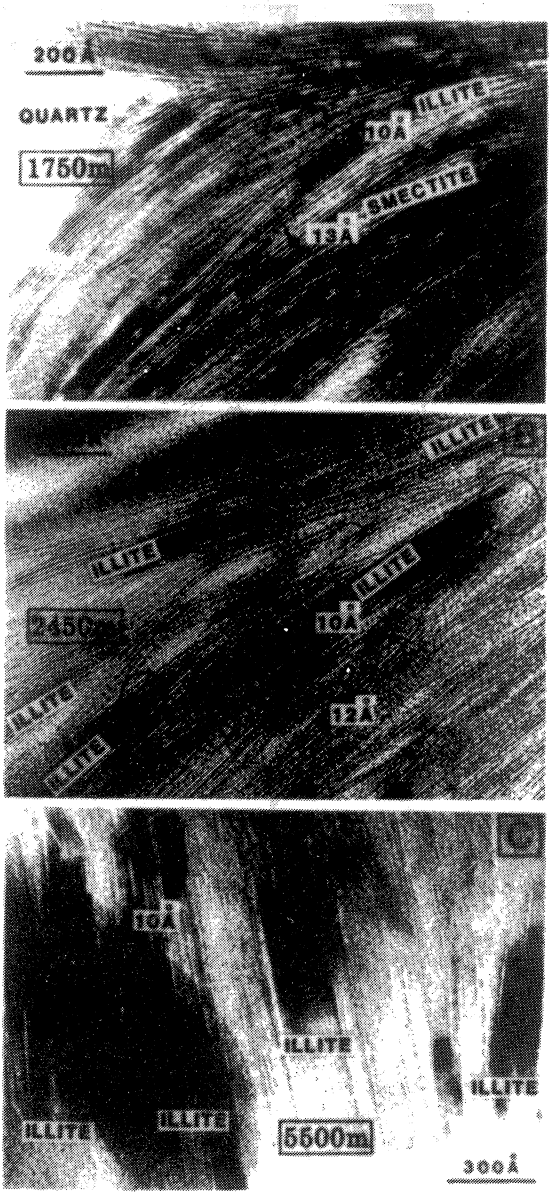


Fig. 3- Imágenes reticulares (TEM) correspondientes a muestras de diversos grados diagenéticos de la Secuencia de la Costa del Golfo de Mejico (Composición de Chamley, 1989 a partir del original de Ahn y Peacor, 1986). La muestra de 1750m. presenta capas de esmectita discontinuas y curvadas con frecuentes dislocaciones de filo (Ver flechas); la de 2450m. paquetes de ilita de 5-10nm.de ancho entre capas subparalelas de esmectita y la de 5500m. abundantes paquetes de ilita gruesos y subparalelos que localmente se unen para formar otros mas gruesos.

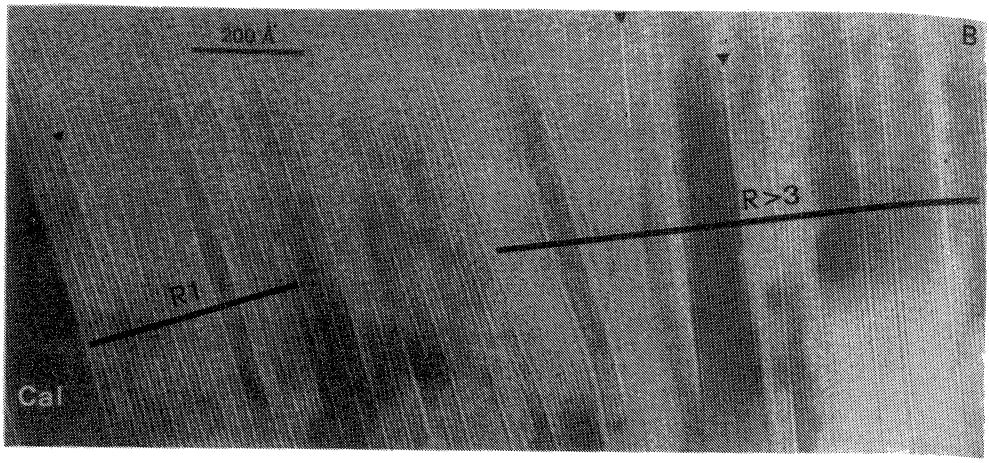


Fig. 4- Interestratificados ilita/esmectita de tipo R1 y R>>3 que coexisten, junto con calcita y clorita (no mostrada en la foto), en un área de pocos cientos de nanómetros (según Nieto et al., 1996).

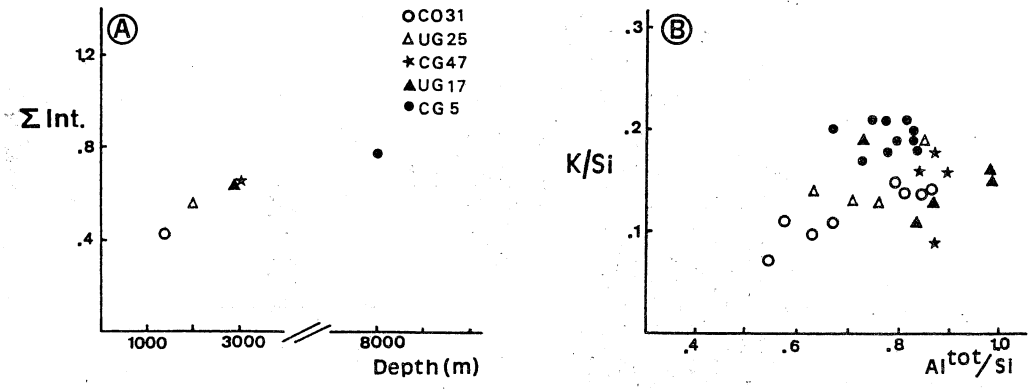


Fig. 5- A) Incremento progresivo con la profundidad del contenido medio en cationes interlaminares, que evoluciona hacia el valor teórico de 1, característico de una mica madura (muestras de la Cuenca Vasco-Cantabrica). B) Dispersion de la composición química obtenida en los diversos microanálisis de las mismas muestras. Es producto tanto de su heterogeneidad química como de la inclusion en las áreas analizadas de diversas proporciones de los varios tipos de interestratificados coexistentes a nivel de muestra (Ver Fig. 4) (según Nieto et al., 1996).

El desarrollo de métodos progresivamente más resolutivos como las imágenes de electrones retrodifundidos en el microscopio electrónico de barrido (SEM) y las imágenes reticulares y microanálisis en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) han permitido avanzar notablemente en el punto 1, aunque sigue siendo un obstáculo insalvable para aquellos métodos que exigen en su aplicación la separación mineral.

Las reuniones internacionales de Bristol (1984) y Manchester (1990) , promovidas por el IGCP 294, y la publicación de la monografía de Frey (1987) han permitido clarificar las cuestiones relacionadas con el punto 2 y establecer una correlación general entre los distintos criterios manejados con anterioridad (Fig. 2). Merece especial mención la recomendación de Kisch (1987) de mantener la nomenclatura en orden: cada término debe utilizarse sólo para designar un grado que haya sido determinado mediante el criterio específico correspondiente a dicho término. Así Kisch (1987) propone el término "metamorfismo (regional) incipiente" para designar un grado que incluya la anquizona (cristalinidad de la ilita), la facies prehnita-pumpellita (rocas básicas) y la antracita (reflectividad de la vitrinita).

A continuación se comentan tres de los criterios que más profusamente se han utilizado para el establecimiento del grado diagenético/metamórfico en materiales clásticos: el sistema esmectita/ilita, la cristalinidad de la ilita y el politipo de la mica dioctaédrica potásica.

LA EVOLUCIÓN ESMECTITA-ILITA VÍA INTERESTRATIFICADOS

El esquema tradicionalmente admitido establece una evolución progresiva de esmectita(S) a ilita(I) a través de interestratificados (I/S) progresivamente más ricos en ilita y más ordenados

La existencia real de los interestratificados en dicha evolución fue puesta en duda por Nadeau *et al.*(1985) que los atribuyó a un artefacto en el modo de preparación de muestras para rayos X. Según su *"teoría de la difracción interpartícula"* las falsas capas de esmectita de los interestratificados son en realidad H_2O e iones atrapados entre *las "partículas elementales"* de ilita, que serían progresivamente más gruesas con el avance de la diagénesis. Aunque la existencia real de los interestratificados en la diagénesis está hoy día demostrada por imágenes reticulares de TEM, la teoría de la difracción interpartícula ha creado una escuela de notables seguidores, que se mantienen fieles a la misma, negando la validez de los métodos que no la asumen como cierta.

Dicha polémica se suele relacionar con la de la naturaleza de la transformación, es decir, capa a capa (Bethke y Altaner, 1986) *vs.* disolución/neoformación (Yau *et al.*, 1987). No obstante, es importante destacar que ambas cuestiones polémicas no son equivalentes pues es posible una transformación por disolución y neoformación con los interestratificados I/S como fase intermedia (Peacor, 1992).

Ambas polémicas se han visto notablemente complicadas por la dificultad en el reconocimiento de los interestratificados I/S en imágenes reticulares de TEM. Guthrie y Veblen (1989) demostraron mediante simulación de imágenes que las capas de esmectita y las de ilita solo se pueden distinguir en imágenes reticulares tomadas en condiciones de trabajo no estandar (sobrefoco = 50-100 nm.). Ello explica que los interestratificados estén ausentes en las fotografías publicadas en los primeros trabajos con TEM sobre la evolución

esmectita-ilita (p. ej. Ahn y Peacor, 1986). Dichas imágenes demostraron la génesis de paquetes delgados de ilita (en realidad I/S) que heredan la orientación variable de las capas curvadas de esmectita (Fig. 3). Con el avance de la diagénesis tales paquetes se hacen cada vez más grandes y abundantes hasta su coalescencia.

Aunque la diferenciación entre las capas de ilita y esmectita en imágenes reticulares sigue siendo muy difícil, y en la mayoría de los casos cuestión de suerte, ya existen en bibliografía algunas imágenes de interestratificados en la diagénesis (Lindgreen y Hansen, 1991; Nieto *et al.* 1996). Estos últimos autores han demostrado la coexistencia en pocas decenas de nanómetros de clorita, calcita y dos I/S termodinámicamente incompatibles: un R1 con 50% de capas de ilita y un R>>3 con más del 90% de ilita (Fig. 4). Los análisis mediante microscopía electrónica analítica (AEM) de dichas áreas muestran gran heterogeneidad (Fig. 5B), motivada en parte por la proporción variable de los distintos tipos de I/S incluida en el area analizada y en parte por la propia heterogenneidad de los mismos. La coexistencia de I/S termodinámicamente incompatibles y su falta de equilibrio químico demuestra que la evolución esmectita-ilita es un proceso gobernado por la regla de Ostwald (Morse y Casey, 1988) en el que las distintas fases se aproximan al equilibrio a través de escalones progresivamente menos heterogéneos (Fig. 5B) y más cercanos a la fase estable final, en este caso una mica dioctaédrica con Σinterlaminares ≈ 1 (Fig. 5A).

EL INDICE DE "CRISTALINIDAD" DE LA MICA BLANCA

Este parámetro (en adelante IC) se ha usado ampliamente para cuantificar el grado diagenético/metamórfico en pizarras que no superan la isograda de la biotita. A pesar de sus numerosos problemas, que se comentan a continuación y de su simplicidad, sorprendentemente ha dado resultado en numerosas regiones geológicas y ha mostrado una alta correlación con otros parámetros independientes (Kisch, 1987).

Un problema básico en su utilización, particularmente en la diagénesis, es el efecto inevitable de la mica detrítica. La misma está presente de forma casi general en cualquier sedimento clástico y puede sobrevivir a la evolución diagenética/metamórfica hasta bien entrado el grado medio. Tradicionalmente se ha obviado el problema trabajando sobre la fracción < 2μm. No obstante las micas detríticas pueden estar presentes con cualquier tamaño (Nieto *et al.*, 1996) y por tanto el IC de la fracción arcilla puede representar en realidad el de la mica del área fuente o una media ponderada entre ésta y la ilita neoformada (Fig. 2). Con el avance del metamorfismo incipiente, ambas micas tienden a reequilibrarse, al menos en los tamaños pequeños, y tal problema se hace progresivamente menor hacia grados más altos. La presencia de mica detrítica en la fracción <2 μm es, en cualquier caso, un problema asimismo en la aplicación de otros parámetros o criterios como b_0, politipo, composición química, etc.

Un problema en el que se ha avanzado notablemente en su solución está relacionado con aspectos metodológicos. El IC es un parámetro muy sensible a las condiciones de preparación de la muestra (molido o desagregación, separación de la fracción <2μm, tratamientos, preparación del agregado orientado) y registro del diagrama de difracción de rayos X (modelo de difractométro, tipo y velocidad de registro, constante de tiempo, etc.). Los trozos de roca difundidos como estándares por Kisch y las recomendaciones metodológicas del *"IGCP 294 working group"* (Kisch, 1991) supusieron un gran avance para hacer equivalentes los límites de la anquizona de diversos laboratorios. No obstante dejaban pendiente la estandarización del proceso de preparación y no permitían comparar directamente medidas realizadas por los diversos grupos de investigación. Más recientemente

Warr y Rice (1994) han difundido entre los laboratorios rocas para que sean preparadas desde el inicio y medido su IC de acuerdo con la metodología local. De esta forma una ecuación determinada para cada laboratorio permite transformar los valores obtenidos en una medida internacional *(C.I.S.)* y por tanto directamente comparable entre laboratorios. La escala internacional fue propuesta de modo que respetara los límites de la anquizona inicialmente propuestos por Kubler (1968).

Los factores físicos que determinan el IC, tanto predichos por la teoría de la difracción como comprobados empíricamente son: 1) Metodológicos (ya comentados). 2) Presencia de otros minerales cuyos picos se solapen con la reflexión a 1 nm., como mica detrítica, interestratificados I/S, paragonita o interestratificados ilita/paragonita. 3) Defectos cristalinos. 4) Tamaño del dominio cristalino.

El desarrollo del TEM ha permitido visualizar directamente las capas de los filosílicatos (Fig. 3 y 4) y, por tanto, comprobar directamente las predicciones de la teoría de la difracción y aportar nuevos datos para la interpretación del significado físico del IC. El trabajo pionero en este campo fue el estudio por Merriman *et al.* (1990) de tres muestras representativas de diagénesis, anquizona y epizona. Los tamaños medidos por TEM mostraron un aumento progresivo con el grado y una buena correlación, con ligeras discrepancias, con los previstos por la ecuación de Scherrer. El IC se correlaciona mejor con la moda, es decir, con el tamaño mayoritario que con su media.

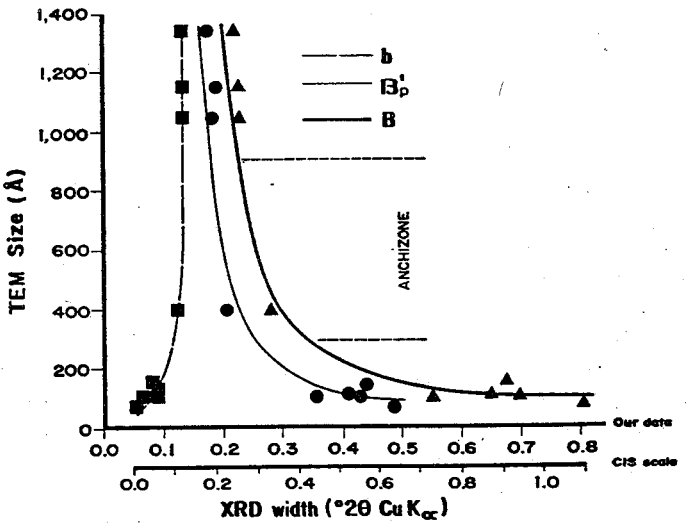


Fig. 6- Tamaño de dominio cristalino, determinado a partir de imágenes reticulares en relación a diversas medidas de ensachamiento obtenidas por difraccion de rayos X: b- contribución instrumental, β'_p- anchura experimental debida a la suma de la contribución experiemental y el tamaño. B- Indice de Kubler (según Nieto y Sanchez Navas., 1994).

Nieto y Sánchez Navas (1994) determinaron curvas que relacionan los tamaños medidos por TEM con el IC, individualizando además los distintos efectos de los defectos y del tamaño de dominio cristalino (Fig. 6). Las curvas obtenidas: 1) Confirmaron las

conclusiones de Merriman *et al.* (1990). 2) Presentan un ajuste hiperbólico, confirmando así la ecuación de Scherrer para un valor de K=0,83. 3) Muestran una evolución paralela del número de defectos y el tamaño de dominio cristalino, y 4) Permiten traducir los límites de la anquizona en 90 y 30 nm. de tamaño

La buena correlación del IC con los tamaños y, en menor medida, con los defectos permite considerarlo como un medio eficaz y altamente estadistico de medida de los mismos. No obstante, el tamaño del dominio cristalino depende de múltiples factores distintos de la temperatura, como las actividades de H_2O o K o la permeabilidad de la roca, entre otros; por tanto no puede, en ningún caso, considerse un geotermómetro.

EL POLITIPO DE LA MICA

El esquema clásico de evolución de los politipos de la mica dioctaédrica potásica, establecido por difractometría de polvo, consiste en una evolución desde el $1M_d$ hasta el $2M_1$, siendo el primero característico de la diagénesis y el segundo del metamorfismo. El posible paso intermedio a través del 1M fue siempre un aspecto controvertido. Radoslovich (1976) puso de manifiesto que el método de polvo podría ser ineficaz para distinguir entre verdaderos polítipos y determinados modelos de maclado. No obstante Frey (1987) sostiene que la medida de la proporción de los distintos politipos es uno de los criterios más eficaces en la evaluación del grado diagenético/metamórfico.

El TEM, mediante la difracción de electrones de áreas seleccionadas, permite conocer el politipo de los filosilicatos en áreas de la muestra inferiores a la micra. Los estudios realizados hasta la fecha ponen de manifiesto una tendencia general de evolución de los politipos en el sentido descrito al principio del apartado, pero es frecuente la coexistencia, a nivel de muestra, de politipos diferentes.

Se ha propuesto un vínculo directo entre las evoluciones respectivas del politipo y la composición, según el cual el $1M_d$ sería el politipo de la ilita, diagenética, y el $2M_1$ el de la moscovita o fengita, metamórfica (Jiang *et al.*, 1992). En tal caso, debido a la diferencia de composición, no podrían considerarse como auténticos politipos. Recientemente Dong y Peacor (1996) han demostrado, mediante imágenes reticulares bidimensionales, la existencia de pequeños dominios de pocas capas de politipo ordenado $2M_1$ en esmectitas, interestratificados e ilitas diagenéticos. Según su interpretación, el politipo realmente presente, a un nivel "cuasi reticular", sería el $2M_1$ para todos los casos. El desorden apreciado en los filosilicatos diagenéticos mediante difracción, tanto de rayos X como de electrones, sería en realidad consecuencia de la presencia casi ubicua de defectos de apilamiento, que separan paquetes de no más de 10 capas. Con el incremento del grado tales paquetes se hacen progresivamente más gruesos con la desaparición gradual del desorden y el politipo $2M_1$ se hace evidente en las micas metamórficas. Las relaciones de estabilidad *vs.* metaestabilidad de los politipos de la mica son aún una cuestión abierta.

AGRADECIMIENTOS

La presente publicación recoge parte de la experiencia adquirida por el autor durante el desarrollo de los sucesivos proyectos de investigación PB87-0228 y PB92-0961 financiados por la DGICYT y PB96-1383 (DGES) y por el Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM 0179. Quiero expresar mi agradecimiento a todos mis compañeros

componentes de tales proyectos. El manuscrito ha sido revisado críticamente por Miguel Ortega Huertas y por Giovanna Giorgetti.

REFERENCIAS

Ahn JH, Peacor DR (1986) Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. Clays Clay Mineral 34: 165-179

Bethke CM, Altaner SP (1986) Layer-by -layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law. Clays Clay Mineral 34: 136-145

Chamley H (1989) Clay Sedimentology. Springer, Berlín

Dong H, Peacor DR (1996) TEM observations of coherent stacking relations in smectite, I/S and illite of shales: evidence for MacEwan crystallites and dominance of 2M1 polytypism. Clays Clay Mineral 44: 257-275

Frey M (1986) Very low-grade metamorphism of the Alps- an introduction. Schweiz Mineral Petrogr Mitt 66: 13-27

Frey M (1987) Low temperature metamorphism. Blackie, Glasgow

Frey M (1987) Very low-grade metamorphism of clastic sedimentary rocks. In: Frey M (ed) Low temperature metamorphism. Blackie, Glasgow, pp 9-58

Guthrie GD, Veblen DR (1989) High resolution transmission electron microscopy of mixed-layer illite/smectite: computer simulations. Clays Clay Mineral 37: 1-11

Jiang WT, Nieto F, Peacor DR (1992) Composition of diagenetic illite as defined by analytical electron microscope analyses: implications for smectite-illite-muscovite transitions. 29th International Geological Congress, Kyoto

Kisch HJ (1987) Correlation between indicators of very low-grade metamorphism. In: Frey M (ed) Low temperature metamorphism. Blackie, Glasgow, pp 227-300

Kisch HJ (1991) Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. J Metam Geol 9: 665-670

Kubler B (1968) Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. Bull Centre Rech Pau- SNPA 2: 385-397

Lindgreen H, Hansen PL (1991) Ordering of illite-smectite in Upper Jurassic claystones from the North Sea. Clay Miner 26: 105-125

Merriman RJ (1991) Phyllosilicates as indicators of very low-grade metamorphism and diagenesis. J Metam Geol 9

Merriman RJ, Roberts B, Peacor DR (1990) A transmission electron microscope study of white mica crystallite size distribution in a mudstone to slate transitional sequence, North Wales, UK. Contrib Mineral Petrol 106: 27-40

Morse JW, Casey WH (1988) Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments. Amer J Sci 288: 537-560

Nadeau PH, Wilson J, McHardi W, Tait JM (1985) The conversion of smectite to illite during diagenesis: evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones. Min Mag 49: 393-400

Nieto F, Ortega-Huertas M, Peacor D, Arostegui J (1996) Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Cantabrian Basin. Clays Clay Mineral 44: 304-323

Nieto F, Sánchez-Navas A (1994) A comparative XRD and TEM study of the physical meaning of the white mica "crystallinity" index. Eur J Mineral 6: 611-621

Peacor DR (1992) Diagenesis and low-grade metamorphism of shales and slates. In: Buseck P ,Ribbe PH (ed) Minerals and reactions at the atomic scale: Transmission Electron Microscopy. Reviews in Mineralogy 27. Min. Soc. Amer., Chelsea, pp 335-380

Radoslovich EW (1976) Micas in macroscopic forms. In: Gieseking JE (ed) Soil Components. 2. Springer, Berlin, pp 27-57

Robinson D (1985) Diagenesis and low temperature metamorphism. Min Mag 49

Warr LN, Rice AHN (1994) Interlaboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data. J metamorphic Geol 12: 141-152

Yau YC, Peacor DR, McDowell SD (1987) Smectite-to-illite reactions in Salton sea shales: A transmission and analytical electron microscopy study. J Sed Pet 57: 335-342

DIAGENESIS Y METAMORFISMO DE BAJO Y MUY BAJO GRADO EN LA CUENCA DE CAMEROS

Magdalena Rodas González

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

DIAGENESIS Y METAMORFISMO DE BAJO Y MUY BAJO GRADO EN LA CUENCA DE CAMEROS

Magdalena Rodas González

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

Los estudios sobre terrenos afectados por condiciones de metamorfismo de bajo y muy bajo grado han recibido una atención especial en los últimos años. Entre las herramientas empleadas habitualmente en este tipo de trabajos cabe destacar aquellas relacionadas con la caracterización de los filosilicatos, como son el estudio de cristalinidades de la illita (IC) y en menor medida de la clorita (ChC), la presencia o no de determinadas fases minerales que se consideran típicas de unas condiciones determinadas, o la correlación de las variaciones composicionales de las cloritas y micas blancas con su temperatura de formación. Además de otros parámetros, se consideran también datos como la reflectividad de la vitrinita, o el color de alteración de los conodontos, así como las características texturales de la roca.

En cuanto a las cristalinidades se refiere, los esfuerzos se han centrado por un lado en intentar mejorar la correlación entre datos de IC obtenidos en distintos laboratorios, para lo cual se han establecido las condiciones instrumentales más adecuadas (Kisch, 1990), la definición de las técnicas de preparación de muestras a seguir (Kisch, 1991), e incluso se han preparado patrones que permiten calibrar condiciones de preparación y de medida (Warr y Rice, 1994). Por otro lado, en trabajos recientes se estudian también los factores que afectan al ensanchamiento de los picos en los difractogramas, es decir, el efecto instrumental, el tamaño medio de los dominios que dispersan coherentemente los rayos X, y las imperfecciones reticulares (Eberl et al., 1990; Merriman et al., 1990; Nieto y Sánchez-Navas, 1994).

Si consideramos las estimaciones geotermométricas basadas en las variaciones composicionales, fundamentalmente de las cloritas, existe en cierto modo un debate abierto sobre su fiabilidad, consecuencia por un lado de las limitaciones de las técnicas analíticas y los problemas de contaminación con otras fases (Shau et al., 1990; Jiang et al., 1994), y por otro de un conocimiento aún incompleto del tipo de reacciones que tienen lugar entre los minerales de la arcilla en este rango de condiciones (Essene y Peacor, 1995; 1997; Aja y Rosenberg, 1996).

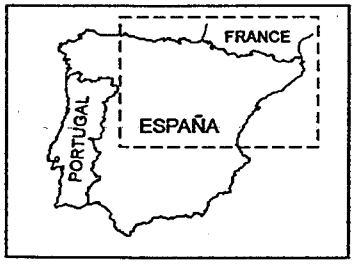
Es en este contexto de creciente interés donde se plantea el estudio del tránsito diagénesis-metamorfismo de muy bajo y bajo grado en los materiales finijurásicos-eocretácicos de la cuenca de los Cameros (Soria-La Rioja). Esta cuenca, situada en el extremo noroccidental de la actual Cadena Ibérica, esta rodeada por las depresiones terciarias del Duero, Ebro y Almazán, y puede subdividirse en dos subcuencas de morfología romboidal: Cameros Oeste, al sur de la Sierra de la Demanda, y Cameros Este, entre las provincias de Soria y La Rioja, que es donde se han centrado los estudios (Figura 1 a y 1 b).

Hay una serie de peculiaridades de la cuenca de Cameros que justifican el interés de este estudio, y que podemos resumir en los siguientes puntos:

- Se trata de una cuenca sinclinal que no estuvo limitada por grandes fallas durante su formación, de manera que los primeros sedimentos que rellenan la cuenca se disponen en "on-lap" sobre los depósitos marinos de edad Kimmeridgiense (Jurásico Superior).
- Presenta una elevada velocidad de subsidencia, y una alta tasa de sedimentación durante su formación, de modo que en el periodo comprendido entre el Titónico y el Albiense inferior, se

llegan a acumular hasta 9.000 m de registro estratigráfico (de origen predominantemente continental) en el sentido de desplazamiento de los depocentros de las sucesivas secuencias de depósito.

-Por otro lado, es el único sector de la Cadena Ibérica donde encontramos materiales mesozoicos afectados por un metamorfismo que llega a alcanzar la facies de esquistos verdes en las áreas depocentrales. Además, la existencia de tránsitos laterales y verticales entre los sedimentos afectados en distinto grado por estos procesos, hace de esta región un sector privilegiado para el estudio de la arquitectura zonal, su evolución espacio-temporal, y el análisis de los cambios mineralógicos progresivos.



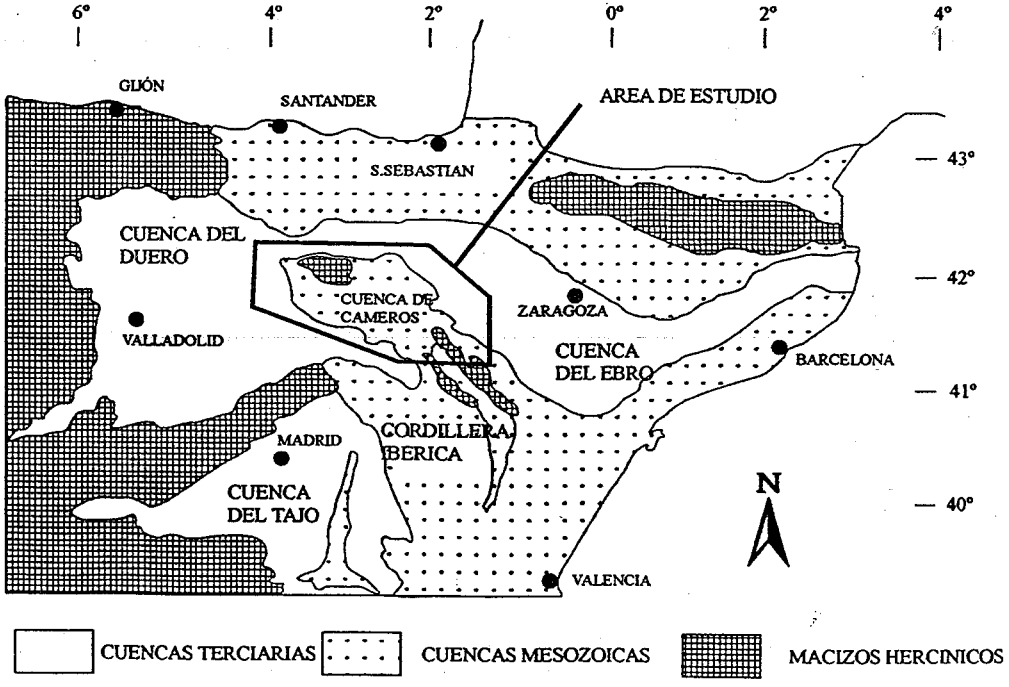


Fig.1a. Localización de la cuenca de Cameros.

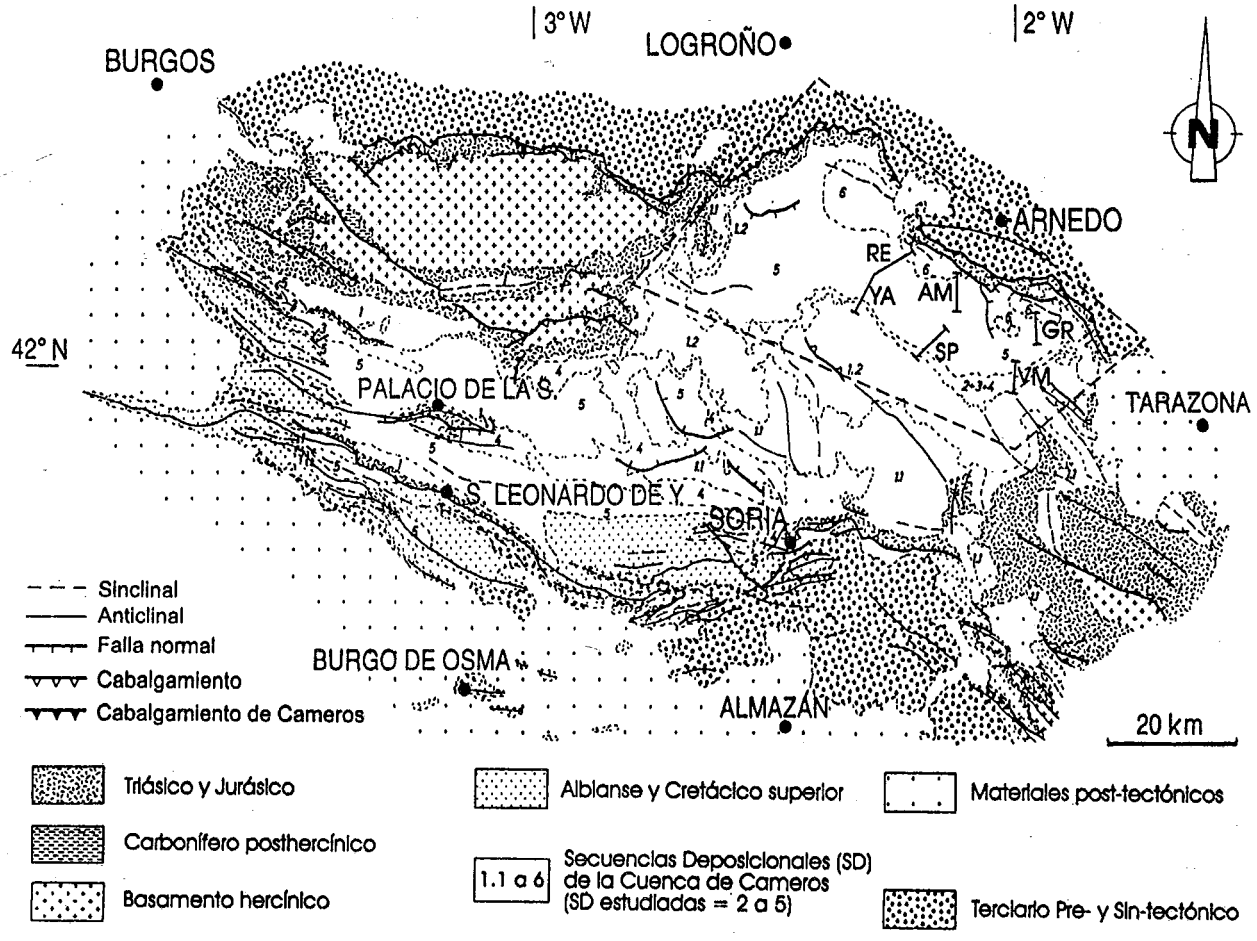


Fig.1b. Mapa geológico del área estudiada y localización de las series estratigráficas en los grupos Urbión y Enciso. Modificado de Guimerá et al. (1995).

El metamorfismo que afecta a estos materiales fue considerado originalmente como dinamotérmico, y coetáneo con el relleno de la cuenca, con temperaturas de hasta 420-520 C, y presiones de 0.5 a 4 Kbar (Guiraud y Seguret, 1985). Sin embargo, las dataciones K-Ar en illitas autigénicas (-106 a -86 M.a., limite Cretácico medio-superior), indican que el metamorfismo es claramente posterior al relleno de la cuenca, lo que unido a un detallado estudio mineralógico, petrográfico, y de inclusiones fluidas, conduce a Casquet et al. (1992) a proponer un origen hidrotermal para dicho metamorfismo, relacionado con la circulación de fluidos calientes, con temperaturas máximas del orden de 350°C y presiones de 1 a 1.5 Kbar.

Nuestra investigación se ha centrado en la caracterización mineralógica de los Grupos Urbión y Enciso, que abarcan el periodo comprendido entre el Berriasiense inferior y el Aptiense inferior. La asignación de condiciones de diagénesis a metamorfismo de muy bajo o bajo grado viene dada siempre que sea posible por el estudio combinado de diferentes indicadores (fundamentalmente asociación mineral, cristalinidad de la illita y clorita, y variaciones composicionales de determinados filosilicatos, como la clorita).

Grupo Urbión.

Constituido fundamentalmente por sedimentos continentales fluviales, de carácter siliciclástico, corresponde a las Secuencias Deposicionales 2, 3, 4 y parte inferior de la 5 definidas por Mas et al. (1993). Si consideramos las variaciones composicionales presentes en estos materiales desde el extremo noroccidental hacia el suroriental, es posible observar importantes diferencias.

En el extremo noroccidental, tanto las asociaciones minerales como los datos de cristalinidad de la illita (IC) indican unas condiciones de diagénesis avanzada (valor medio de IC=0.57°$\Delta 2\Theta$). La mayoría de las muestras están constituidas por cuarzo, filosilicatos, albita, y cantidades variables de calcita, materia orgánica, hematites y pirita. La asociación de minerales de la arcilla está formada por illita, interestratificados irregulares illita/esmectita y clorita/vermiculita, caolinita, y bertierina.

A medida que nos aproximamos a las áreas depocentrales vamos pasando a condiciones de metamorfismo de muy bajo y bajo grado.

La zona afectada por metamorfismo de muy bajo grado (anquizona) para estos materiales viene definida tanto por los valores medidos para las cristalinidades de illita y clorita (Figura 2 y 3) , como por la presencia de una asociación mineral típica de estas condiciones, ya que encontramos cuarzo, albita, illita, pirofilita, rectorita (interestratificado regular illita/esmectita) y clorita. Ocasionalmente puede haber cantidades variables de calcita y hematites también.

En la zona donde encontramos los mayores espesores de sedimentos las condiciones estimadas llegan a alcanzar la epizona (metamorfismo de bajo grado), como indican distintos criterios texturales y mineralógicos (fundamentalmente la asociación mineral y el indice de cristalinidad de la clorita). La paragénesis más característica está formada por cuarzo, cloritoide, albita, distintas proporciones de pirita, calcita y materia orgánica, y entre los filosilicatos encontramos illita, paragonita, interestratificado moscovita/paragonita y clorita ferrosa (chamosita). Cabe destacar, sin embargo, que en estos materiales los valores del índice de cristalinidad de la illita indican unas condiciones menores, típicas de anquimetamorfismo (Figura 2). Estos datos anómalos se deben fundamentalmente a la permanente presencia en estas

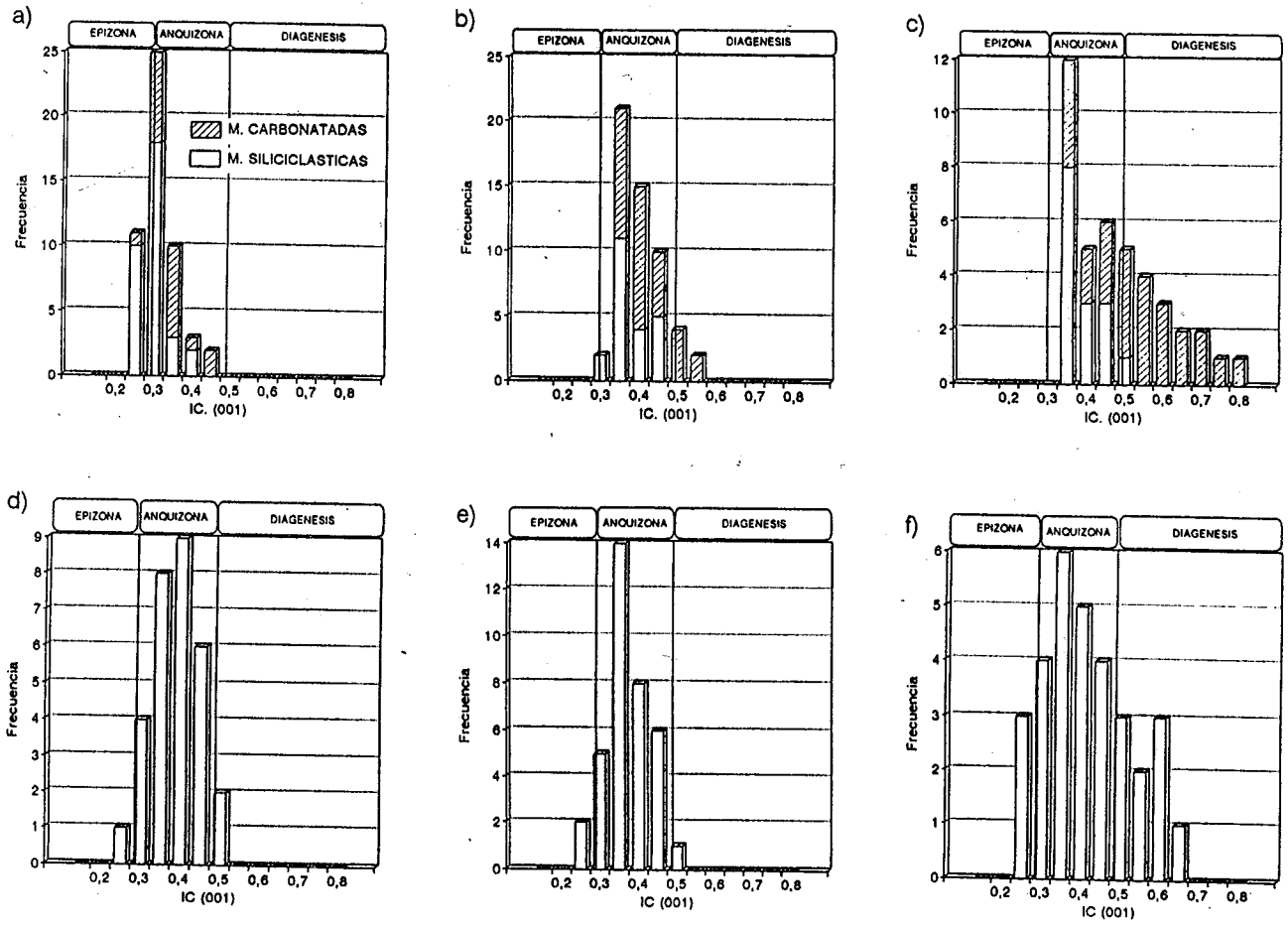


Fig.2. Datos de cristalinidad de illita para las diferentes series estratigráficas. (a) Enciso (RE), (b) Ambasaguas (AM), (c) Grávalos (GR), (d) Yanguas (YA), (e) San Pedro Manrique (SP), Valdemadera (VM). Las barras rayadas corresponden a las muestras

muestras de paragonita e interestratificado moscovita/paragonita, cuyas reflexiones basales se solapan con el pico a 10A de la illita, provocando un ensanchamiento que se traduce en valores de IC anormalmente elevados (Barrenechea et al., 1995).

Grupo Enciso:

Corresponde a la parte superior de la Secuencia Deposicional 5 definida por Mas et al. (1993), y está constituida por facies carbonatadas mixtas, con alternancia de calizas, margas, e intercalaciones de lutitas y cuerpos de arenisca, presenta esporádicas incursiones marinas hacia el norte. La asociación mineral en este caso no va a ser tan clarificadora como hemos visto que ocurría en los materiales siliciclásticos del Grupo Urbión. En este caso la mayoría de las muestras están formadas por calcita, cuarzo, albita, y entre los filosilicatos predominan la illita y la clorita, aunque en algunas muestras se han detectado proporciones variables de diferentes interestratificados irregulares (clorita/vermiculita illita/clorita e illita/esmectita esencialmente). En algunas muestras se ha detectado además la presencia de dolomita. Esta asociación no puede considerarse como determinativa, o característica de unas condiciones metamórficas especificas. Por tanto, hay que recurrir a las variaciones que se observan en otros indicadores, esencialmente en parámetros cristaloquímicos como la cristalinidad de illita y clorita.

Los datos de cristalinidad de la illita deben ser analizados con precaución, ya que como puede verse en la (Figura 3), los valores medidos en muestras carbonatadas son siempre mayores que los determinados en los tramos siliciclásticos de las mismas secuencias. Las diferencias son más importantes a medida que disminuyen las condiciones de metamorfismo que afectan a los materiales. En este caso, los datos de IC anormalmente altos reflejan el retardo en el proceso de illitización en las muestras carbonatadas, dada la menor disponibilidad de K y Al, y el exceso de Ca en el sistema. La permeabilidad relativamente baja de estos materiales podría haber jugado un papel importante también. El mencionado retardo en el proceso de illitización favorece la conservación de una mayor proporción de niveles hinchables de esmectita asociados a la illita, que son los responsables del ensanchamiento de la reflexión a 10 A. De hecho, las diferencias se reducen sensiblemente tras solvatar las muestras con etilenglicol (Alonso-Azcárate et al., 1995). Así pues, las estimaciones más fiables corresponden a los datos de cristalinidad de la illita medidos en muestras siliciclásticas.

Teniendo en cuenta estas limitaciones, y con el fin de contrastar la fiabilidad de las estimaciones realizadas, recurrimos a los índices de cristalinidad de la clorita, que aparentemente no se ven afectados por la litología carbonatada o siliciclástica (Figura 3). Las principales dificultades en la interpretación de dicho parámetro derivan del estrecho rango de variación que presenta (Arkai, 1991; Alonso-Azcárate et al., 1995), de manera que es un indicador menos sensible que la cristalinidad de la illita. No obstante, si se procede de forma rigurosa en la realización de las medidas pueden llegar a detectarse pequeñas diferencias con el grado creciente de metamorfismo. En el caso que nos ocupa, la correlación entre los valores de IC y ChC es buena si consideramos únicamente las muestras siliciclásticas, mientras que en los niveles carbonatados no existe tal correlación, dada la mayor dispersión de los valores de IC.

Como resumen podemos decir que las condiciones determinadas a partir de las asociaciones minerales y parámetros cristaloquímicos (IC, ChC) indican un descenso progresivo en las condiciones que afectaron a estos materiales desde las áreas depocentrales hacia las zonas de borde de la cuenca.

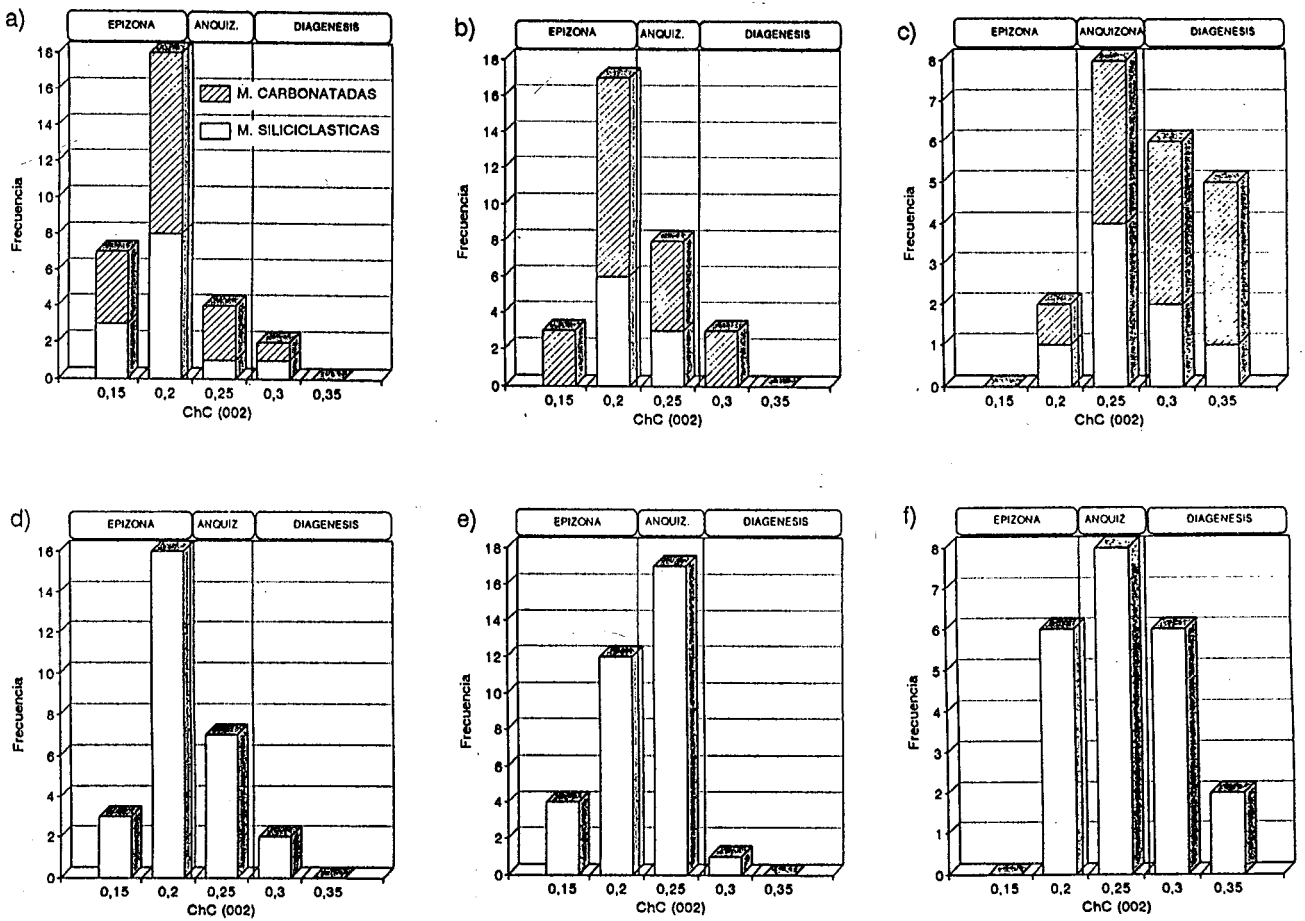


Fig. 3. Datos de cristalinidades de cloritas para las diferentes series estratigráficas. El orden de los histogramas, símbolos y abreviaturas como en la Fig. 2.

Es importante destacar que en estas secuencias no se ha detectado ninguna tendencia de variación uniforme en la vertical para los valores de IC y ChC, lo cual se debe por un lado a los problemas de solapamiento entre reflexiones de distintas fases mencionados anteriormente, pero refleja también el tipo de metamorfismo que afectó a estos materiales, que no puede relacionarse únicamente con la profundidad de enterramiento. La distribución tanto de valores de IC y ChC, como de las distintas asociaciones minerales indicadoras de unas condiciones específicas de metamorfismo, guarda una estrecha relación con las características sedimentológicas de los distintos tramos (variaciones en la permeabilidad, composición global, o presencia de materia orgánica). Estos datos, junto con otros criterios independientes, como los que derivan del estudio de las mineralizaciones de sulfuros asociadas a determinados niveles dentro de estas unidades, apoyan la hipótesis de un metamorfismo relacionado con la circulación de fluidos calientes con posterioridad al relleno de la cuenca.

Referencias

Aja, S.U.; Rosenberg, P.E. (1996): Clays and Clay Miner. 44, 560-568

Alonso-Azcárate, J.; Barrenechea, J.F.; Rodas, M.; Mas, J.R. (1995): Clay Miner. 30, 407-419.

Arkai, P. (1991): J. Metamorphic Geol., 9, 723-734.

Barrenechea, J.F.; Rodas, M.; Mas, J.R. (1995): Clay Miner. 30, 119-133.

Casquet, C.; Galindo, C.; González Casado, J.M.; Alonso, A.; Mas, J.R.; Rodas, M.; García, E.; Barrenechea, J.F. (1992): Geogaceta 11, 22-25.

Eberl, D.D.; Srodon, J.; Kralik, M.; Taylor, B.E.; Peterman, Z.E. (1990): Science, 248, 474-477.

Essene, E.J.; Peacor, D.R. (1995): Clays and Clay Miner. 43, 540-553

Essene, E.J.; Peacor, D.R. (1997): Clays and Clay Miner. 45, 116-122.

Guiraud, M.; Seguret, M. (1985): SPEM Special Publ., 31, 169-175.

Jiang, W.; Peacor, D.R.; Buseck, P.R. (1994): Clays and Clay Miner. 42, 593-605.

Kisch, H.J. (1990): J. Metamorphic Geol., 8, 31-46.

Kisch, H.J. (1991): J. Metamorphic Geol., 9, 665-670.

Mas, J.R.; Alonso, A.; Guimerá, J. (1993): Rev. Soc. Geol. España. 6, 129-144

Merriman, R.J.; Roberts, B.; Peacor, D.R. (1990): Contrib. Mineral. Petrol. 106, 27-40.

Nieto, F.; Sánchez-Navas, A. (1994): Eur. J. Mineral. 6, 611-621.

Shau, Y.H.; Peacor, D.R.; Essene, E.J. (1990): Contrib. Mineral. Petrol., 105, 123-142.

Warr, L.N.; Rice, A.H.N. (1994): J. Metamorphic Geol. 12, 141-152

ESTUDIOS SOBRE ARCILLAS QUE SE REALIZAN EN INSTITUTOS DE INVESTIGACIÓN DEL CSIC UBICADOS EN SEVILLA

José Luis Pérez Rodríguez

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla. c/ Américo Vespucio, s/n. 41092 Isla de la Cartuja (Sevilla)

Estudios sobre arcillas que se realizan en Institutos de Investigación del CSIC ubicados en Sevilla.

José Luis Pérez Rodríguez

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla. c/ Américo Vespucio, s/n. 41092 Isla de la Cartuja (Sevilla)

La investigación sobre silicatos laminares comienza a realizarse en los Institutos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Sevilla a partir de los años sesenta, coincidiendo con la fundación del Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto, actualmente denominado Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Francisco González García investigador destacado sobre esta temática a nivel nacional e internacional. En el año 1986 se crea el Instituto de Materiales de Sevilla, perteneciente a la Universidad de Sevilla y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, al cual se incorporan investigadores del Departamento de Química Inorgánica y del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología que también prestan atención al estudio de Silicatos Laminares.

Actualmente existen en estos dos Institutos cuatro grupos consolidados realizando investigación sobre arcillas, dos en el Instituto de Recursos Naturales (Grupos 1 y 2) y dos en el Instituto de Ciencia de Materiales (3 y 4). Dado el amplio campo de aplicaciones de las arcillas existen algunos otros investigadores en Institutos del CSIC que a veces están interesados en las arcillas, pero no se puede considerar que su trabajo sea exclusivo dentro de este campo de investigación. Estos cuatro grupos unidos a los existentes en la Universidad de Sevilla, principalmente en la Facultad de Química, son responsables de una alta producción científica que unido al alto nivel científico de los investigadores y medios disponibles indica la importancia que tiene la investigación sobre arcillas en la ciudad de Sevilla.

Los grupos de investigación ubicados en el Instituto de Recursos Naturales están dedicados principalmente a estudios medioambientales, principalmente relacionados con aspectos agrobiológicos, mientras que los ubicados en el Instituto de Ciencia de Materiales trabajan en el empleo de Silicatos Laminares para la preparación, estudio estructural y ensayos de aplicación de materiales cerámicos, catalizadores ácidos de alta especificidad y componentes de almacenamientos definitivos de residuos de alta radioactividad.

Uno de los grupos ubicados en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (Grupo 1) se denomina Química Ambiental y en estos momentos abarca los siguientes aspectos de investigación:

Organo-arcillas como filtros descontaminantes: Estudio de la capacidad de adsorción/desorción de contaminantes orgánicos

Los resultados obtenidos permiten confirmar el gran poder adsorbente de las arcillas orgánicas para compuestos orgánicos de diversa polaridad presentes en aguas y de ahí su posibilidad de empleo como filtros descontaminantes. La contribución más importante ha sido el poner de manifiesto que las arcillas orgánicas saturadas en alquilamonio primario deben su

gran poder adsorbente para compuestos orgánicos polares a que estos, no sólo se adsorben por interacción hidrófoba (mecanismo de partición o reparto) sino también por enlace polar o puente de hidrógeno entre adsorbente y el grupo amino del alquilamonio.

Identificación de procesos, parámetros y verificación de modelos de transporte de herbicidas en suelos

Se han ensayado los herbicidas Tiazaflurón y Terbacilo y tres suelos de diferente textura y mineralogía. Los correspondientes perfiles de elución muestran una buena correlación entre movilidad y mineralogía. Asimismo, se encuentra una relación entre el contenido en arcilla y adsorción.

Hidróxidos mixtos laminares como potenciales adsorbentes de contaminates

Se ha sintetizado un hidróxido mixto laminar (HML) de Mg/Al tipo 3/1 y caracterizado por difracción de rayos X, ATD/TG y espectroscopía IR, al igual que su producto de calcinación. Se ha estudiado la adsorción/desorción de triclorofenol (TCP) sobre el hidróxido mixto preparado (HML) y su producto de calcinación. Se ha caracterizado por difracción de rayos X y espectroscopía IR el complejo HML-TCP. La interpretación y valoración de los anteriores resultados permiten sugerir la utilidad como filtros para eliminar clorofenoles de aguas de estos HML, especialmente de su producto de calcinación.

Estudios del transporte de contaminantes orgánicos por partículas en suspensión en ecosistemas acuáticos

Se ha estudiado la interacción de los herbicidas tiazaflurón y la hidracida maléica y el insecticida metomilo, así como el MBT (monobutilestaño).

La hidracida maléica se absorbe superficialmente en óxidos de hierro y arcillas e incluso en el espacio interlaminar de alguna arcilla (SWy) dependiendo el mecanismo de enlace del catión interlaminar.

El tiazaflurón se adsorbe en la fracción mineral de sedimentos pero no se correlaciona con su contenido en materia orgánica. El insecticida metomilo se adsorbe en la superficie externa de las arcillas y en su espacio interlaminar. El coeficiente Kd aumenta en el caso de la montmorillonita conforme el potencial iónico del catión de cambio disminuye.

Otro de los grupos (Grupo 2) ubicados en el mismo Instituto que el grupo anterioriormente mencionado, denominado Contaminantes orgánicos e inorgánicos en el medio ambiente, abarca actualmente los siguientes aspectos de investigación.

Disminución de la contaminación de plaguicidas en suelos mediante su encapsulación molecular con ciclodextrinas

Se aborda el desarrollo, mediante la aplicación de la complejación de plaguicidas con ciclodextrinas, de un método de optimización para diseñar nuevos sistemas de administración de plaguicidas. Este método puede suponer una importante innovación en este campo, permitiendo el empleo de una metodología más racional en el diseño de este tipo de formulaciones, que conduzcan a una reducción de los efectos tóxicos y a una mejora en el comportamiento de estos compuestos en el suelo.

Se procede a la elaboración de los complejos de inclusión plaguicidas-ciclodextrinas mediante diferentes técnicas. Posteriormente se caracterizarán los complejos obtenidos con objeto de elegir la técnica idónea de formación de complejos con ciclodextrinas para cada plaguicida. Posteriormente, se abordará el estudio del comportamiento de los complejos plaguicidas-ciclodextrinas frente al suelo y a sus componentes coloidales, comprobando en cada caso las ventajas que aportan desde el punto de vista medioambiental.

Estudio de la adsorción simultánea y sucesiva de plaguicidas y metales pesados por suelo y sus componentes coloidales

Se estudia por separado la adsorción-desorción de plaguicidas y los metales pesados cadmio y cobre por arcillas standard; asímismo, se ha estudiado la adsorción simultánea del plaguicida y los metales pesados sobre montmorillonita. Los experimentos se llevan a cabo también a diferentes pHs. Para diferentes concentraciones del plaguicida usadas, la adsorción del metal pesado decrece con el incremento del plaguicida, por el contrario la adsorción del plaguicida incrementa en presencia de Cd ó Cu. También se estudia la adsorción de dos plaguicidas catiónicos con la parte soluble de sustancias hímicas naturales y artificiales. El ácido fúlvico natural adsorbe más que las sustancias húmicas comerciales y esto ocurre para ambos plaguicidas. Se realiza el estudio de la influencia que la presencia de glifosato ejerce en la adsorción de Cu (II) sobre montmorillonita.

Influencia del uso intensivo de fertilizantes y fitosanitarios en la calidad del suelo y aguas subterráneas de la zona costera de Huelva

Se estudia el grado de intrusión en los acuíferos de los fertilizantes y plaguicidas aportados en las prácticas agrícolas intensivas. Así como, la evolución de esas materias en su recorrido a través del suelo y la movilidad de los plaguicidas en columnas de suelo. Se estudia el posibles sinergismos y/o antagonismos entre fitosanitarios y/o fertilizantes y la influencia en la vida microbiana del suelo.

En los grupos (Grupos 3 y 4) ubicados en el Instituto de Ciencia de Materiales denominados Nuevos Materiales a Partir de Silicatos Naturales y Química del Estado Sólido, abarcan los siguientes aspectos de investigación:

Materiales cerámicos

La transformación de silicatos laminares naturales en mullita requiere temperaturas elevadas (≥1200 °C), mediante tratamientos mecánicos previos se ha logrado dicha transformación a partir de unos 600 °C. Aparte del resultado de interés aplicado, se investiga los efectos estructurales. Medidas de difracción de rayos X del material policristalino han puesto de manifiesto la aparición de un grado creciente de amorfización con los tratamientos mecánicos, acompañado de la existencia de átomos de aluminio pentacoordinados. El último hecho se ha puesto de manifiesto por medio de medidas de MAS-NMR de ^{27}Al.

En el campo de los materiales cerámicos no oxídicos, el nitruro de silicio se obtiene, generalmente, por nitruración de silicio puro o por reducción carbotérmica de sílice en atmósfera de nitrógeno, a temperaturas en el rango de 1500-1800 °C. Si se emplea una mezcla de sílice y alúmina se obtiene un sialón. Una buena densificación posterior del material policristalino, durante el procesado, requiere determinados aditivos, tales como Y_2O_3, Ln_2O_3 (Ln=elemento lantánido), BeO, etc. En relación con los materiales de partida, es prometedor la utilización de silicatos naturales: esmectitas, kaolinita,... Estos productos naturales incorporan aditivos en su composición de naturaleza y forma ventajosas, evitándose su posterior incorporación. Al mismo tiempo, se reduce la temperatura de preparación y obtiene un material policristalino muy apto para el procesado.

Se viene prestando atención a los últimos e, incluso, se han preparado silicatos laminares intercalados con compuestos orgánicos, los cuales tras las transformaciones térmicas adecuadas – polimerización, reducción carbotérmica,...- conducen a materiales cerámicos del tipo mencionado, con buenas propiedades.

Catalizadores ácidos

La preparación y estudio que se realiza de sólidos activos en reacciones heterogéneas, a partir de silicatos, se orienta hacia catalizadores de alta especificidad, silicatos laminares modificados por pilares que determinan un tamaño uniforme y controlado de poros, y otros para sustituir los procesos industriales homogéneos de catálisis ácida por heterogéneos. Esto último permitiría una mejor separación del catalizador de los productos y, sobre todo, la disminución del impacto medioambiental de los efluentes ácidos.

Los cationes lantánidos poseen interés como especies activas y, también, de forma muy generalizada, como promotores estructurales y texturales. Por ello, se viene estudiando los efectos estructurales de la aplicación de tratamientos térmicos en aire, hasta 700 °C, y bajo presión elevada, hasta unas 100 atmósferas, de vapor de agua, sobre la interacción de los iones 4f con la red del silicato. Dichos estudios se realizan, fundamentalmente, por MAS-NMR y espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS y XANES). Hasta ahora se han observado efectos no esperados, los cuales afectan profundamente a la estructura del material y han de ser tenidos muy en cuenta para el diseño de nuevos catalizadores conteniendo elementos lantánidos.

El estudio anterior se ha extendido a silicatos laminares conteniendo pilares de óxido de aluminio y lantánidos como promotores. La relación hallada entre el espaciado basal del

sólido matriz, determinado por difracción de rayos X, y el volumen de microporos, determinado por adsorción de N_2, a la temperatura del nitrógeno líquido, junto a observaciones por SEM con microanálisis por EDX, exigen modificar algunas afirmaciones muy generalizadas en la bibliografía.

Componentes de almacenamientos definitivos de RAA

En la década actual, la potencia instalada de energía eléctrica de procedencia nuclear se estabilizará en 400 GW. Los reactores de fisión actuales producen 20 toneladas de residuos de alta actividad, RAA, por cada 1 GW. Los residuos generados hasta ahora se hallan todos almacenados provisionalmente, mayoritariamente en piscinas, hallándose pendiente la construcción de depósitos definitivos para radionucleidos activos durante décadas de miles de años. Los diversos Programas Nacionales, el español desarrollado bajo los auspicios de ENRESA, proyectan almacenamientos que incluyen una barrera denominada "de ingeniería", consistente en silicatos. La disminución del impacto medioambiental de la técnica mencionada de producción de energía eléctrica se halla asociada al efecto de dicha barrera.

En el Instituto se estudia la interacción de iones lantánidos, simuladores usuales de radionucleidos, con silicatos laminares, en condiciones próximas a las reales.

De hecho se ha hallado un mecanismo de retención, consistente en la formación de una nueva fase disilicato, a unos 500 °C por debajo de la temperatura mínima prevista en los diagramas de fase disponibles. Esta observación, para cuyo logro se ha construido un reactor original y se han aplicado técnicas estructurales de largo y corto alcance, puede resolver el tema planteado en la mayoría de los Programas Nacionales, acerca de la "longevidad" de la montmorillonita, principal componente de la bentonita, en cuanto a la fijación de los radionucleidos.

A continuación se incluyen las líneas de investigación y componentes de los distintos grupos, número de publicaciones, histogramas de distribución, reviestas en que aparecen las publicaciones en el periodo Enero 1993-Junio 1995 e instrumentación que se dispone.

Grupo 1

- Estudio de transporte de contaminantes orgánicos por partículas en suspensión en ecosistemas acuáticos.
  (tiazoflurón, hidracida maléica, metomilo y monobutilestaño)
- Organo-arcillas como filtros descontaminantes: Estudio de la capacidad de adsorción/desorción de contaminantes orgánicos.
  (prometrona, aloxidinin, clopiralida y 2-4-dinitrofenol)
- Identificación de procesos, parámetros y verificación de modelos de transporte de herbicidas en suelos.
- Hidróxidos mixtos laminares como potenciales adsorbentes de contaminación.

Componentes del Grupo

Dr. Juan Cornejo Suero	Profesor de Investigación
Dr. Mª del Carmen Hermosín Gaviño	Investigador Científico
Dr. Isabel Roldán Morillo	Profesor Esc. Universitaria
Dr. Lucia Cox Meana	Becario
Dr. Rafael Celis García	Becario
Ldo. Antonio Mora Ojeda	Becario
D. Juan Francisco García Albelda	Ayudante de Investigación

Grupo 2

- Disminución de la contaminación de plaguicidas en suelos mediante su encapsulación molecular con ciclodextrinas.
- Estudio de la adsorción simultánea y sucesiva de plaguicidas y metales pesados por suelos y sus componentes coloidales.
- Influencia del uso intensivo de fertilizantes y fitosanitarios en la calidad de suelo y aguas subterráneas de la zona costera de Huelva.

Componentes del Grupo:

Dra. Celia Maqueda Porras	Investigador Científico
Dra. Esmeralda Morillo González	Colaborador Científico
Dr. Tomás Undabeytia	Becario
Lda. Macarena García Gómez	Becario
D. Francisco Gayurt	Ayudante de Investigación

Grupo 3

- Inserción de tierras raras (RE), polihidroxications o surfactantes en aluminosilicates 2D y 3D, orientadas:

a) hacia la fijación de residuos tóxicos y radiactivos de elevada actividad.

b) diseño de nuevos catalizadores de alta especificidad.

Componentes del Grupo:

Dr. José Mª Trillo de Leyva	Catedrático
Dr. Juan Poyato Ferrera	Prof. Titular
Dr. Rafael Alvero Reina	Prof. Titular
Dra. Adela Muñoz	Prof. Titular
Dra. Mª Dolores Alba Carranza	Becaria
Dr. Miguel Angel Castro Arroyo	Becaria
Lda. Ana Isabel Becerro Nieto	Becaria

Grupo 4

- Intercalación en vermiculitas.
- Síntesis mullita (pirofilita y mezclada con otros minerales de la arcilla).
- Transformaciones mecánicas de pirofilita.
- Empleo minerales de la arcilla en limpieza de materiales ornamentales.

Componentes del Grupo:

Dr. José Luis Pérez Rodríguez	Profesor de Investigación
Dr. Angel Justo Erbez	Colaborador Científico
Dr. Pedro José Sánchez Soto	Colaborador Científico
Dr. Antonio Ruiz Conde	Titulado Tec. Especializado
D. Enrique Jiménez Roca	Titulado Tec. Especializado
Ldo. Miguel Angel Avilés Escaño	Ayudante de Investigación
Lda. Mª Carmen Jiménez de Haro	Becaria
Lda. Mª Luisa Franquelo Zoffmann	Becaria

	Total Publicaciones
Grupo 1	19
Grupo 2	18
Grupo 3	25
Grupo 4	51
Suma.....	113

Resources Conservation and Recycling
Toxical. Environ. Chem.
Journal of Environmental Science and Health
Chemosphere
Fresenius Envir. Bull
J. of Environmental Quality
Environmental Science of Technology
The Science of the total Environment.
J. Mater. Chem.
Applied Surface Science
Materials Engineering
J. Am. Ceram. Soc.
J. European Ceramic Society
Thermochimica Acta
J. of Thermal Analysis

Wat. Res.
Journal of Materials Science
Solid State Ionics
Clay and Clay Minerals
Applied Clay Science
Clay Minerals
Journal of sol-gel Science and Technology
J. Chem. Soc.
Materials Letters
J. of Physical Chemistry
British Ceramic Transactions
Applied Surface Science
Materials Research Bulletin
Thin Solid Films
Inorg. Chem.

Instrumentación disponible

Difracción de Rayos X (reflexión, transmisión y Análisis Quimico por

Fluorescencia de Rayos X

Análisis químico por energías dispersivas de rayos X

Análisis químico por absorción atómica

Microscopio electrónico de barrido

Microscopio electrónico de transmisión

Microscopio óptico

Microscopio de fuerza atómica

Microscopio para estudio por IR

Espectrómetro de Infrarrojos

Espectrómetro de Raman

Espectrómetro de UV-visible

Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear

Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X

Cromatografía de gases

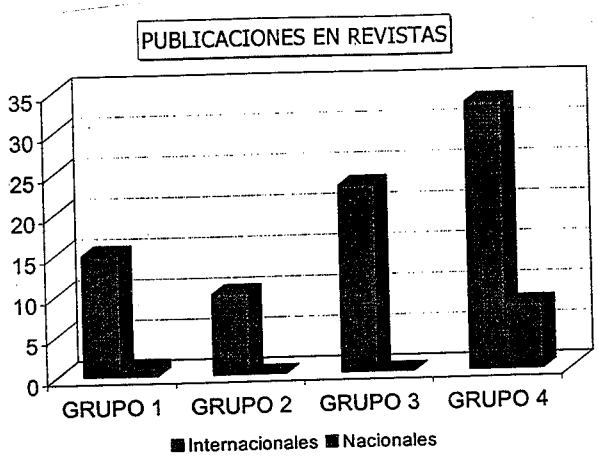
Cromatografía de HPLC

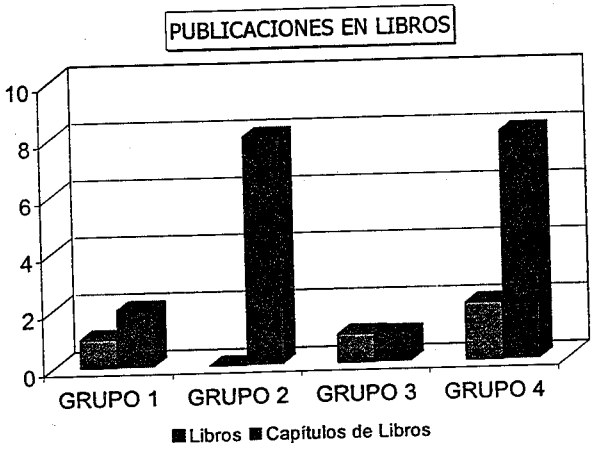
Análisis Térmico Diferencial

Análisis Térmico Gravimétrico

Equipo Micromeritics para determinar Porosidad de sólidos

Porosímetro de Mercurio


PUBLICACIONES EN REVISTAS
35
30
25
20
15
10
5
0
GRUPO 1
GRUPO 2
GRUPO 3
GRUPO 4
Internacionales
Nacionales


PUBLICACIONES EN LIBROS
10
8
6
4
2
0
GRUPO 1
GRUPO 2
GRUPO 3
GRUPO 4
Libros
Capítulos de Libros

COMUNICACIONES EN CONGRESOS
50
40
30
20
10
0
GRUPO 1
GRUPO 2
GRUPO 3
GRUPO 4
Internacionales
Nacionales

LA GEOLOGIA DEL YACIMIENTO DE SEPIOLITA DE VICALVARO. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES: CONSIDERACIONES GENETICAS

Santiago Leguey. Universidad Autónoma de Madrid.
José Casas. Tolsa S.A.

La Geología del Yacimiento de Sepiolita de Vicálvaro. Caracterización de materiales : consideraciones genéticas.

Santiago Leguey. Universidad Autónoma de Madrid.
José Casas. Tolsa S.A.

I. INTRODUCCION

La sepiolita alcanza gran desarrollo en la cuenca Neógena de Madrid, donde se explotan diversos yacimientos, que han sido estudiados entre otros por Galán y Castillo (1984), Leguey y Doval (1987), Leguey et al. (1989), Blanco et al. (1992), Martín Rubí et al. (1993). Las reservas de sepiolita se estiman superiores a 100 M.T., Ordoñez et al. (1991).

El objeto de esta conferencia se centra en primer lugar en realizar una síntesis de los conocimientos geológicos y litoestratigráficos de los materiales de la Cuenca de Madrid relacionados con el yacimiento, así como en el reconocimiento mediante las investigaciones mineras de los diferentes tipos litológicos y características de arcillas existentes para su posterior muestreo En segundo lugar se aborda la caracterización, cuantificación y distribución espacial de la sepiolita y esmectitas, haciendo especial mención de las zeolitas encontradas recientemente. También se estudian las texturas de los materiales más representativos y la evolución geoquímica de sus componentes mayoritarios y elementos traza para deducir conclusiones genéticas de los mismos.

I.1. METODOLOGÍA

Para realizar este estudio se han llevado a cabo de forma sistemática técnicas geológicas y de investigación minera para el reconocimiento y evolución del yacimiento, mediante una red de sondeos. Posteriormente se han relacionado una serie de columnas a diferentes litologías que se han muestreado en detalle. En las diferentes muestras se ha determinado su composición química y mineralógica, y se ha estudiado la fábrica mineral.

La mineralogía de las muestras ha sido analizada mediante D.R.X. en difractogramas de polvo y cuantificadas de acuerdo con Alvarez et al., (1991) donde se diferencian sepiolitas con un contenido en este mineral > 75%, arcillas sepiolíticas (75-50%) y materiales con sepiolita < 50%. La composición química de elementos mayores se realizó por F.R.X. en un equipo Philips PW-1404, sometiéndose la muestra a fusión con tetraborato de litio en relación 1:11. El Li se determinó por Absorción Atómica y el F por colorimetría, previa pirólisis. Los restantes elementos trazas se han analizado por Plasma de Acoplamiento Inducido (EPA.I), previo ataque de la muestra en medio ácido con reactor a presión de teflón.

I.2. FÁBRICA DE MATERIALES ARCILLOSOS

La diversidad de factores que influyen en la microestructura de los materiales arcillosos,

tales como el tamaño, distribución, cristalinidad, coherencia y relaciones mutuas entre los diferentes componentes, requiere analizarlos en una gama de escalas que van desde la estructura atómica hasta la forma de presentarse en el campo. Con el objeto de conocer aquellos criterios más significativos para su caracterización, las diferentes escalas de estudio se agrupan en sentido decreciente dentro de los términos macro, micro y ultraestructura.

I.2.1. Macroestructura

La macroestructura se basa fundamentalmente en observaciones de campo realizadas en los frentes de cantera, en el reconocimiento de los testigos de los sondeos, y en los estudios de muestras de mano previamente seleccionadas que se efectúan con lupa binocular.

Estas observaciones aportan información sobre el desarrollo espacial, homogeneidad y rasgos específicos de los materiales arcillosos (potencia de los estratos, estructuras sedimentarias, aureolas, segregaciones, zonados, etc.), que suelen ser diferente según se trate de depósitos sedimentarios o hidrotermales. En los depósitos sedimentarios es frecuente la existencia de peleosuelos, donde a veces se reconocen diferentes horizontes, así como la morfología y tamaño de los agregados arcillosos (peds) que constituyen junto con los huecos y fisuras las unidades fundamentales del suelo.

I.2.2. Microestructura

Se ocupa fundamentalmente del conocimiento de las características, tamaño y distribución de las asociaciones de partículas arcillosas y en fragmentos de roca y demás componentes previamente identificados mediante D.R.X. Estas observaciones se realizan mediante el estudio de secciones delgadas y en fragmentos de rocas en el microscopio petrográfico de luz polarizada y en microscopio electrónico de barrido que permiten realizar un rango de escalas comprendido entre 1 μm y varios milímetros.

Para la caracterización de los diferentes tipos de microestructuras se han adoptado los criterios de Brewer (1964), resumidos en Retallack (1990), quien los define como "plasmic structures". La incorporación de análisis puntual al microscopio electrónico de barrido, permite conocer la composición elemental de las diferentes fases minerales presentes en los "plasmic structures". A partir de la distribución espacial, morfología y composición elemental de las fases minerales se pueden deducir condiciones de estabilidad entre las mismas, que son de gran ayuda para la interpretación de las condiciones genéticas.

I.2.3. Ultraestructura

La dispersión de los materiales arcillosos, generalmente con ultrasonidos y su posterior separación mediante decantación, centrifugación o filtrado, permite mediante el microscopio electrónico de transmisión conocer la morfología y tamaño de los cristales individuales (cristalitos o fibras), o de las agrupaciones policristalinas que conocemos como partículas.

II. GEOLOGIA REGIONAL

Los yacimientos de sepiolita se encuentran situados en la Cuenca Neógena de Madrid, que ocupa la parte central de las tres subcuencas en que se subdivide normalmente a la Cuenca del Tajo. Esta cuenca ocupa el centro de la Península Ibérica y está considerada como una cuenca de

interplaca, originada a partir de la activación de fallas tardihercínicas que actúan desde finales del Cretácico hasta el Plioceno (Martín Escorza 1976, Alvaro et al. 1979). La depresión de la Cuenca del Tajo se rellena durante el Terciario a expensas de los materiales circundantes, que se distribuyen en tres cordilleras. El Sistema Central limita a la Cuenca por el N y el NW, la Cordillera Ibérica por el E, y los Montes de Toledo por el S.

El Sistema Central y los Montes de Toledo están constituidos por materiales paleozoicos, entre los que se reconocen pelitas con intercalaciones de rocas carbonatadas y calcopelitas, areniscas y conglomerados y potentes series de pizarras con materia orgánica, con edades comprendidas entre el Cámbrico inferior y el Silúrico. Durante la orogenia Hercínica se deforman estos materiales y paralelamente sufren varios procesos de plutonismo y metamorfismo. Entre las rocas plutónicas predominan granitoides, entre los que se diferencian granodioritas, adamellitas, leucogranitos y rocas filonianas de tipo porfídico, de composiciones similares a las rocas granudas, aplitas y pegmatitas. Relacionados con los procesos magmáticos, aparecen procesos hidrotermales con skams de Sn y W, greisen y filones de cuarzo a veces con W y (Sn), así como episienitas con feldespatos de baja temperatura. Los procesos metamórficos dan lugar a migmatitas, neises de varios tipos: augenneises, leuconeises y nesis biotiticos, esquistos con almandino, estaurolita, andalucita, silimanita y cloritoide, pizarras con clorita, cuarcitas y esporádicamente niveles de anfibolitas y mármoles (López Ruiz et al., 1975; García Cacho y Aparicio, 1987; Ibarrola et al., 1987; Bea et al., 1987; Caballero et al., 1992; González Casado et al., 1993), estudian la distribución geoquímica (elementos mayores) de los granitoides del Macizo Hespérico.

La Cordillera Ibérica está formada fundamentalmente por materiales mesozoicos, entre los que destacan rocas detríticas (conglomerados, arenas, areniscas y arcillas), rocas carbonatadas (dolomías, calizas margas y margocalizas) y evaporitas donde predominan los yesos. Concordante con los materiales mesozoicos aparecen en algunas zonas sedimentos paleógenos, constituidos por materiales terrígenos y carbonatos, con intercalaciones esporádicas de carbonatos. (Sopeña, A., 1980; Junco y Calvo, 1983).

La Cuenca de Madrid comienza a formarse a finales del Oligoceno y principios del Mioceno, produciéndose la deformación de los materiales paleógenos. El levantamiento de la Sierra de Altomira en dirección N-S, que separa la cuenca de Madrid de la cuenca de Laranca (también denominada de Huete o depresión intermedia, Megías et al., 1983; Ordoñez et al., 1991; Calvo et al., 1993).

II.1. LA CUENCA DE MADRID.

Se rellena de sedimentos durante el Neógeno, alcanzando una potencia de materiales que puede llegar a los 3.500 m en las proximidades de la Sierra de Guadarrama . A partir de los datos suministrados por (Martín Escorza, 1976; Junco y Calvo, 1983; Megías et al., 1983; Portero y Aznar, 1984; Torres et al., 1984; Alberdi et al., 1985; Calvo et al., 1984, 1989; Ordoñez et al., 1991), se comprueba que los sedimentos de la Cuenca presentan rupturas o discontinuidades sedimentarias que permiten diferenciar varias unidades o secuencias. Actualmente se acepta la existencia de tres unidades tectosedimentarias en los sedimentos del Mioceno que representan en volumen la mayor parte de los materiales depositados, así como dos ciclos diferentes dentro del Plioceno.

Las unidades tectosedimentarias se caracterizan por la existencia de cambios laterales de facies con predominio de materiales detríticos de los bordes, que pasan gradualmente a materiales más finos en las zonas de transición y a depósitos de precipitación química hacia el centro de la Cuenca. En las zonas de transición fluvio-lacustres y en ambientes lacustres se concentran importantes cantidades de materiales arcillosos, algunos de los cuales son objeto de explotación para diferentes usos. . Las características más significativas de estas unidades, (según Calvo et al., 1992), se describen seguidamente.

II.1.1. Unidad Inferior

Los sedimentos de esta unidad tienen una potencia superior a los 500 m. Se disponen de acuerdo con una distribución concéntrica típica de una cuenca lacustre cerrada. Las facies detríticas están constituidas por depósitos terrígenos procedentes de abanicos aluviales, que tienen composición arcósica en la parte NW y S y litarenítica en el NE y E. La zona de transición está constituida por lutitas rojas con intercalaciones de anhidrita nodular que posteriormente se transforma en yeso, depositadas en llanuras de fango. Los depósitos de precipitación química tienen carácter evaporítico, mostrando en las partes centrales una composición constituida por una compleja asociación de sulfatos (glauberita, thernardita, anhidrita, yeso, ...), cloruros y carbonatos (magnesita y dolomita), García del Cura et al.,(1979). Entre los sulfatos la glauberita alcanza buen desarrollo y se explota en diversos puntos de la Cuenca. A techo de los depósito salinos se desarrolla una superficie paleokárstica que define el límite con la unidad suprayacente.

II.1.2. Unidad Intermedia

Esta unidad tiene una potencia que oscila entre 80 y 250 m., dividiéndose a su vez en dos subunidades, que se diferencian entre sí por la diferente proporción de sedimentos detríticos de origen aluvial con respecto a las facies de precipitación química. Los sedimentos procedentes de abanicos aluviales tienen composición arcósica y evolucionan lateralmente hacia facies marginales lacustres, donde se localizan depósitos de sepiolita y/o bentonitas. En la subunidad inferior, hacia el sur de la Cuenca, es posible reconocer arenas y areniscas en secuencias deltaicas. Dentro de las facies de precipitación química, se observa una asimetría en cuanto a su composición, dado que tienen carácter carbonatado hacia el sur, mientras que predominan hacia el Este niveles de yesos, unas veces de origen detrítico y otras con abundante bioturbación (Megías et al. 1982). En la subunidad superior predominan carbonatos de agua dulce que corresponden a una fase expansiva lacustre. El techo de esta unidad muestra una superficie paleokárstica.

En los materiales arcillosos localizados en la zona de transición predominan composiciones ricas en Mg (sepiolita, paligorskita, saponita, estevensita e interestratificados de kerolita-estevensita, que han sido estudiados por (Huertas et al., 1971; Galán y Castillo, 1984; Brell et al., 1985; Leguey et al., 1985, 1989, 1995; Pozo et al., 1985, 1987; Galán et al., 1986; Martín de Vidales et al., 1988; Calvo et al., 1986, 1989; Ordoñez et al., 1991; Blanco et al., 1992; Cuevas et al.. 1993; Martín Rubí et al., 1993; Ramírez et al.,1966; y Ramírez, 1996).

II.1.3. Unidad Superior

La unidad superior tiene una potencia que supera los 1000 m en el borde N de la cuenca, donde predominan materiales detríticos de composición arcósica hacia el W y litarenítica hacia el E., que reducen progresivamente su potencia hacia el interior de la misma, donde predominan carbonatos de agua dulce constituidos por travertinos y micritas fosilíferas cuya potencia

máxima no supera los 50 m.

III. YACIMIENTO DE VICALVARO

Al E de Madrid en las proximidades del aeropuerto de Barajas existen varios ciclos lacustres con arcillas magnésicas (sepiolita y esmectita). Entre ellos destaca el nivel de Vicálvaro situado entre las cotas 595 y 660 m, que constituye actualmente el yacimiento con las mayores reservas conocidas a nivel mundial de sepiolita, Fig. 1. Tiene una extensión de 7,5 km2 (5 km de largo en dirección NE-SW y 1,5 km de ancho) con una potencia máxima de 35 m en el centro, que se reduce progresivamente hacia el borde. Se encuentra recubierto en su mayor parte por arcosas aunque afloran algunas capas en la parte màs externa coincidiendo con depresiones del terreno.

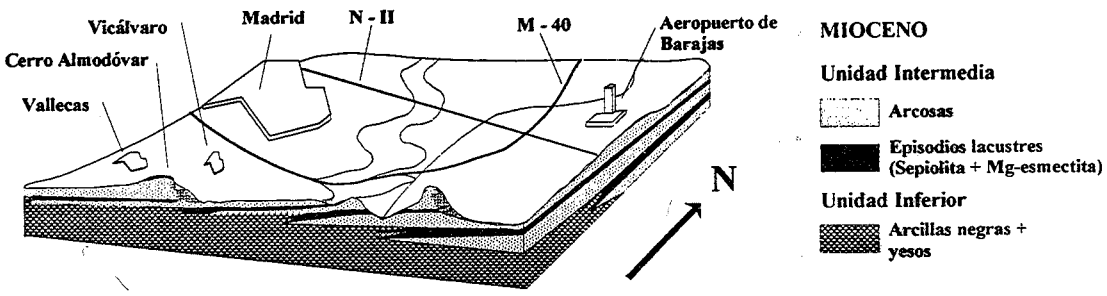


Fig. 1.- Esquema geológico del yacimiento de sepiolita de Vicalvaro.

III.1. LITOLOGIA

Se han seleccionado y muestreado seis cortes representativos de los materiales, distribuidos desde el centro hacia el borde del yacimiento, Fig. 2. La representación gráfica de cada corte con la litología, composición química y mineralógica aparece en las Figs. 3 ,4,5,6,7 y 8.

Corte -I

La base de los niveles arcillosos esta formada por yesos fibrosos masivos que alternan con niveles centimétricos de arcillas negras. Estas arcillas pasan a masivas y predominan en los niveles superiores, con algunas intercalaciones de niveles grisáceos laminados y/o blanquecinos, de aspecto margoso de 1 a 1.5 m de potencia, donde se aprecian rellenos fisurales y pequeños nódulos de carbonatos. Hacia el techo las arcillas margosas pasan a niveles multicolores(grises,

azules, violetas, rosas y verdosos),con intercalaciones de carbonatos blanquecinos o pulverulentos.

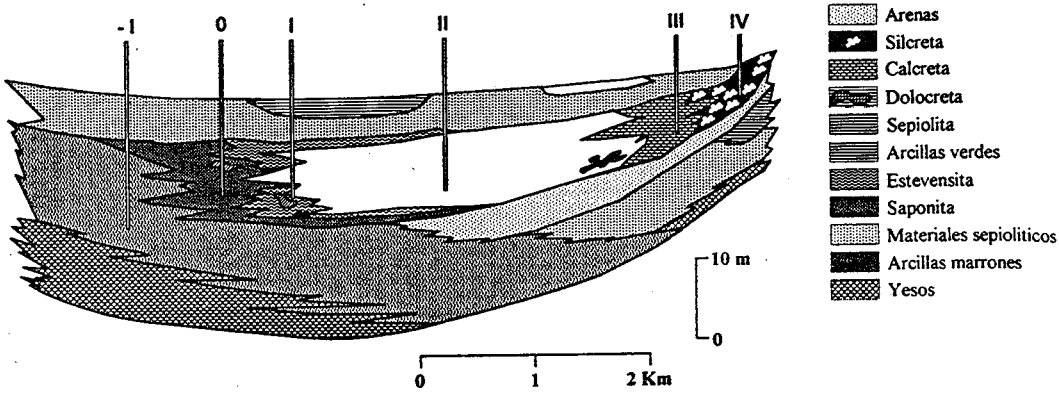


Fig. 2.- Litología del yacimiento de Vicalvaro y situación de los cortes.

Corte 0

Comienza a muro con materiales arcillosos claros, grumosos, con costras rosáceas superficiales, sobre los que descansa un nivel de sepiolita masiva de 2.5 m de potencia, de color blanco-verdoso donde predominan texturas intraclásticas. A continuación, 5 m de arcillas verdosas con slikensides, restos de raíces y tinciones de óxidos de hierro, con intercalaciones de lentejones dispersos de carbonatos. En la zona media aparece otro nivel blanco-verdoso de sepiolita compacta, seguido de la alternancia de arcillas verdosas masivas y arcillas marrones grumosas, estas últimas con intercalaciones de carbonatos. En la zona superior predominan arcillas marrones y cremas con carbonatos blanquecinos nodulares o pulverulentos.

Corte I

La sepiolita aparece en dos niveles separados por arcillas compactas de colores verdosos y cremas. El nivel inferior tiene tonos blanco-verdosos con 4 m de potencia, presenta texturas intraclásticas, con fragmentos irregulares de varios cms y abundantes slikensides. El nivel superior tiene 2 m de potencia de color rosa pálido, presenta texturas granulares de aspecto limoso, que son más compactas en la base.

Corte II

La sepiolita aparece en este corte de manera continua en todo el frente. Se diferencia una zona inferior de 6 m de potencia de tonos blanquecinos con textura masiva uniforme, y otra zona superior de 4 m de potencia donde alternan niveles masivos blanco-grisáceos, con otros ligeramente estratificados de tonos marrones y verdosos. Hacia el techo aparecen niveles blanquecinos decimétricos con textura laminar.

Corte III

Aparecen en este corte dos niveles de arcillas sepiolíticas separados por una intercalación de calcretas de 3.5 m de potencia. El nivel inferior tiene un espesor de 1.1 m y presenta en la base textura laminar, típica de la variedad de sepiolita denominada "cuero de montaña", que engloba nódulos de sílice de 10 a 30 cm de diámetro. El nivel superior tiene un espesor de 1.7 m con texturas masivas hacia el techo que pasan a nodulares en profundidad.

Corte IV

La sepiolita aparece en pequeñas concentraciones en la base y al techo de niveles de silcretas de 3.5 m de potencia. Los materiales con sepiolita de la zona inferior tiene un espesor aproximado de 1 m y están constituidos por lutitas y limos arcósicos que presentan granulometría granodecreciente. El nivel superior con sepiolita tiene solamente 20 cm. y está formado por arcillas fisibles duras de tonos oscuros con tinciones de óxidos de Fe.

III.2. COMPOSICIÓN MINERAL

Corte –I

En la composición mineralógica de las arcillas negras predominan minerales detríticos y yeso, entre los primeros la ilita es el mineral más abundante (45-52%), seguido por caolinita (18%) y cuarzo. El yeso alcanza en la base valores del 19%, coincidiendo su presencia con la ausencia del feldespato y contenidos mínimos en esmectita, que aumentan progresivamente cuando el yeso se reduce. Cuando se pasa a los niveles grises y blanquecinos la caolinita prácticamente desaparece, también desciende la ilita y aumentan progresivamente la esmectita y los carbonatos. La esmectita alcanza en algunas muestras el 50%, y los carbonatos de composición dolomítica, tienen valores del orden del 40% en los niveles margosos y de casi el 100% en los lentejones intercalados. En algunos niveles aparecen cantidades significativas de magnesita (12-17%), coincidiendo con zonas más detríticas donde el contenido en ilita supera a las esmectitas. En el tramo superior las arcillas multicolores tienen composición predominantemente esmectítica donde la mayoría supera el 90%.

Corte 0

La capa basal de aspecto arenoso está formada por esmectita (63%) y dolomita, sobre ella descansa un nivel rico en sepiolita (90%) con restos de minerales detríticos y yeso. A continuación aparecen varias capas donde predominan esmectitas (60-99%), con restos de minerales detríticos (ilita, cuarzo y feldespatos), y un nivel de sepiolita casi pura (96%). Los lentejones blancos de carbonatos, tienen composición dolomítica. En el tramo superior

continúan predominando las esmectitas, aunque son mas abundantes los niveles detríticos, ilita (4-20%), cuarzo y feldespato (3-17%).En los niveles crema se detectan calcita (2-16%) y pequeñas cantidades de zeolitas (1-7%) en el contacto con un lentejón dolomítico próximo al techo.

Corte I

El contenido en sepiolita de la zona basal varía entre 65-80%, acompañada de Mg-esmectita (15-20%), illita (5-10%) e indicios de cuarzo y feldespato. El nivel superior tiene un contenido en sepiolita (15-65%), Mg-esmectita (12-50%), calcita (5-15%), illita (10-5%), e indicios de minerales detríticos y paligorskita. La sepiolita aparece en pequeñas cantidades inferiores al 15% en los niveles esmectíticos. Al techo de la secuencia lacustre aparecen zeolitas rellenado grietas de Mg-esmectita con un contenido aproximado del 10%, que han sido caracterizadas como términos de la serie heulandita-clinoptinolita. En el contacto normalmente irregular entre sepiolita y Mg-esmectita en la zona basal aparecen nódulos blancos lenticulares y rellenos fisurales de geles plásticos de sílice amorfa que endurecen en profundidad y se convierten en nódulos de chert. Los nódulos blancos tienen dolomita (65%), sepiolita (25%), y restos de esmectita, illita, minerales detríticos y paligorskita. En las superficies de los slikensides quedan restos verdosos formados por Mg-esmectita desordenada, illita y sepiolita.

Corte II

La sepiolita en la zona inferior alcanza valores medios próximos al 90%, con restos de cuarzo y feldespatos (5-10%) e indicios de illita y esmectita. En la zona superior decrece el contenido en sepiolita con valores del (50-80%), esmectita (5-30%), calcita (5-10%), cuarzo y feldespatos (4-10%) e indicios de illita y caolinita.

Corte III

El nivel inferior tiene un contenido medio en sepiolita del 60%, esmectita (0-40%), cuarzo y feldespato (5-15%) e indicios de illita, caolinita y calcita. El nivel superior tiene un contenido medio en sepiolita del 55%, esmectita (0-18%), illita (0-10%), cuarzo y feldespatos (5-45%) y calcita (0-16%). Las calcretas son discontinuas y aparecen con intercalaciones arcillosas, calcita (10-90%), sepiolita (6-40%), esmectita (0-60%), concentrándose las esmectitas en la parte basal. Los nódulos siliceos rodeados de sepiolita tipo "cuero de montaña" están compuestos por cuarzo microcristalino.

Corte IV

En la base del corte la sepiolita alcanza el 65% en los niveles con tamaños mas finos y decrece hacia arriba hasta el 30% con el aumento de la granulometría, donde el cuarzo y feldespatos llegan al 50-60%. Continua un nivel con esmectitas alumínicas (76%) y minerales detríticos, y después varias capas silicificadas con ópalo CT(48-90%) con algo de sepiolita. Hacia el techo aumenta gradualmente la sepiolita alcanzando el 64% en capitas lajosas oscuras con indicios de siderita.

III.3. COMPOSICIÓN QUÍMICA

Las asociaciones entre la mineralogía y la composición química, se han estudiado mediante el cálculo de la matriz de correlación entre las variables de cada perfil, considerando significativos los $r > 0.7$, en valor absoluto, con un nivel de probabilidad < 10/00.

Los resultados más significativos que se deducen del análisis de los elementos mayores y elementos traza así como sus correlaciones con la composición mineralógica son las siguientes:

Corte –I

La composición química de los elementos mayores muestran unas variaciones muy acusadas de acuerdo con la evolución mineralógica. Las mayores concentraciones de SiO_2 (48-53%), Al_2O_3 (18,4-19,3%) y K_2O (4,3-4,6%) coinciden con las mayores cantidades de cuarzo e ilita respectivamente. En los lentejones dolomíticos destaca el alto contenido en CaO (25.9%) con respecto al MgO (21,4%). La presencia significativa de Fe_2O_3 (5,8-7,1%) y TiO_2 (0,55-0,7%) se relaciona también con las mayores concentraciones de ilita, y sugieren su origen asociado a la degradación de biotita. Los índices de correlación agrupan así mismo el Mn con la dolomita, el Ti y K con la ilita, y al Na con los feldespatos.

Corte 0

Los valores mas altos en SiO_2 coinciden con los niveles de sepiolita, donde el MgO tiene valores del 23.2% y 24.9%, aunque las concentraciones mas altas en MgO (25,1 a 25,7%) corresponden a capas de esmectitas casi puras. El comportamiento del Al_2O_3, TiO_2 y K_2O que se concentran asociados a la ilita al techo del corte, confirma lo comentado en el corte anterior. La ilita incrementa notablemente su índice de correlación con el Al, Ti, Fe y K al desaparecer en este corte la caolinita y la montmorillonita.

Corte I

Se observa una distribución uniforme del SiO_2 a lo largo del perfil, con un aumento significativo del SiO_2 a la base del corte donde alcanza los valores mas altos del 54%. El MgO y el Al_2O_3 tienen un comportamiento, coincidiendo las mayores concentraciones con Al_2O_3 con incrementos importantes del Fe_2O_3 y K_2O. Las concentraciones mas altas del MgO en torno al 23%, coinciden en la base del perfil con los valores máximos de la sílice, mientras que en el tercio superior no existe esta coincidencia y el valor medio del SiO_2 no llega al 50%. Este hecho se justifica por la correlación negativa existente en la composición mineralógica entre la sepiolita y la esmectita. Aunque el MgO no presenta correlación significativa por ninguna de estas fases, se comporta de forma antagónica con un grupo muy bien definido asociado a la mica detrítica (Al, Fe, K, Ti, Cr, Cu, Zn, V, Rb), mientras que Ba y Mn se asocian con menor significación a este grupo. El factor de correlación R es del orden de 1,1 - 1,3 en perfil, excepto en la base del 21 nivel donde predominan esmectitas, donde los valores son 1,6 - 1,7, que implicaría la presencia de sepiolita mezclada con esmectita trioctaédrica.

Corte II

Destaca en este perfil el aumento notable que experimenta la sílice con valores

comprendidos entre el 55-61%. Estos valores muestran a su vez una clara zonación con aumento gradual hacia la base del perfil donde se alcanzan los valores mayores.

La composición química permite establecer cuatro asociaciones muy claras:

1-Sepiolita (Mg-F)
2-Ilita (Al, Fe, K, Ti-Ba, Mn, Cu, V, Y, Zn, Rb)
3-Esmectita (Ca-Li, Sr)
4-Feldespato (Na, K-Ba)

En la asociación de sepiolita y F destaca el elevado contenido de este elemento que alcanza valores de 1.1 a 1.5 % La sepiolita incorporaría el F en el flujo de las subterráneas, cuyo fondo regional es de 0,7 a 1.3 ppm (Moreno de Guerra y López Vera, 1979).

Corte III

Destaca en este perfil las concentraciones que experimenta el CaO con valores mediós que comprendidos entre el 30-47%, que se corresponden con los niveles de calcretas que aparecen en la zona media del perfil, en cuya composición también aparecen cantidades significativas de SiO2, MgO, y Al2O, que refleja la mezcla de varios componentes en estos materiales. El SiO2 se concentra preferentemente en la base del perfil, donde llega a segregarse como componente único formando nódulos de microcuarzo.

Además de confirmarse la relación Mg-F observada anteriormente se define una clara relación Ca-Carbonato indicando la presencia mayoritaria de calcita frente a la posible dolomita o calcita magnesiana que se infiere en las secuencias anteriores. También se observan las relaciones siguientes:

1-Ilita (Al,Fe,K,Ti-V,Ba,Zn)
2-Esmectita(Al-Zn).
3-Feldespato(Na).

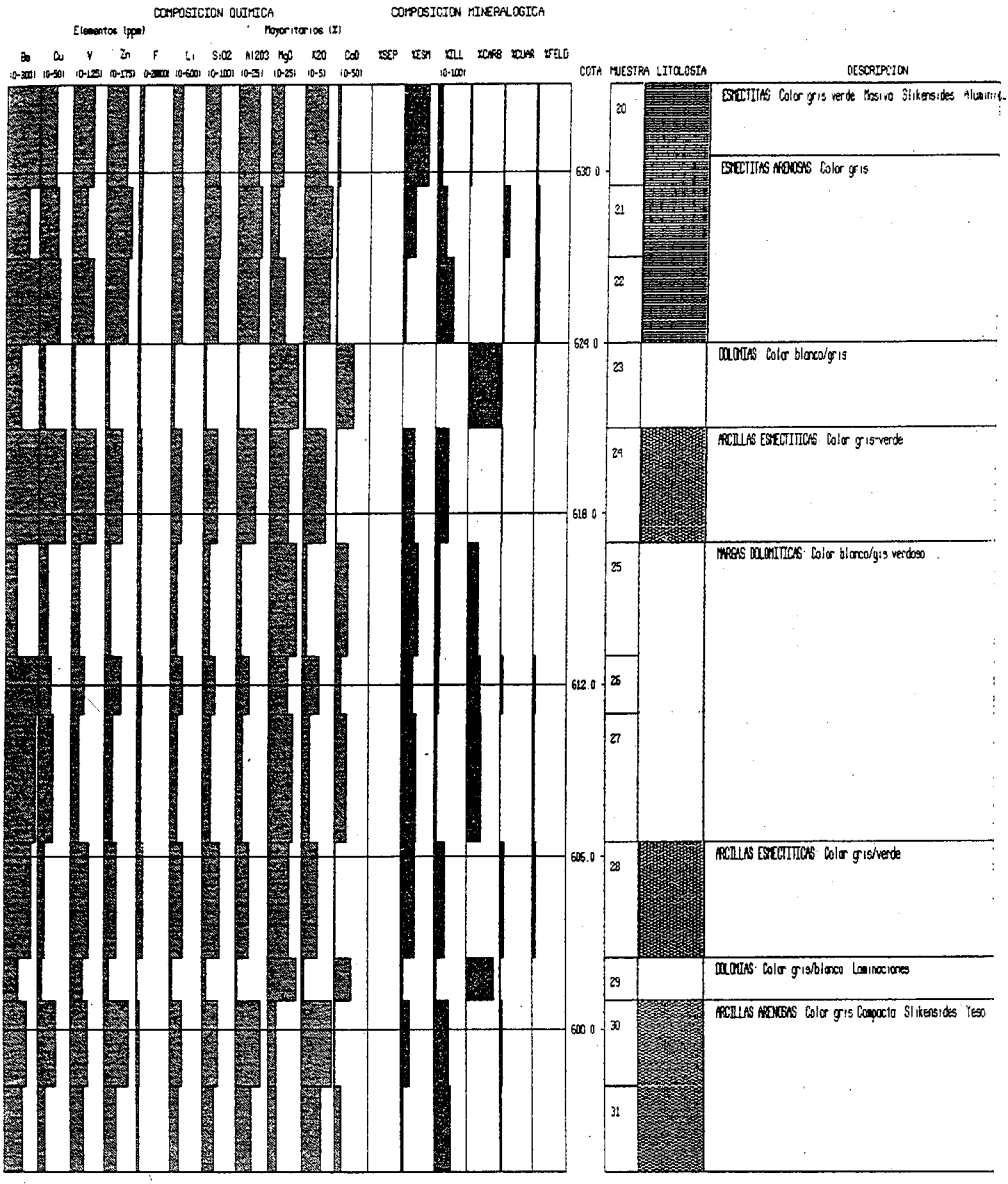
Quizás la diferencia más importante en esta secuencia es la asociación de la esmectita con elementos anteriormente relacionados con la mica detrítica. R está en general por encima de 2 en las muestras esmectíticas implicando su carácter dioctaédrico.

Corte IV.

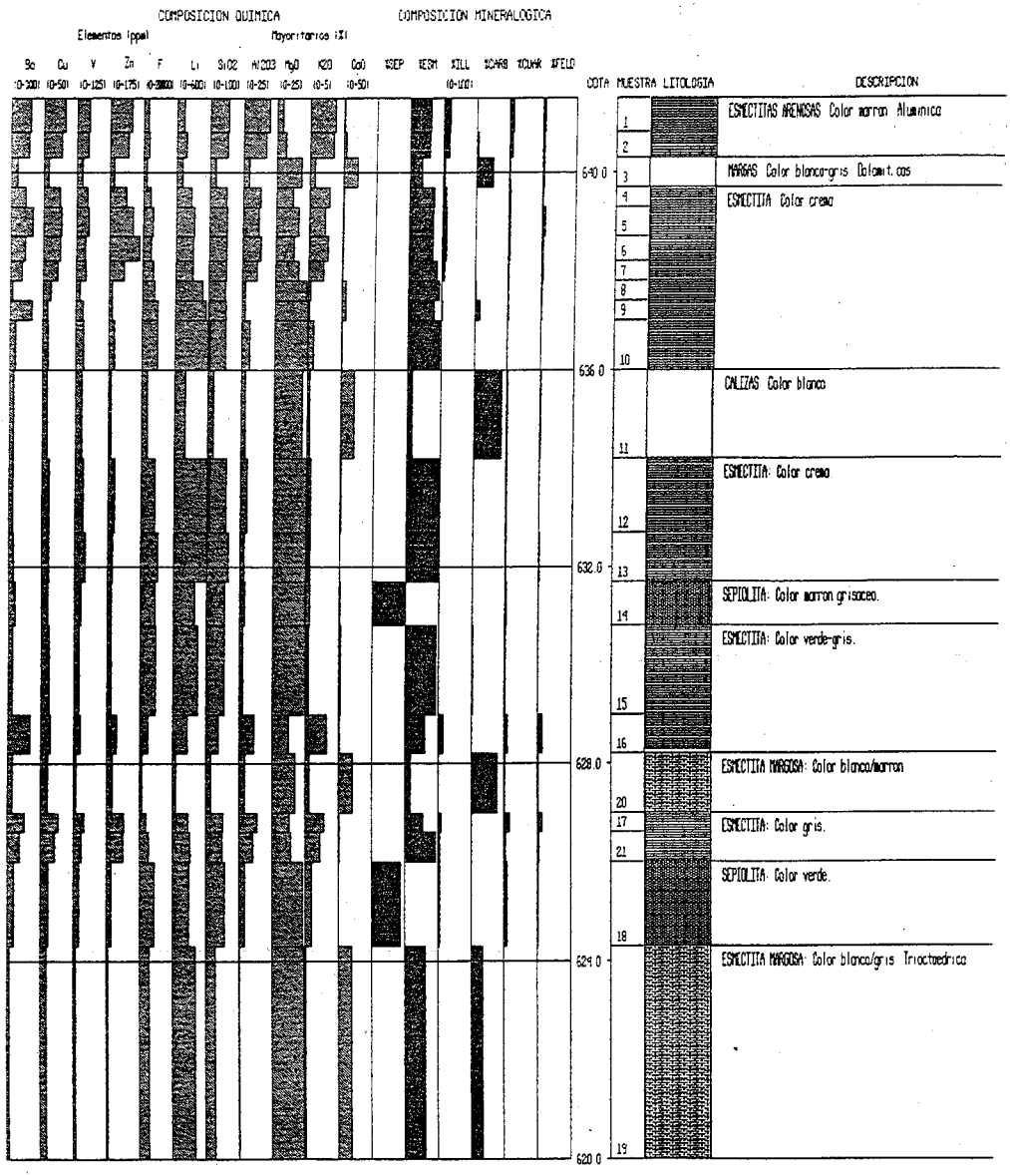
Destacan en este perfil el alto contenido en SiO2 que tienen todas las muestras en general, correspondiendo los valores mas altos comprendidos entre el 73-92% a los niveles donde el ópalo C-T es el mineral predominante. La sílice tiene un comportamiento antagónico con el Al2O3 que se concentra con valores próximos al 18% en los niveles mas ricos en esmectita alumínica.

En este tramo la esmectita está claramente asociada con el grupo de elementos inmóviles descritos para la ilita (Esmectita (Al, Fe, Ti-Rb, V, Li) y se correlaciona negativamente con Si. El hecho de que la esmectita incorpore estos elementos implica una posible alteración mica detrítica a esmectita, característica de ambientes edafogenéticos.

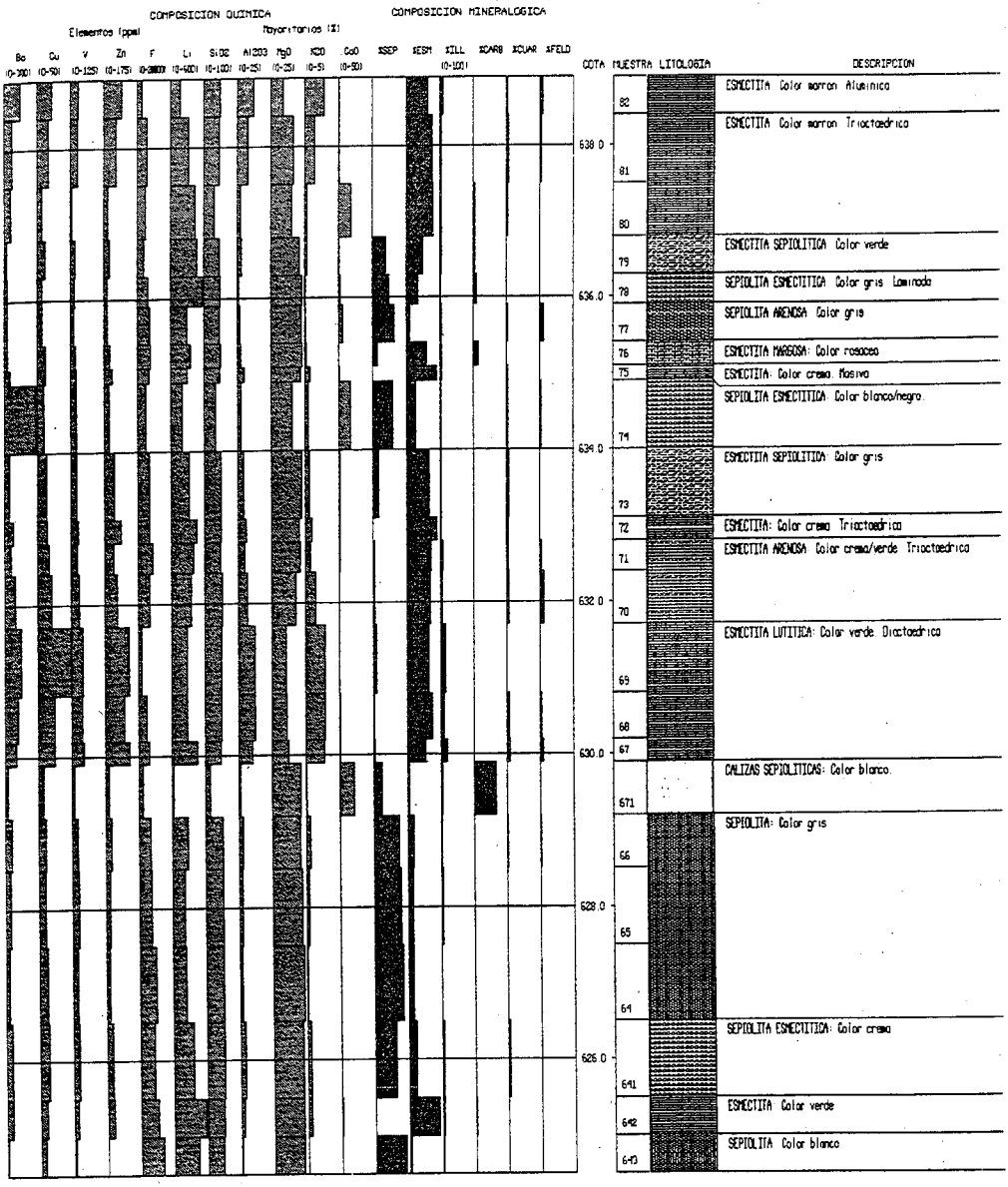
CORTE (-1)


COMPOSICION QUIMICA
Elementos (ppm)
Mayoritarios (%)
COMPOSICION MINERALOGICA
Ba
Cu
V
Zn
F
Li
SiO2
Al2O3
MgO
K2O
CaO
%SEP
%ESM
%ILL
%CARB
%CUAR
%FELD
COTA
MUESTRA
LITOLOGIA
DESCRIPCION
630.0
624.0
618.0
612.0
606.0
600.0
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
ESMECTITAS Color gris verde Masiva Slikensides Alumina
ESMECTITAS ARENOSAS Color gris
DOLOMIAS Color blanco/gris
ARCILLAS ESMECTITICAS Color gris-verde
MARGAS DOLOMITICAS Color blanco/gris verdoso
ARCILLAS ESMECTITICAS Color gris/verde
DOLOMIAS Color gris/blanco Laminaciones
ARCILLAS ARENOSAS Color gris Compacta Slikensides Yeso

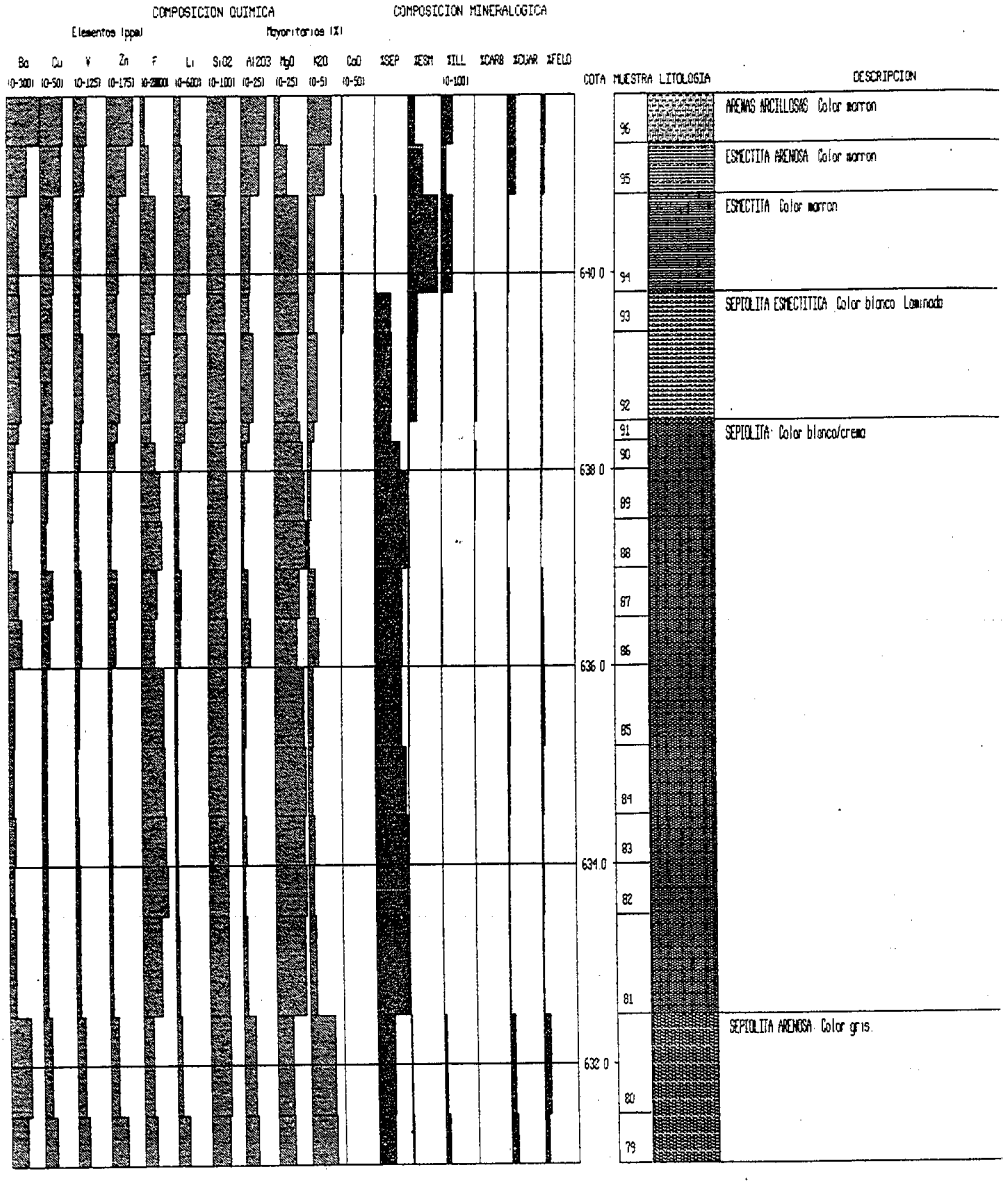
CORTE-D


COMPOSICION QUIMICA
Elementos Ppal
Mayoritarios (%)
COMPOSICION MINERALOGICA
Ba
Cu
V
Zn
F
Li
SiO2
Al2O3
MgO
K2O
CaO
%SEP
%ESM
%ILL
%CARB
%QUAR
%FELD
COTA
MUESTRA
LITOLOGIA
DESCRIPCION
640.0
636.0
632.0
628.0
624.0
620.0
ESMECTITAS ARENOSAS Color marron Alumnica
MARGAS Color blanco-gris Dolomit.cas
ESMECTITA Color crema
CALIZAS Color blanco
ESMECTITA: Color crema
SEPIOLITA: Color marron grisaceo.
ESMECTITA: Color verde-gris.
ESMECTITA MARGOSA: Color blanco/marron
ESMECTITA: Color gris.
SEPIOLITA: Color verde.
ESMECTITA MARGOSA: Color blanco/gris Trioctaedrica

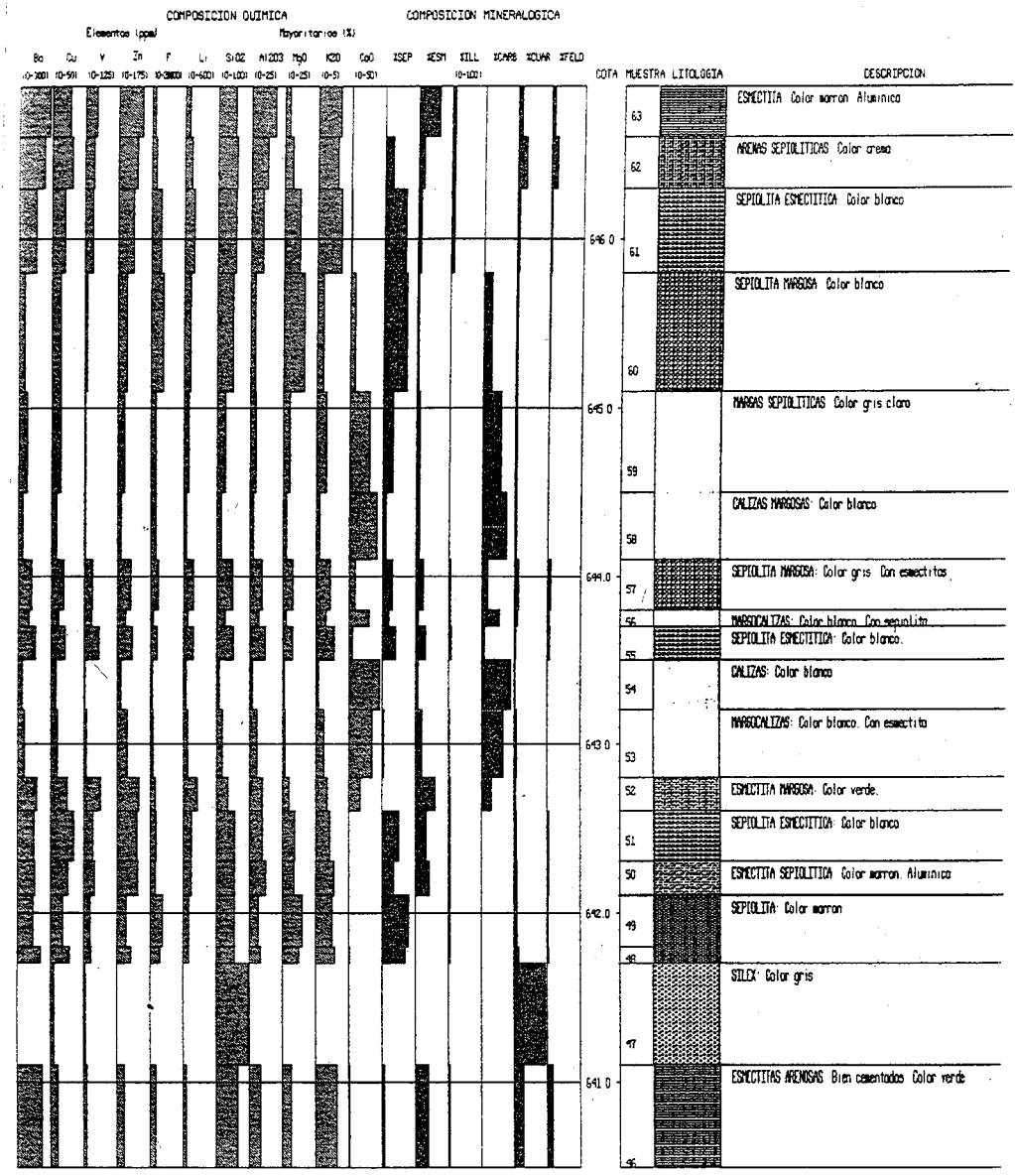
CORTE-I


COMPOSICION QUIMICA
Elementos fppal
Mayoritarios (%)
COMPOSICION MINERALOGICA
Ba (0-300)
Cu (0-50)
V (0-125)
Zn (0-175)
F (0-2000)
Li (0-400)
SiO2 (0-100)
Al2O3 (0-25)
MgO (0-25)
K2O (0-5)
CaO (0-50)
%SEP
%ESM
%ILL (0-100)
%CARB
%CUAR
%FELD
COTA
MUESTRA
LITOLOGIA
DESCRIPCION
638.0
636.0
634.0
632.0
630.0
628.0
626.0
82
81
80
79
78
77
76
75
74
73
72
71
70
69
68
67
671
66
65
64
641
642
643
ESMECTITA: Color marron. Aluminico
ESMECTITA: Color marron. Trioctaedrico
ESMECTITA SEPIOLITICA: Color verde
SEPIOLITA ESMECTITICA: Color gris. Laminada
SEPIOLITA ARENOSA: Color gris
ESMECTITA MARGOSA: Color rosaceo
ESMECTITA: Color crema. Masivo
SEPIOLITA ESMECTITICA: Color blanco/negro.
ESMECTITA SEPIOLITICA: Color gris
ESMECTITA: Color crema. Trioctaedrico
ESMECTITA ARENOSA: Color crema/verde. Trioctaedrico
ESMECTITA LUTITICA: Color verde. Dioctaedrico
CALIZAS SEPIOLITICAS: Color blanco.
SEPIOLITA: Color gris
SEPIOLITA ESMECTITICA: Color crema
ESMECTITA: Color verde
SEPIOLITA: Color blanco

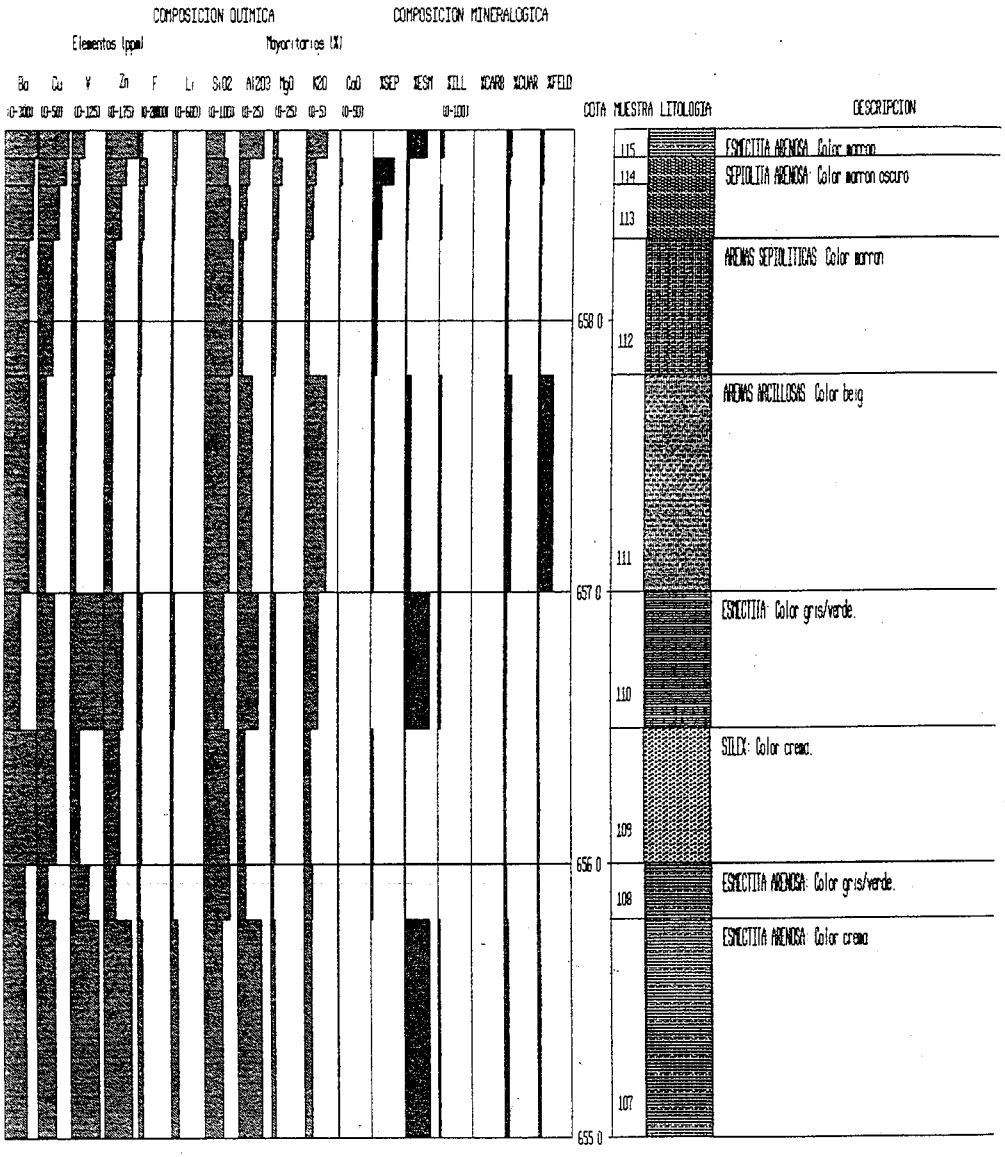
CORTE-II


COMPOSICION QUIMICA
Elementos Ppal
Mayoritarios (%)
COMPOSICION MINERALOGICA
Ba (0-3000)
Cu (0-50)
V (0-125)
Zn (0-175)
F (0-2000)
Li (0-600)
SiO2 (0-100)
Al2O3 (0-25)
MgO (0-25)
K2O (0-5)
CaO (0-50)
%SEP
%ESM
%ILL (0-100)
%CAR8
%CUAR
%FELD
COTA
MUESTRA
LITOLOGIA
DESCRIPCION
640.0
638.0
636.0
634.0
632.0
96
95
94
93
92
91
90
89
88
87
86
85
84
83
82
81
80
79
ARENAS ARCILLOSAS Color marron
ESMECTITA ARENOSA Color marron
ESMECTITA Color marron
SEPIOLITA ESMECTITICA Color blanco Laminada
SEPIOLITA Color blanco/crema
SEPIOLITA ARENOSA Color gris.

CORTE - III


COMPOSICION QUIMICA
Elementos (ppm)
Mayoritarios (%)
COMPOSICION MINERALOGICA
Ba (0-2000)
Cu (0-50)
V (0-125)
Zn (0-175)
F (0-3000)
Li (0-600)
SiO2 (0-100)
Al2O3 (0-25)
MgO (0-25)
K2O (0-5)
CaO (0-50)
%SEP
%ESM
%ILL (0-100)
%CARB
%CUAR
%FELD
COTA
646.0
645.0
644.0
643.0
642.0
641.0
MUESTRA
LITOLOGIA
DESCRIPCION
63
62
61
60
59
58
57
56
55
54
53
52
51
50
49
48
47
46
ESMECTITA Color marron Alumnico
ARENAS SEPIOLITICAS Color crema
SEPIOLITA ESMECTITICA Color blanco
SEPIOLITA MARGOSA Color blanco
MARGAS SEPIOLITICAS Color gris claro
CALIZAS MARGOSAS: Color blanco
SEPIOLITA MARGOSA: Color gris Con esmectitas
MARGOCALIZAS: Color blanco. Con sepiolita
SEPIOLITA ESMECTITICA: Color blanco.
CALIZAS: Color blanco
MARGOCALIZAS: Color blanco. Con esmectita
ESMECTITA MARGOSA: Color verde.
SEPIOLITA ESMECTITICA: Color blanco
ESMECTITA SEPIOLITICA Color marron. Alumnico
SEPIOLITA: Color marron
SILEX: Color gris
ESMECTITAS ARENOSAS Bien cementadas Color verde

CORTE-IV


COMPOSICION QUIMICA
COMPOSICION MINERALOGICA
Elementos (ppm)
Mayoritarios (%)
Ba
Cu
V
Zn
F
Li
SiO2
Al2O3
MgO
K2O
CaO
%SEP
%ESM
%ILL
%CARB
%CUAR
%FELD
(0-300)
(0-500)
(0-125)
(0-175)
(0-2000)
(0-600)
(0-100)
(0-25)
(0-25)
(0-5)
(0-50)
(0-100)
COTA
MUESTRA
LITOLOGIA
DESCRIPCION
658 0
657 0
656 0
655 0
115
114
113
112
111
110
109
108
107
ESMECTITA ARENOSA. Color marron
SEPIOLITA ARENOSA. Color marron oscuro
ARENAS SEPIOLITICAS. Color marron
ARENAS ARCILLOSAS. Color beig
ESMECTITA. Color gris/verde.
SILEX. Color crema.
ESMECTITA ARENOSA. Color gris/verde.
ESMECTITA ARENOSA. Color crema

III.4. CRISTALQUIMICA DE LAS ESMECTITAS

Se ha realizado una selección de muestras con los mayores contenidos en esmectitas para determinar su fórmula estructural, a partir de la fracción < 0.5 µm homoionizada en Ca. También se ha determinado la superficie específica para comprobar la evolución de esta propiedad con las variaciones cristaloquímicas de las esmectitas, Ramírez et al.,(1996).

En la Fig. 9, se representan los difractogramas orientados de las muestras solvatadas en etilenglicol, junto con los valores de la superficie específica. En la tabla I se encuentran los cálculos de las fórmulas estructurales.

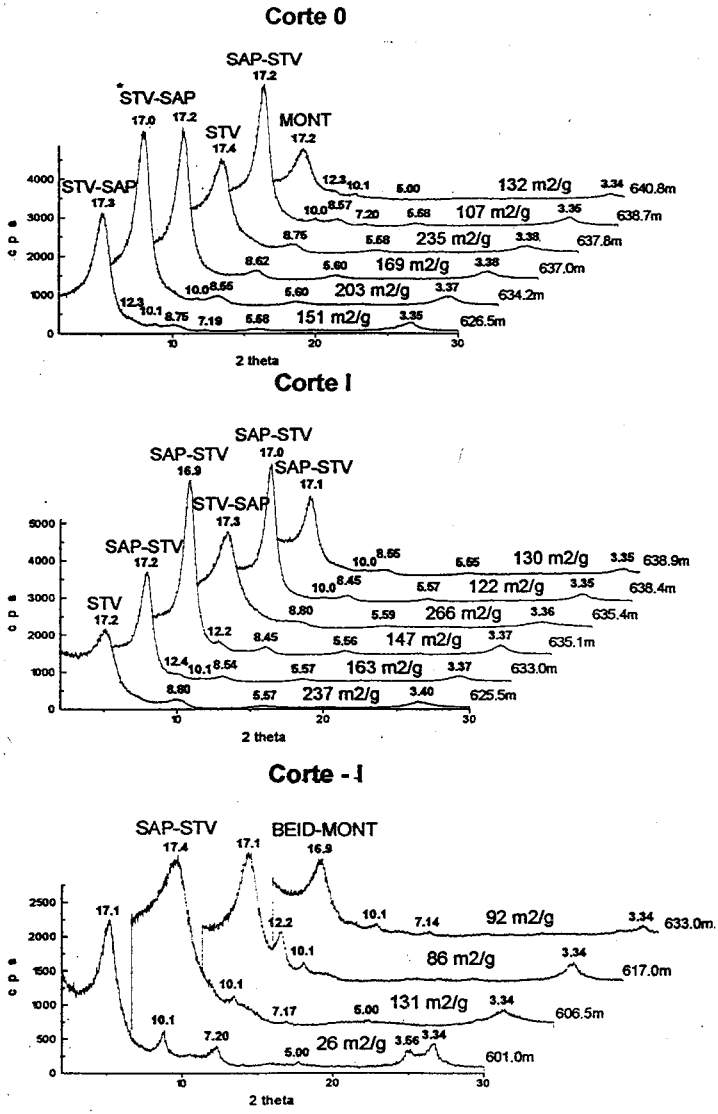


Fig. 9.- Difractogramas de polvo de esmectitas, en agregados orientados solvatados en etilenglicol y superficie BET.

Las muestras del corte -I contienen restos de minerales detríticos, ilita y caolinita, mientras que las correspondientes a los cortes 0 y I son prácticamente puras en el contenido en esmectitas.

En las fórmulas estructurales se ha considerado que la carga compensada por K+ corresponde a impurezas ilíticas por lo que se ha restado este valor de la carga tetraédrica total. Esta corrección evita introducir un artefacto que implicaría un exceso de carga tetraédrica que no se correspondería con el mineral esmectítico. También se incorpora el criterio de diferenciación entre fases puramente trioctaédricas de aquellas que se constituyen por mezclas con predominio de esmectitas dioctaédricas.

En las arcillas negras las esmectitas tienen carácter beidellítico, apareciendo estevensítas en los niveles blanquecinos asociados a los tramos dolomíticos. El carácter beidellítico es consecuencia del aumento del contenido en Al asociado a la presencia de caolinita.

En los cortes 0 y I, la mayor parte de las esmectitas son términos mixtos estevensita-saponita. En el corte 0 predominan los términos estevensíticos, correspondiendo los valores mas altos de la carga octaédrica a las muestras situadas a (634.2, 637.0 y 637.8 m), próximas a los dos paquetes dolomíticos inferiores. Los términos con predominio de carga tetraédrica se encuentran asociados a los niveles con heulandita y aluminosilicatos detríticos, terminando la secuencia con un nivel de montmorillonita (640.8 m).

En el corte I encontramos una mayor diferenciación entre los términos estevensíticos y saponíticos, presentándose las esmectitas virtualmente libres de impurezas al presentar mínimas cantidades de K en la fracción fina. Las estevensitas (625.5 y 635.4 m) presentan una composición muy similar con carga octaédrica 0.3 y preceden a los dos paquetes sepiolíticos de mayor desarrollo. Las saponitas aparecen asociadas a los niveles intermedios más detríticos (630-633 m) y a la zona superior donde aparece la heulandita (640-641 m). Es relevante el hecho de que la heulandita aparece en los dos cortes relacionada a esmectitas magnésicas y no a fases de esmectitas dioctaédricas.

Los difractogramas de la Fig 9, muestran una marcada diferencia en el aspecto de los términos saponíticos y los estevensíticos. Estos últimos presentan picos más gruesos y espaciados basales del orden 17.3-17.4 Å (Ca-etilenglicol), lo que se refleja en un valor anómalamente elevado en el segundo orden (8.7-8.8). Los diferentes órdenes del espaciado basal son regulares sin que existan indicios claros de interestratificación. Estos valores presentan una regularidad característica en las estevensitas estudiadas, que a su vez presentan altos valores en su superficie específica (160-260 m2/g). Los términos saponíticos, más cristalinos presentan valores del espaciado basal regulares en torno a 17.0 Å.

TABLA I

Cotas (m)	Fórmulas estructurales medias (fracción < 0.5 ?m)
Corte -I	Arcillas negras basales
606.5 633.0	(X+0.61K0.16) (Mg4.86Al0.44Fe0.25) (Al0.56Si7.44) O20 (OH)4 (X+0.68K0.40) (Mg2.17Al1.90Fe0.57) (Al0.83Si7.18) O20 (OH)4
Corte 0	Mg-Esmectita y niveles acuñados de sepiolita
626.5 634.2 637.0 637.8 638.7 639.7 640.8	(X+0.80K0.20) (Mg4.03Al0.79Fe0.36) (Al0.51Si7.49) O20 (OH)4 (X+1.00K0.25) (Mg5.42Al0.02Fe0.15) (Al0.63Si7.37) O20 (OH)4 (X+1.00K0.04) (Mg5.39Al0.10Fe0.13) (Al0.50Si7.50) O20 (OH)4 (X+1.24K0.02) (Mg5.52Al0.00Fe0.04) (Al0.38Si7.62) O20 (OH)4 (X+0.85K0.22) (Mg4.04Al0.83Fe0.34) (Al0.70Si7.30) O20 (OH)4 (X+0.72K0.30) (Mg3.75Al1.00Fe0.40) (Al0.73Si7.27) O20 (OH)4 (X+1.15K0.35) (Mg2.00Al1.85Fe0.49) (Al0.50Si7.50) O20 (OH)4
Corte I	Esmectita magnésica y sepiolita masiva
625.5 633.0 635.1 635.4 638.4 638.9	(X+0.55K0.03) (Mg5.54Al0.11Fe0.06) (Al0.18Si7.82) O20 (OH)4 (X+0.75K0.09) (Mg4.95Al0.43Fe0.16) (Al0.50Si7.50) O20 (OH)4 (X+0.69K0.06) (Mg5.22Al0.27Fe0.15) (Al0.48Si7.52) O20 (OH)4 (X+0.56K0.03) (Mg5.51Al0.13Fe0.08) (Al0.23Si7.77) O20 (OH)4 (X+0.76K0.15) (Mg4.69Al0.52Fe0.27) (Al0.65Si7.36) O20 (OH)4 (X+0.73K0.13) (Mg4.80Al0.47Fe0.18) (Al0.40Si7.60) O20 (OH)4

III.5. CARACTERIZACION DE LAS ZEOLITAS

Los difractogramas de polvo de rayos X solamente permiten identificar las zeolitas mediante la reflexión 8.9 Å dentro de la serie heulandita-clinoptilolita. Es necesario recurrir a

otros ensayos tales como comportamiento térmico, análisis químico y estructural para su caracterización más precisa, Cuevas et al., (1995). Para ello se ha separado por dispersión y tamizado una fracción comprendida entre 50-250 μm.

Comportamiento térmico:

En la Fig. 10, se puede observar la evolución del espaciado d(020) de la zeolita. Ya en el tratamiento a 250°C se observa la coexistencia de heulandita A (8.9Å) con heulandita deshidratada B (8.3-8.4 Å) sin que se observe la formación de la fase intermedia I (8.7Å) correspondiente a una estructura parcialmente contraída. A 400°C, la intensidad registrada disminuye notablemente, y únicamente aparece una fase a 8.12 Å. Este comportamiento es característico de la heulandita tipo 1 definida por Alietti (1972), la cual ofrece un perfil de difracción amorfo después de calentar a 550°C. La clinoptilolita conserva su estructura original hasta los 750°C.

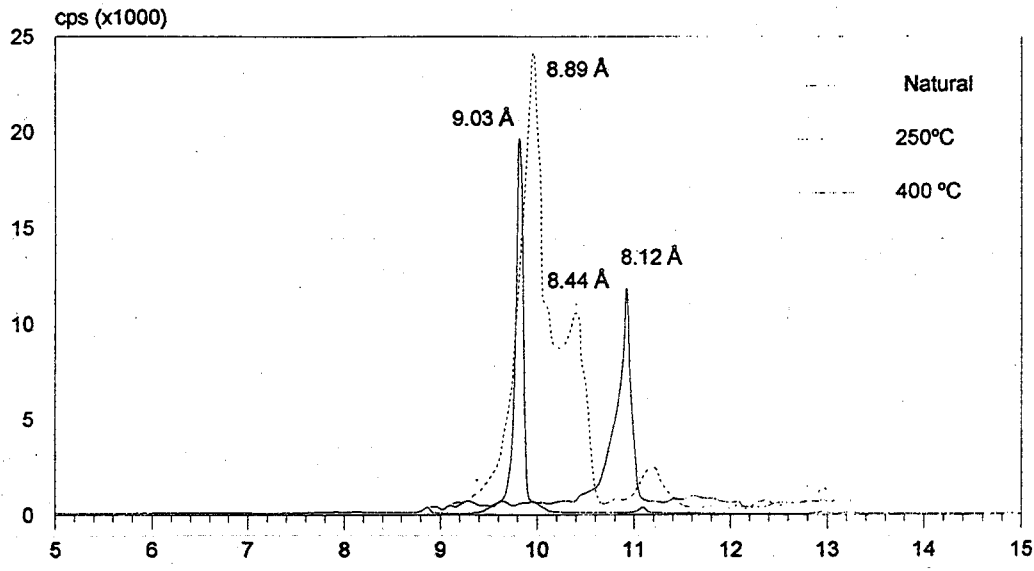


Fig. 10. Evolución del espaciado d(020) de la heulandita con el tratamiento térmico.

Composición química y fórmula estructural:

Se han encontrado algunas diferencias en cuanto a composición química de las heulanditas en función de sus características de cristalización. Se han analizado dos tipos de morfologías: Cristales individuales (100-250μm) y agregados milimétricos compuestos por individuos que se asocian a veces por maclas de interpenetración (compuestas por individuos entre 100 y 150μm).

En ambos casos se han analizado mediante SEM-EDX diferentes cristales: 20 cristales individuales y otros 20 cristales constituyentes de un agregado policristalino. Por otro lado, se ha analizado una muestra concentrada de zeolita mediante FRX y A.A. (Na), obteniéndose la composición global. Las fórmulas estructurales medias en los tres casos expresadas en una base aniónica O_{72} .24 H_2O son:

Cristales individuales: $(Na_{0.04}K_{0.53}Mg_{1.20}Ca_{2.93})\ Al_{9.24}Si_{26.85}O_{72}.\ 24\ H_2O$

Agregado policristalino: $(Na_{0.06}K_{0.57}Mg_{0.96}Ca_{2.68})\ Al_{7.18}Si_{28.62}O_{72}.\ 24\ H_2O$

Muestra global: $(Na_{0.67}K_{0.69}Mg_{1.44}Ca_{1.86})\ Al_{7.90}Si_{28.05}O_{72}.\ 24\ H_2O$

Se observa claramente cómo los cristales individuales constituyen términos próximos a una heulandita ideal, mientras que los cristales en agregados, aún siendo términos heulandíticos, se desplazan hacia composiciones más clinoptilolíticas. En ambos casos es mayoritaria la proporción de iones divalentes en la estructura, y la relación Si/Al, comprendida entre 2.8 y 4.3, corresponde a términos heulandíticos como se puede observar en la Fig. 11. En esta figura se ha representado la composición estructural (carga catiónica en función de la relación Si/Al) calculada a partir de los análisis realizados conjuntamente con algunas composiciones de la serie heulandita-clinoptilolita descritas en la literatura. La muestra global presenta una composición intermedia. El aumento de Na en esta muestra se ha introducido artificialmente durante la dispersión con hexametafosfato sódico, no obstante, es importante destacar la escasa capacidad para intercambiar potasio, probablemente muy selectivo por la zeolita, y en general de Ca y Mg, ya que el intercambio ha sido de escasa magnitud.

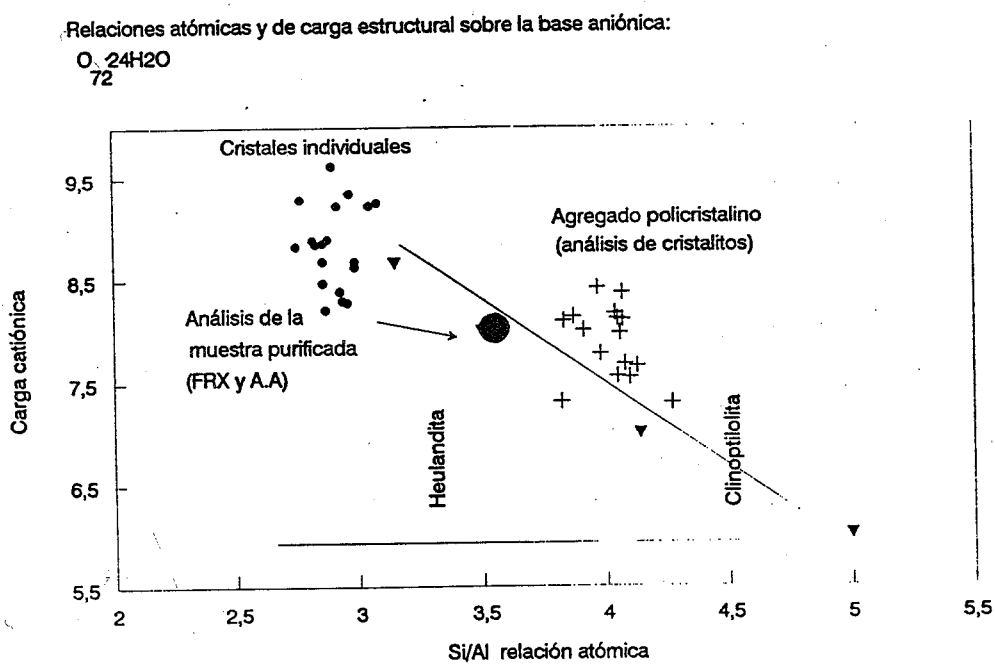


Fig. 11. Analisis puntuales con la evolución de la relación Si/Al en zeolitas segun el tamaño de los critales.

El comportamiento térmico observado está de acuerdo con la composición química estudiada, siendo característico de las heulanditas de tipo 1 un alto contenido en cationes divalentes, además de presentar relaciones molares Si/Al menores de 4 (Gottardi and Galli, 1985).

Parámetros de red:

Dentro de la caracterización de la heulandita se ha realizado un estudio cristalográfico preliminar habiéndose indexado 41 picos en una muestra concentrada, los cuales parecen corresponder a dos celdillas monoclínicas cuyos parámetros "b" y "c" son muy parecidos variando el parámetro "a" y el ángulo ß. Estas dos celdillas se corresponden razonablemente con las dos opciones recogidas por Gottardi y Galli (1985) correspondientes al grupo espacial C2/m:

	Este trabajo		Gottardi y Galli (1985)	
a:	17.497Å	17.82 Å	17.33Å	17.70Å
b	17.927Å	17.925Å	17.94Å	17.94Å
c:	7.443Å	7.449Å	7.42Å	7.42Å
ß:	113° 73'	116° 07'	113° 43'	116° 16'

Los valores para los parámetros a y c son ligeramente altos pudiéndose explicar por el carácter mayoritario de cationes divalentes frente a monovalentes , lo que hace incrementar el área del plano ac (Boles, 1972). Sin embargo no se observa un incremento del parámetro b en función del alto contenido en Mg detectado, tal y como describía este mismo autor.

La fórmula estructural de las zeolitas se aproxima bastante a la composición ideal propuesta por Gotardi y Galli (1985) y Ming y Mumpton (1989) para la heulandita, tanto en lo que respecta al contenido mayoritario de cationes divalentes intercambiables como en su comportamiento térmico lo que descarta considerarlas como términos clinoptilolíticos. Sin embargo, los análisis puntuales realizados en la superficie de los cristales ponen de manifiesto la existencia de dos tendencias, una donde la relación Si/Al se encuentra entre 2,8-3 (cristales individuales, Fig. 12), y otra próxima a 4 que constituyen agregados de mayor tamaño (500-1000 μm, Fig. 13). La composición de los cristales aislados se ajusta a los términos típicos de heulandita mientras que la de los agregados se encontraría en el límite con los términos de la clinoptilolita, de acuerdo con la separación propuesta por Sheppard (1971) y Boles (1972).

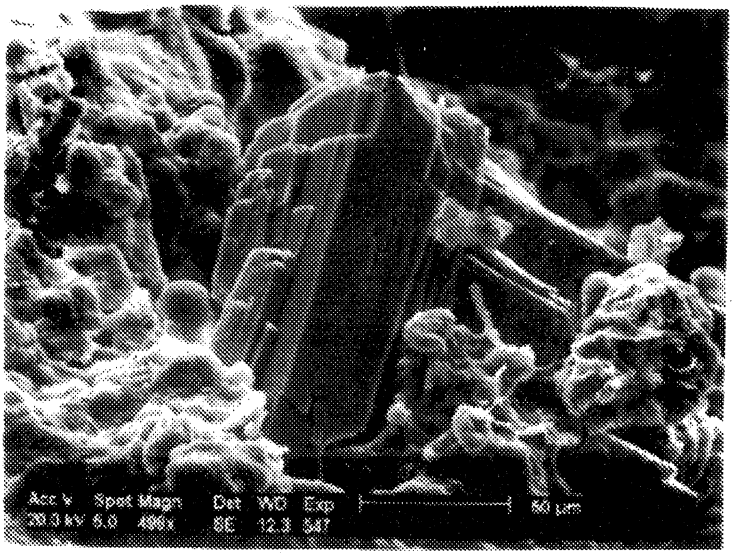


Fig. 12.Morfología de la heulandita en cristales individuales

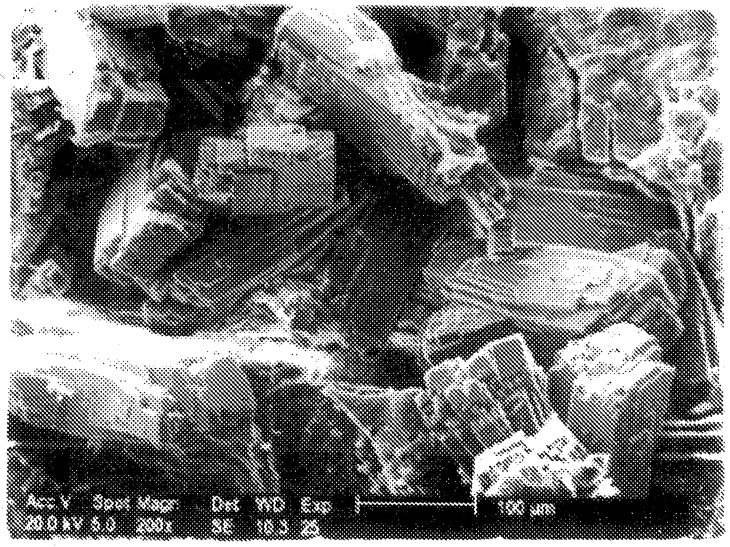


Fig. 13.Morfología de la heulandita en agregados de cristales.

IV. FABRICA MINERAL

Se describen a continuación los rasgos mas significativos de la textura y microfábrica da los materiales del yacimiento.

IV.1. ARCILLAS NEGRAS

Muestran en la base texturas masivas compactas, constituidas por una matriz arcillosa (ilita 50%, caolinita 20%) y yeso (20%), con pasadas de minerales detríticos y micas de tamaño limo, y materia orgánica dispersa arborescente. El yeso de tipo fibro-radial se concentra en las zonas limosas.

En el microscopio electrónico de transmisión se observan también mezclados con los componentes anteriores, formas tubulares de 1 μm de largo por 0.20 μm de diámetro con paredes membranosas, que consideramos de origen biogénico, posiblemente cianobacterias o microalgas, así como colonias celulares de origen vegetal o segregaciones (proteinas, polisacáridos...?) de microorganismos.

Las dolomías tienen textura dolomicrítica con granos detríticos dispersos de gran tamaño (1 mm), abundante porosidad secundaria, rellenos de plasmas arcillosos en poros y fisuras.

IV.2. ARCILLAS ESMECTÍTICAS

Cuando se disuelven los minerales detríticos principalmente caolinita e ilita en presencia de aguas alcalinas, precipitan esmectitas, bien sobre los esqueletos de los minerales precursores, como puso de manifiesto Vigil et al. (1994),en los poros o sobre los restos biogénicos que aparecen parcial o totalmente degradados.

La fábrica de los niveles ricos en esmectitas es muy variada, observándose que el carácter di o trioctaédrico de las mismas está controlado en primer lugar por el contenido en Al de los minerales detríticos, principalmente la caolinita, que se concentra preferentemente en la base y techo de los episodios lacustres, cuando la tasa de sedimentación es mas elevada. En segundo lugar, depende también de la granulometría de los sedimentos, dado que las esmectitas alumínicas (montmorillonita y/o beidellita) predominan en los niveles con tamaños mas finos e impermeables, mientras que cuando aumenta la porosidad, bien por el incremento de minerales detríticos, o por la existencia de procesos de desecación, bioturbación, pedogénesis etc.., predominan las esmectitas magnésicas. Es significativo que la estevensita aparece siempre con texturas limo-arenosas o granulares en la transición lateral o vertical entre las arcillas verdes donde predomina la saponita y la sepiolita.

IV.3. MICROESTRURA DE LA SEPIOLITA

La sepiolita aparece en el yacimiento en concentraciones variables asociada a diferentes minerales, que dan lugar a una amplia gama de tipos de texturas.Estas se pueden agrupar en dos zonas, una superior con menor contenido en sepiolita, caracterizada por la presencia de calcita

junto con otros minerales detríticos y de neoformación, y otra inferior donde la sepiolita es el mineral predominante con algunos restos de minerales detríticos y esmectitas.

ZONA SUPERIOR

Desde el centro hacia el borde se diferencian: texturas granulares, laminares con calcita, masivas-nodulares y laminares con óxidos de hierro.

Texturas Granulares

Los materiales presentan en lámina delgada una transición en el desarrollo de la fábrica según evoluciona su composicón. Cuando predomina la esmectita aparecen fragmentos tipo "subangular blocky fabric micropeds", con cutanes aislados en poros. Cuando aparece la sepiolita la fábrica se transforma en granular en la zona media y en granos fmas finos (crumb) en la zona superior, con nódulos esferoidales recubiertos de cutanes donde predomina la sepiolita . La individualización de los nódulos arcillosos va acompañada por la disolución parcial de la matriz arcillosa y la precipitación de cementos de calcita esparítica. Un esquema con la microfábrica de estos materiales se muestra en la Fig. 14-A. Frecuentemente aparecen restos de tallos vegetales mineralizados, procesos de bioturbación así como concreciones y óxidos de Fe dispersos en fisuras.

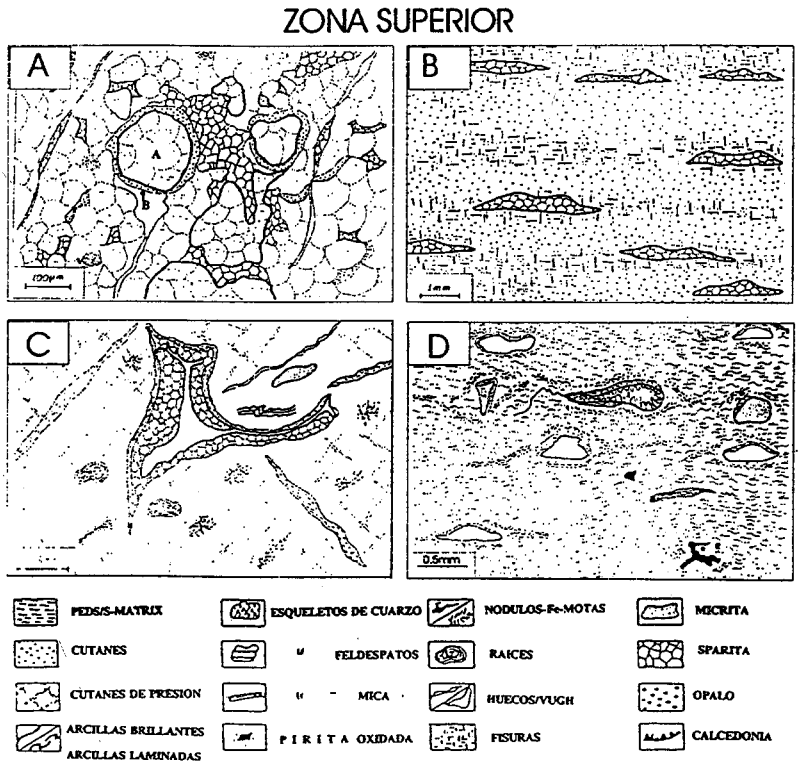


Fig. 14. Esquema de las texturas de arcillas sepiolíticas en la zona superior: A: granulares; B: Laminares con calcita; C: Nodulares; D: Laminares con Fe.

Los materiales con granular and crumb peds, tienen una alta porosidad. Con el MEB se observa una red de canales interconectados con huecos de hasta 20 μm entre los gránulos; existiendo otra porosidad más fina entre partículas con morfología "honeycomb" y tamaños inferiores a las 5 μm. Los cutanes rodean completamente los nódulos esféricos y pueden alcanzar 25-30 μm de espesor, Fig.15-A. Los análisis puntuales con EDAX revelan una concentración diferente de MgO en peds (A) y cutanes (B), con valores del orden del 24% y 32% respectivamente, permaneciendo la sílice relativamente constante entre 66% y 68%. Las mayores concentraciones de Mg corresponden a los cutanes más gruesos y las menores al interior de los peds.

Texturas laminares con calcita

La microfábrica de los niveles laminados superiores muestran agregados tipo "platy fabric peds", alternando laminas muy finas de sepiolita brechoide con calcita esparítica que rellena porosidad fenestral. Un esquema con la fábrica de estos materiales se presenta en la Fig. 14-B.

Textura masiva-nodular

Los materiales y arcillas sepiolíticas aparecen intercalados entre lutitas masivas y calcretas, con barros arcillosos que se enriquecen en carbonatos micríticos con restos de algas. Las lutitas con sepiolita muestran en lámina delgada una fábrica con fragmentos tipo "subangular blocky micropeds" de 0.1-1.5 mm, que evolucionan en profundidad hacia gránulos mas finos de 0.1-0.5 mm de tamaño cuando aumentan los carbonatos. En ausencia de carbonatos los micropeds tienen fábrica s-matriz, con cutanes rellenando fracturas de tensión y grietas de desecación. Los cutanes tienen espesor de 3-20 μm, con fibras pequeñas aisladas en los bordes, y una distribución de elementos muy variada. Cuando aparecen carbonatos se desarrollan formas nodulares con cutanes curvos y porosidad vug rellena de calcita esparítica, mientras que asociados a la porosidad fisural aparecen ferricutanes, Fig.15-B. Un esquema con la microfábrica de estos materiales se representa en la Fig. 14-C. Los cutanes son geles densos con crecimiento en capas y escasez de fibras (1-2 μm), con una relación SiO2/MgO parecida a la sepiolita, sin embargo existen notables diferencias de composición entre los cutanes y el interior de la matriz, especialmente nódulos grandes donde se concentra calcita en el núcleo. El Al, Fe y K se concentran en los rellenos de las fisuras. En la tabla II se muestran análisis puntuales con las diferentes composiciones anteriormente referidas.

TABLA II

	A	B		C		D
	(1)	I	b	I	b	
CaO	51.14	72.84	1.37	0.75	0.25	0.48
SiO2	33.32	22.77	66.34	69.13	72.34	66.77
MgO	12.68	3.45	25.87	19.22	20.86	7.71
Al2O3	1.85	0.25	3.63	6.16	3.23	10.41
Fe203	0.79	-	1.40	2.86	2.25	9.50
K2O	0.25	0.69	0.86	1.88	1.07	6.08

(1) Barro micrítico. A= Matriz margosa; B= nódulo 0,5 mm; C= Nódulo 0,05 mm; D=Grieta; I= Interior; b= Borde.

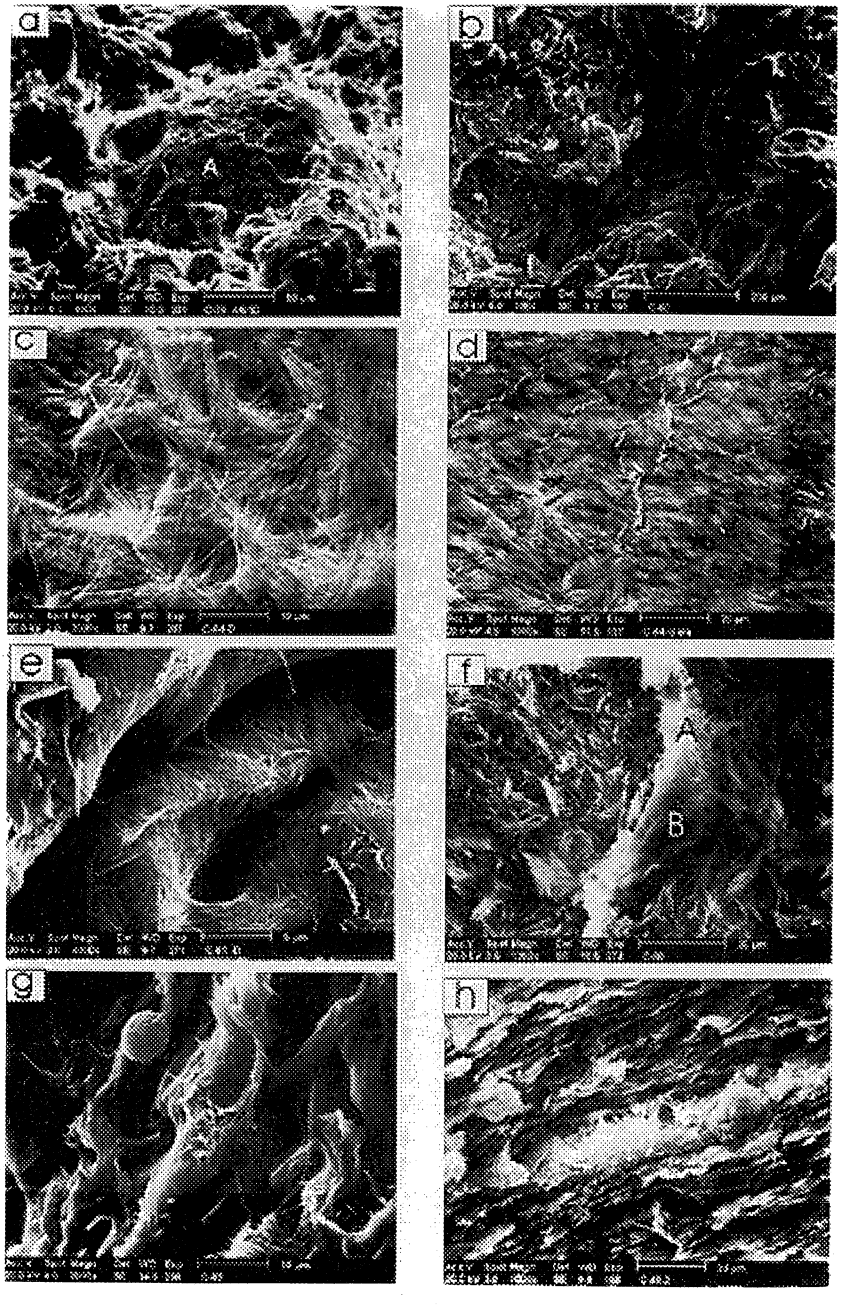


Fig. 15. Microfotografías SEM, con detalles de las texturas sepiolíticas. A. Textura granular, detalle de peds (A) y cutanes (B) ; B. Textura nodular, detalle de nodulos con bordes ; C. Texturas intraclásticas: agregados fibrosos de sepiolita ; D. Texturas intraclásticas: agregados fibrosos con stress ; E. Texturas masivas: agregados fibrosos primarios ; F. Texturas masivas: agregados primarios (A) y secundarios B) ; G. Detalle de bolitas entre los agregados secundarios ; H. Texturas laminares, con cavidades entre láminas.

Texturas laminares con óxidos de hierro

Al techo de las silcretas aparecen arcillas fisibles con sepiolita, que muestran en lámina delgada texturas laminares alaveadas con bright clays subparalelos, skeleton grains y nódulos de sílice con cutanes y pore lining, así como concentraciones de óxidos de hierro (hard ground) con nódulos y rellenos fisurales. Un esquema con la microfábrica de estos materiales se representa en la Fig. 14-D.

ZONA INFERIOR

Desde el centro hacia el borde del yacimiento se diferencian cuatro tipos de texturas: intraclásticas, masivas , laminares y masivas arcósicas.

Texturas intraclásticas

En lámina delgada presentan fragmentos angulosos tipo angular blocky fabric micropeds, con cutanes más claros rodeando superficies y huecos, y restos oscuros de arcilla laminada teñida de óxidos de Fe. Los cutanes aparecen en dos direcciones preferentes y alcanzan mayor desarrollo en los cruces de las mismas. En el interior de los micropeds se observan restos de granos de mica y cuarzo, pedotúbulos con tinciones de óxidos de hierro y cubos de pirita oxidados. En la Fig. 16-A, se representa un esquema con la microfábrica de estos materiales.

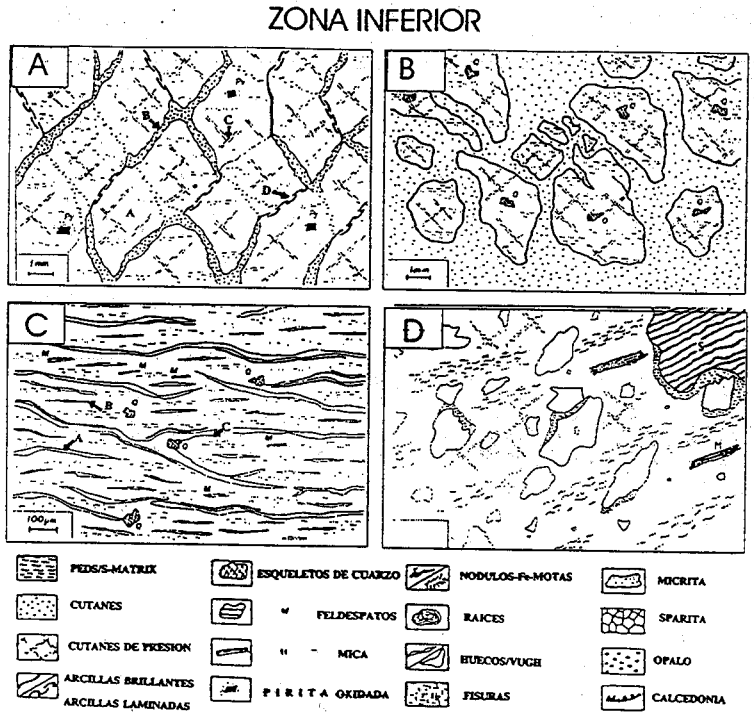


Fig. 16. Esquema de texturas de sepiolita en la zona inferior: A: Intraclasticas ; B: Masivas ; C: Laminares ; D: Masivas arcósicas.

En el MEB se observa la matriz de los micropeds constituida por agregados de fibras de sepiolita, formando haces entrelazados que se disponen paralelos a la estratificación, con tamaño medio de 10-15 μm,Fig. 15-C. Entre los haces aparecen crecimientos más densos tipo "bright clay" o microfisuras de tensión (stress cutan),Fig.15-D. También se observan microporos, con tamaños de unas 5 μm, donde crecen fibras aisladas de sepiolita de 2-5 μm. Los cutanes tienen desarrollo laminar con espesores de 10-20 μm. La arcilla oscura laminada está formada por láminas densas, alabeadas, que se disponen en forma de escamas y tienen estrias de fricción en superficie. En la tabla III figuran análisis puntuales realizados con EDAX, de los principales componentes de la microfabrica.

TABLA III

	A	**B**	**C**	**D**
SiO_2	71.47	66.88	77.19	61.32
MgO	23.30	22.94	21.75	10.31
Al_2O_3	1.94	5.16	-	17.03
Fe_2O_3	1.15	1.25	0.67	6.51
CaO	0.41	1.08	0.40	0.61
K_2O	0.28	1.12	-	4.22

A= Matriz; B= Cutanes; C=Stress Cutan; D= Arcillas verdes asociadas a slinkensides.

Destaca en las arcillas verdes de los slikensides el alto contenido en Al y K, elementos que están ausentes en los bright clay, donde aparecen las mayores concentraciones de SiO2. En los cutanes se pone de manifiesto la afinidad existente entre el K y el Al.

Texturas masivas

Las sepiolitas con texturas masivas aparecen en lámina delgada formadas por fragmentos de tonos oscuros (0.1-3 mm), de tipo "subangular blocky peds" rodeados por cutanes blancos. En las muestras puras de sepiolita las zonas blancas pueden alcanzar hasta un 50% con respecto a los micropeds. En la Fig.16-B, se muestra un esquema con los rasgos más característicos de la fabrica. En el M.E.B. los micropeds aparecen formando masas compactas, Fig.15-E, constituidas por agregados fibrosos y planares semejantes a los descritos en las sepiolitas intraclásticas, Fig.15-F. Los cutanes están formados por agregados discontinuos esponjosos con grandes poros y huecos conectados, donde aparecen esferas aisladas de sílice (posiblemente cristobalita), sobre las que crecen fibras sueltas de sepiolita de hasta 20 μm, Fig.15-G.

Análisis puntuales de los peds(P) y cutanes (C)en tres muestras (81, 83 y 88) de sepiolita casi pura, situadas en la base y zona media del yacimiento, figuran en la Tabla IV.

TABLA IV

Muestras	88		83		81	
	P	C	P	C	P	C
SiO_2	71.5	71.3	71.9	77.7	72.9	72.7
MgO	28.0	27.4	27.1	21.7	24.2	22.9
Al_2O_3	-	1.0	-	-	1.4	2.6
Fe_2O_3	0.4	-	0.4	0.5	0.8	-

Texturas laminares

Aparecen en la base de las calcretas, presentan en lámina delgada fragmentos tipo "platy fabric micropeds", con disrupción de agregados que muestran en el interior "woven bright clay fabric" (W.B.C.F.), con restos de granos de cuarzo y mica. En los bordes de los huecos alargados aparece "cavity-lining brigh clays" (C.L.B.C.). Un esquema con la microfábrica de estos materiales se representa en la Fig.16-C. Con el M.E.B. se observa una morfología alaveada de agregados densos, con pocas fibras, cuyo espesor varía de 1 a 200 μm, Fig. 15-H. Los análisis puntuales con EDAX realizados en (W.B.C.F.) con diferentes espesores y en (C.L.B.C.) figuran en la Tabla V, pudiendo apreciarse un proceso de lixiviación de Mg y enriquecimiento de Al y Fe en las cavidades para valores similares de Si02, que favorece la liberación de sílice y el crecimiento de grandes nódulos de cuarzo microcristalino, que engloban en la base estas arcillas.

TABLA V

	A	B	C
SiO_2	68.12	67.30	68.57
MgO	17.85	15.68	13.08
Al_2O_3	7.84	9.06	7.74
Fe_2O_3	3.29	4.39	6.46
K_2O	2.03	3.08	3.54

A = WBCF, 150-200 μm; B = WBCF 1-5 μm; C = CLBC.

La textura laminar decrece desde la base hacia el techo con la disminución de minerales detríticos, y desaparece cuando aumenta la impermeabilidad en los niveles esmectíticos suprayacentes.

Texturas masivas arcósicas

En la base de los niveles de silcretas aparecen arcosas cementadas por sepiolita, muestran en lámina delgada texturas masivas s-matrix con granos esqueleticos de cuarzo y feldespatos parcialmente recubiertos de pore lining y/o cutanes con sepiolita. En la matriz aparecen dispersos restos de micas y bright clays . Un esquema con la microfábrica de estos materiales se representa en la Fig. 16-D.

I. DISCUSION DE RESULTADOS: GENESIS DE LA SEPIOLITA.

La formación de sepiolitas ha tenido diversas interpretaciones; Millot (1964), Trauth (1977), Galán y Castillo (1984), Calvo et al. (1986) la asocian con la precipitación en ambientes lacustres evaporíticos alcalinos. Khoury et al. (1982) considera la sepiolita como un mineral secundario originado por disolución-precipitación de arcillas magnésicas. Para Hay et al. (1986, 1991) la sepiolita y las arcillas magnésicas tendrían un origen diagenético, formándose las arcillas magnésicas a pH = 9-10 y la sepiolita a pH menor con aguas más diluidas.

Bigham et al. (1980), Watts (1980), Leguey et al. (1985) y Arakel (1986) describen la formación de sepiolita en ambientes pedogenéticos. La formación de sepiolita necesita supersaturación de sílice con respecto al Mg, Hay and Stoessell (1984), mientras que se formarían otras arcillas magnésicas cuando aumenta la actividad de iones metálicos como Mg, Al y Fe, Jones (1986), Darragui and Tardy (1987). Vaniman et al. (1992) simulan una secuencia de evaporación donde primero precipitarían carbonatos (calcita y/o dolomita), después sepiolita y finalmente fases silíceas. La sepiolita muestra variaciones en su composición química, Martín Vivaldi y Cano (1953), Santaren et al. (1990), Gehring et al.,(1995), Leguey et al.,(1995),así como diversos tipos de texturas que condicionan sus aplicaciones tecnológicas, Alvarez (1984), Medina et al. (1993).

La composición mineralógica, características sedimentológicas y microfábrica, permiten diferenciar en el yacimiento de Vicálvaro, una zona inferior de sepiolitas con un contenido del 80-90% en sepiolita, que representan en volúmen, aproximadamente las 2/3 partes, y otra superior de arcillas sepiolíticas con carbonatos de tipo calcita, con un contenido medio del 50-60% de sepiolita. Las dos zonas con sepiolita aparecen separadas por un nivel de esmectitas magnésicas en los extremos del yacimiento.

ZONA SUPERIOR

La capa superior es discontinua, conserva parcialmente la estratificación, con desarrollo de paleosuelos, cuya microestructura se relaciona con la composición de las esmectitas que acompañan a la sepiolita.

En la parte central el ambiente es de lagos someros ricos en materia orgánica, con sedimentos bioturbados y abundantes rasgos edáficos, donde aparecen texturas granulares con sepiolita, esmectitas trioctaédricas y esparita intergranular. Esporádicamente aparecen niveles decimétricos con texturas laminares de esmectitas y sepiolita agrietada, con esparita rellenando porosidad fenestral. Las esmectitas son di y trioctaédricas y a ellas se asocian Li, Ca y Sr.

En la parte intermedia predominan ambientes palustres con predominio de calcretas, al techo de las mismas aparecen nódulos parcialmente desarrollados con sepiolita, esmectita dioctaédrica, micrita dispersa y esparita rellenando porosidad vugh.

En el borde las mayores concentraciones de sepiolita aparecen a techo de las silcretas, en capitas decimétricas de sepiolita en lajas teñidas de óxidos de hierro y esmectitas dioctaédricas a las cuales se asocian Al-Fe, Ti-Zn.

El Mg presenta en los materiales superficiales un enriquecimiento progresivo desde el borde hacia el centro del episodio lacustre, con una relación Ca-Mg decreciente en superficie, semejante a la encontrada en Australia por Arakel (1986). El Mg se encuentra en superficie en forma de sepiolita y/o Mg-esmectitas, mientras que el Ca percola hacia el interior para precipitar como calcita.

Los paleosuelos que se desarrollan a partir de sedimentos ricos en esmectitas presentan microfábrica s-matrix. Cuando predominan esmectitas trioctaédricas, muestran hacia el techo una gradatación desde fragmentos irregulares (blocky peds), gránulos (granular) y gránulos finos (crum) de colores rosáceos. Según Retallac (1990), los "blocky peds" son frecuentes en vertisoles en el horizonte (Bt) , mientras que los "granular" y "crumb peds" son comunes en los horizontes superficiales. Los gránulos finos tienen las concentraciones más altas de Mg-Li, observándose con EDAX, el enriquecimiento en Mg de los cutanes con respecto a los peds.

Los sedimentos con esmectitas dioctaédricas se caracterizan por la asociación del Al con el Zn. Tienen una gradación en profundidad desde textutas arcillosas nodulares y/o granulares, hacia calcretas granulares que van acompañadas de una disminución del contenido en sepiolita. Según Tucker and Wright (1990), las calcretas se formarían en zonas vadosas. Las muestras arcillosas con texturas granulares tienen las concentraciones mas altas de Mg-Li en el perfil, observándose con el EDAX un mayor contenido de Mg en los cutanes que en los peds (s-matrix).

ZONA INFERIOR

La capa inferior es continua, aparece destratificada y presenta una zonación de texturas intraclásticas, masivas y laminares controladas por el incremento gradual de la permabilidad de los materiales.

Texturas intraclásticas

En las zonas con permeabilidad reducida la alteración tiene carácter fisural a favor de los slickensides, produciendo texturas intraclásticas. La microfábrica muestra cutanes diseminados en las fisuras con menor contenido en Mg que la matriz de los peds. El proceso de formación de la sepiolita se relaciona con el aporte de aguas bicrbonatadas diluidas que alterarían la esmectita magnésica produciendo dolomita. La disolución de esta daría lugar a la formación de sepiolita precipitando la sílice en exceso. La formación de dolomita está favorecida por efecto de ión común debido a la presencia de y Mg procedentes de la disolución de los sulfatos, Wright, (1992). La presencia de dolomita, sílice amorfa y nódulos de chert confirma los postulados de precipitación propuestos por Vaniman et al. (1992).

Texturas masivas.

Las muestras con las mayores concentraciones de sepiolita superiores al 95%, tienen texturas masivas y aparecen en la base del perfil en contacto con los niveles de arcosas inferiores, coincidiendo también con las mayores concentraciones en F que alcanza valores de 1,34-1,58 %. En esta zona se diferencian claramente dos generaciones de sepiolita, una primaria de tipo residual (peds ?) y otra secundaria (cutanes ?) que engloba a la primera. En los cutanes desciende en general el contenido en Mg con respecto al de los peds, mientras que el SiO2 apenas varia y se incrementa a veces el de Al. Sin embargo, es frecuente la presencia de bolitas de 1-2 μm de tamaño entre los poros de los cutanes, en cuya composición predomina la sílice (posible cristobalita) , recubiertas por fibras dispersas de sepiolita, similares a las descritas por Gehring et al.,(1995).

Las elevadas concentraciones que alcanza el F en la sepiolita, teniendo en cuenta su baja presencia en los flujos regionales, ponen de manifiesto el papel fundamental que juega la permeabilidad de las arcosas suprayacentes, en la incorporación de elementos dispersos y su concentracón durante los cotinuos reequilibrios químicos y mineralógicos de los sedimentos lacustres.

Texturas laminares

La formación de láminas irregulares con sepiolita ligadas al desarrollo de la porosidad secundaria, dan lugar a variaciones de composición que dependen del espesor de las mismas. El Mg disminuye desde el centro hacia el borde de las láminas, paralelamente con el aumento de la sílice, mientras que el Fe y Al se concentran en las paredes de las cavidades. Esta lixiviación de Mg incrementa la relación Si/Mg favoreciéndose según(Williams and Crerar, 1985), la formación de sílice con alto grado de polimerización que daría lugar a la formación de agregados densos de sepiolita. El lavado de Mg justificaría el exceso de Si (silificación) que precipita formando los nódulos de microcuarzo (10-30 cm), que aparecen englobados entre las texturas laminares.

Procesos de silicificación

Este proceso de silicificación detectado inicialmente en las bolitas de 1-2 μm de tamaño que aparecen entre los cutanes de la sepiolita masiva, se acentúa hacia los bordes del yacimiento donde los niveles de silcretas alcanzan su máximo desarrollo. La silicificación está favorecida en primer lugar, por la permeabilidad de los sedimentos arcósicos, y en segundo lugar por la actividad de las aguas alcalinas, originadas a partir de la disolución de los carbonatos superficiales. Cuando percolan comienza la disolución de los silicatos de acuerdo con su tamaño y composición,

La precipitacion de la sílice disuelta se produce en las zonas próximas a la superficie en fases altamente desordenadas (ópalo C-T) a partir de disoluciones sobresaturadas, mientras que en las zonas profundas precipita en fases mas ordenadas de microcuarzo con soluciones mas diluidas.

En la Fig. 17, se representa un modelo genético de la sepiolita, asociada a la diagénesis temprana de procesos superficiales (pedogénesis) y a la diagénesis tardía en la etapa de enterramiento por la actividad de los flujos de aguas subterráneas.

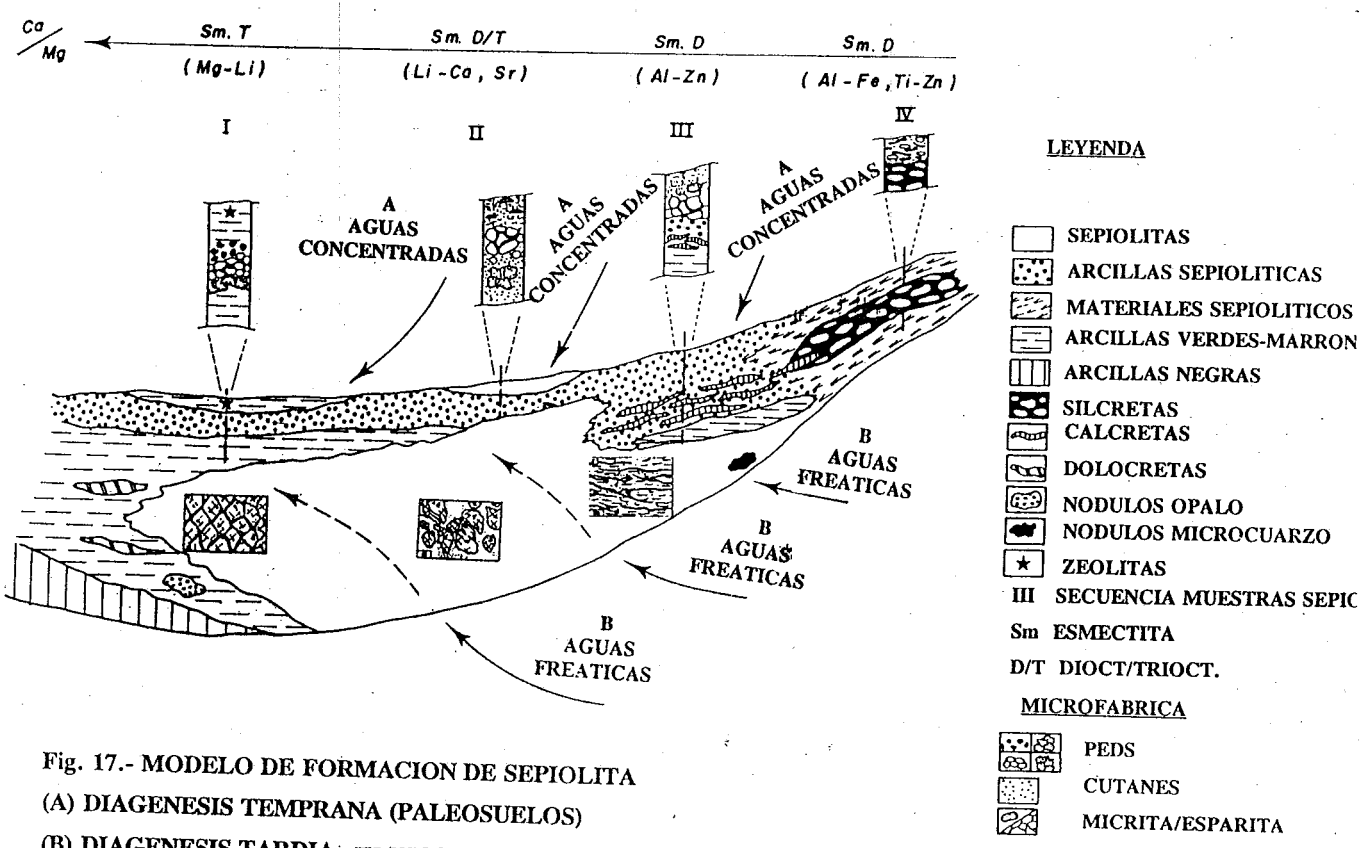


Fig. 17.- MODELO DE FORMACION DE SEPIOLITA
(A) DIAGENESIS TEMPRANA (PALEOSUELOS)
(B) DIAGENESIS TARDIA (FLUJOS REGIONALES)

II. CONCLUSIONES

1. Las lutitas negras son materiales con poca evolución geoquímica, su fábrica está constituida inicialmente por minerales detríticos (micas degradadas, ilita y caolinita), cristales fibrosos de yeso unidos por restos biogénicos, posiblemente cianobacterias y/o microalgas con formas tubulares y segregaciones celulares. La transición salino-alcalina del medio lacustre favorece la disolución de minerales detríticos y la precipitación de esmectitas, inicialmente alumínicas cuando la permeabilidad es baja y después magnésicas cuando se incrementa la actividad del magnesio. Las esmectitas se nuclean indistintamente sobre restos laminares de minerales detríticos o biogénicos. Cuando se incrementa la porosidad y el carácter oxidante del medio, predomina la estevensita.

2. La estevensita aparece siempre en la transición entre las esmectitas alumínicas y/o magnésicas (beidellita, saponita) y la sepiolita. Este mineral es claramente diagenético y se desarrolla en dos ambientes geoquímicamente bien diferenciados, uno temprano, superficial, ligado a las oscilaciones de la alcalinidad en la tabla de agua donde se desarrollan paleosuelos, y la sepiolita aparece rellenando grietas o cutanes en texturas nodulares, que engloban arcillas magnésicas y/o alumínicas con calcita micrítica. Las concentraciones de MgO son siempre mayores en los rellenos de las fisuras de los cutanes, aumentando su concentración a medida que disminuye el tamaño de los nódulos o gránulos.

3. El segundo ambiente diagenético es tardío, y se sitúa en zonas profundas donde los flujos de aguas freáticas que circulan por las arcosas, generan un proceso ascendente de sepiolitización masiva de los sedimentos lacustres, regulado por la permeabilidad de los mismos.

4. Las diferencias entre la diagénesis temprana (superficial) y la tardía (profunda) se manifiesta en la ausencia de carbonatos, el aumento importante de SiO2 en las texturas secundarias con respecto a las primarias en las zonas profundas, y en la incorporación del F disperso en las aguas (0,7-1,3 ppm) en las aguas regionales, que alcanzan 1,5 % en las sepiolitas más puras situadas encima de las arcosas.

   La composición isotópica de los carbonatos (C13 y O18) refleja aguas de tipo meteórico en las calcitas superficiales y de tipo salino en las dolomias de las zonas profundas.

BIBLIOGRAFIA

Alberdi, M.T., Hoyos, M., Junco, F., Lopez, N., Morales, J., Sese, C. and Soria, M.D. (1985). Biostratigraphy and sedimentary evolution of continental Neogene in the Madrid Area. Paleobiologie Continentale, Montpellier XIV, 2: 47-68.

Alietti, A.(1972). Polymorphism and Crystal-Chemistry of Heulandites and Clinoptilolites. Am. Mineral., 57,1448-1462.

Alvarez, A. (1984). Sepiolite: Properties and uses. In: Palygorskite and sepiolite. Occurrences, genesis and uses. Developments in Sedimentology. A. Singer and E. Galán (Editors). Elsevier Sci. Pub., Amsterdam: 253-287.

Alvarez, A., Velasco, J. and López, J.L. (1991). Semi-quantitative analysis of sepiolite and its associated minerals by X-ray diffraction. Proc. 7th EUROCLAY Conf. DRESDEN'91, Greifswald, Vol. 1: 35-36.

Alvaro, M., Capote, R. and Vegas, R. (1979). Un modelo de evolución geotectónica para la Cadena Celtibérica. Acta Geol., Hisp. 14, 174-177.

Arakel, A.V. (1986). Evolution of calcrete in paleodrainages of the Lake Napperby area, Central Australia. Paleogeogr., Paleoclimatol., Paleoecol., 54: 283-303.

Bea, F., Sánchez, J., y Serrano Pinto, M. (1987). En: Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico (Libro homenaje a L.C. García de Figuerola) (Eds. F. Bea, A. Carnicero, Gonzalo, J.C., López Plaza, M. y Rodríguez Alonso, M.D.), Rueda. Madrid, 87-194.

Bigham, J.M., Jaynes, W.F. and Allen, B.L. (1980). Pedogenic degradation of sapiolite and palygorskite on Texas High Plains. Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 159-167.

Blanco, J.A.; Fernández Macarro, B. and Vicente Civantos, A. (1992). Un paleosuelo de la Unidad intermedia Miocena de la Cuenca de Madrid: El yacimiento de sepiolita de Parla, III Congr. Geológico Español y VIII Congr. Latinoamericano de Geología, Simposions Tomo 1: 206-215.

Boles, J.R. (1972). Compositon, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. Am. Mineral., 57, 1463-1493.

Brell, J.M., Doval, M., y Carames, M. (1985). Clay Mineral Distribution in the Evaporitic Miocene Sediments of the Tajo Basin, Spain. Miner. Petrogr. Acta 29-A, 267-276.

Caballero, J.M., Casquet, C., Galindo, C., González Casado, J.M., López García, J.A., Quirez, E., Sierra, J., Tornos, F., Vindel, E. (1992). La Sierra del Guadarrama: Un ejemplo de actividad hidrotermal recurrente en el tiempo y en el espacio. Bol. Soc. Española de Mineralogía, 15-1; 240-252 pp.

Calvo, J.P., Alonso, A.M. and García del Cura, M.A. (1986). Depositional sedimentary controls on sepiolite ocurrence in Paracuellos del Jarama, Madrid basin. Geogaceta, 1: 25-28.

Calvo, J.P., Alonso, A.M. and Garcia del Cura, M.A. (1989). Models of Miocene marginal lacustrine sedimentation in response to varied depositional regimes and source areas in the Madrid basin (Central Spain). Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol., 70: 199-214.

Calvo, J.P., Daams, R., Morales, J., López-Martínez, N., Agusti, J., Anadon, P., Armenteros, I., Cabrera, L., Civis, J., Corrochano, A., Díaz-Molina, M., Elizaga, E., Hoyos, M., Martin-Suarez, E., Martínez, J., Moissenet, E., Muñoz, A., Pérez-García, A., Pérez-González, A., Portero, J.M., Robles, F., Santisteban, C., Torres, T., Van der Meulen, A.J., Vera, J.A. and Mein, P. (1993). Up-to-date Spanish continental Neogene synthesis and paleoclimatic interpretation. Rev. Soc. Geol. España, 6 (3-4), 29-40 pp.

Calvo, J.P., Hoyos, M., Morales, J. y Ordoñez, S. (1992). Estratigrafía, Sedimentología y Materias Primas Minerales del Neógeno de la Cuenca de Madrid. Libro guía Excursiones III. Cong. Geol. Esp y VIII Lat. Am. Geol. Salamanca, 139-179 pp.

Calvo, J.P., Ordoñez, S., Hoyos, M. and García del Cura, M.A. (1984). Caracterización sedimentológica de la unidad intermedia del Mioceno en la zona sur de MAdrid. Rev. Mat. Proc. Geol., 2: 145-176.

Cuevas Rodriguez, J., Medina Nuñez, J.A., Casas Ruiz, J., Martín Rubí, J.A., Torres Salvador, M.A., Alvarez Berenguer, A. Y Leguey Jimenez, S. (1995). Heulandita asociada a esmectitas-Mg en el yacimiento de Sepiolita de Vicalvaro (Cuenca Neógena de Madrid).Bol. Soc. Esp. Min. 18, 143-155.

Cuevas, J., Pelayo, M., Rivas, P. and Leguey, S. (1993). Characterization of Mg-clays from the Neogene of the Madrid Basin and their potential as backfilling and sealing material in high level radioactive waste disposal. Elsevier Science Publ. Applied Clay Science, 7: 383-406.

Darragui, F. and Tardy, Y. (1987). Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and magnesium concentrations in alkaline lakes. Chemical Geol., 63: 59-72.

Galán, E. and Castillo, A. (1984). Sepiolite-Palygorskite in Spanish Terciary Basins: Genetical patterns in continental environments. In: Palygorskite and sepiolite. Occurrences, genesis and uses. Developments in Sedimentology. A. Singer and E. Galán (Editors). Elsevier Sci. Pub., Amsterdam: 87-124.

Galan, E., Alvarez, A. et Esteban, M.A. (1986). Characterization and technical properties of a Mg-rich bentonite. Applied Clay Science, 1 pp. 295-309.

García Cacho L. y Aparicio Yagüe, A. (1987). Geología del sistema Central Español. C.P.T. y C.S.I.C. Madrid, 32 pág. 2 mapas.

García del Cura, M.A., Ordoñez, S. y Lopez Aguayo, F. (1979). Estudio petrológico de la Unidad salina de la Cuenca del Tajo. Estudios Geológicos, 35, 325-339.

Gehring, A.U., Keller, P., Frey, B. And Luster, J. (1995): The ocurrence of spherical morfology as evidence for changing conditions during the genesis of sepiolite deposit. Clay mineral, 30, 83-96.

González Casado, J.M., Casquet, C., Caballero, J.M., Galindo, C., Quilez, E., Tornos, F. (1993). Análisis de la fracturación asociada a las alteraciones hidrotermales de tipo Greisen y Episienita en la Sierra del Guadarrama. Geogaceta, 13, 53-56 pp.

Gottardi, G. and Galli, E. (1985). Zeolites of the Heulandite Group. En "Natural Zeolites". Minerals and Rocks, 18, Springer-Verlag, Berlin. p256-300.

Hay, R.L. and Stoessell, R.K. (1984). Sepiolite in the Amboseli basin of Kenya: A new interpretation. In: A.Singer and E. Galán (Editors), Palygorskite-Sepiolite. Occurrencs, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology, Elsevier, 37: 125-137.

Hay, R.L., Guldman, S.G., Matthews, J.C., Lander, R.H., Duffin, M.E. and Kyser, T.K. (1991). Clay mineral diagenesis in Core KM-3 of Searles lake, California. Clays and Clay Minerals, 39: 84-96.

Hay, R.L., Pexton, R.E., Teague, T.T. and Kyser, T.K. (1986). Spring-related carbonate rocks, Mg clays, and associated minerals in pliocene deposits of the Amargosa desert, Nevada and California. Geol. Soc. Am. Bull., 97: 1488-1503.

Huertas, F., Linares, J. y Martín Vvivaldi J.L. (1971). Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas. I. Cuenca del Tajo.- Bol. Geol. y Min. 82, 534-542.

Ibarrola, E., Villaseco, C., Vialette, Y., Fuster, J.M., Navidad, M., Peinado, M. and Casquet, C. (1987). Dating of Hercinian granites in the Sierra de Guadarrama (Spanish Central System). En: Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico (Libro homenaje a L.C. García de Figuerola) (Eds. F. Bea, A. Carnicero, Gonzalo, J.C., López Plaza, M. y Rodríguez Alonso, M.D.), Rueda. Madrid, 377-384.

Jones, B.F. (1986). Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. U.S. Geological Survey Bull., 1.578: 291-300.

Junco, F. y Calvo, J.P. (1983). Cuenca de Madrid. En Libro Jubilar J.M. Rios, tomo II, 54-543 pp.

Khoury, H.H., Eberl, D.D. and Jones, B.F. (1982). Origin of magnesium clays from the Amargosa desert, Nevada. Clays Clay Min., 30: 327-336.

Leguey, S. and Doval, M. (1987). Guidebook for excursions 61 Meeting Euroclay 87, Sevilla: 139-179 pp.

Leguey, S., Martín Rubí, J.A., Casas, J., Marta, J., Cuevas, J., Alvarez, A. y Medina, J.A. (1995): Diagenetic evolution and mineral fabric in sepiolitic materials from the Vicálvaro deposit (Madrid, Spain). En Clays: Controling the Environment, G. J. Churchman, R. W. Fitzpatrick y R. A. Eggleton eds. Proc. 10 th Int. Clay Conf., Adelaide, Australia, 1993. CSIRO. Publishing Melbourne, Australia, 383-392.

Leguey, S., Pozo, M. and Medina, J.A. (1989). Paleosuelos de sepiolita en el neogeno de la Cuenca de Madrid. Estudios Geol., 45: 279-291.

Leguey, S., Pozo. M. and Medina, J.A. (1985). Polygenesis of sepiolite and palygorskite in a fluvio-lacustrine environment in the Neogene Basin of Madrid. Min. Petrogr. Acta 29-A: 287-301.

López Ruiz, J., Aparicio, A. y García Cacho, L. (1975). El Metamorfismo de la Sierra de Guadarrama, Sistema Central Español. Mem. IGME, Tomo 86, 127 p.

Martín de Vidales, J.L., Pozo, M., Medina, J.M., and Leguey, S. (1988). Formación de sepiolita paligorskita en litofacies lutítico carbonáticas en el sector de Borox-Esquivias (cuenca de Madrid). Estud. Geol., 44: 7-18 pp.

Martín Escorza, C. (1976). Actividad tectónica durante el Mioceno en las fracturas del basamento de la Fosa del Tajo., Estudios Geol. 32, 509-522.

Martín Rubí, J.A., Casas Ruiz, J., Cuevas Rodríguez, J., Medina Nuñez, J.A., Alvarez Berenguer, R., Marta Madrigal, J., y Leguey Jiménez, S. (1993). Geoquímica del yacimiento de sepiolita de Vicalvaro (Madrid). Cong. Geoquímico Soria, 13-22 pp.

Martín Vivaldi, J.L. and Cano, J. (1953). Contribución al estudio de la sepiolita, caracterización y propiedades de sepiolitas españolas. Anales de Edafología y Fisiología Vegetal, 12: 827-855.

Medina, J.A., Santarén, J., Martín Rubí, J.A., Casas, J., Cuevas, J., Alvarez, A. & Leguey, S. (1993). Characterization of sepiolite from the Cerro Cantueña deposit (Parla, Madrid). Microstructure and rheological properties.P.p. 693-696. In: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits (P. Fenoll, J. Torres Rúiz, and F. Gervilla, editors).Univ. Granada, Spain.

Megias , A.G., Ordoñez, S., et Calvo, J.P. (1983). Nuevas aportaciones al conocimiento geológico de la cuenca de Madrid. Rev. Mat. y Proc. Geol. 1, 163-191.

Megias, A.G., Leguey, S. y Ordoñez, S. (1982). Interpretación tectosedimentaria de fibrosos de la arcilla en series detríticas continentales. V Congreso Latinoamericano de Geología, Actas II, 427-439. Buenos Aires.

Millot, G. (1964). Geologie des argiles. Masson, Paris: 499 pp.

Ming, D.W. and Mumpton, F.A. (1989). Zeolites in soils. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (editors): Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America, 837-912.

Morales, J., Capitán, J., Calvo, J.P. and Sesé, C. (1992). New site of vertebrate fossils from the upper Miocene in the southern of Madrid (C1 Batallones, Torrejón de Velasco). Geogaceta, 12: 77-80.

Moreno de Guerra, R. and López-Vera, F. (1979). Análisis de fluor y silicio en las aguas subterráneas del Terciario detrítico de Madrid. II Simposio Nacional de Hidrogeología: 691-703.

Ordoñez, S., Calvo, J.P., García del Cura, M.A., Alonso Zarza and Hoyos, M. (1991), Sedimentology of Sodium Sulphate and Special Clays from the Tertiary Madrid Basin (Spain). Spec. Publs. Int. Ass. Sediment. 13: 39-55.

Portero, J.M. y Aznar, J.M. (1984). Evolución morfotectónica y sedimentación terciaria en el Sistema Central y Cuencas Limítrofes (Duero y Tajo). I Congreso Español de Geología, 3: 253-263.

Pozo, M., Martín de Vidales, J.L., Vigil, R., Medina, J.A. y Leguey, S. (1987). Neoformación de esmectitas magnésicas relacionadas con procesos de paleovertisolización en sedimentos fluvio-lacustres de la "Unidad Intermedia del Mioceno de la cuenca de Madrid". Acta Geol. Hispánica, T 21-22, 63-67.

Pozo, M., Medina, J.A., y Leguey, S. (1985). Mineralogénesis de paligorskita en la zona central de la cuenca de Madrid. Bol. Soc. Esp. Min. 8, 271-283.

Ramírez Martín, S. Garralón Lafuente, A., Cuevas Rodríguez, J., Martín Rubí, J.A., Casas Ruíz, J., Alvarez Berenguer, A., Leguey Jiménez, S. (1996). Característas químicas y propiedades de superficie en secuencias tipo de materiales esmectíticos en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Madrid). Bol. Soc. Esp. Mine, 19, 53-70.

Ramírez Martín, S.(1996). Cristaloquímica de las esmectitas del yacimiento de Vicálvaro (Madrid): Propiedades físicoquímicas. Tesis de Licenciatura. Fac. Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. 127 pp.

Retallack, G.J. (1990). Soils of the Past Unwin Hyman, Boston: 520 pp.

Santaren, J., Sanz, J. and Ruiz-Hitzky, E. (1990). Structural fluorine in sepiolite. Clays and Clay Minerals, Vol. 38, núm. 1: 63-68.

Sheppard, R.A. (1971). Zeolites in Sedimentary deposits of the United States-review. In: R.F. Gould (editors). Molecular Sieve Zeolites. I. Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., 101, 273-310.

Sopeña, A. (1980). Mapas geológicos del borde sureste del Sistema Central. En Cartografía del Permo-Trías del Sistema Central y Cordillera Ibérica. Cuad. Geol. Ibérica, núm. 6, 73-95 pp.

Torres, T., Junco, F., Zapata de la Vega, S.L. y Plaza, J.M. (1984). Similitud de los procesos sedimentarios del Neógeno de la cuenca del Tajo y en la Depresión Intermedia. I Congreso Español de Geología, l, 285-300.

Trauth, N. (1977). Argiles evaporitiques dans la sedimentation carbonatée continentale et continentale tertiare. Bassins de Paris, de Mormoiron et de Salinelles (France). Sci. Geol., Strasbourg, Mem. 49: 203 pp.

Tucker, M.E. and Wright, V.P. (1990). Carbonate Sedimentology. Blacwell Scientific Publications: 482 pp.

Vaniman, D.T., Ebinger, M.H., Bish, D.L. and Chipera, S.J. (1992). Precipitation of calcite, dolomite, sepiolite and silica from evaporated carbonate and tuffaceous waters of southern Nevada, USA. En "Water-Rock Interaction". Kahara and Maest (Eds). Balkema, Rotterdam.pp 687-691.

Vigil de la Villa, R., Cuevas, J., Garralón, A., Leguey, S. (1994): Chemical evolution from detrital hydrated micas to Mg-smectites originated in the diagenesis of neogene lacustrine in the Madrid Basin. 16th General Meeting, IMA, Abstracts, 427-428.

Watts, N.L. (1980). Quaternary pedogenic calcretes from the Kalahari (Southern Africa): Mineralogy, Genesis and Diagenesis. Sedimentology, 27: 661-686.

Williams, L.A. and Crerar, D.A. (1985). Silica Diagenesis, II. General Mechanisms. J. Sedim. Petr., 55: 312-321.

Wright, V.P. (1992). Paleosoil Recognition: A Guide to early diagenesis in terrestrial settings. In: "Diagenesis ,III" K.H. Wolf and G.V. Chilingarian Eds. Developments in Sedimentology, 47, 591-619.

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE ARCILLAS

Conferencias

Comunicaciones presentadas en Posters

XIV REUNIÓN

SANTIAGO DE COMPOSTELA, 1997

APROVECHAMIENTO DE MATERIAS PRIMAS CERAMICAS DE LA COSTA DE LUGO

Gregorio Campillo

Seminario de Estudios Cerámicos. Dpto. Tecnología
Sargadelos. 27891 Cervo (LUGO)

Aprovechamiento de materias primas cerámicas de la costa de Lugo

Gregorio Campillo

Seminario de Estudios Cerámicos. Dpto. Tecnología
Sargadelos 27891 Cervo (LUGO)

INTRODUCCION

La costa o Mariña de Lugo es una comarca con abundancia de minerales industriales entre los que destacan las materias primas cerámicas, tales como arcillas, caolines, feldespatos, cuarzo, actualmente en explotación y silimanita y arenas de cuarzo sedimentario no explotadas por el momento.

La calidad de sus caolines ya fue aprovechada hace doscientos años para su empleo en los refractarios de los altos hornos de las antiguas Reales Fábricas de Sargadelos fundadas por Antonio Raimundo Ibañez en 1791, y como materia prima para la fabricación de las bellas lozas fabricadas por la misma ,época.

En la primera parte de la exposición se hace un resumen de la producción actual de estos materiales y en la segunda un análisis de su aplicación a la fabricación de porcelana.

PRODUCCION DE MATERIAS PRIMAS CERAMICAS

En este apartado se exponen los datos que amablemente han facilitado las distintas empresas productoras.

Caolín y cuarzo

Explotaciones Cerámicas Españolas, S.A. fue fundada en los años 50 y se ha dedicado desde entonces de forma continuada a la producción de caolines y arenas procedentes de diversos yacimientos de su propiedad. La planta de tratamiento, producción y almacenamiento de caolines y arenas se encuentra próxima a los yacimientos en la villa costera de Burela de Cabo, de ahí que en el mercado se denominen como caolines de Burela a los producidos por ECESA en dicha planta.
Inicialmente, los caolines producidos por ECESA estuvieron destinados al sector de porcelana de alta calidad donde, desde los comienzos hasta el presente, mantienen una posición de liderazgo en el mercado internacional, principalmente europeo, por su calidad y por la situación geográfica de Burela.La sociedad mantiene desde su fundación las calidades de caolín procedentes de los yacimientos felsíticos y ha ido incorporando progresivamente nuevas calidades con la puesta en explotación de otros yacimientos graníticos que han supuesto un crecimiento importante en la dimensión de la sociedad al desarrollar caolines aplicables a nuevos sectores distintos a la porcelana.La planta de Burela tiene en los momentos actuales una capacidad productiva de 100.000 t/años, lo que unido a la diversidad y calidad de sus productos la sitúa en la primera posición del sector productivo español de caolines y en un lugar destacado dentro del europeo.En los

momentos actuales tienen en el mercado un total de 8 calidades diferentes de caolín y 5 de arena, estando cada una de ellas definida para satisfacer la demanda de diversos sectores: pastas de porcelana, loza, porcelana de hotel, sanitarios, etc., engobes y esmaltes, cargas, etc.Dos tercios de la producción se destinan a la exportación, la cual tiene la siguiente distribución geográfica:

Alemania	45 %
Portugal	30 %
Italia	6 %
Francia	5 %
Resto países	9 %

Las ventas anteriores se distribuyen entre los siguientes sectores mayoritarios.

Cerámica	60 %
Papel	20 %
Fibra de vidrio	10 %
Esmaltes y fritas	5 %
Sanitarios	2,5 %
Otros	2,5 %

Los responsables de la empresa consideran que tanto la actividad investigadora sobre los recursos minerales de sus permisos y concesiones mineras, unido a la posición logística ya indicada, hacen prever que la sociedad continúe creciendo por la vía de mantener su posición actual en los mercados ya consolidados y de continuar captando otros nuevos.

Feldespatos

Las empresas que se ocupan en su explotación son Feldespatos de Silán , S.A. y Albita, S.L. y Basazuri, S.L., las dos últimas del grupo Jaureguizar.

La primera explota desde 1981 un yacimiento de pegmatita sódico-potásica situado en Silán, a 22 Km al sur de Viveiro en plena sierra del Xistral, entre 450 y 700 m de altitud. Comprende por lo menos siete filones de pegmatita y aplitas incluídas en las formaciones graníticas y metamórficas correspondientes al Precámbrico. Las reservas se estiman como seguras en 1.500.000 t y como probables 4.000.000 t, con una riqueza estimada de 60% de feldespato, 25% de cuarzo y 15% de micas.

La planta de tratamiento está localizada en Magazos-Viveiro y en ella el material arrancado en mina mediante voladuras se somete a molienda por vía seca, clasificación granulométrica y purificación por separación magnética de alta intensidad.

En dicha planta se obtienen y comercializan dos calidades basadas en la clasificación granulométrica a malla 20 y 200 ASTM. La producción actual es de 3.600 t/año de m-20 y 1.200 t/año de la m-200 con destino a los sectores de porcelana, loza, gres y refractarios.

Aunque en el pasado se ha empleado en industrias de toda España, hoy en día las ventas se destinan en su totalidad a industrias gallegas.

Las empresas del otro grupo minero mencionado explotan un yacimiento de feldespato sódico muy meteorizado situado en Aspera (Barreiros) muy cerca de la costa. Este feldespato se tritura a un tamaño 0-10 mm en las instalaciones de molienda que Basazuri tiene en Mañente (Foz). Como característica, señalar que funde a 1250 °C y que tras la fusión presenta un tono acaramelado.

La producción actual es de 80.000 t/año, y los principales destinos son Castellón y Barcelona, y en menor medida también Burela, siendo todos los consumidores del sector de azulejos y baldosas. Molido a tamaño inferior a 1 mm se produce para una fábrica de gres artístico de Burela.

Otros yacimientos de las empresas son los de "Besteburiz" en Miñotos (Viveiro) y "Santitxu" en S. Simón de la Cuesta (Vilalba). En ambos casos se trata de pegmatitas sódico-potásicas y, por ahora, la producción es muy pequeña. Se muele en las instalaciones de Basazuri a dos tamaños: 0-1 mm y 0-0,09 mm y el primero de ellos se purifica en separadora magnética de alta intensidad.

El consumo actual se produce en fábricas de electrodos, esmaltes, etc. No obstante, y habiéndose terminado la instalación de un nuevo equipo de trituración se pretende producir pegmatita de la "Santitxu" con vistas a la exportación.

Alúmina

Aunque no es una materia prima natural, hay que mencionar que se produce alúmina para uso cerámico en la planta que Inespal posee en San Ciprián (Cervo). El destino de la producción de alúmina, obtenida en dicha planta a partir de bauxita de Guinea-Conakry se reparte en:

650.000 t/año para el consumo interno del grupo
20.000 t/año de alúminas de alto grado de calcinación
20.000 t/año aúminas calcinadas de uso no metalúrgico

El resto se comercializa como hidrato de alúmina o alúmina metalúrgica, según las necesidades del mercado.

Los productos destinados al sector cerámico son hidratos de alúmina, y alúminas de bajo grado y alto grado de calcinación. Las principales aplicaciones son cerámica técnica y convencional, refractarios, fritas y esmaltes y vidrio, repartiéndose la producción como sigue:

Cerámica	7.000 t/año
Fritas y esmaltes	15.000 t/año
Refractarios	2.500 t/año
Electrofundidos	6.000 t/año.

MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS EN LA FABRICACION DE PORCELANA

En la composición de porcelana fabricada en Sargadelos intervienen caolín, pegmatita y cuarzo. El primero proviene de ECESA, siendo la calidad denominada C-101 la que se emplea. Del mismo proveedor es la arena de cuarzo, que se obtiene por clasificación granulométrica a tamaño inferior a 1 mm en el proceso de lavado de caolín y se denomina S-22. La pegmatita la suministra Feldespatos de Silán, S.A. con granulometría m-20 y purificada por separación magnética de alta intensidad. Los análisis químicos medios se exponen en la tabla I.

A continuación se van a exponer algunos ensayos y controles a los que se someten las materias primas mencionadas y su incidencia en el comportamiento y calidad de la porcelana. Se trata en la mayor parte de los casos de métodos desarrollados en los propios laboratorios, excepto en aquéllos en los que existen normas o métodos normalizados.

Caolín

La materia plástica es la responsable del comportamiento reológico de las pastas de porcelana. Por otra parte es la que aporta la mayor cantidad de Fe y, por lo tanto, se considera que es la principal responsable de sus propiedades ópticas, blancura y translucidez. Por estos motivos, los controles a los que se someten los acopios de caolín van encaminados a determinar su aptitud a la formación de barbotinas, estimar su plasticidad y tratar de establecer relaciones entre los contenidos en Fe, la blancura del caolín en seco y cocido y las propiedades ópticas ya mencionadas de la porcelana.

Tabla I.- Análisis químicos medios de las materias primas de la fabricación de porcelana en Sargadelos.

	Caolín C-101	Cuarzo S-22	Pegmatita m-20
SiO_2	53,5	95,6	80,7
Al_2O_3	32,8	2,6	11,5
Fe_2O_3	0,69	0,17	0,09
TiO_2	0,06	trz	trz
CaO	0,09	0,08	0,44
MgO	0,22	0,07	0,05
K_2O	1,15	0,39	3,72
Na_2O	0,09	0,11	3,24
p.C.	11,30	0,98	0,23

De forma sucinta, el ensayo de defloculación consiste en determinar la cantidad de defloculante (silicato sódico) que consumen 500 g de caolín al elaborar una barbotina de 62 % en sólidos que tenga un tiempo de vaciado de 90 s medidos en un viscosímetro de derrame construído para tal fin cuya capacidad es de 125 mL y tiene un orificio de

salida de 2 mm. En dicha barbotina se mide la viscosidad y tixotropía (a los 10 min) en un viscosímetro rotacional Brookfield y la formación de espesor de pared. Además se moldean por extrusión probetas para determinar el módulo de rotura en seco a 110 °C para estimar la plasticidad. En el caso de la porcelana las probetas extrusionadas se obtienen a partir de la pasta amasada y desaireada, mientras que en el caolín se parte de tortas obtenidas por filtración a vacío (1,2).

En cuanto a las propiedades ópticas se mide la blancura y el índice de amarillez en seco y cocido a 1400 °C en un aparato Photovolt. Además se obtienen tortas por filtración a vacío de una suspensión sin deflocular para ver la posible aparición de manchas oscuras en ellas una vez vitrificadas a 1400 °C (3).

Se prepara en molino de laboratorio una pasta de porcelana con composición igual a la usada en fábrica, en la que se controla el consumo de defloculante, la velocidad de formación de espesor de pared, y con la que se obtienen por colado diversas probetas, determinando las propiedades ópticas en la porcelana ya vitrificada.

En las tablas II y III se presentan valores medios de los diferentes parámetros correspondientes a partidas de caolín de varios años, y de las pastas de porcelana en las que se emplearon, para diversos aspectos de su comportamiento reológico. En las tablas IV y V se exponen otros referentes a las propiedades ópticas.

Tabla II.- Barbotinas de caolín (K, 62 % sólidos) y porcelana (P, 67 % sólidos).

	DEFLOCULANTE (mL/Kg)		VISCOSIDAD/TIXOTROPIA (cP)		FORMACION DE ESPESOR mm^2/min	
	K	P	K	P	K	P
1994	6,0	4,0	970/450	490/625	0,45	1,01
1995	8,0	4,5	800/0	500/325	0,29	0,77
1996	7,0	4,0	700/0	500/250	0,38	0,96
1997.1	5,0	4,0	700/425	375/550	0,60	1,18
1997.2	8,0	4,3	800/0	400/50	0,29	0,68

Tabla III.- Módulo de rotura en caolín (K) y porcelana (P) y su relación con el consumo de defloculante para la formación de barbotina.

	DEFLOCULANTE (mL/Kg)	MODULO DE ROTURA EN SECO (Kg/cm2) K	P
1994	6,0	22,4	42,3
1995	8,0	30,0	46,8
1996	7,0	24,7	48,2

El contenido en Fe total del caolín no es suficiente para saber el estado en que se encuentra, por lo que se hace necesario un método analítico específico. Este método consiste en la extracción selectiva por reducción con hidrosulfito (ditionito) sódico de los oxi-hidróxidos amorfos de Fe. En primer lugar se reducen y extraen en medio ácido los que est n depositados sobre las partículas del caolín (libre amorfo). A continuación se procede a la deshidroxilación de la caolinita con la consiguiente destrucción de su red mineral a 550 °C. En esta metacaolinita se extrae de la misma forma el Fe que estaba en la red de la caolinita. Por análisis del Fe residual se conoce la última porción que es la que está en la red de las micas y otros minerales presentes (3,4).

Tabla IV.- Estado del hierro en el caolín y sus propiedades ópticas (K=caolinita, M=micas)

	% Fe_2O_3				I. BLANCURA		I. AMARILLEZ	
	Libre amorfo	Red K	Red M	Total	seco 110°C	cocido 1400°C	seco 110°C	cocido 1400°C
1994	0,08	0,19	0,41	0,68	80,5	81,0	11,3	10,8
1995	0,08	0,02	0,60	0,70	79,5	80,0	13,0	10,6
1996	0,11	0,01	0,55	0,67	80,0	80,0	12,3	10,6
1997.1	0,11	0,01	0,59	0,71	80,0	80,0	11,7	10,9
1997.2	0,11	0,01	0,56	0,68	79,0	80,0	13,4	10,8

Una de las propiedades ópticas más características de la porcelana es su translucidez, para cuya medida no hay un método específico. Se han publicado trabajos en los que se mide la luz transmitida a través de placas de espesor prefijado iluminando con un proyector de diapositivas (5) o mediante aparatos con cierta sofistificación (6). Para el trabajo de control rutinario se ha construido un dispositivo que consiste en medir la luz transmitida por placas de porcelana de 3 y 3,5 mm al hacer incidir luz procedente de una fuente de iluminación para microscopio binocular y a través de un filtro verde

para microfotografía en blanco y negro. La razón de emplear la luz verde es enmascarar el color de la luz emitida por la lámpara que no es blanca del todo. La fotocélula es la unidad de medida de índice de amarillez del Photovolt, y el valor 100 se ajusta sin poner ningún obstáculo entre el iluminador y la fotocélula.

Tabla V.- Estado del hierro en el caolín y propiedades ópticas de la porcelana

	% Fe_2O_3				PORCELANA VITRIFICADA			
	Libre amorfo	Red K	Red M	Total	BLANCURA	AMARILLEZ	TRANSLUCIDEZ 3 mm	3,5 mm
1994	0,08	0,19	0,41	0,68	79,5	-1,27	54,0	46,0
1995	0,08	0,02	0,60	0,70	80,5	-1,89	63,5	53,5
1996	0,11	0,01	0,55	0,67	80,5	-1,25	60,5	51,0
1997.1	0,11	0,01	0,59	0,71	80,0	-1,25	60,0	51,0
1997.2	0,11	0,01	0,56	0,68	80,0	-1,89	62,5	51,5

Feldespato

El fundente se incorpora a la fase vítrea en su totalidad, por lo cual la contamina con las posibles impurezas que contenga. En la tabla VI se exponen resultados de propiedades ópticas de la porcelana al variar el tipo de feldespato. Las impurezas que aportan el Fe son biotitas que no son separadas en la purificación magnética, mientras que en dicha separación son eliminados totalmente los minerales de Ti, también presentes en la roca original.

Tabla VI.- Influencia del tipo de pegmatita sobre las propiedades ópticas de la porcelana

	% Fe2O3		PORCELANA VITRIFICADA			
	Pegmatita	Total	BLANCURA	AMARILLEZ	TRANSLUCIDEZ 3 mm	3,5 mm
m-20	0,08	0,44	80,0	-1,25	60,0	51,0
m-200	0,36	0,50	79,0	-1,00	50,0	42,0

Tabla VII.- Influencia del tipo de cuarzo y su contenido en Fe sobre las propiedades ópticas de la porcelana

	% Fe_2O_3		PORCELANA VITRIFICADA			
	Cuarzo	Total	BLANCURA	AMARILLEZ	TRANSLUCIDEZ 3 mm	TRANSLUCIDEZ 3,5 mm
Arena Residual	0,17	0,44	80,0	-1,89	62,5	51,5
Arena Sedimentaria	0,03	0,40	80,0	-1,89	65,5	53,5
Cuarzo Filoniano	0,04	0,40	80,0	-1,89	76,0	65,0

Cuarzo

El desengrasante, aunque no se incorpora en su totalidad al vidrio, también ejerce una influencia importante sobre las propiedades ópticas de la porcelana, como se pone de manifiesto en la tabla VII, donde se presentan los resultados del comportamiento de varias tipos de cuarzo de diversas procedencias y nivel de impurezas.

COMENTARIOS A LOS RESULTADOS

Al analizar los resultados de las tablas precedentes se observan ciertas tendencias en los mismos. En cuanto a las propiedades de puesta en suspensión se puede ver que el consumo de defloculante tiene una relación directa con la tixotropía que poseen las barbotinas de caolín y pasta de porcelana y todavía más estrecha con la velocidad de formación de espesor que se obtiene con las mismas. Un mayor contenido de fracciones finas y diferencias en la composición mineralógica son las responsables del mayor consumo de defloculante y del comportamiento reseñado, que indica mayor plasticidad.

El módulo de rotura del caolín, el cual sirve para estimar la plasticidad, está relacionado con dicho consumo en mayor medida que el que se obtiene con probetas de porcelana, quizás debido al efecto de los desengrasantes y a que las probetas se obtienen a partir de pasta amasada y desaireada.

De estos controles y de la experiencia en la posterior aplicación de los caolines a la fabricación se ha deducido que los que tienen menor consumo de defloculante, mayor velocidad de formación de espesor y tixotropía apreciable son menos plásticos y, por lo tanto, más apropiados para el colado, mientras que los de mayor consumo, baja velocidad de formación de espesor de pared y tixotropía nula o casi nula son más adecuados para el moldeo por vía plástica.

Las propiedades ópticas son más difíciles de relacionar con las características del caolín empleado. Las diferencias entre los contenidos totales en Fe son pequeñas y por ello se realizó la determinación del estado en que se encuentra. En los caolines

analizados, las diferencias entre los contenidos de oxi-hidróxidos libres también son pequeñas. El primero tiene más cantidad de Fe que los demás en la red de la caolinita y menos en las redes de otros minerales. Estas diferencias no se traducen en grandes diferencias en la blancura e índice de amarillez, pero sí se observa una pérdida importante de translucidez en la porcelana que se preparó con el caolín que tiene más Fe en la red de la caolinita.

Efectos mayores tienen las también pequeñas diferencias entre las cantidades de Fe que aportan tanto la pegmatita como el cuarzo. Diferencias del 12 % en el hierro aportado por la pegmatita originan variaciones del 17 % en la translucidez.

En el caso del cuarzo interviene no sólo la cantidad de Fe, sino también el origen del mismo. Cuando se trata de arena sedimentaria, una disminución de la cantidad de Fe del 9 % produce una ganancia de translucidez del 5 %. Cuando interviene el cuarzo filoniano, una disminución similar, la produce de más del 20 %. Estos resultados están de acuerdo con otros obtenidos (7), donde se indica que la dificultad para extraer y moler el cuarzo filoniano es lo que impide su aplicación práctica. Si se solventan tales dificultades habría otra nueva materia prima cerámica en la zona, ya que hay cuarzo filoniano en O Barqueiro (Vicedo), actualmente extraído para obtención de ferrosilício.

BIBLIOGRAFIA

1.-CAMPILLO, G. (1986).- Estudio de silicatos laminares (Caolines) gallegos de aplicación industrial. **Tesis doctoral**, Univ. de Santiago

2.-CONDE-PUMPIDO, R. (1986).- Caolines de Galicia. Estudio de sus propiedades reológicas. **Tesis doctoral**, Univ. de Santiago

3.-FERRON, J. (1986).- Caolines de Galicia. Estudio de sus propiedades ópticas. **Tesis doctoral**, Univ. de Santiago

4.-VARELA, A. (1987).- Caolines de Galicia. Estudio de su aplicación industrial. **IX Reunión de la Sociedad Española de Arcillas**, Madrid

5.-DINSDALE, A. (1976).- Trnslucency of Tableware Bodies. **Ceramic Bulletin**, 55, 11, pp 993-995

6.-SUGIYAMA, T. y TOMIZAKI, M. (1997).- Translucency of High-Silica Porcelain Bodies. **Interceram**, 46, 1, pp 7-11

7.-SCHÜLLER, K.H. y UHL, A. (1987).- Means of influence the translucency of porcelain. **Cfi/Ber. DKG**, 64, 1-2, pp 32-36

EMISIONES DE FLÚOR, CLORO Y AZUFRE DURANTE LA COCCIÓN DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Isabel González Díez

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Fac. Química. Universidad de Sevilla.

Emisiones de flúor, cloro y azufre durante la cocción de materiales cerámicos de construcción.

Isabel González Díez

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Fac. Química. Universidad de Sevilla.

INTRODUCCION

La industria cerámica española se ha convertido en uno de los sectores industriales más dinámicos del país. En él se engloba un amplio conjunto de subsectores: pavimentos y revestimientos, esmaltes, porcelana artística, sanitarios, loza y artesanía, ladrillería, materiales refractarios y cerámica técnica. Su nivel tecnológico y de competitividad es lógicamente heterogéneo.

La facturación del sector es de alrededor de 663.000 millones de pesetas, lo que representa casi el 1% del PIB nacional. La industria de los pavimentos cerámicos, que produce anualmente más de 400 millones de m^2 es el sector más relevante tanto desde el punto de vista cuantitativo como cualitativo, seguido de la **producción de ladrillos y tejas** (15 millones de toneladas año).

En los últimos años el sector ladrillero ha estado sometido a un proceso de modernización. Se ha aumentado el nivel tecnológico y la calidad media de los productos acabados, lo que constituye una buena base para garantizar el futuro del sector y encarar la actividad exportadora y su producción.

En España llevamos un cierto retraso en lo que se refiere al control de las emisiones de elementos contaminantes a la atmósfera, provocadas por el gran volumen de materiales de construcción (ladrillos, bovedillas, tejas, etc) que se producen diariamente en los grandes núcleos cerámicos españoles Toledo 16% del total nacional, Barcelona (12%), Valencia (9%) y Alicante (7%) entre otros.

Existen datos puntuales de emisión de humos, partículas, $S0_2$, de algunas fábricas cerámicas pero no se conocen estudios en detalle y periódicos sobre contaminación ambiental de elementos altamente perjudiciales como flúor y cloro. En la actualidad sólo se ha iniciado este tipo de estudios en el área de Bailén.

En Europa en los últimos años (1980 -1997) se han realizado numerosos estudios sobre este tipo de emisiones, que han llevado a un conocimiento de la naturaleza y mecanismos de emisión de algunos elementos contaminantes y en especial del flúor (Hermann, 1980; Schmidt & Scholze, 1980; Hauck & Hilker, 1986; Dehne, 1987; Heller-Kallai et al., 1988; Amison, 1989; Palmonari & Timellini, 1989; Alexanian et al 1991; Fabbri, 1990 y 1991; Reymer & de Jong, 1993).

Además se están introduciendo leyes cada vez más severas en materia de contaminación atmosférica (Kolmeier, 1986; Amison, 1989; Brosnam, 1992; Müller, 1994) ya que se ha comprobado por distintos autores los efectos perjudiciales en plantas y animales cercanos a los centros de producción (Kolkmeier, 1986; Lorenzini, 1991; Müller, 1991).

EMISIONES DE FLUOR, CLORO Y AZUFRE

El proceso de cocción de materias primas cerámicas lleva implícito la destrucción de un gran número de minerales y la formación de nuevos compuestos de mayor resistencia mecánica. En este proceso puede producirse liberación y emisión de elementos volátiles que contaminen la atmósfera como pueden ser flúor, cloro, boro, plomo, bromo, $N0_x$, $S0_x$, entre otros.

En general, se ha comprobado que la emisión de estos elementos es diferente en función de las distintas fases que se dan en la elaboración cerámica: preparación de la materia prima, secado, y cocción. Además el problema será distinto dependiendo del tipo de producto que se fabrique (ladrillos, azulejos, porcelana, sanitarios, refractarios, etc).

Esta complejidad ha condicionado que en este trabajo se centre el tema exclusivamente en la industria ladrillera y en alguno de los contaminantes más perjudiciales; F, Cl, y S. Es aconsejable no obstante que la investigación se extienda en un futuro a otro tipo de fábricas cerámicas y/o que utilicen aditivos y esmaltes en la elaboración de sus productos así como al conjunto de posibles contaminantes producidos.

Los factores que controlan de forma preferente las emisiones son:

a) **la concentración de estos elementos en la materia prima y**
b) **la cantidad de elementos contaminantes cedidos por la arcilla durante el proceso industrial de cocción.**

En el **primer caso** resulta casi obvio que independientemente del proceso de fabricación, el riesgo de contaminación será evidentemente más alto para contenidos más elevados de flúor, cloro y azufre en las materias primas. Además dada la gran variedad y el bajo precio que tienen las materias primas que se utilizan en la industria ladrillera es realmente difícil cualquier intento de modelización o control de este parámetro. El **segundo factor** está condicionado por la composición mineralógica, temperatura de cocción, tiempo de cocción y tipo de combustible.

Contenido en flúor, azufre y cloro de las materias primas

Los datos bibliográficos que se han revisado indican que el mayor contenido en flúor suele estar relacionado con el porcentaje en illita de las arcillas cerámicas ya que este mineral puede contener cantidades importantes de flúor sustituyendo al OH^- en la estructura (Fabbri, 1991; Robert et al., 1993). También puede estar ligado a montmorillonita, caolinita, interestratificados, y apatito (Harrison et al., 1981; Dehne, 1987; Fabbri & Dondi, 1995).

Los contenidos de cloro y azufre en la materia prima estarán en función de los porcentajes en sales solubles, pirita, yeso y materia orgánica que tengan las arcillas utilizadas. En el caso del azufre existen otros factores determinantes como son las condiciones de cocción y el tipo de combustible utilizado.

Los estudios existentes en países como Italia, donde llevan trabajando desde los años 70 en estos temas, han permitido obtener resultados fiables, que ponen de manifiesto los contenidos medios de flúor para distintas formaciones geológicas, que constituyen en potencia

las materias primas utilizadas en la industria ladrillera. Las concentraciones varían de 500 a 1250 ppm (0.05-0.125%) y la media está entorno a 860 ppm (Fabbri y Dondi, 1995).

El problema de emisión de flúor en Alemania ha preocupado bastante como se puede concluir de una revisión bibliográfica de los últimos años (Hermann, 1980; Kolkmeier, 1986; Müller 1994). Los datos obtenidos por distintos autores indican que las materias primas utilizadas en Alemania tienen concentraciones en flúor comprendidas entre 400 y 700 ppm (Strohmenger, 1983; Eckhardt et al., 1990). En general los contenidos de flúor aumentan en las arcillas del Keuper y Bundsandstein, y son menores en el Terciario y Wealdense, en éstos últimos casos la kaolinita es el mineral mayoritario (Eckhardt, et al., 1990).

En países como Polonia los datos existentes tienen un amplio rango de variación 330 ppm -1300 ppm de flúor en las materias primas, para edades comprendidas desde el Carbonífero hasta el Cuaternario (Wyszomirski & Urban, 1992).

En Inglaterra, los datos sobre porcentajes de flúor están referidos al Paleozoico (160-800 ppm), Mesozoico (440-2580 ppm) y Terciario (Oligoceno, Eoceno, Paleoceno), con una media de 580 ppm. Harrison et al., 1981 encuentran correlaciones entre enriquecimiento en flúor y contenido en esmectita, también entre muestras ricas en carbonatos.

En Portugal y en España se ha empezado a realizar estudios de este tipo y los datos recientes se refieren a zonas muy concretas en las proximidades de Aveiro o Bailén. En el caso de Aveiro los datos existentes para las materias primas están entre 0.30-0.65% de flúor (Vieira, et al., 1996, Rocha et al., 1997), estos contenidos son los más altos encontrados hasta el momento en los países donde se han investigado.

En la zona de Bailén las materiales del Triásico tienen unos contenidos en flúor de 800-1000 ppm y los del Mioceno entre 500 y 1100 ppm. En el primer caso están claramente relacionados con el porcentaje en illita y en el segundo pueden estarlo con esmectitas y carbonatos.

Un análisis de estos datos pone de manifiesto la **gran variedad respecto a la concentración de flúor**, que existe en las materias primas utilizadas en las industrias ladrilleras de Europa.

El contenido en azufre en las arcillas italianas varía ampliamente, < 100 a 6000 ppm (<0.01 a 0.6%), siendo más abundantes las muestras con contenidos bajos de azufre. En este caso sí existe una diferenciación en función de las edades geológicas. Las arcillas del Holoceno y Pleistoceno son las que presentan contenidos más bajos en azufre y las del Plioceno las que tienen mayor porcentajes.

Los datos obtenidos para Alemania son muy diversos, Schmidt-Reinholz (1993) dan valores medios de 0.39% para las materias primas y Buscaren (1993) obtiene valores medios de 0.1% para Alemania y Dinamarca y del 0.05% para Holanda.

En Portugal como ocurre para el caso del flúor, sólo existen datos de fábricas ladrilleras de Aveiro y el porcentaje de azufre en la materia prima es de 0.12% (Rocha et al., 1997). Las materias primas utilizadas en Bailén presentan porcentajes de azufre muy variables dentro de la misma formación, con datos que oscilan entre 80 y 2360 ppm.

Los datos de cloro existentes en Italia presentan valores extremos entre 10 y 1000 ppm; su distribución media es del orden de 95 ppm. Los valores más bajos están en arcillas del Oligoceno, Holoceno y Pleistoceno, y los más altos en las arcillas Pliocenas. En Bailén, también para arcillas terciarias, los porcentajes son muy bajos del orden de 60 ppm. No se disponen de datos de arcillas en otros países aunque sí de emisión.

Cantidad de elementos cedidos a la atmósfera durante la cocción

Los contenidos en flúor, azufre, y cloro se suelen estimar por diferencia entre el producto cocido y la materia prima, una vez corregida la pérdida de peso durante la cocción. La fórmula es:

Vc= 100 Va/(100-P.C.)
Vc = Valor calculado, Va= Valor de la pasta; P.C. perdida por calcinación a 1000°C.

Estos valores de emisión también están influenciados por numerosas variables, entre ellas:
1) *composición mineralógica.*

La liberación de flúor no se produce a la misma temperatura para todos los minerales presentes en arcillas de ladrillería. Los filosilicatos tienen una liberación apreciable de flúor a partir de 350°C aunque el porcentaje de emisión aumenta con la temperatura y en función del tipo de filosilicato.

Ronov et al. (1974) muestran que los grupos hidroxilos desaparecen para las micas, glauconitas, montmorillonitas y sepiolitas calentando a 700°C pero no se libera flúor. Heller et al (1988) estudian la emisión de flúor de algunos filosilicatos y concluyen que el comportamiento puede ser ligeramente distinto en mezclas y que la emisión de flúor no se produce antes de los 800°C. En el caso del apatito esta liberación se produce entre los 600-700°C (Troll & Farzaneh, 1978).

Matson et al. (1986) analizan los volátiles de la flogopita y comprueban que la liberación del cloro está alrededor de 1000°C y la del flúor 100°C antes. La biotita muestra deshidroxilación acompañada de emisión de flúor a 800°C, seguida de HF a 850°C y SiF_4 antes de 1050°C (Wicks & Ramik, 1990).

Por otra parte, parece bastante claro el contenido en calcita puede limitar la emisión de flúor. Arcillas con bajo contenido en carbonato cálcico pueden emitir flúor a 600°C, y arcillas con porcentajes altos de carbonatos no liberan flúor antes de los 800°C (Dehne, 1987). En efecto el Ca0 producido durante su descomposición neutraliza la emisión de flúor, según la reacción:

$$Ca0 + 2HF \text{ ----- } CaF_2 + H_20$$

Algunos autores han comprobado que un tamaño de grano fino del carbonato favorece la inmovilización del flúor (Kolmeier, 1986; Storer-Folt et al., 1992).

2) *temperatura de cocción, tiempo de cocción, y tipo de combustible.*

El fluoruro de calcio formado en la reacción anterior es estable hasta 900°C, por encima de esa temperatura la reacción se invierte especialmente en presencia de vapor de agua (Dehne, 1987; Reymer & de Yong 1993).

Esta claro que la emisión será menor cuanto mayor contenido en carbonatos tengan las materias primas y a igualdad de porcentaje en carbonatos se ha comprobado que a temperaturas comprendidas entre 600°C - 700°C no hay emisión de flúor y que en general aumenta si se cuece por encima de 900°C (Hauck, et al., 1992 ; Fabbri y Dondi, 1995).

Algunos autores han comprobado que se emiten menos gases cociendo a temperaturas menores de 1000°C, aumentando la velocidad de cocción y aumentando el intervalo de precalentamiento (Kolmeier, 1986; Hauck & Hilker, 1986; Fabbri, 1990 y 1991).

También en el calentamiento progresivo de arcillas cerámicas que contengan **azufre** (trazas de pirita), se puede observar que se empieza a emitir azufre a partir de 750-800°C y hasta los 1200°C (Fabbri, 1990). Una condición que se ha demostrado eficaz para retardar la emisión de azufre es el carbonato de bario, compuesto que además se añade a la pasta para evitar el fenómeno de eflorescencia. En este caso se empieza a emitir azufre a temperaturas superiores, a partir de 1000°C (Cardile, et al., 1987).

La presencia de cloruros en la materia prima lleva consigo una serie de reacciones debido a que el cloruro sódico es muy inestable durante los procesos de cocción. Se inician a los 400°C y terminan con la emisión de vapores de cloro asociados a vapores alcalinos. A este resultado se llega a través de ácido clorhídrico y cloruro de potasio por reacción del cloruro de sodio con minerales arcillosos potásicos mica-illita (Fabbri & Fiori, 1987).

Las pérdidas de cloro en arcillas cocidas son siempre altas, del orden del 50% a 700°C y del 100% a 1000°C. Además tienen un riesgo añadido que es el ataque de los refractarios de los hornos. Este problema se puede reducir inyectando aire saturado en vapor de agua en la zona de precalentamiento del horno túnel, ya que inhibe la emisión de vapores alcalinos (Fabbri y Fiori, 1987). Un país que presenta graves problemas en relación con el cloro es Egipto, donde se utilizan para hacer ladrillos los limos arcillosos ricos en cloruros y sulfatos del valle del Nilo.

Los **datos concretos de emisión de flúor, cloro y azufre obtenidos para distintos países** se representan en las tablas I, II y III (Fabbri & Dondi, 1995). Se puede observar que en el caso de las ladrilleras italianas las emisiones oscilan entre un 0 y un 83% aunque en la mayor parte de los casos las cesiones están por debajo del 40% del flúor inicial (tabla I). El moderado nivel de emisión encontrado es debido a que las arcillas tienen contenidos en carbonatos (15-25%) que retienen el flúor (Mazzalli et al, 1980., Strohmenger, 1983; Dehne, 1987) y están cocidas a temperaturas inferiores a 950°C.

Las emisiones de flúor en las fábricas de Aveiro (Portugal) son del orden del 0.030% y en ellas influyen temperatura y mineralogía. En Alemania se ha demostrado que la intensidad de la emisión de flúor está controlada preferentemente por la temperatura, siendo baja (30% del contenido inicial) alrededor de 1000°C, aumenta al 50% en el intervalo de 1020-1050°C y llega a ser del 70% si se superan los 1150°C. (Eckhardt, et al., 1990).

TABLA I
Cesión y tasa de emisión de flúor durante la cocción de ladrillos

Países	Referencia bibliográfica	Número de datos	Cesión relativa	Cesión absoluta	Tasa de emisión
			%	F mg/Kg	mg/Nm^3
Alemania	Límite impuesto por la norma alemana (TA Luft)	--	--	--	5 HF
	Hermann 1980	4	59-88	280-450	8-118 F
	Eckhardt et al. 1990	54	2-96	--	
	Müller 1991	~50	1-59	--	2-21 HF
USA	Wilson & Johnson 1975	4	82-98	70-500	30-160 F
Reino Unido	Amison 1989	50	--	--	4-106 F (media=43)
Dinamarca	Bouscaren 1993	22	27-92	--	80-340 F
Italia	Alexanian et al. 1991a Alexanian et al. 1991b	13	20-30	200-300	1-20 F
Italia	Fabbri & Dondi 1995	111 91	0-83 0-40	0-880 0-440	0-350 F* 0-150 F*

* Estimación deducida considerando que todo el flúor cedido por el ladrillo pase a la atmósfera y que la cocción conlleve un flujo de aire de 2.5 Nm^3/Kg del producto cocido.

En la zona de Bailén las emisiones puede llegar a ser del 40% del contenido inicial a la temperatura de cocción más frecuente (850°C), si bien existen fábricas donde la emisión es menor de 100 ppm. Los factores que controlan la emisión son el contenido en flúor original, la temperatura de cocción y el contenido en carbonatos.

En casi todos los países se supera el límite de 5mg/Nm^3 indicado en la normativa alemana en vigor desde 1986 (Muller, 1994).

Los valores de emisión de azufre son muy variables, se tienen datos en ambos sentidos tanto de incremento como de disminución. Esta situación compleja está en función del contenido en azufre de la materia prima y del combustible utilizado. En el área de Bailén los materiales cocidos contienen más azufre que las materias primas usadas, lo que indica que absorben azufre de los combustibles durante la cocción. En todos los casos están por debajo de los niveles de emisión impuestos por las normas alemanas (Tabla II).

TABLA II
Cesión y tasa de emisión de azufre durante la cocción de ladrillos

Países	Referencia bibliográfica	Número de datos	Cesión relativa	Cesión absoluta	Tasa de emisión
			%	S mg/Kg	mg/Nm^3
Alemania	Límite impuesto por la norma alemana (TA Luft)	--	--	--	500 SO_2* 1500 SO_2**
	Müller 1991	~50	2-90	--	23-370 SO_2 70-125 SO_3
USA	Wilson & Johnson 1975	4	60-80	100-1500 S	100-2700 SO_2 18-70 SO_3
Reino Unido	Amison 1989	50	--	--	1-464 SO_2 (media=148)
Italia	Alexanian et al. 1991a Alexanian et al. 1991b	13	--	50-2800 SO_2	10-450 SO_2
Italia	Fabbri & Dondi 1995	78 72 33	0-80 0-60 aumento	0-4000 S 0-1000 S aumento	0-3200 SO_2@ 0-800 SO_2@ --

* por contenido de azufre en la materia prima <0.12%.
** por contenido de azufre en la materia prima >0.12%.
@ estimación de la contribución por parte de la materia prima suponiendo un flujo de aire en el horno de 2.5Nm^3/Kg del producto cocido.

La emisión del cloro en la cocción está entre el 40-100%, aunque en términos absolutos se trata de valores pequeños < 200 mg/Kg. Sólo algunas fábricas (Tabla III) muestran tasas de emisión altas (40-200 mg/Nm^3), que pueden favorecer además de una contaminación atmosférica un ataque alcalino de la estructura refractaria de los hornos. En el caso concreto de Bailén las emisiones tienen valores inferiores a 90 ppm de Cl.

Los resultados de algunas investigaciones parecen demostrar que el *tipo de horno* juega un papel importante en las emisiones. En efecto la presencia de dióxido de azufre en el humo de la combustión, ligado al tipo de combustible utilizado, impide la fijación del flúor en la estructura interna del horno y en particular del refractario, favoreciendo la emisión de flúor a la atmósfera (Alexanian, et al., 1991). Este factor es importante a tener en cuenta para dar soluciones futuras al problema de contaminación y también indica que se debe tener cuidado en interpretar los datos obtenidos de emisiones por diferencia entre producto cocido y materia prima.

TABLA III
Cesión y tasa de emisión de cloro durante la cocción de ladrillos

Países	Referencia bibliográfica	Número de datos	Cesión relativa	Cesión absoluta	Tasa de emisión
			%	Cl mg/Kg	mg/Nm^3
Alemania	Límite impuesto por la norma alemana (TA Luft)	--	--	--	30 Cl
	Müller 1991	~50	--	--	3-25 HCl
USA	Wilson & Johnson 1975	4	50-90	200-900	2-13 Cl
Reino Unido	Amison 1989	50	--	--	1-61 Cl (media=19)
Italia	Fabbri & Dondi 1995	109 96	0-100 40-100	0-1000 Cl 0-200 Cl	1-200 Cl* 1-40 Cl*

* estimación efectuada suponiendo un flujo de aire en el horno de 2.5 Nm^3/Kg de producto cocido.

En **resumen se pueden efectuar las siguientes consideraciones:**

- Los datos existentes para los distintos países indican que el problema de contaminación atmosférica no es grave para el caso del cloro dado que en la mayoría de las materias primas los contenidos son bajos. El riesgo esta en el ataque alcalino a las estructuras refractarias de los hornos.

- La valoración de las concentraciones tan variables de azufre en los ladrillos se puede hacer desde distintos puntos de vista, parece ser que lo más lógico es pensar que altos valores obtenidos en algunos casos están más influenciados por el tipo de combustible que por el propio contenido de S en las materias primas. En cualquier caso se puede evitar o disminuir el problema por la adición de carbonato de bario.

- El problema de contaminación de emisiones gaseosas de flúor es más grave, porque en casi todos los paises de los que tenemos datos, el contenido en flúor de las arcillas utilizadas es alto y uniforme, y se emite en gran cantidad durante la cocción. La situación puede ser más grave para aquellas áreas donde se concentren varias ladrilleras con alta producción cerámica.

Tendencias para solucionar el problema

Las emisiones de flúor, cloro y azufre de las plantas cerámicas se deben reducir al máximo con el mínimo coste. Un estudio exhaustivo de la bibliografía nos lleva a concretar en cuatro las variables que más influyen:

1.- Uso de materias primas arcillosas y aditivos con bajo contenido en flúor. Esto implicaría utilizar las arcillas más pobres en minerales micáceos y mezclas con mayor contenido en caolinita por ejemplo.

2.- Incremento de la estabilidad del flúor con modificaciones del proceso de producción, tales como aumento de la densidad en seco, reducción de la temperatura e incremento de la velocidad de cocción y reducción del flujo del aire en la cámara del horno.

3.- Estabilizar el flúor del propio cuerpo cerámico, los aditivos más comunes son carbonatos y óxidos de calcio y magnesio, que son idóneos para la formación de compuestos más estables al tratamiento térmico.

4.- Instalación de filtros de flúor en las chimeneas de los hornos.

En general es difícil poder efectuar selecciones drásticas de la materia prima y aditivos, sin modificar los productos que se quieran fabricar, por ello en la mayoría de los casos deben optimizarse todos los parámetros. En general dada la diversidad de las industrias ladrilleras, deben hacerse estudios detallados en los grandes núcleos cerámicos, y aunque no se pueda eliminar totalmente la emisión se debe reducir a los valores no contaminantes.

También se puede concluir que los procesos utilizados en las fábricas, deben ser uno de los factores a controlar en un futuro para disminuir la emisión de flúor, especialmente los hornos.

REFERENCIAS

Alexanian, A., Grechi, D., & Severi, A. (1991). Emissioni nella fase di cottura delle argille: composti del fluoro e biossido di zolfo in relazione alla materia prima, al combustibili ed al tipo di forno. Fattori di emissione. Laterizi, cotto e terrecotte: Impatto ambientale, 47-53.

Amison, A. (1989). Stack emissions in the brick industry. Transaction Journal of the British Ceramic Society, 88, 239-242.

Brosnan, D.A. (1992). Technology and regulatory consequences of fluorine emissions in ceramic manufacturing. American Ceramic Society Bulletin, 71, 1798-1802.

Bouscaren, R. (1993) Atmospheric pollution in brick and tile production. Tile & Brick Int., 9, 364-367.

Cardile, C.M.; White, G.V. & Armishaw, R.F. (1987) Sulphuer evolution from fired clay bodies. Journal Australian Ceramic Society, 23, 21-26.

Dehne, G., (1987). Relationship between fluorine emission during firing of ceramic products and the firing temperature and composition of raw material. Applied Clay Science, 2, 1-9.

Eckhardt, F.J., Rösch, H., & Stein, V. (1990). Brick-clays from lower-Saxony (FRG). Technical and environmental problems. Sciences Geologiques, Mem., 89, 15-24.

Fabbri, B. (1990). Produzione ceramica e impatto ambientale. Mineralogica et Petrographica Act, 33, 117-131.

Fabbri, B. (1991). Fluoro nelle argille: contenuti e meccanismi di emissione. Laterizi cotto e terrecotte: Impatto ambientale. 209-216.

Fabbri, B., & Fiori, C. (1987). Influence of sodium chloride on thermal reactions of heavy clays during firing. Proc. of International Clay Conference, 1985. 391-395.

Hauck, D., & Hilker, E., (1986). Possibilities for the reduction of fluorine emission in the firing of bricks and tiles. Ziegelindustrie Int., 7-8, 376-385.

Hauck, D., Ruppik, M., & Hilker, E. (1992). Reduction on fluorine emission by re-bonding in the preheating zone- Final Evaluation.In: Annual for the Brick and tile, Structural ceramics and Clay industries (ed. Kokot, Ch.) 47-73.

Heller-Kallai, L., Miloslavski, I., Aizenshtat, Z. & Halicz, L. (1988). Chemical and mass spectrometric analysis of volatiles derived from clays. American Mineralogist, 73, 376-382.

Hermann, P. (1980). Fluorbestimmung in keramischen Roh-und Werkstoffen und meBteschnische Erfassung anorganischer gasförmiger Fluorverbindungen. Berichte Deutsche Keramische Gesellschaft, 57, 36-52.

Kolmeier, H. (1986) Emission control in the brick and tile industry. Ziegelindustrie International, 10, 516-530.

Lorenzini, G. (1991). Fluoruri atmosferici: effetti fitossici e possibilità di rilevamento biologico. Laterizi, cotto e terrecotte: impatto ambientale. 65-72.

Matson , D.W., Munevow, D.W., & Garcia, M.O. (1986). Volatile contents of phlogopite micas from South African kimberlite. Contrib. Mineral. Petrol., 93, 399-408.

Mazzalli, P., Fogliani, G., Orlandi, L. & Busani, G. (1980). Effetto della temperatura e del contenuto di calcio e magnesio sulla cessione di fluoro nella cottura di piastrelle ceramiche. La Ceramica, 33, 1-6.

Müller, W. (1991). Problems of clean air maintenance in the brick and tile industry of the new Federal German Regions- A stocktaking and survey of future prospects. Ziegelindustrie Int., 7, 346-351.

Müller, W. (1994). Flue-gas emission control in the heavy-clay industry. Gaseous inorganic substances. Zgelindustrie, 7, 487-490.

Palmonari, C., & Timellini, G. (1989). Air pollution from the ceramic industry: Control experiences in the italian ceramic
tile industry. Ceramic Bulletin, 68, 1464-1469.

Reymer, A. & de Jong, J. (1993). Fluoride emission of ceramic products . Third Euroceramics, 2, 1071-1076.

Robert, J.L., Beny, J., Della Ventura, G., Hardy, M. (1993). Fluorine micas: crystal-chemical control of the OH-F distribution betweenb trioctahedral and dioctahedral sites. Eyr. J. Mineral, 5, 7-18.

Rocha, F., Vieira, A. & Gomes, G. (1997). Fixation of F and S in bricks and roof tiles using carbonates as additives. Proc. 11th International Clay Conference. Ottawa, Canada. pp. A63.

Ronov, A.B. Giring, Y.P., & Ermishkin, A. (1974). Geochemistry of fluorine in the sedimentary cycle. Geochem. Internat. 11, 1107-1132.

Schmidt, H., & Scholze, H. (1990). Charakterisierung der Fluoremission von feinkeramischen Massen. Berichte Deutsche keramische Gesellscheft, 57, 49-52.

Schmidt-Reinholz, Ch. (1993). Limiting efflorescence and leaching in facing brick masonry-causes, reduction trough technological measures, additives and post-treatment. Tile & Brick Int.9, 199-204.

Storer-Folt, J.P., Cooper, D.J. & Boeck, E., (1992). Fluorine release in a brick tunnel kiln. Ceramic Bull., 71, 636-638.

Strohmenger, W. (1983). Problems assiciated with fluorine. Ziegelindustrie Int. 2, 67-72.

Troll, G., & Farzaneh, A.,(1978). Fluorine loss in production of bricks and comparison with the loss in fluorine-bearing minerals. Interceram, 4, 400-402.

Vieira, A., Gomes, C., Rocha, F., & Bobis, I. (1996). Emission and fixation of F and S in clay based ceramics. Advances in Clay Minerals. Granada. 290-251.

Wicks, F.J. & Ramik, R.A. (1990) Vacuum thermogravimetric analysis and evolved gas analysis by mass spectroscopy. In: J.W. Stucki & D.L. Bish (editors). Thermal analysis in Clay Science. The Clay Minerals Society, Boulder, CO., 160-189.

Wyszomirski, P. & Urban, J. (1992). Estimation of fluorine emission during firing of some polish clays. Geologia Carpathica, 2, 105-108.

GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES EN MINERALES DE LA ARCILLA

Emilia Caballero Mesa

Estación Experimental del Zaidín. CSIC. Granada.

Geoquímica de isótopos estables en minerales de la arcilla.

Emilia Caballero Mesa

Estación Experimental del Zaidín. CSIC. Granada.

Introducción.-

Es en 1947 cuando Harold Urey a partir de la medida de la razón isotópica $^{18}O/^{16}O$, en caparazones de moluscos marinos, encuentra una relación con la temperatura de manera que a mayor contenido en isótopo pesado de oxígeno, menor era su temperatura de formación. Este fue el inicio de una rama de la geoquímica que cada día presenta mayor auge: la Geoquímica de Isótopos Estables. A partir de este momento y hasta la actualidad el conocimiento sobre la geoquímica de isótopos estables en carbonatos presentó un gran avance, sin embargo, el inicio de estos estudios sobre minerales de la arcilla tuvo que esperar al año 1967 en que S. Savin (Univ. de Pasadena) realizó su tesis doctoral sobre el fraccionamiento isotópico de oxígeno e hidrógeno en los minerales de la arcilla, y cuyos resultados fueron dados a conocer a través de los trabajos publicados en 1970 en colaboración con Epstein.

La composición isotópica de un mineral es función de la temperatura y de la composición del ambiente, generalmente acuoso, con el que ha interactuado. Cuando el mineral y el ambiente no han alcanzado el equilibrio, la composición isotópica del mineral también depende del porcentaje de intercambio isotópico. Por tanto la composición isotópica de un mineral puede aportar información acerca de algunos aspectos de su historia, y más concretamente sobre el ambiente en que se ha formado o se ha alterado. A temperaturas sedimentarias, el intercambio isotópico entre la mayoría de los minerales y el agua es lento excepto cuando se dan reacciones químicas o mineralógicas entre las fases.

El estudio de isótopos estables de oxígeno e hidrógeno en los minerales de la arcilla, tanto en muestras naturales como en experiencias de cambio en el laboratorio, persigue, fundamentalmente el conocimiento de las condiciones de formación de estos materiales, puesto que permiten conocer parámetros tales como:

- Temperatura de formación o de equilibrio isotópico (Geotermometría).
- Estudio de procedencia: arcillas detríticas frente a autigénicas.
- Origen, naturaleza y evolución de fluidos de alteración.
- Sistemas hidrotermales.
- Interacción agua - roca,
- Procesos diagenéticos

Todas estas aplicaciones están ligadas directa o indirectamente al conocimiento de, por una parte, los factores de fraccionamiento de los isótopos de –O e –H en el sistema arcilla - agua (el agua se refiere a la fase líquida asociada a la arcilla y podrá ser mas o menos salina), y por otra parte la temperatura y el tiempo transcurrido después del intercambio inicial que puede haber provocado un intercambio isotópico postformacional.

Fraccionamiento isotópico en los minerales de la arcilla.-

Los isótopos de un elemento determinado tienen propiedades físicas y químicas diferentes debido a su distinto contenido en masa atómica, esto hace que durante el transcurso de una reacción geoquímica cada isótopo presente diferente estabilidad y velocidad de reacción produciéndose lo que se denomina fraccionamiento isotópico, que da lugar a que las proporciones de cada isótopo varíen en las diferentes fases de las que forman parte.

Este fraccionamiento isotópico, responsable de las variaciones isotópicas de las arcillas, puede darse de tres maneras diferentes:

- Fraccionamiento isotópico en el equilibrio
- Fraccionamiento debido a efectos cinéticos provocados por la diferente velocidad de reacción de los isótopos.
- Fraccionamiento en procesos de transición de fases.

Esta variación en la abundancia isotópica va a estar ligada a diferentes parámetros entre los que cabe citar la temperatura, el efecto de la composición química, estructura cristalina o presión, fundamentalmente en el equilibrio. Los efectos de tamaño de partícula así como la composición mineral/fluido serán fundamentales en los procesos de intercambio con fluidos más o menos salinos; la razón agua/roca, el tiempo de interacción y la cristalquímica, pueden afectar a los procesos isotópicos cinéticos.

El factor de fraccionamiento está usualmente expresado por la letra griega α, que indica el cociente entre las razones isotópicas de los elementos o fases que intervienen en el proceso de intercambio: $\alpha = R_a / R_b$, donde a y b son las fases en equilibrio y R es la razón isotópica: D/H; $^{18}O/^{16}O$; $^{13}C/^{12}C$ etc..

La variación del factor de fraccionamiento de oxígeno respecto a la temperatura es lo que se utiliza normalmente como geotermómetro isotópico. La ecuación geotermométrica que define esta relación es del tipo: $1000 \ln\alpha = A\ 10^6\ T^{-2} + B$, donde A y B son constantes y T(K) es la temperatura absoluta. Esta ecuación es válida solo en un determinado intervalo de temperaturas y puede dar valores erroneos si se utiliza por extrapolación. En la Tabla 1 se muestran las ecuaciones geotermométricas para diferentes minerales y el rango de temperaturas para el que son válidas.

La determinación de los valores de fraccionamiento (α) en función de la temperatura, para la obtención de estas ecuaciones geotermométricas, ha de realizarse a partir de la estimación del equilibrio isotópico entre el mineral y el agua. Son tres los métodos utilizados para este fin:

- Síntesis experimental.
- Métodos empíricos.
- Cálculos teóricos de fraccionamiento basados en la Mecánica Estadística.

TABLA 1

Ecuaciones Geotermométricas para sistemas Mineral-Agua

Mineral	A	B	Temperatura (°C)	Referencia
Cuarzo	+3.38	-3.40	200-500	Clayton et al. (1972)
Cuarzo	+2.51	-1.96	500-750	Clayton et al. (1972)
Cuarzo	+4.10	-3.70	500-800	Bottinga & Javoy (1973)
Moscovita	+2.38	-3.89	350-650	O'Neil & Taylor (1969)
Moscovita	+1.90	-3.10	500-800	Bottinga & Javoy (1973)
Feldespato	2.91 -0.76β^a	-3.41 -0.41β^a		O'Neil & Taylor (1969)
Feldespato K	+2.91	-3.41	350-800	O'Neil & Taylor (1969)
Anortita	+2.15	-3.82	350-800	O'Neil & Taylor (1969)
Feldespato	+3.13 -1.04β^a	-3.70	500-800	Bottinga & Javoy (1973)
Magnetita	-1.59	-3.60	700-800	Anderson et al. (1971)
Magnetita	-1.47	-3.70	500-800	Bottinga & Javoy (1973)
Calcita	+2.78	-3.40	0-800	O'Neil et al. (1969)
Anhidrita	+3.878	-3.40	100-500	Lloyd (1968)
Rutilo	-4.1	+0.96	575-575	Addy & Garlick (1974)

β es la fracción molar de la anortita. Todas las ecuaciones están en la forma $1000 \ln\alpha = A(10^6T^2)+B$, donde α es el factor de fraccionamiento isotópico entre mineral y agua y T es la temperatura absoluta.

Cada uno de estos métodos presenta sus incertidumbres y limitaciones. Así para cualquier tipo de mineral la determinación del factor de fraccionamiento a partir de una síntesis experimental debe realizarse mediante experiencias de intercambio isotópico en sistemas cerrado, donde no se produzca cambio de fases, y el equilibrio isotópico se alcance al 100%. Pero ocurre que en la mayoría de estas experiencias, que para los minerales de la arcilla no son muchas, los resultados no son del todo satisfactorios puesto que el porcentaje de intercambio es casi siempre inferior al 100% (O'Neil y Karaka, 1976; Liu y Epstein, 1984), y se deben aplicar técnicas de extrapolación (Northrop y Clayton,1966 y Liu y Epstein, 1984). Además la velocidad de intercambio de estas reacciones es muy lenta a temperatura ambiente, por lo que se han de realizar a elevadas temperaturas y posteriormente extrapolar para conocer el valor del fraccionamiento a temperatura ambiente, lo que conlleva su correspondiente error. Por tanto durante las experiencias de este tipo son posibles los efectos de fraccionamiento isotópico por efecto cinético. Pero aún así, siempre que se alcance el equilibrio isotópico este es el método mas preciso y fiable. Trabajos como el de O'Neil y Taylor (1967)

sobre fraccionamiento isotópico de O entre feldespatos y agua encuentran valores de fraccionamiento fiables, a partir de experiencias de síntesis.

Los métodos empíricos, determinan el valor del factor de fraccionamiento entre el mineral y el agua a partir de la medida de la composición isotópica en muestras naturales, tanto del mineral en cuestión, como de su agua o mineral asociado, pero para esto se asume que entre las fases se ha alcanzado el equilibrio a la temperatura medida o estimada, que debe ser perfectamente conocida. Por tanto este método solo se puede usar cuando se tiene la certeza de que un determinado mineral se ha formado en unas condiciones en que se conocen tanto la temperatura como la composición isotópica de las aguas con las que precipitó en equilibrio Pero esto no es del todo cierto, normalmente tanto las aguas como las temperaturas de los distintos sistemas pueden variar con el tiempo lo cual dificulta estas aproximaciones. Así, las arcillas procedentes de ambientes de meteorización no siempre están en equilibrio con las aguas meteóricas actuales, y en sistemas geotermales los minerales de la arcilla pueden no haberse equilibrado a la temperatura medida o con el fluido al que va asociado. Este método fue el empleado en los primeros trabajos dedicados a estos estudios de fraccionamientos isotópicos de hidrógeno y oxígeno en los minerales de la arcilla. (Savin y Epstein, 1970a,b).

Los cálculos teóricos basados en la Mecánica Estadística de los factores de fraccionamiento son posibles pero están limitados a la calidad de los datos espectroscópicos necesarios y a las aproximaciones que han de hacerse para llevarlos a cabo. Estos cálculos, solo se han desarrollado para fraccionamiento isotópico de oxígeno (Kiefer, 1982; Clayton y Kiefer, 1991). Este método se suele usar en pocas ocasiones y solo cuando los métodos experimental y empírico no permiten el cálculo del fraccionamiento isotópico, aunque bien es verdad que Bottinga y Javoy (1973) y Kiefer(1982), obtuvieron datos que indicaban que esta técnica podría utilizarse incluso a bajas temperaturas. Aunque esta técnica ha sido muy poco usada para el cálculo de fraccionamientos en filosilicatos, Savin y Lee(1988) asumiendo que el fraccionamiento isotópico entre minerales es la suma ponderada de los fraccionamientos de los distintos enlaces presentes, llegaron a obtener buenas aproximaciones en gran cantidad de minerales. Este método, por otra parte, permite establecer las bases teóricas que pueden explicar las relaciones existentes entre el factor de fraccionamiento y el tipo de enlace químico entre los distintos isótopos, por tanto permiten explicar la relación existente entre el fraccionamiento isotópico y la composición química.

A pesar de las limitaciones expuestas para la determinación de los factores de fraccionamiento, no son pocos los trabajos realizados a este respecto, de manera que se han podido obtener estos factores de fraccionamiento, tanto para oxígeno como para hidrógeno en diferentes minerales de la arcilla, utilizando alguno o varios de los métodos propuestos. En la Tabla 2 se muestran los valores de fraccionamiento isotópico para oxígeno e hidrógeno entre diferentes minerales de la arcilla y agua.

El fraccionamiento isotópico de H en el intervalo de temperaturas entre 0°C y 200°C, sigue las tendencias normales de la geoquímica isotópica, es decir disminución del fraccionamiento al aumentar la temperatura; Sin embargo, a mayores temperaturas, puede producirse una inversión, de manera que al aumentar la temperatura aumentará también el fraccionamiento, esto se observa mas concretamente en la caolinita. En el

caso del fraccionamiento isotópico del oxígeno, esta inversión de la temperatura no es tan evidente.

TABLA 2

Fraccionamiento isotópico de Oxígeno e Hidrógeno entre diferentes minerales de la arcilla y agua

	Ecuación: $1000 \ln \alpha^{oxigeno}_{arcilla\text{-}agua}$	Temperatura (°C)	Referencias
Caolinita	$1000 \ln\alpha = 2{,}5 \cdot 10^6 T^2 - 2{,}9$	<200°C	Land y Dutton, 1978
	$1000 \ln\alpha = 2{,}05 \cdot 10^6 T^2 - 3.9$	172>T<200°C	Kulla y Anderson, 1978
	$1000 \ln\alpha = 2{,}76 \cdot 10^6 T^2 - 6{,}75$		Sheppard y Gilg, 1996
Esmectita	$1000 \ln\alpha = 2{,}60 \cdot 10^6 T^2 - 4{,}28$		Savin y Lee, 1988
	$1000 \ln\alpha = 2{,}55 \cdot 10^6 T^2 - 4{,}05$		Sheppard y Gilg, 1996
Esmectita-Mg	$1000 \ln\alpha = 3{,}31 \cdot 10^6 T^2 - 4{,}82$		Escande, 1983
Ilita	$1000 \ln\alpha = 2{,}43 \cdot 10^6 T^2 - 4{,}8$		Eslinger y Savin, 1973
	$1000 \ln\alpha = 2{,}39 \cdot 10^6 T^2 - 3.76$		Sheppard y Gilg, 1996
	$1000 \ln\alpha = 2.87 + 1{,}83\ A + 0{,}0714\ A^2 - 0{,}0115 \cdot A^3$		Lee, 1984
	$A = 10^6 \cdot T^2$		

	Ecuación: $1000 \ln \alpha^{hidrogeno}_{arcilla\text{-}agua}$	Temperatura (°C)	Referencias
Caolinita	$1000 \ln\alpha = -4{,}53 \cdot 10^6 T^2 + 19{,}4$	< 200°C	Lambert y Epstein, 1980
	$1000 \ln\alpha = -2{,}2 \cdot 10^6 T^2 - 7{,}7$		Sheppard y Gilg, 1996
Esmectita	$1000 \ln\alpha = -19{,}6 \cdot 103/T + 25$	< 120°C	Yeh, 1980
	$1000 \ln\alpha = -45{,}3 \cdot 103/T + 94{,}7$		Capuano, 1992

Hay que tener en cuenta las diferencias que pueden existir entre las distintas ecuaciones obtenidas para un mismo mineral, en la Tabla 3 se muestran los diferentes valores de fraccionamiento obtenidos para la caolinita en función de la temperatura a partir de las diferentes ecuaciones geotermométricas existentes para este mineral. A menor temperatura las diferencias son aún mayores. Con esto se quiere hacer notar el grado de incertidumbre que aún existe sobre este tema. Asi mismo las ecuaciones de fraccionamiento isotópico de –H en el sistema esmectita-agua dadas por Yeh(1980) y Capuano (1992) presentan divergencias significativas. En la Fig. 1, en que se muestran

ambas ecuaciones en función de la temperatura, se puede observar que solo son coincidentes para la temperatura de 90°C, siendo distintos para temperaturas superiores e inferiores. Capuano (1992) argumenta que para la obtención de la ecuación de Yeh (1980) no se tuvieron en cuenta las variaciones de la composición isotópica de las aguas con la temperatura.

TABLA 3

Comparación del fraccionamiento isotópico de oxígeno para caolinita y agua entre diferentes ecuaciones de fraccionamiento

Temperatura (°C)	Ecuación: $1000 \ln \alpha^{oxigeno}_{caolinita\text{-}agua}$				
	1	2	3	4	5
20	25,4	20,0	26,2	25,7	30,0
50	19,7	15,8	21,1	21,5	23,2
100	13,1	10,9	15,1	16,1	15,6
150	8,7	7,6	11,1	12,1	10,8
200	5,6	5,3	5,3	8,9	7,6
300	1,7	2,4	4,7	4,4	3,9

1: $1000 \ln\alpha = 2{,}76 \cdot 10^6 T^2 - 6{,}75$ (Sepphard y Gilg, 1996).
2: $1000 \ln\alpha = 2{,}05 \cdot 10^6 T^2 - 3{,}85$ (Kulla y Anderson, 1978).
3: $1000 \ln\alpha = 2{,}5 \cdot 10^6 T^2 - 2{,}87$ (Land y Dutton, 1978).
4: $1000 \ln\alpha = 0{,}42 \cdot 10^6 T^2 + 10{,}6 \cdot 10^3 \cdot T^1 - 15{,}34$ (Savin y Lee, 1988).
5: $1000 \ln\alpha = 4{,}29 \cdot 10^6 T^2 - 6{,}44 \cdot 10^3 T^1 + 2{,}03$ (Zheng, 1993).

El efecto de la composición química, en la determinación de estas ecuaciones es uno de los factores a tener en cuenta, puesto que puede ser uno de los más influyentes en la disparidad de valores obtenidos entre ecuaciones. Este efecto ha sido puesto de manifiesto en el caso del fraccionamiento isotópico de hidrógeno. Suzuoki y Epstein (1976) fueron los primeros en advertir que el fraccionamiento isotópico de H en los minerales de la arcilla iba a depender de la naturaleza del átomo al que estuviera unido el grupo –OH. A elevadas temperaturas la tendencia a concentrar deuterio varía en el orden: Al-OH> Mg-OH> Fe-OH. Estudios posteriores han demostrado que esto también es cierto a bajas temperaturas, encontrando asimismo una relación entre el contenido en δ^2H y las fracciones molares de cationes hexacoordinados de manera que:

$$\delta^2H = -22{,}4\ 10^6\ T^{-2} + (2X_{Al} - 4X_{Mg} - 68X_{Fe}).$$

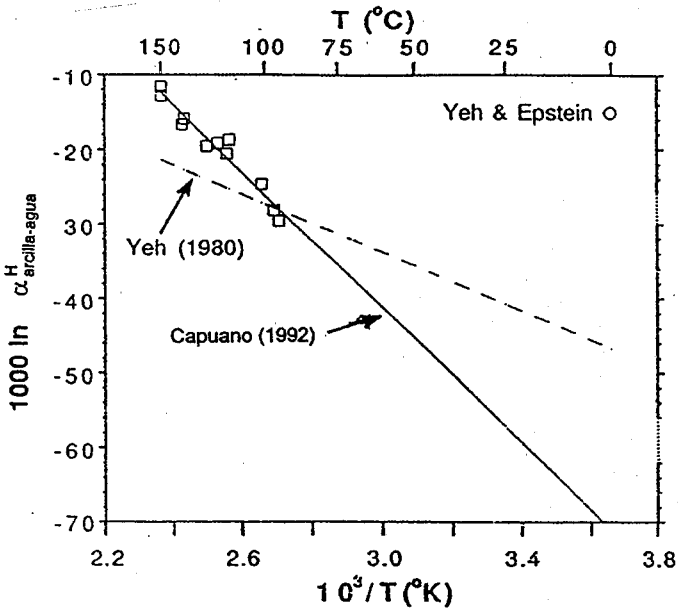


Fig.1.- Comparación de las ecuaciones de fraccionamiento: $1000\ln\alpha^{hidrogeno}_{arcilla-agua}$ de Capuano (1992) y Yeh (1980).

Gilg y Sheppard (1995), a este respecto argumentan que existe una disminución en el fraccionamiento de hidrógeno con el aumento en Fe octaédrico, tal y como podemos observar en la Figura 2.

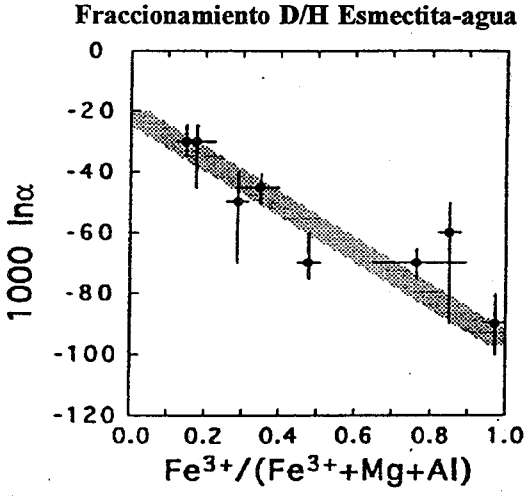


Fig.2.- Variación del fraccionamiento isotópico de -H en esmectita, en función del contenido en hierro (After, Gilg y Sheppard, 1995)

Esta influencia de la composición química tambien ha sido puesta de manifiesto en el fraccionamiento isotópico de oxígeno, fundamentalmente en el caso de las esmectitas debido al amplio margen de quimismo de este grupo de minerales de la arcilla. Así, Savin y Lee(1988) mediante cálculos de "modelo de enlace" determinaron que a bajas temperaturas esmectitas ricas en Si podrían tener valores de hasta 5 unidades δ más pesadas que una nontronita, mientras que a temperaturas más altas las diferencias se hacen menores pero permanecen significativas: 2,3‰a 150°C y 2,5‰ a 300°C.

Cinética de intercambio isotópico mineral-agua: Procesos dependientes del tiempo.-

Como ha sido expuesto, el contenido isotópico de un mineral puede aportar información sobre distintos aspectos de su formación y ambiente, solo si el mineral retiene la composición isotópica que adquirió en su formación. No obstante, los minerales, durante su historia geológica pueden encontrarse en ambientes diversos que alteren esta composición inicial.

La velocidad de intercambio isotópico del vapor de agua atmosférico y el agua interlaminar de las arcillas hinchables es muy rápido, de manera que de horas a dias el intercambio puede ser completo (Savin y Epstein, 1970 a), mientras que el intercambio entre agua y oxígenos estructurales es muy lento a bajas temperaturas (<100°C).

Aunque las velocidades de intercambio isotópico no son bien conocidas y hasta ahora se pueden considerar solo cualitativas, se puede decir que resultados de experiencias realizadas en el laboratorio muestran que los intercambios tanto para oxígeno como para hidrógeno son muy lentos a temperaturas sedimentarias, en cualquier mineral de la arcilla, esto hace admás que se asuma que el intercambio se produzca por un proceso de disolución-precipitación (O'Neil, 1987; Longstaffe 1989).

O'Neil y Kharaka (1976) encuentran que la velocidad de intercambio arcilla-agua va a depender de la accesibilidad a la interlámina, siendo por tanto mayor en montmorillonita que en caolinita o ilita debido a la presencia de agua interlaminar en la primera y al menor tamaño de grano. Entre caolinita e ilita, el intercambio será mayor en la primera debido a que los grupos hidroxilos están expuestos en la superficie de cada lámina, mientras que en la ilita están en el interior.

Por otra parte, la velocidad de intercambio entre minerales de la arcilla y agua aumenta con el aumento de la temperatura, de manera que a las temperaturas a que trabajaron O'Neil y Kharaka (1976)(150-300°C), el intercambio de oxígeno se puede considerar despreciable, mientras que sí se produce intercambio de hidrógeno. Este intercambio de hidrógeno a bajas temperaturas se ha detectado en muestras naturales tales como caolinitas a 60°C (Bird y Chivas, 1988), sin que se altere la composición del oxígeno. A temperaturas cercanas a los 100°C se produce un significativo intercambio de H y apenas detectable de oxígeno, en periodos comprendidos desde meses a dos años. A 350°C se produce un intercambio masivo de hidrógeno y detectable de oxígeno. A este respecto Linares, 1987 calculó la velocidad de intercambio de –H y –O entre distintos minerales de la arcilla observando que en el caso del hidrógeno puede

intercambiar en tiempos que oscilan entre decenas a pocos miles de años y para el oxígeno, de decenas de miles a millones de años.

Caballero et al (1997) han estudiado el intercambio isotópico de oxígeno entre una toba volcánica tanto natural como vitrificada, durante su proceso de alteración hidrotermal a 82°C, en un sistema cerrado. Estos autores encuentran que durante el proceso de alteración en el que se neoforma fracción <2μm, esta presenta siempre valores mas positivos que la fracción restante >2μm, debido probablemente al menor tamaño de partícula en la primera. La fracción >2μm tras la alteración tiende a tener el valor de $\delta^{18}O$ de los materiales de partida, lo que sugiere que el intercambio de oxígeno a la temperatura a que se ha trabajado es despreciable y solo ha afectado a la parte mas superficial y accesible, quedando el 98% de la muestra inalterada isotópicamente. Es decir, el proceso de alteración se encontraría en sus primeras etapas que corresponderían a la ruptura mediante difusión de los enlaces más superficiales y débiles, o lo que es lo mismo a los de composición isotópica más ligera, dando lugar a un material de neoformación con composición isotópica mas positiva. La roca que queda inalterada presenta unos valores prácticamente constantes con respecto al valor de la roca inicial.

Técnicas analíticas isotópicas en minerales de la arcilla.-

En la práctica la medida del contenido isotópico de un mineral no se realiza de manera absoluta (como valor α) sino que se hace de forma relativa refiriéndolo a un patrón de referencia de valor perfectamente conocido. La unidad utilizada es δ y se expresa en tanto por mil (‰), de manera que $\delta = (R_m - R_p/R_p)\cdot 1000$, donde R_m y R_p son las razones isotópicas de la muestra y el patrón de referencia. La relación entre α, δ y la temperatura viene dada por: $1000\ln\alpha_{M\text{-}N} = \delta_M - \delta_N = A\cdot 10^6\, T^{-2} + B$, siendo M y N las fases que intercambian sus isótopos

El método analítico isotópico para la determinación de $\delta^{18}O$, es idéntico para cualquier silicato, consistente en el ataque de la muestra con flúor o fluoruros halogenados produciéndose la liberación de oxígeno (Borthwick y Harmon, 1982). La reacción que tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 650-900°C, en cámaras especiales, oxidará los minerales silicatados según una reacción del tipo:

$$KAlSi_3O_8 + 8ClF_3 \longrightarrow KF + AlF_3 + 3SiF_4 + 4\,O_2 + 8ClF$$

El oxígeno así obtenido se separa de los productos secundarios de la reacción y se transforma en CO_2 mediante una reducción con grafito con catalizador de Pt a una temperatura de 550-600°C, conseguida mediante un generador de alta frecuencia. Este CO_2 será el que se introduzca en el sistema de ingreso del espectrómetro de masas para la determinación del δ^{18} O.

La determinación del δ^2H procedente de los grupos hidroxilo de los filosilicatos consiste en la separación de estos grupos –OH estructurales por calentamiento a 1000°C y a una presión aproximada de 10^{-2}mm de Hg. La mayor parte de estos hidroxilos se desprenderá en forma de agua, pero otra parte lo hará en forma de hidrógeno libre que es oxidado a agua haciéndolo pasar por una trampa de OCu. La determinación del δ^2H se

realizará mediante reducción del agua que lo contiene con Zn metálico a 450°C, según el método de Coleman et al. (1982).

En todo análisis isotópico, la muestra debe ser monomineralica, hecho que en la mayoría de los minerales de la arcilla es bastante difícil puesto que normalmente van a estar compuestos por una mezcla de componentes detríticos y/o autigénicos y partículas con diferentes edades y tamaño de grano. Esto hace que se haga necesario un pretratamiento para el análisis de isótopos estables, a partir de métodos físicos de separación, como los granulométricos, o métodos químicos que permitirán separar diferentes fases tales como hidróxidos, óxidos, carbonatos, otros filosilicatos o materia orgánica. En la Tabla 4 se muestran los diferentes métodos de separación utilizados para estos estudios. Por otra parte, las arcillas sobretodo las más hinchables como pueden ser las esmectitas, presentan 1 o 2 capas de agua interlaminar. Moum y Rosenqvist (1958) y Savin y Epstein (1970a) muestran que esta agua interlaminar intercambia isotópicamente con el vapor de agua atmosférico en horas; por tanto antes de iniciar el ataque fluorado, debe ser eliminada, para ello se realiza un calentamiento de la muestra a vacio a temperaturas de unos 200°C durante al menos 2 horas, a este respecto hay que aclarar que en el caso de las esmectitas, para que la eliminación del agua de hidratación sea completa, la temperatura de calentamiento ha de ser de 300°C (Cuadros et al., 1994). Por todas estas consideraciones debo decir que la precisión de los análisis de isótopos estables de oxígeno e hidrógeno en minerales de la arcilla es algo menor que en otros minerales, pero aún así, está comprendida entre ±0,2‰ para el $\delta^{18}O$ y de 1‰ para el $\delta^{2}H$.

TABLA 4

Métodos de separación y pretratamiento para análisis de isótopos estables en arcillas

Eliminación de materia orgánica 30% H_2O_2, 25-100°C 5% NaOCl, pH 9.5, 25-100°C	Jackson, 1979; Yeh, 1980. Anderson, 1963; Biel et al., 1992.
Eliminación de sílice amorfa y Gibbsita 5% Na_2CO_3	Jackson, 1979; Bird etal., 1992.
Eliminación de calcita 2 M NaOAc, pH 4.8 HCl, pH 4.5	Jackson, 1979; Yeh, 1980.
Eliminación de óxidos de Fe, Al y Mg Na-citrato-carbonato-ditionito (80°C)	Jackson, 1979; Yeh, 1980.
Eliminación de clorita 10% HCl, 80°C, 1h + 3% Na_2CO_3	Longstaffe, 1986.
Eliminación de caolinita Calentamiento a 550°C (2 h) + 0,5 N NaOH	Hashimoto y Jackson, 1960.
Eliminación de mica Fusión con $Na_2S_2O_7$ + HCl +NaOH	Syers et al., 1986.
Eliminación de feldespatos H_2 Si Fe_6	Syers et al., 1986.

Efectos isotópicos durante el proceso de meteorización.-

Estudios realizados por diferentes autores (Savin y Epstein, 1970a y b; Lawrence y Taylor, 1971,1972; etc.) sobre arcillas formadas durante procesos de meteorización muestran que en general estas arcillas se forman en equilibrio isotópico con el ambiente en que se han formado, mientras que los minerales originales que permanecen inalterados, tanto química como mineralógicamente, mantienen también su composición isotópica original.

Los minerales de la arcilla normalmente se originan en sistemas donde la razón agua/roca es elevada, por lo que su composición en el equilibrio tenderá a ser similar a la de esta agua en contacto con ella; es por esto que en estos minerales formados en equilibrio con aguas meteóricas, existe una relación entre δ^2H y $\delta^{18}O$ similar a la encontrada por Craig (1961) para las aguas meteóricas: $\delta^2H = 8\,\delta^{18}O + 10$, de manera que una serie de minerales de la arcilla de composición química similar que se han equilibrado con diferentes aguas meteóricas caerán a lo largo de una línea recta paralela a la de las aguas meteóricas, y que corresponde a una ecuación del tipo:

$$\delta^2H = 8\,(\alpha_{hy}/\alpha_{ox})\,\delta^{18}O + 1000\,(8(\alpha_{hy}/\alpha_{ox}) - 6.99\,(\alpha_{hy}-1))$$

En la Fig.3 se muestran tres de estas lineas correspondientes a arcillas formadas a diferentes temperaturas, a lo largo de la linea T1 se encontrarán una serie de arcillas de composición química y mineralógica similar, y en equilibrio con diferentes aguas meteóricas. Análogamente ocurrirá para las otras temperaturas siendo T3>T2>T1. Las lineas de puntos relacionan la composición isotópica de un agua meteórica en equilibrio con la arcilla a cada temperatura. En esta otra gráfica (Fig.4), se muestran las composiciones isotópicas de caolinitas, gibsitas e hidróxidos amorfos formados a bajas temperaturas así como las líneas correspondientes a la gibsita y a la caolinita. Se puede observar que los datos caen bastante próximos a las líneas lo que indica que las muestras se deben haber formado en equilibrio isotópico con aguas meteóricas, o bien tras su formación han sufrido intercambios isotópicos hasta alcanzar el equilibrio con dichas aguas. Esta relación entre δ^2H y $\delta^{18}O$ para los minerales de la arcilla nos va a reflejar asimismo las condiciones climáticas en el momento de su formación, así las arcillas formadas en climas más fríos tendrán valores mas bajos de $\delta^{18}O$ y δ^2H que las formadas en climas mas templados de manera análoga a la variación de estos parámetros en las aguas meteóricas. Esto permitirá asimismo distinguir arcillas hypogénicas formadas a elevadas temperaturas en zonas de alteración hidrotermal de las arcillas supergénicas formadas a baja temperatura. A este respecto, podemos observar en la Fig. 5, junto a la línea de las aguas meteóricas, y las de meteorización de la caolinita y arcillas supergénicas /hipogénicas, diferentes caolinitas, dikitas, nacritas y esmectitas procedentes tanto de sistemas hidrotermales como meteóricos. Se puede ver como las arcillas de ambiente hidrotermal se encuentran desplazadas hacia valores más negativos de $\delta^{18}O$ que las arcillas de origen meteórico y no caen sobre la línea de las arcillas meteóricas.

Con objeto de conocer la génesis de los materiales arcillosos procedentes de los yacimientos de bentonita del Cabo de Gata (Almería), Leone et al (1983) determinaron los valores de $\delta^{18}O$ y δ^2H de 23 muestras procedentes de esta zona , observando que los

valores estaban de acuerdo con un origen meteórico para los fluidos de alteración, sin contaminación de aguas marinas ni magmáticas y con unas temperaturas que dependen de la zona estudiada, asi las muestras procedentes de la zona Norte de Sierra de Gata presentaban valores de temperatura cercanos a los 70ºC, mientras que en la Serrata de Níjar los valores eran inferiores, alrededor de los 40ºC. A este respecto Delgado y Reyes (1996) encuentran asimismo un origen meteórico para estas bentonitas, pero los valores de temperaturas de formación determinados son algo inferiores, esto puede ser debido a que para el cálculo de temperaturas, estos autores aplican un geotermómetro de "mineral-simple", basado en la combinación de las ecuaciones geotermométricas para oxígeno de Yeh y Savin(1977) y para hidrógeno de Capuano (1992).

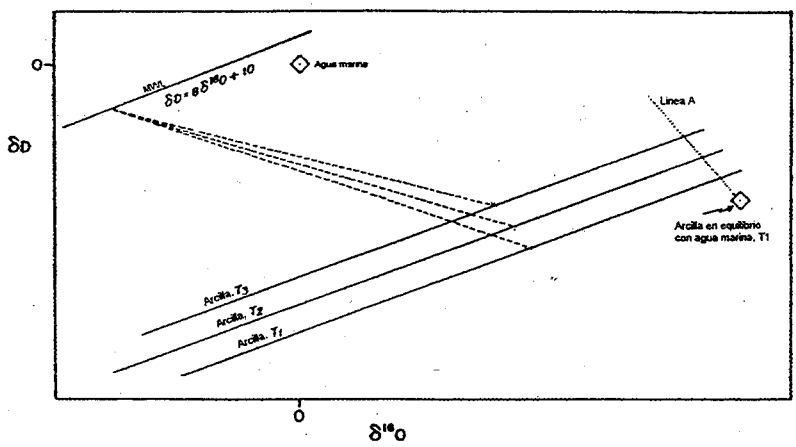


Fig.3.- Representación esquemática δD en función $\delta^{18}O$ en minerales de la arcilla.

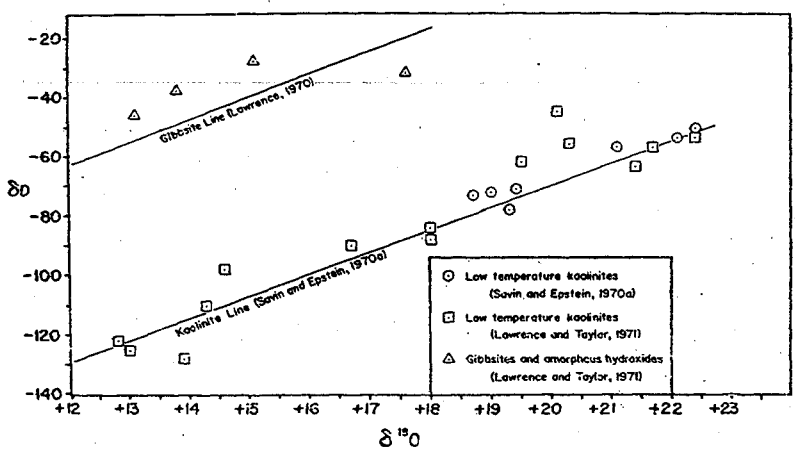


Fig.4.- Composición isotópica de caolinitas y gibsitas formadas en ambiente superficial.

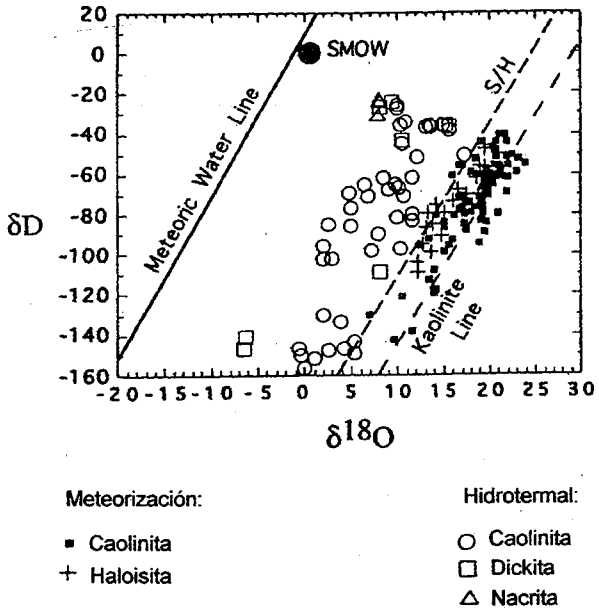


Fig.5.- (After Sheppard y Gilg, 1996). Valores de $\delta^{18}O$ y $\delta^{2}H$ para distintos minerales de la arcilla procedentes de ambientes de meteorización e hidrotermal.

Efectos isotópicos causados por procesos diagenéticos.-

El intercambio isotópico en procesos de diagénesis superficial a baja temperatura se ha considerado despreciable a menos que se produjeran fenómenos de disolución-precipitación. Sin embargo estudios recientes presentan evidencias en las que se demuestra que al menos el hidrógeno si sufre intercambios diagenéticos a baja temperatura. Longstaffe y Ayalon (1990) en estudios realizados a tres caolinitas diagenéticas, encuentran que los valores de $\delta^{2}H$ pueden reequilibrarse con las aguas actuales a temperaturas inferiores a los 40°C, mientras que no se aprecian cambios significativos en la composición isotópica del oxígeno, lo que lleva a pensar que el intercambio isotópico se ha realizado en ausencia de reacciones de disolución – precipitación. Este aspecto habrá que tenerlo en cuenta en el estudio de la génesis de estos materiales.

Cuando minerales de la arcilla detríticos sufren diagénesis por enterramiento en amplias secuencias sedimentarias, parámetros tales como la temperatura empiezan a elevarse significativamente respecto a la superficie terrestre, provocando comunmente cambios químicos y mineralógicos (presencia de cuarzo diagenético, aumento de interestratificados esmectita/ilita, etc.) así como cambios en la composición isotópica de las fases presentes que tenderán a alcanzar el equilibrio isotópico con el aumento de la profundidad. Minerales detríticos como el cuarzo, cambian poco su composición, mientras que los filosilicatos sí lo hacen, presentando diferencias de hasta un 5‰ con respecto a estos mismos materiales en las zonas más superficiales.

A este respecto Yeh y Savin, (1977) analizaron cuarzo y minerales de la arcilla de diferentes fracciones (de 0,1 a 10μm), procedentes de tres sondeos de sedimentos cretácicos y terciarios del Golfo de México. Además de seguir las variaciones isotópicas de las fases separadas, determinaron las "temperaturas isotópicas" de diagénesis a partir de los valores de δ^{18} O de fases coexistentes y observaron que, en primer lugar, el amplio rango de valores de δ^{18} O para las diferentes fracciones de los minerales de la arcilla, que aparecen en la parte superior del sondeo, indican que no estaban en equilibrio isotópico cuando se depositaron en la cuenca sedimentaria. Por otra parte, al aumentar la temperatura y la profundidad, empieza el intercambio isotópico entre los minerales de la arcilla y las aguas de poros, las fracciones más finas empiezan a cambiar a menor profundidad que las más gruesas; al alcanzarse la temperatura de unos 85°C (3300m aprox.), el margen de variación isotópica se ha reducido ampliamente, y cristalquímicamente comienza la transformación de esmectita en interestratificado esmectita/ilita. Conforme aumenta la profundidad se tiende al equilibrio isotópico entre las fases.

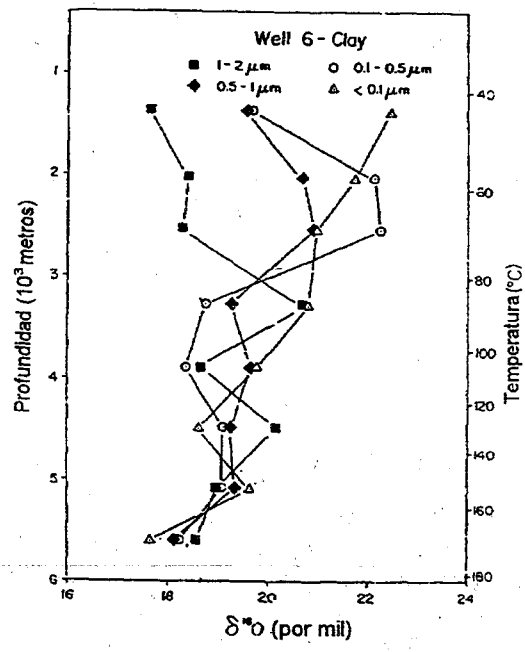


Fig.6.- Valores δ^{18}O de diferentes fracciones de minerales de la arcilla en función de la profundidad (After, Yeh y Savin, 1977)

Las distintas fases del cuarzo (Fig. 7) se encuentran asimismo fuera del equilibrio isotópico, y a diferencia de los minerales de la arcilla, el equilibrio isotópico no empezará a alcanzarse hasta aproximadamente los 170°C.

Las temperaturas isotópicas determinadas a partir de los valores δ^{18} O de estas fases de cuarzo y arcillas coexistentes están bastante de acuerdo con las temperaturas medidas entre los 100 a 200°C. A temperaturas inferiores, esto es a menor profundidad

en el sedimento, no hay coincidencia en las temperaturas lógicamente al no existir equilibrio isotópico entre las fases.

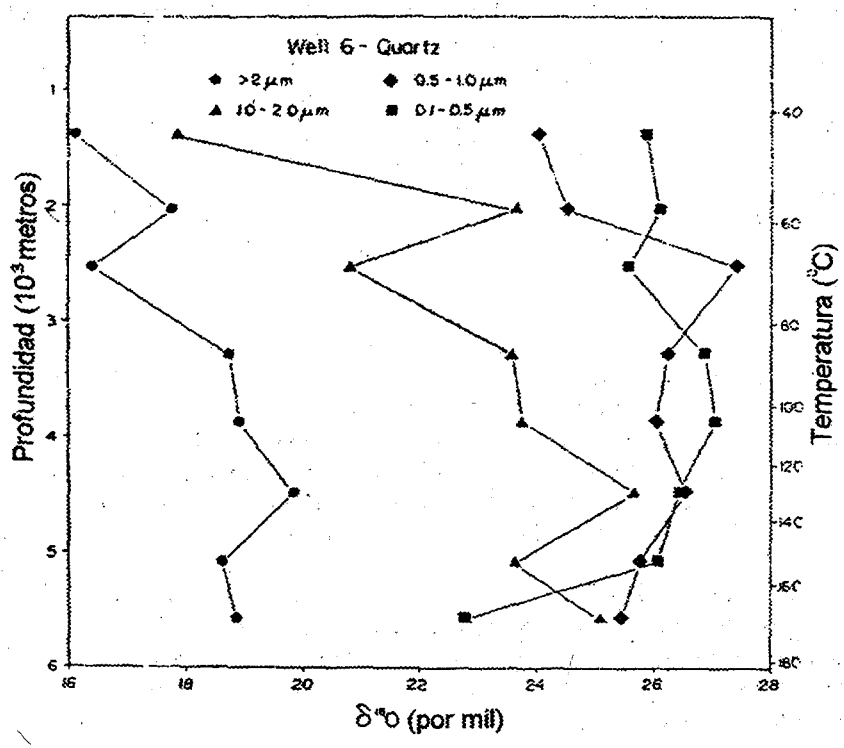


Fig.7.- Valores $\delta^{18}O$ en función de la profundidad para cuarzo de diferentes tamaños (After, Yeh y Savin,1977)

Arcillas detríticas frente a autigénicas.-

La mayoría de las arcillas de cuencas oceánicas son detríticas procedentes de los continentes. La razón isotópica del oxígeno de estos sedimentos queda inalterada durante la sedimentación marina a lo largo de mucho tiempo, Yeh y Savin (1977), vieron que el intercambio isotópico entre arcillas detríticas y agua del mar era muy bajo y fundamentalmente se daba en las fracciones muy finas que constituyen un pequeño porcentaje de la muestra. Esto permite poder utilizar esta composición isotópica como indicador de procedencia.

Las arcillas de sedimentos marinos de naturaleza autigénica es evidente por la pureza mineralógica, por la presencia de material volcánico asociado y por encontrarse en regiones de volcanismo submarino. A partir de la composicion isotópica y mineralógica de una serie de sedimentos detríticos del fondo oceánico, Savin y Epstein (1970) estimaron que el valor medio de δ^{18} O de esmectitas detríticas en sedimentos oceánicos era aproximadamente +17±2‰, en marcado contraste con los valores de $\delta^{18}O$ de esmectitas marinas claramente autigénicas, de +26 a +34‰. El mayor contenido en ^{18}O de la fase autigénica refleja tanto el mayor contenido en este isótopo en el agua

oceánica, como las menores temperaturas que existen en los fondos de los oceanos. Esta diferencia en los valores de δ^{18} O permite distinguir las fases autigénicas de las detríticas siempre que no existan diferencias químicas o mineralógicas. Sin embargo hay que hacer una consideración importante respecto a la influencia de algunos cationes presentes en las arcillas. Cuando silicatos autigénicos se encuentran mezclados con óxidos de hierro y manganeso (valores de $\delta^{18}O$ entre +10 y +16‰), los valores de $\delta^{18}O$ pueden hacerse más negativos hasta alcanzar valores similares a los de sedimentos detríticos típicos. En este caso la naturaleza de tales sedimentos deberá clarificarse con el estudio conjunto de composiciones isotópica, química y mineralógica.

Conclusiones.-

Desde un punto de vista básico o del conocimiento del factor de fraccionamiento de las arcillas y su intercambio isotópico con el ambiente que las rodea, los datos de ecuaciones geotermométricas existentes indican que son lo suficientemente precisos y fiables como para aportar importante información sobre las condiciones de formación de estos materiales, aún cuando sea necesario continuar en profundidad en este tipo de investigación, teniendo en cuenta parámetros tales como la composición química que ayuden a perfeccionar en lo posible estas ecuaciones.

Por otra parte la información cinética, todavía cualitativa, nos invita a continuar en este tipo de estudios teniendo en cuenta factores tales como tamaño de grano o coeficientes de difusión, puesto que ayudará a establecer parámetros como velocidades de intercambio entre materiales originales y de alteración, o la posible existencia de intercambio postformacional.

De cualquier forma es necesario decir que los isótopos estables de –O e –H de los minerales de la arcilla son una herramienta esencial para el conocimiento de las condiciones genéticas de estos materiales.

Referencias.-

BIRD, M.I. y CHIVAS, A.R. (1988) Stable-isotope evidence for low-temperature kaolinitic weathering and post-formational hydrogen-isotope exchange in Permian Kaolinites. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section). 72: 249-265.

BORTHWICK, J. y HARMON, R. (1982) A note regarding ClF_3 as an alternative to BrF_5 for oxygen isotope analysis. Geochim. Cosmochim. Acta. 46: 1665-1668.

BOTTINGA, Y. y JAVOY, M. (1973) Comments of oxygen isotope geothermometry. Earth Planet. Sci. Lett. 20: 251-265.

CABALLERO, E., JIMÉNEZ DE CISNEROS, C., LINARES, J., HUERTAS, F., CUADROS, J. y HUERTAS, F.J. (1997) Isotopic effects in hydrothermal altered rock at 82°C in a closed environment. 11th Intern. Clay Conference. Ottawa. Canadá

CAPUANO, R.M. (1992) The temperature dependence of hydrogen isotope fractionation between clay minerals and water: Evidence from a geopressured system. Geochim. Cosmochim. Acta. 56: 2547-2554.

CLAYTON, R.N.y KIEFFER, S. (1991) Oxygen isotopic thermometer calibrations. En: Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein. (H.P. Taylor Jr., J.R. O'Neil y I.R. Kaplan, editors). The Geochemical Society N° 3: 3-10.

COLEMAN, M.L., SHEPHER, T.J., DURHAM, J.J., ROUSE, J.E. y MOORE, G.R. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. Anal. Chim. 54: 993-995.

CRAIG, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. Science. 133: 1833.

CUADROS, J., HUERTAS, F., DELGADO, A. y LINARES, J. (1994) Determination of hydration (H_2O^-) and structural (H_2O^+) water for chemical analysis of smectites. Application to Los Trancos smectites, Spain. Clay Minerals 29: 297-300.

DELGADO, A. y REYES, E. (1996) Oxygen and hydrogen isotope compositions in clay minerals: A potential single-mineral geothermometer. Geochim. Cosmochim. Acta. 60, n° 21: 4285-4289.

ESCANDE, M.A. (1983) Echangebilite et fractionnment isotopique de l'oxygene des smectites magnesiennes de syntheses. Etablissement d'un geothermometre. Yhesis, Univ. Paris-Sud, Centre d'Orsay, Paris. France.

ESLINGER, E.V. y SAVIN, S.M. (1973) Mineralogy and oxygen isotope geochemistry of the hydrothermally altered rocks of the Ohaki-broadlands, New Zeland Geothermal Area. Amer. J. Sci. 273: 240-270.

GILG, H.A.y SHEPPARD, S.M. (1995) Hydrogen isotope fractionation between smectites and water. Terra Abstracts (abstracts supplement N° 1 to Terra Nova). 7: 329.

KIEFFER, S.W. (1982) Thermodynamics and lattice vibration of minerals: Application to phase equilibria, isotoic fractionation, and high pressure thermodynamic properties. Rev. Geophys. Space Phys. 20: 827-849.

LAMBERT, S.J. y EPSTEIN, S. (1980) Stable isotope investigations of an active geothermal system in Valles Caldera, Jemez Mountains, New Mexico. J. Volcanol Geother. Res. 8: 111-129.

LAND, L.S. y DUTTON, S.P. (1978) Cementation of a Pennsylvanian deltaic sandstones: isotopic data. J. Sed. Petrol. 48: 1167-1176.

LEE, M. (1984) Diagenesis of the permian Rotlyegendes Sandstone, North Sea: K/Ar, $^{18}O/^{16}O$ and petrologic evidence. Ph D. Thesis, Case Western Reserve Univ. Cleveland, OH.

LEONE, G., REYES, E., CORTECCI, G., POCHINI, A. y LINARES, J. (1983) Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: A stable isotope. Clay Minerals. 18: 227-238.

LINARES, J. (1987a) Chemical evolutions related to the genesis of hydrothermal smectites, Almería, SE Spain. En: Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface (Rodríguez-Clemente, R. y Tardy, Y. Eds.) CSIC-CNRS. Madrid. 567-584.

LINARES, J. (1987b) Intercambio isotópico postformacional en filosilicatos. II Congreso de Geoquímica de España. 55-62.

LIU, K.K. y EPSTEIN, S. (1984) The hydrogen isotope fractionation between kaolinite and water. Chem. Geol. (Isot. Geosc. Section). 2: 335-350.

LONGSTAFFE, F.J. (1989) Stable isotopes as tracers in clastic diagenesis. En: Burial Diagenesis (de. I.E. Hutcheon). Mineralogical Association of Canada. 15: 201-277.

LONGSTAFFE, F.J. y AYALON, A. (1990) Hydrogen-isotope geochemistry of diagenetic clay minerals from cretaceous sandstones, Alberta, Canada: evidence for exchange. Applied Geochem. 5: 657-668.

MOUM, J. y ROSENQVIST, I.T.H. (1958) Hydrogen (protium)-deuterium exchange in clays. Geochim. Cosmochim. Acta. 14: 250-252.

NORTHROP, D.A. y CLAYTON, R.N. (1966) Oxygen isotope fractionations in systems containing dolomite. J. Geol. 74: 174-196.

O'NEIL, J.R. y KHARAKA, Y.K. (1976) Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and waters. Geochim. Cosmochim. Acta. 40: 241-246.

O'NEIL, J.R. (1987) Preservation of H, C, and O isotopic ratios in the low temperature environment. En: stable Isotope Geochemistry of Low Temperature Fluids (T.K. Kyser, editor). Short Course Handbook, N° 13, Mineralogical Association of Canada, Toronto. Pp. 85-128.

O'NEIL, J.R. y TAYLOR, H.P. (1967) The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. Am. Miner. 52: 1414-1437.

SAVIN, S.M. y EPSTEIN, S. (1970a) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. Geochim. Cosmochim. Acta. 34: 25-42.

SAVIN, S.M. y EPSTEIN, S. (1970b) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. Geochim. Cosmochim. Acta. 34: 43-63.

SAVIN, S.M. y LEE, M. (1988) Isotopic studies of phyllosilicates. Rev. Mineral. 19: 189-223.

SHEPPARD, S.M.y GILG, A. (1996) Stable isotope geochemistry of Clay minerals. Clay Minerals. 31: 1-24.

SUZUOKI, T. y EPSTEIN, S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. Geochim. Cosmochim. Acta. 40: 1229-1240.

YEH, H.W. (1980) D/H ratios and late-stage dehydration of shales during burial. Geochim. Cosmochim. Acta. 44: 140-143.

YEH, H.W. y SAVIN, S.M. (1976) The exent of oxygen isotope exchange between clay minerals and sea waters. Geochim. Cosmochim. Acta. 40: 743-748.

ESTUDIO DE SIMULACIÓN EN LABORATORIO DE LADRILLOS ANTIGUOS

Cultrone, G.[1]; de la Torre López, M.J.[2]; Sebastián Pardo, E.M.[2]

[1] Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada.
[2] Dpto. de Geología, Universidad de Jaén.

Estudio de simulación en laboratorio de ladrillos antiguos.

Cultrone, G.[1]; de la Torre López, M.J.[2]; Sebastián Pardo, E.M.[2]

[1] Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada.
[2] Dpto. de Geología, Universidad de Jaén.

Introducción

En este trabajo se ha abordado un programa experimental de fabricación de ladrillos macizos con el fin de reproducir las condiciones tecnológicas de los ladrillos antiguos y estudiar los factores que afectan a la durabilidad de los mismos. Un estudio de este tipo resulta especialmente interesante en un entorno como la ciudad de Granada, en la que muchos edificios históricos, entre ellos la Alhambra, están construidos al menos en parte con ladrillo. Un problema adicional que también nos parece interesante abordar es el de la rotura por caliche. En estudios de ladrillos antiguos hemos encontrado indicios de adición de sal como inhibidor de la rotura del ladrillo (de la Torre et al., 1993), en concordancia con la bibliografía (Rye, 1976; Stimmell et al., 1982). Por esta razón parte de los ladrillos han sido preparados añadiendo a la arcilla distintas cantidades de calcita y cloruro sódico.

Materiales y Métodos

Para la fabricación de los ladrillos se han utilizado arcillas locales, según el asesoramiento de los fabricantes actuales. La mezcla base está compuesta de 1/5 de arcilla de Guadix y 4/5 de arcilla de La Gabia, con la adición del 10 % en peso de calcita con distinta granulometría (polvo, 1-3 mm y 4-6 mm) para reproducir la composición de los ladrillos antiguos ya estudiados. Asimismo a algunas de las muestras se les añadió un 0.5% de ClNa, lo que según Laird & Worcester (1956) debía impedir la rotura de piezas que contuviesen hasta un 10% de calcita. La llamada arcilla de Guadix procede de los niveles más lutíticos de la Formación Guadix, de edad Plioceno, perteneciente al relleno de la Depresión de Guadix-Baza (Sebastián Pardo et al. 1981). La "tierra" de La Gabia pertenece geológicamente a niveles limosos del relleno de la depresión de Granada, cuyos materiales van del Burdigaliense inferior al Cuaternario (González Donoso, 1978). Los ladrillos se moldearon a mano, se dejaron secar y se cocieron a diversas temperaturas: 850º, 1000º y 1100º C. Se ha analizado la granulometría de la arcilla utilizando un sistema informatizado Galai CIS-1 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. La mineralogía de las muestras, tanto en crudo como ya cocidas, se ha establecido mediante un Difractómetro Philips PW 1710 equipado con rendija automática. Se prepararon láminas delgadas de las muestras cocidas y se estudiaron en un microscopio petrográfico. El análisis químico de las muestras se llevó a cabo mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF), utilizando un espectrómetro Philips PW 1480 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Resultados

Los resultados de la granulometría indican que el material de Guadix contiene una mayor concentración de partículas finas con respecto a La Gabia, pero es éste último material el que contiene el mayor porcentaje de partículas de 1μm. Uno de los datos más importantes de este estudio es la durabilidad de los ladrillos preparados con distintas dosificaciones. Se ha comprobado que los únicos ladrillos que se mantienen en buenas condiciones son aquellos elaborados con calcita en polvo. Todos los ladrillos que contienen calcita en grano se rompen oscilando entre unas horas y una semana después de salir del horno. Los factores que retrasan,

aunque no impiden, la rotura son: la disminución de tamaño de grano de la calcita, la adición de sal y sobre todo la cocción a temperaturas por encima de 1000ºC. Los datos obtenidos mediante difracción de R-X muestran que la mezcla sin cocer contiene cuarzo como mineral mayoritario, calcita, feldespatos, filosilicatos (ilita, clorita, caolinita y esmectitas) y trazas de hematites. A 850º C se observa como se reduce la proporción de filosilicatos, tendencia que continua a 1000º C. A esta temperatura aparece la gehlenita y trazas de wollastonita. A 1100º C han desaparecido por completo los filosilicatos y la calcita, mientras que se potencian la wollastonita y la anortita. Estos datos no se ven modificados por la adición de sal. En los casos en los que la calcita es gruesa además de los minerales citados aparecen CaO y portlandita ($Ca(OH)_2$). Estos son los minerales implicados en la rotura de la pieza, debido al aumento de volumen que se produce durante la hidratación del CaO para pasar a portlandita. Esta reacción tiene lugar rápidamente en condiciones ambientales normales. La observación petrográfica indica que el desgrasante está mayoritariamente formado por fragmentos subangulosos de rocas metamórficas (cuarcitas, esquistos). El aumento de la temperaturas de cocción se traduce en una mayor vitrificación de la pasta, que se torna más oscura y menos birrefringente. También se modifica la porosidad, que tiende a hacerse menos comunicada. Los resultados del análisis químico aparecen en la Tabla I.

Tabla I. Porcentaje de elementos mayoritarios en las muestras estudiadas.

Muestra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	P.C.
Mezcla base (MB)	55.16	16.04	6.09	0.083	2.69	6.33	0.83	2.693	0.82	0.13	9.34
Guadix	63.36	18.97	7.79	0.242	0.97	0.43	0.71	2.845	1.17	0.14	4.30
La Gabia	55.55	15.03	5.38	0.078	3.22	6.39	0.95	2.703	0.84	0.13	9.70

Conclusiones

* Se han reproducido con éxito ladrillos petrográficamente muy similares a los que ya habíamos encontrado en edificios históricos (de la Torre el al., 1992) . Los datos mineralógicos obtenidos en los ladrillos de laboratorio nos permitirán deducir con mayor fiabilidad las temperaturas de cocción en los ladrillos antiguos del Patrimonio Arquitectónico granadino.
* A pesar de los datos encontrados en la bibliografía (Laird & Worcester,1956; Butterworth, 1956), hemos comprobado que para mezclas cerámicas habituales en esta comarca no basta los porcentajes de ClNa propuestos para inhibir la rotura por caliche.
* Los datos de los que disponemos hasta el momento indican que el mejor comportamiento en cuanto a durabilidad corresponde a los ladrillos cocidos a 1000º C.

Referencias

Butterworth, B. (1956) Lime Blowing: Some notes on the Literature. *Transactions of the British Ceramic Society*, 55, 532-544.

González Donoso, J. M. (1978) Los materiales miocénicos de la depresión de Granada. *Cuad. Geol. Univ. Granada,* 8-9,191-203

Laird, R.T.; Worcester, M. (1956) The Inhibiting of Lime Blowing. *Transactions of the British Ceramic Society*, 55, 545-563.

Rye, O.S. (1976) Keeping your temper under control: Materials and Manufacture of Papuan Pottery. *Arch. and Phys. Anthrop. in Oceania*, vol. XI, nº 2, 106-137.

Sebastián Pardo, E; Rodríguez Gallego, M.; López Aguayo, F. (1981) Mineralogía de los sedimentos plioceno-pleistocenos de la depresión de Guadix-Baza (Granada). Origen de los

minerales de la arcilla. *Soc. Esp. Mineral.*, 2, 279-292
Stimmell, C.; Heimann, R.B.; Hancock, R.G.V. (1982) Indian Pottery from Mississippi Valley: Coping with Bad Raw Materials. *In: Archaeological Ceramics, Smithsonian Institution Press*, 219-228.
de la Torre, M.J.; Rodrigez Gordillo, J. & Sebastián Pardo, E. (1992) Mineralogical and chemical characteristics of bricks from some archeological sites in the Alhambra, Granada (Spain). *Miner. Petrogr. Acta*, vol.XXXV-A, 171-179.
de la Torre López, M.J.; Rodríguez Gordillo, J.; Sebastián Pardo, E. (1993) Cerámica de construcción en la Alhambra, Granada, España: algunas características tecnológicas. *European Meeting on Ancient Ceramics*, 48.

RELACIONES ARQUEOMÉTRICAS ARCILLA-CERÁMICAS. APLICACIÓN A LOS YACIMIENTOS ROMANOS DE BAZA Y MOLVIZAR (GRANADA, ESPAÑA)

Rodríguez-Gordillo, J.F[1]; Cardell-Fernández, C[1]; Durán-Suárez, J[2]; Nogueras-Vega, S[3]; Marín Díaz, N[3]; Pérez Cruz, Mª. A[3].

1. Departamento Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada
2. Departamento de Escultura. Universidad de Granada
3. Departamento de Historia Antigua. Universidad de Granada

Relaciones arqueométricas arcilla-cerámicas. Aplicación a los yacimientos romanos de Baza y Molvizar (Granada, España).

Rodríguez-Gordillo, J.F[1]; Cardell-Fernández, C[1]; Durán-Suárez, J[2]; Nogueras-Vega, S[3]; Marín Díaz, N[3]; Pérez Cruz, Mª. A[3].

1. Departamento Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada
2. Departamento de Escultura. Universidad de Granada
3. Departamento de Historia Antigua. Universidad de Granada

En este trabajo, enmarcado en el Proyecto de Investigación " Arqueometría de cerámicas. Aplicación del análisis mineralógico, químico y textural", se estudian las correspondencias químicas y mineralógicas entre muestras de arcillas y esquistos arcillosos del entorno geológico y piezas de cerámica común romana de los yacimientos de Loma de Ceres (Molvízar, Granada), y Cerro Cepero y Cueva Morenate (Baza, Granada).

Los materiales cerámicos de Loma de Ceres corresponden a la "pars rustica" y "pars fructuaria" de una villa dedicada a la producción de vino principalmente (siglo I d.C hasta finales siglo IV d.C). Los materiales de Cueva Morenate (siglo I d.C a finales del siglo II d.C.) comprenden cerámica común y material de construcción. Así mismo en el yacimiento se localizó un alfar (dos hornos, uno casi completo). El resto de materiales cerámicos proceden de Cerro Cepero, territorio en el que se encuentra la "civitas stipendiaria" de Basti (siglo II y III d.C.). En total las muestras cerámicas estudiadas han sido 44.

Respecto al material geológico, 17 han sido las muestras estudiadas; lo constituyen arcillas, limos y esquistos arcillosos del entorno de los yacimientos, además de arcillas de la pileta de decantación localizada en el yacimiento de Loma de Ceres.

Las técnicas analíticas empleadas han sido Microscopía Optico-Petrográfica; Microscopía Electrónica de Barrido (SEM); Difracción de Rayos X (XRD); Análisis químico de Elementos Mayoritarios y Minoritarios (Fluorescencia de Rayos X (XRF), y Espectrometría de Plasma (ICP)). Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HTEM) se estableció la composición química de fases cristalinas y vítreas.

Los datos químicos (composición y correlaciones entre elementos), texturales y mineralógicos proporcionan como conclusiones relevantes:

Por lo que se refiere a los yacimientos de Cerro Cepero y Cueva Morenate (Baza), salvo excepciones esporádicas, todas las correlaciones entre elementos mayoritarios y minoritarios estudiadas revelan una gran correspondencia entre los materiales arcillosos de la zona del alfar (Cueva Morenate) y las piezas cerámicas de ambos yacimientos. Por tanto, la producción cerámica de los yacimientos de Cerro Cepero y Cueva Morenate puede considerarse procedente del alfar de este último.

La cocción tuvo lugar en ambiente oxidante; el núcleo reductor que aparece en algunas muestras puede ser debido a la alta proporción de grafito en los granos de

desgrasante, y a un insuficiente tiempo de cocción. La permanencia de Dolomita y Filosilicatos, así como la presencia de nódulos de Portlandita indican temperaturas de cocción moderadas (750°-850°C). En todo caso, la presencia de sólo indicios de fases silicatadas de alta temperatura implica que ésta no debió exceder mucho de los 860°C.

En el caso de Loma de Ceres las muestras geológicas son en general ricas en Ilitas, Esmectitas y Clorita/Kaolinita. Todas suelen contener pequeñas proporciones de Dolomita, manteniéndose constante entre ellas la relación Ca/Mg.

Las muestras cerámicas poseen una composición mineralógica homogénea, y en todas ellas el Cuarzo es la fase predominante. Por lo que respecta a su composición química existe una gran correspondencia con la de las arcillas de la pileta de decantación, y a su vez la de éstas con la de las muestras geológicas del entorno, señal inequívoca de la autoctonía de las piezas. En general las cerámicas son de baja temperatura; la permanencia de minerales como Kaolinita, Clorita y Dolomita, minerales que se destruyen en el entorno de 650-750°C, indican que la temperatura no debió exceder de estos márgenes. No obstante, algunas muestras fueron sometidas a temperaturas superiores pues se detectan en ellas pequeñas proporciones de fases de alta temperatura tipo Diópsido y Ghelenita, que aparecen a partir de 850-870°C, aunque las pequeñas proporciones de estas fases implica que no debieron superarse ampliamente las temperaturas indicadas.

Finalmente, y en términos comunes a los tres yacimientos, las diferencias observadas (composicionales, texturales o de temperaturas de cocción) entre las piezas de cada yacimiento, no parecen guardar relación con la forma o función de las piezas, debiendo atribuirse a incidencias en los procesos de manufacturación.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Investigación de la C.I.C.Y.T. PB 93-1145 y por los grupos de Investigación RNM 0179 y PYTER 051 de la Junta de Andalucía. Los datos analíticos han sido obtenidos con la colaboración del Centro de Instrumentación Científica (C.I.C) de la Universidad de Granada.

Bibliografía

Gener, J.M.; Marfil, P.F.; Puentedura, M. (1993). Loma de Ceres, un centro de producción anfórico. II Congresso Peninsular de Historia Antiga. Coimbra. pp. 971-993.

Peters, T. & Iberg, R. (1978). Mineralogical changes during firing of Calcium rich brick clays. Ceramic Bulletin. Vol. 57. nº 5. pp. 503-509.

Stont, A. M. & Hurst, A. (1985). Xray diffraction of early iron age pottery from western Norway. Archaeometry 27, 2. pp. 225-230.

ENSAYOS DE LONGEVIDAD DE BENTONITA EN MEDIO BASICO

Ramírez, S., Vigil de la Villa, R., Cuevas, J. y Leguey, S.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquimica. UAM. Madrid.

Ensayos de longevidad de bentonita en medio básico.

Ramírez, S., Vigil de la Villa, R., Cuevas, J. y Leguey, S.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquimica. UAM. Madrid.

En el proyecto de almacenamiento geológico profundo (A.G.P.) de residuos radiactivos de alta actividad realizado por ENRESA está previsto rellenar y sellar los conductos y galerías con hormigón y materiales arcillosos (bentonita). En el contacto cemento-arcilla se prevé un sistema geoquímico complejo debido a la migración de las aguas intersticiales, altamente alcalinas (pH=12-13), procedentes del hormigón. En estas condiciones se pueden producir reacciones de intercambio iónico con la bentonita, que afectarían al espaciado basal de la arcilla y alterarían sus propiedades, disminuyendo su capacidad de hinchamiento y aumentando su permeabilidad. Por otro lado, la migración de los hidróxidos de metales alcalinos y de calcio a través de la arcilla puede producir un aumento de pH, que facilitaría la solubilidad de los componentes de la bentonita, produciendo una posible alteración estructural (Eberl et al.1993).

La evolución del sistema geoquímico cemento-bentonita en el tiempo puede influir en la estanqueidad y en la seguridad del almacenamiento modificando la estabilidad de la bentonita en condiciones de alta alcalinidad, con la posibilidad de producirse la migración de radionucleidos.

Los ensayos propuestos para evaluar la estabilidad de la bentonita (ensayos de lixiviación) consisten en la puesta en contacto de la bentonita de referencia (bentonita de La Serrata, Almería) con disoluciones básicas, representativas de varios estados de degradación y lixiviado del cemento, en celdas hidrotermales durante diferentes periodos de tiempo (1, 3, 6 y 12 meses) y temperaturas de tratamiento (35, 60 y 90 °C).

En la tabla 1 se muestras las características de las disoluciones de partida y en la figura 1, algunos resultados de la fase acuosa correspondientes al tratamiento de 1 mes .

Tabla 1. Composición química de las disoluciones básicas iniciales.

Disolución inicial	Na^+ (mol/l)	K^+ (mol/l)	Ca^{2+} (mol/l · 10^{-4})	pH	Alcalinidad (mol/l)
a	---	---	223 (*)	12.6	0.040
b	0.083	0.167	8.52 (*)	13.2	0.250
c	0.166	0.334	4.07 (*)	13.5	0.500
d	10^{-4}	---	---	10	10^{-4}

(*) Saturada en $Ca(OH)_2$

El pH inicial de las disoluciones básicas menos alcalinas (**a** y **d**) disminuye en los tratamientos, alcanzando pHs característicos del equilibrio de las esmectitas en disoluciones acuosas, poniendo de manifiesto el carácter tampón de la bentonita. La alcalinidad de las disoluciones iniciales en contacto con la bentonita se neutraliza debido a la incorporación de los iones hidroxilo a la fase sólida, predominando después la alcalinidad debida a la disolución de fases carbonatadas.

Los tratamientos con las disoluciones más alcalinas (**b** y **c**) dan lugar a concentraciones altas de sílice disuelta (20-60 mmol/l). En TEM y SEM se observa cómo los procesos de alteración afectan a las fases de plasma y a los relictos de roca volcánica. Se produce un proceso de cementación y recristalización de las partículas arcillosas que se traduce en un incremento de la fracción más fina del limo en la granulometría. Entre los relictos de la bentonita original predominan plagioclasas. Las plagioclasas muestran en superficie huellas de corrosión que posiblemente se correspondan con inclusiones de vidrio (Fig. 2.1). En el material tratado las plagioclasas presentan corrosión preferente en los cristales maclados y precipitación de fases arcillosas en fracturas producidas durante el tratamiento (Fig. 2.2)

Eberl, D.D. Velde, B. y McCormick, T. (1993). Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. Clay Miner., 28, pp. 49-60.

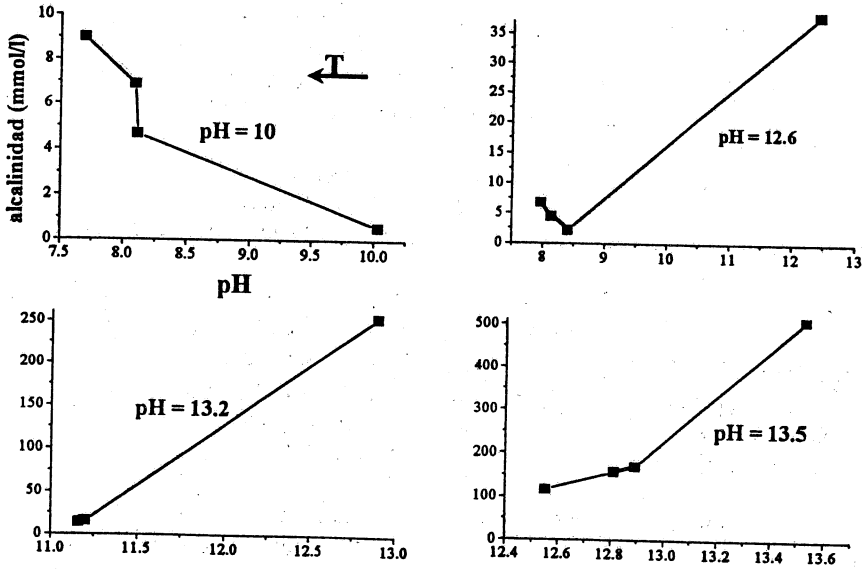
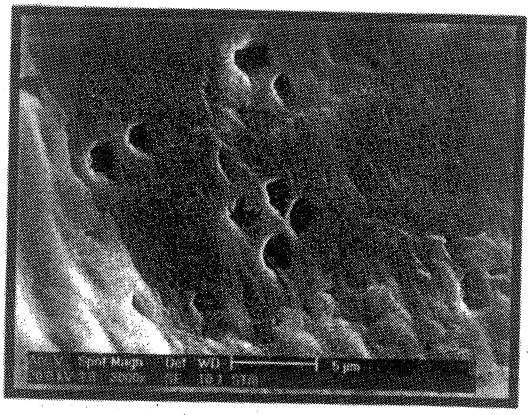


Fig.1. Evolución del pH y alcalinidad con la temperatura



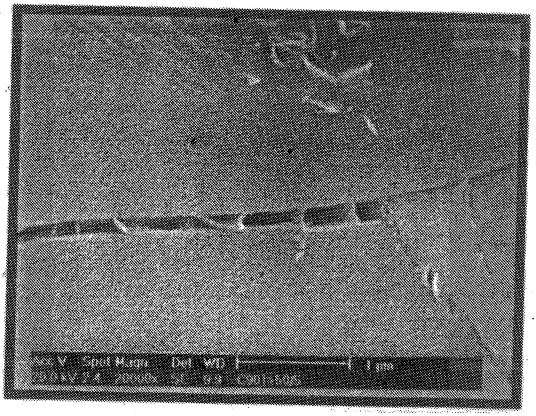


Fig.2. 1) : Huellas de corrosión en plagioclasa ; muestra natural > 50μm

2) : Rellenos arcillosos en forma de capas onduladas; 90°C ; 1 mes, disolución c

OCORRÊNCIA DE DICKITE NO LISTWIANITO DE SANTA SUSANA (ALENTEJO-PORTUGAL)

Henrique Delgado, Fernando Rocha e Celso Gomes

Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro (Portugal)

Ocorrência de dickite no listwianito de Santa Susana (Alentejo-Portugal).

Henrique Delgado, Fernando Rocha e Celso Gomes

Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro (Portugal)

RESUMO

Listwianito é uma rocha carbonatada, em regra calcítica ou dolomítica, modificada por efeito de metamorfismo ou que tendo sido inicialmente um serpentinito foi alterada por acção hidrotermal. Para além da calcite e dolomite antes referidas, outros carbonatos podem estar presentes, tais como magnesite e ankerite, bem como silicatos e óxidos, tais como quartzo, talco, antigorite, magnetite e cromite. O listwianito de Santa Susana, faz parte do "Complexo Vulcano-Sedimentar da Toca da Moura" que aflora em pequenos retalhos ao longo do limite SW da Zona de Ossa- Morena (Gonçalves, 1983, 1984 e Santos et al., 1987) tem como componentes minerais principais calcite, quartzo e feldspato.

Apresenta veios de cor verde claro constituídos por um mineral de textura fina e baixa dureza que, por difracção de raios X e outras técnicas, foi identificado como sendo dickite.

A dickite de fórmula cristaloquímica $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ é o politipo monoclínico, bastante raro, da caulinite que tem estrutura triclínica e é muito frequente. Do ponto de vista genético, a dickite ou é hidrotermal ou diagenética, neste último caso ocorrendo por exemplo em argilas do tipo "fire-clay", como sucede em argilas do Carbónico no Yorkshire, United Kingdom (Gomes, 1979). Em Portugal só era conhecida uma ocorrência de dickite, em Tragos (Mangualde), de origem hidrotermal, sob a forma de veios ou filões, onde a dickite sob a forma de massas de cor branca e brilho nacarado constituídas por finíssimas partículas de hábito micáceo está associada a quartzo fumado e a mineralizações uraníferas (Gomes e Worrall, 1979).

No referido Complexo Vulcano-Sedimentar as rochas vulcânicas que representam um arco vulcânico activo durante o Carbónico inferior e, em termos petrográficos variam desde basaltos a andesitos, dacitos e riolitos, foram actuadas por metamorfismo hidrotermal, reconhecido antes em termos petrográficos e geoquímicos (Santos et al., 1987) e agora em termos mineralógicos, que proporcionou a formação de dickite.

REFERÊNCIAS

Gomes, C. (1979)-Characterization of strutural defects in kaolinite minerals. Univ. Leeds, 240 p.

Gomes, C. e Worrall, W. (1979)-A dickite showing unusual crystal habit and strutural disorder. Mineralogy of Ceramics, 28, British Ceramic Society, pp.91-105.

Gonçalves, F. (1983)-Formações précambricas e do Paleozóico superior do flanco meridional do anticlinório Évora-Moura. Comun. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, 69, pp. 269-273.

Gonçalves, F. (1984)-Contribuição para o conhecimento geológico do Complexo Vulcano-Sedimentar da Toca da Moura (Alcácer do Sal). Mem. Acad. Ciências de Lisboa, 26, pp.263-269.

Santos, J.; Mata, J.; Gonçalves, F. e Munhá, J. (1987)-Contribuição para o conhecimento geológico-petrológico da região de Santa Susana: o complexo vulcano-sedimentar da Toca da Moura. Comun. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, 73 (1/2), pp. 29-48.

UTILIZACIÓN DE LAS PIZARRAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA (CIUDAD REAL) COMO MATERIA PRIMA EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

Parras, J. (1); Sánchez, C. (2)

(1) Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. E.U.P.A. U.C.L.M.
(2) Laboratorio de Mineralogía Aplicada. Facultad C.C.Químicas. U.C.L.M.

Utilización de las pizarras de santa Cruz de Mudela (Ciudad Real) como materia prima en la industria cerámica.

Parras, J. (1); Sánchez, C. (2)

(1) Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. E.U.P.A. U.C.L.M.
(2) Laboratorio de Mineralogía Aplicada. Facultad C.C.Químicas. U.C.L.M.

Santa Cruz de Mudela es el principal centro productor de cerámica estructural en la provincia de Ciudad Real. Los materiales explotados en este área corresponden a materiales sedimentarios recientes, constituidos por arcillas con intercalaciones de margas y niveles carbonatados. Bajo éstos, se localiza el sustrato paleozoico formado esencialmente por pizarras con niveles alternantes de areniscas y cuarcitas.

El principal objetivo de este trabajo ha sido realizar un estudio de las propiedades cerámicas que presentan las pizarras paleozoicas para su posible aprovechamiento como materia prima en la industria cerámica de esta localidad. Con tal motivo se han tomado tres muestras de pizarras: dos de ellas extraídas de la base de las canteras que se explotan actualmente para la fabricación de ladrillos (muestras PSC-LL y PSC-1), y una tercera correspondiente a un sondeo (muestra PSC-2).

La metodología seguida ha consistido en la caracterización de estas pizarras y en la determinación de sus propiedades de moldeo, cocción y del producto acabado.

La mineralogía está constituida por proporciones variables de cuarzo, feldespato y filosilicatos, destacando la ausencia de sulfuros de hierro que afectarían negativamente al color de cocción de las muestras. En el estudio de la fracción < 2 μm se ha observado que los minerales de la arcilla mayoritarios son ilita y clorita, junto con pequeñas proporciones de interestratificado moscovita/paragonita e indicios de paragonita.

Las muestras han sido sometidas a un proceso de molienda en húmedo para formar una pasta cerámica, en cuya granulometría se observa un predominio de las fracciones limo y arcilla.

Los valores obtenidos para los límites de Atterberg muestran que estas pizarras presentan baja plasticidad. El límite líquido varía entre 28 (muestra PSC-2), 34 (muestra PSC-1) y 37 (muestra PSC-LL), mientras que el índice de plasticidad es de 9, 10 y 11, respectivamente.

Los resultados obtenidos de los valores de absorción de agua, contracción lineal, porosidad abierta y densidad aparente se han representado en los diagramas de cocción. En ellos se observa que a la temperatura de cocción del pavimento gresificado (1050 °C) la muestra PSC-2 quedaría incluida en el grupo BIIa de la normativa CEN, puesto que su absorción de agua es inferior al 6% y su contracción lineal es igual a 4.4%. A esta temperatura la densidad de la pieza cerámica es de 3.06 g/cm^3. La muestra PSC-1 a esta misma temperatura quedaría incluida en el grupo BIIb siendo la absorción de agua ligeramente superior a 7.8% y la contracción lineal, de un 5.3%, mientras que los

valores de densidad aparente son iguales a 3 g/cm^3. Por otra parte, la muestra PSC-LL, por su absorción de agua (>10%), correspondería al grupo BIII. Los valores altos de absorción de agua y porosidad abierta, junto con los bajos valores de densidad aparente (2.5 g/cm^3) indican que aún no se ha generado la suficiente fase vítrea en el proceso de vitrificación.

El color de cocción que presentan las probetas cocidas hasta 1000 °C es el rojo-anaranjado típico de estos productos cerámicos, mientras que a temperaturas superiores muestran un color rojo oscuro. Este color se debe a la presencia de hierro procedente de la destrucción de la clorita durante el proceso de calentamiento. Posteriormente, recristaliza en forma de hematites y se mantiene como tal hasta el final de la cocción (Parras, 1996). La difracción de rayos X de las muestras cocidas revela que el mineral neoformado a partir de los filosilicatos es la mullita, que aportará a la pieza cerámica una buena resistencia mecánica (Espinosa de los Monteros et al., 1979; Sandoval y González Peña, 1981; González Peña y Sandoval, 1986).

En resumen, se puede concluir que las pizarras paleozoicas de Santa Cruz de Mudela pueden ser aptas para su utilización como materia prima arcillosa en la fabricación de pavimentos cerámicos.

Igualmente, podrían destinarse a la preparación de mezclas con las arcillas empleadas habitualmente en la fabricación de productos cerámicos de la zona. La presencia de estas pizarras supondría una mejora en determinadas propiedades: reduciría la plasticidad de las arcillas más plásticas; aportaría **sílice** con lo que se reduciría el riesgo de roturas durante el secado y la cocción, **hierro** que acentuaría el color rojo de los materiales cocidos (reducido por la presencia de carbonatos) y **óxidos fundentes** que proporcionarían un mayor grado de vitrificación a la temperatura de cocción de estos productos. La ausencia de sulfuros y sulfatos en estas pizarras evitaría la aparición de defectos durante las etapas de secado y cocción de estos materiales.

BIBLIOGRAFÍA:

Espinosa de los Monteros J.; Alvarez Estrada D.; Martínez Cáceres R. (1979). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **18**, 1, pp: 249-255.
Sandoval del Río F. & González Peña J.Mª. (1981). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **20**, pp: 105-112.
González Peña J.Mª. & Sandoval del Río F. (1986). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **25**, pp: 249-255.
Parras Armenteros J. (1996). Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid, 327 pp.

INVESTIGACIONES SOBRE ARCILLAS PILAREADAS DESARROLLADAS EN EL INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID

E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, J.C. Galván, P. Aranda, A.M. de Andrés, J. Merino, A. Jiménez-Morales, R. Jiménez, A. Villanueva, J.F. Weng

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)
Cantoblanco , 28049 -Madrid

Investigaciones sobre arcillas pilareadas desarrolladas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, J.C. Galván, P. Aranda, A.M. de Andrés, J. Merino, A. Jiménez-Morales, R. Jiménez, A. Villanueva, J.F. Weng

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)
Cantoblanco , 28049 -Madrid

Es sabido el papel preponderante que tienen ciertos filosilicatos como materia prima en la obtención de sólidos porosos con "supergalerias" comparables a las que presentan las zeolitas, es decir, en las denominadas arcillas pilareadas ("Pillared Clays", PILCs). Estos son materiales estructuralmente estables, en los que el control de su porosidad es posible por una adecuada selección de las dimensiones de la especie intercalada. Así, se ha comprobado que, por ejemplo, las esmectitas (filosilicatos 2:1) son matrices idóneas para la inclusión de distintos policationes inorgánicos, alcóxidos metálicos, etc., los que, tras un tratamiento térmico adecuado, se trasforman en polióxidos intracristalinos, que establecen "puentes" o pilares entre las láminas del mineral. Así mismo, otras propiedades físico-químicas inherentes al material de partida, como su reactividad, pueden ser modificadas por la propia naturaleza de la especie intercalada, lo que hace que este grupo de materiales tengan actualmente una enorme potencialidad en sus aplicaciones.

Los distintos parámetros que controlan la síntesis de PILCs no están todavía totalmente establecidos por lo que su producción a gran escala está aún muy limitada. Los problemas de heterogeneidad y reproducibilidad de estos materiales únicamente se podrán resolver con un adecuado control de los precursores (material de partida y reactivos), condiciones de síntesis y procesado, etc. En este contexto, nuestro Equipo Investigador ha trabajado en los últimos años, dentro del marco de Proyectos financiados por la UE y de otros Proyectos financiados por organismos nacionales [1-4], con el objetivo prioritario de alcanzar un conocimiento profundo de los mecanismos que controlan las reacciones de formación de los PILCs y correlacionar las propiedades de estos sólidos (en especial, propiedades de transporte y reactividad) con las condiciones de reacción.

En una primera etapa se optimizaron métodos de síntesis de distintos PILCs. El objetivo básico era alcanzar una comprensión de la Química asociada a estos procesos de síntesis con el fin de desarrollar un método de producción de estos materiales a escala piloto. Se eligieron diversos tipos de arcillas de partida, tanto sintéticas como naturales, que incluían una saponita procedente de depósitos próximos a Madrid (yacimientos de Vicálvaro) cuyo interés industrial era manifiesto. Así mismo, se efectuó una completa caracterización y estudio de propiedades de superficie de este último silicato, incluyendo el estudio de su actividad catalítica, propiedades de adsorción, junto con la obtención de PILCs basados en esta saponita.

Paralelamente, se ha estudiado el mecanismo de formación de pilares de alúmina en esmectitas., para lo cual se aplicaron *in situ* diferentes técnicas de caracterización como difracción de rayos X, análisis térmico (ATG y DSC), superficie específica y porosidad, así como medidas de impedancia electroquímica. Concretamente, está última técnica ha sido de gran importancia por su interés innovador para establecer el mecanismo de formación de los pilares en la región interlaminar de los silicatos. Así se ha obtenido información sobre la naturaleza de la conductividad iónica, tanto de los precursores como de las arcillas pilareadas resultantes tras la calcinación a temperaturas por encima de 450°C. Los estudios realizados mostraron que la conductividad iónica varía fuertemente como consecuencia de los procesos que tienen lugar durante el tratamiento térmico y la consecuente formación del Al-PILC: deshidratación y deshidroxilación del polioxihidroxicatión complejo, conocido como "Al13" ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$), el cual genera protones en una fase inicial (ec 1):

$$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+} \rightarrow xH^+ + [Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{(7-x)+} \quad \text{(ec 1)}$$

produciéndose finalmente una alúmina intercalada. La técnica de medida de la impedancia ha permitido determinar con precisión el rango de temperaturas en que tiene lugar la generación de dichos iones H^+, responsable de la actividad catalítica propia de los Al-PILCs.

Por otro lado, se sabe que los métodos de síntesis basados en la irradiación con microondas constituyen una alternativa válida para la síntesis tanto de materiales inorgánicos como de compuestos moleculares orgánicos, de cuyo empleo nuestro grupo de investigación es pionero. Por ello, un importante objetivo del trabajo desarrollado consistió en la síntesis de PILCs derivados de silicatos laminares esmectíticos generando pilares de alúmina en la interlamina de dichos silicatos, mediante irradiación con microondas, después de la introducción de polioxihidroxicationes en el sólido anfitrión. Las ventajas de este procedimiento con respecto al método convencional de tratamiento térmico son: i) economía de tiempo, ii) ahorro energético, y iii) obtención de materiales con características texturales distintas a las de los métodos convencionales de preparación. Así, la obtención de las arcillas pilareadas se efectuó a partir de precursores de Al-PILCs, tratados térmicamente durante tiempos variables (1-20 minutos) mediante irradiación de microondas de frecuencia = 2,4 GHz operando en modo continuo (no pulsado como es habitual en los hornos microondas de tipo doméstico). Los materiales resultantes fueron caracterizados mediante DRX, medidas de superficie específica (BET, N_2) y análisis de microporosidad, análisis térmico (ATD, TG), espectroscopia de impedancia electroquímica y ^{27}Al-RMN de sólidos. En ensayos preliminares se ha encontrado que, en el dominio de temperaturas comprendido entre 190 y 430°C, los "MO-Al-PILCs" presentan mayor conductividad protónica que los Al-PILCs convencionales, lo cual es una indicación indirecta de que el ambiente ácido intracristalino generado durante la formación del pilar es mayor en los MO-Al-PILCs.

Finalmente, se ha conseguido incrementar la "acidez" superficial de las arcillas pilareadas mediante incorporación de especies orgánicas de carácter fuertemente ácido, como son los ácidos arilsulfónicos. Sistemas de tipo organo-inorgánico de base silícica o derivados de silicatos ya habían sido anteriormente preparados mediante reacciones de injerto de arilsilanos seguidas de sulfonación. Estos materiales tienen capacidad de actuar en procesos catalíticos de transposición molecular con buenos rendimientos, pero presentan el inconveniente de que su preparación es muy laboriosa y poco aconsejable económicamente para ser llevada a cabo a escala mayor que la del laboratorio. La alternativa que ahora se presenta como aceptable consiste en impregnar PILCs mediante inclusión de ácido paratoluensulfónico rellenando microporos del material. Estos compuestos permiten con buen rendimiento y aceptable selectividad la obtención catalítica del bisfenol-A, que es uno de los componentes mas importantes de las resinas epoxi. Además, se ha encontrado que la actividad catalítica de estos nanocompuestos derivados de Zr y Al- PILCs, en la reacción de isobuteno y metanol para formar el metilterbutiléter (MTBE), es una de las mejores encontradas hasta la fecha por su rendimiento y relativamente baja temperatura de operación (70-80°C). Presenta, no obstante, el inconveniente de un elevado grado de coquización, aspecto éste en el que actualmente trabajamos para tratar de resolverlo, aunque se trata de un estudio todavía incompleto.

Referencias :

1. Concerted European Action on pillared layered structures (CEA-PLS). Suppoted by the BRITE-EURAM Programme (1991-95).
2. BRITE/EURAM-II Project No. BE-8211 y Proyecto CICYT (MAT941505-CE): "The synthesis, characterization and application of pillared clays (PILCs) produced in large quantities".
3. Proyecto DGICYT (UE95-0008): "Síntesis, caracterización y aplicación de arcillas apilaradas"
4. Proyecto CICYT (MAT-94-0729): "Compuestos de intercalación en sólidos inorgánicos: propiedades eléctricas y reactividad intracristalina".

Sociedad Española de Arcillas.