

# ESTUDIO DE UNA FORMACION GEOLOGICA RICA EN MATERIALES CALCICO-MAGNESICOS SITUADA EN LA PROVINCIA DE VALLADOLID (ESPAÑA)<sup>(1)</sup>

J.M.<sup>a</sup> GONZALEZ PEÑA\*  
F. SANDOVAL DEL RIO\*  
F. BARBA MARTIN-SONSECA\*  
J.J. GARCIA RODRIGUEZ\*\*

\* Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid).

\*\* Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.

## Resumen

En los estudios actuales sobre materias primas se atiende tanto a la localización de nuevos yacimientos de alta calidad como al estudio de recursos abundantes y baratos, a los que, por su composición, se les puede dar nuevos usos en las modernas fabricaciones cerámicas.

En esta línea se realiza aquí el estudio de una importante formación geológica, rica en materiales cálcico-magnésicos. Esta formación pertenece al Mioceno y se halla situada en el centro de la Cuenca del Duero.

La identificación mineralógica de los materiales que de ella proceden se realiza por los métodos normalmente empleados en este tipo de trabajos.

Dichos materiales aparecen constituidos por calcita, dolomita-ankerita, cuarzo, sepiolita, palygorskita y minerales micáceos, en este orden de importancia.

El margen aproximado de variación de los mismos es, para los carbonatos del 55 al 80%, para el cuarzo del 10 al 20%, y para los minerales complejos del 10 al 15%.

Los materiales estudiados pueden ser especialmente útiles en la preparación de chamotas para productos cerámicos obtenidos por monococción porosa rápida.

## Study of a geological formation rich in calcium-magnesium materials, located in the province of Valladolid (Spain)

Nowadays in the study on raw materials, attention is paid both to the finding of new deposits of a high quality as well as to the study of abundant and cheap resources, which, due to their composition, may be used in new applications in modern ceramic manufacturings.

According to this line, a study is done of an important geological formation rich in calcium-magnesium materials. This formation belongs to the superior Miocene and is located in the centre of the Duero basin. The mineralogical identification of the materials is done by the usual methods.

The composition of the materials range between 55 to 80% for carbonates; 10 to 20% for quartz and 10 to 15% for complex minerals.

The materials here studied may be useful in the preparation of chamottes for ceramic products obtained by fast porous single firing.

## Etude d'une formation géologique riche en matériaux calcimagnésiens située dans la province de Valladolid (Espagne)

Dans les travaux consacrés actuellement aux matières premières, on s'occupe tant de la localisation de nouveaux gisements de qualité supérieure que de l'étude de ressources abondantes et bon marché auxquelles, en raison de leur composition, on leur peut trouver de nouveaux usages dans l'industrie céramique moderne.

C'est dans cette perspective que les auteurs étudient ici une importante formation géologique riche en matériaux calcimagnésiens, qui appartient au miocène supérieur et est située au centre du bassin du Duero.

L'identification minéralogique des matériaux qui en proviennent est effectuée à l'aide des méthodes normalement employées pour ce genre de travail.

Les matériaux en question s'avèrent constitués par ordre d'importance —de calcite, de dolomite-ankérite, de quartz, de sépiolite, de palygorskite et de minéraux micacés.

Leur marge approximative de variation est de 55 à 80% pour les carbonates, de 10 à 20% pour le quartz, et de 10 à 15% pour les minéraux complexes.

Les matériaux étudiés peuvent être spécialement utiles dans la préparation de chamottes pour les produits céramiques obtenus par monocuisson poreuse rapide.

(1) Original recibido el 17 de septiembre de 1984.

### Untersuchung einer geologischen Formation in der Provinz Valladolid (Spanien) mit hohen Anteilen an kalzium- und magnesiumhaltigen Stoffen

Bei den gegenwärtigen Untersuchungen über Rohstoffe geht es sowohl um die Auffindung neuer hochwertiger Vorkommen als auch um die Erforschung reichlich vorhandener billiger Ressourcen, deren Zusammensetzung sie für neue Verwendungszwecke im Rahmen der modernen Herstellungstechniken von Keramikgütern geeignet macht.

In diesem Kontext wird in der Arbeit über die Untersuchung einer bedeutenden geologischen Formation berichtet, die reich an kalzium- und magnesiumhaltigen Stoffen ist. Die Formation stammt aus deren mittleren und jüngeren Miozän und liegt im Zentrum des Duero-Beckens.

Die mineralogische Identifizierung des Materials aus diesem Vorkommen erfolgte unter Anwendung der bei derartigen Arbeiten konventionellen Verfahren.

Dieses Material besteht aus Kalkspat, Dolomit-Ankerit, Quarz, Sepiolit, Palygorskit und Glimmerminerale in dieser Größenordnung und Reihenfolge der Anteile.

Die ungefähre Schwankungsbreite dieser Stoffe beträgt für Karbonate 55-80%, für Quarz 10-20% und für komplexe Mineralstoffe 10-15%.

Die untersuchten Stoffe können bei der Herstellung von Schamotte für Keramikerzeugnisse, die durch einfaches poröses Schnellbrennen gefertigt werden, besonders nützlich sein.

## 1. INTRODUCCION

Los silicatos y silicaluminatos de calcio y de magnesio tienen, desde hace años, una significación especial en cerámica, la de servir a las nuevas tecnologías de fabricación. Estos compuestos, como se sabe, conducen a contracciones en secado pequeñas o nulas, pequeña contracción por cocción y comportamiento dilatométrico regular. Destacan entre ellos la wollastonita ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), la anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), la gelenita ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), el dióxido ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ )...

El hecho de que únicamente algunos de estos compuestos existan en la naturaleza y sólo en determinadas zonas, ha propiciado el desarrollo de sus procesos de síntesis (1) (2).

Una limitación al empleo de estos compuestos es su alto precio, que les hace prohibitivos para algunas fabricaciones. En estos casos puede ser útil sustituirlos por materiales de bajo coste que los contienen, como pueden ser determinadas escorias de alto horno y las «chamotas» obtenidas a partir de materias primas abundantes y baratas como son las calizas, dolomías, margas. Estos materiales tienen hoy una significación especial en las industrias del azulejo y de la loza, en las que las técnicas de cocción rápida se incorporan cada día con más fuerza (3); en los citados sectores los compuestos puros, se han venido utilizando (4) (5), lo que ha producido, en ocasiones, el encarecimiento excesivo del producto acabado.

Lo que antecede, justifica la atención que actualmente se presta a la prospección y estudio de recursos naturales como los citados.

En esta línea se viene aquí trabajando, centrándose en el estudio de algunas dolomías impuras y de su utilización con la finalidad que se acaba de describir. Los primeros resultados del estudio han sido expuestos con anterioridad (6).

En el presente trabajo se describen las características geológicas de la Zona estudiada y se dan los resultados de la identificación mineralógica de los materiales que la componen.

## 2. FORMACION ESTUDIADA. DATOS GEOLOGICOS

La zona geológica que se estudia está en la provincia de Valladolid. Corresponde al Mioceno superior, es de gran extensión lateral y está situada en el centro de la

Cuenca del Duero, entre las zonas de Tordesillas y de Villabañez, poseyendo una potencia de unos 16 m. La sucesión de facies de cuestras de Villavieja (Tordesillas) fue realizada por Sánchez de la Torre (7). Se halla en la zona sur de la Hoja 371 de Mapa Topográfico Nacional.

En el corte realizado, indicativo de la estratigrafía de la formación, se hace la interpretación regional correspondiente. Pertenece este corte a un sector en que queda clara la existencia de una sucesión dolomita-caliza, apreciándose en él un enriquecimiento en el mineral citado en último lugar.

Entre los tramos 11 y 12 se produce el cambio de «arcillas margosas» a «margas arcillosas», llegando con regularidad hasta el tramo 20.

Se interpreta que el trecho de la «facies cuestra», tramos 16 y 17, marca una depresión hacia el SE, posiblemente por diferencias en compactación y distinto carácter de los aportes del NW y del NE. La transición cuestras-páramo es muy amplia, con lento enriquecimiento en carbonato, tramos 18 al 20, siendo más neta hacia el E, donde comienzan las intercalaciones más calcáreas.

Según todo lo dicho, el carbonato o carbonatos cálcico-magnésicos, de hecho, existen en gran cantidad en esta formación; solos o acompañados de calcita, raramente podrán aparecer libres de minerales arcillosos.

## 3. IDENTIFICACION MINERALOGICA DE LOS MATERIALES PROCEDENTES DE LA FORMACION GEOLOGICA ESTUDIADA

### 3.1. Materiales y métodos

Se ha comenzado por realizar en la formación considerada una serie de observaciones «in situ» que han conducido a la elección provisional de varios frentes de la misma, en los cuales se han tomado pequeñas muestras. Los resultados obtenidos en este estudio de orientación fueron publicados con anterioridad (6).

Los frentes de la Formación que finalmente han sido elegidos para su estudio definitivo son los que aparecen en la tabla I; su situación geográfica puede verse en el mapa de la fig. 1.

En cada uno de los frentes en estudio se han tomado muestras de unos 5 kg a diferentes niveles, hasta unos 20 cm por debajo de la superficie. En todas se llevan a cabo los ensayos necesarios para ver la evolución de la composición del material y tener datos para poder elegir la pro-

TABLA I  
MATERIALES

MUESTRA	I	II	III	IV	V
Situación	Villavieja	N-VI Km 208	Villabáñez- -Renedo	San Pelayo	Simancas

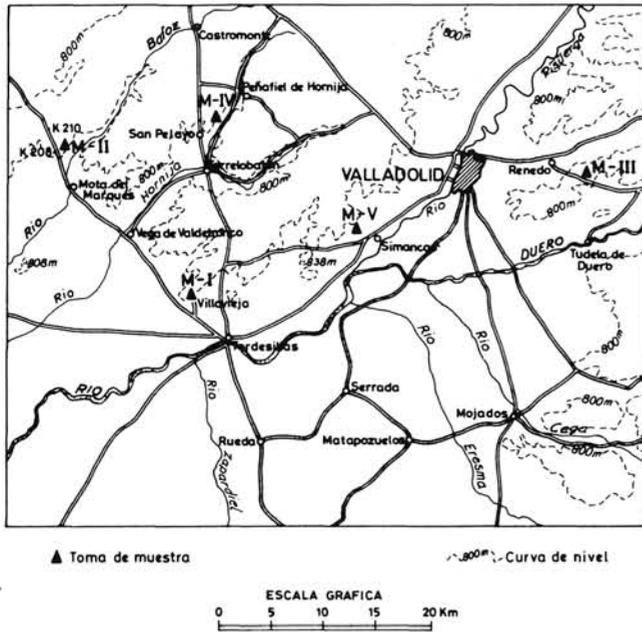


Fig. 1.— Situación geográfica de las muestras que se estudian.

fundidad máxima a la que las muestras deben ser tomadas para su estudio definitivo.

Una vez obtenidos estos datos, se ha tomado en cada uno de los cinco frentes en estudio, muestra media representativa en cantidad de unos 50 kg.

Todas las muestras, después de sacarse al aire, han sido convenientemente molidas y homogeneizadas. El estudio de las mismas se ha realizado utilizando los siguientes métodos:

- *Análisis térmico*, comprendiendo las siguientes técnicas: análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (TG) y termogravimétrico diferencial (DTG). Las determinaciones se han realizado en un equipo Metler 205, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min
- *Espectrografía de absorción infrarroja (IR)*, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 580 B de doble haz, en las siguientes condiciones de trabajo: programa de rendija: automático; tiempo de respuesta de la pluma: 0,3 s.; velocidad de exploración 4.000-200 cm<sup>-1</sup>/10 s.
- *Difracción de Rayos X (DRX)*, en un aparato Philips PW/1050, con radiación K $\alpha$  de cobre y registro gráfico. El método utilizado es el de polvo cristalino
- *Microscopía electrónica*. Se han realizado observaciones en muestra total por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo Siemens-Autoscan que

tiene incorporado un analizador de rayos X por dispersión de energías KeveX; el equipo trabaja con una tensión de aceleración de 25 KV, sobre una precisión de conteo del 1%.

El estudio se ha realizado sobre la fracción gruesa de las muestras (enriquecida con carbonatos). La preparación ha sido recubierta con oro para hacerla conductora. La fracción arcillosa se ha estudiado por la técnica de transmisión (TEM), en un aparato Siemens-Elmiscop 102, con tensión de aceleración de 100 kV, en muestra previamente dispersa.

- *Análisis Químico* Se han realizado las determinaciones siguientes: los óxidos alcalinos se han determinado por fotometría de llama; los óxidos de calcio y magnesio por complexometría; los óxidos de hierro y aluminio por absorción atómica; el óxido de titanio por fotocolorimetría con agua oxigenada y, finalmente, la sílice por gravimetría, previa doble insolubilización clorhídrica y posterior purificación fluorhídrica. Además, se ha determinado la pérdida por calcinación a 1.100°C.

Por otra parte, en todas las muestras ha sido determinado el contenido de geles de hierro mediante extracción con citrato sódico y bicarbonato sódico en caliente, añadiendo posteriormente hidrosulfito sódico.

### 3.2. Resultados y discusión

La interpretación de los resultados del estudio físico-químico de estas muestras se realiza con la ayuda de diversas publicaciones (8-14).

En la fig. 2, aparecen las curvas de análisis térmicos de las muestras estudiadas.

En ATD, como se sabe, la calcita se caracteriza por un intenso efecto endotérmico a 900°C y la dolomita por dos efectos a temperaturas de 800 y de 950°C.

En las muestras que se estudian aparece con toda claridad el pico de la calcita. Los de la dolomita aparecen desviados hacia temperaturas algo inferiores, el de 950°C se ve desviado por el de gran intensidad de la calcita. El de 800°C aparece también en las curvas de varias de las muestras (las I, II y IV) a temperaturas algo bajas, estas desviación puede ser indicio de la presencia de otro carbonato, el de calcio, magnesio y hierro o ankerita, cuya curva de ATD presenta efectos endotérmicos a temperaturas de 720, 850 y 900°C. La presencia de este mineral está de acuerdo con las características geológicas de la zona.

Las curvas TG son parecidas para todas las muestras. En todas ellas se aprecia una pérdida de peso entre los 800 y los 950°C, que debe corresponder a la destrucción de las redes cristalinas de los carbonatos.

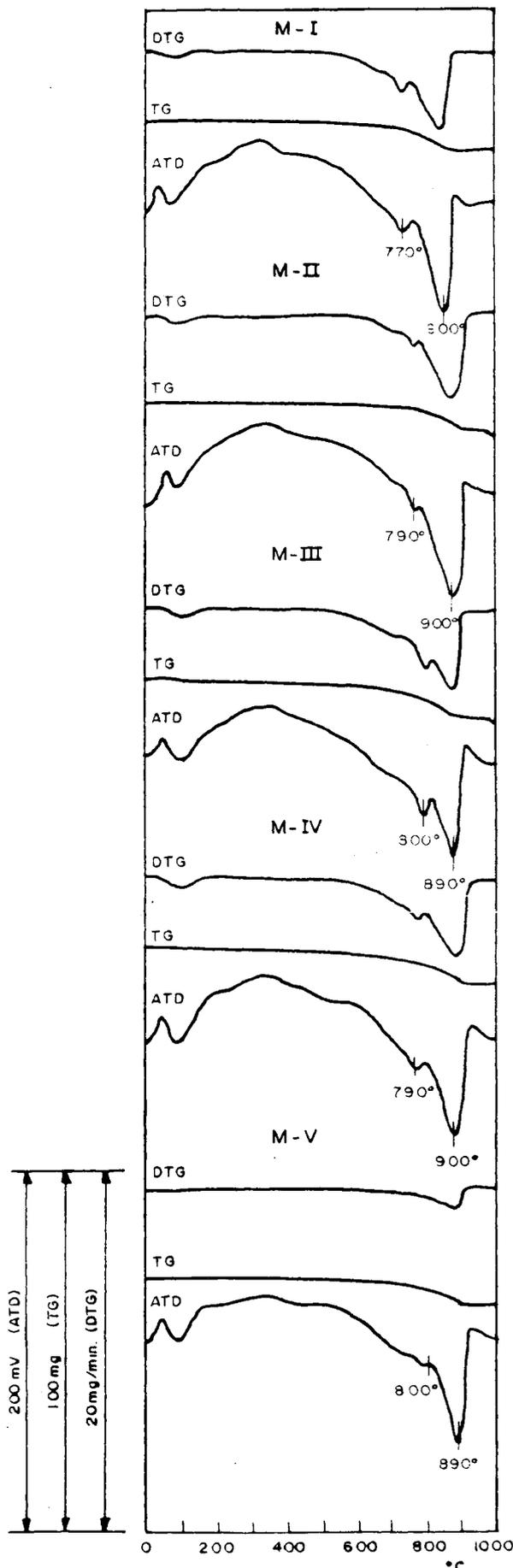


Fig. 2.—Curvas ATD, TG y DTG de las muestras estudiadas.

Cualquier otro efecto que pudiera producir la presencia de pequeñas cantidades de silicatos quedará enmascarada por el alto contenido en carbonatos de las muestras que se estudian.

Como era de esperar, las curvas de DTG son en todos los casos similares a las de ATD.

Las curvas de DTG, cuya mayor ventaja estriba en que, siendo comparables con las de ATD, indican qué tipo de cambios de los reflejados en el ATD están producidos por una pérdida de peso y cuales no, en este caso no hacen sino reforzar las conclusiones a que conducen los resultados obtenidos por ATD.

En la fig. 3 aparece la zona del espectro IR comprendida entre  $1.200$  y  $200\text{ cm}^{-1}$ . En todos los casos aparecen tres bandas bien definidas a frecuencias aproximadas de  $715$ ,  $728$  y  $875\text{ cm}^{-1}$ . La calcita, como se sabe, origina dos bandas a  $715$  y a  $872\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de flexión de dos enlaces C-O y a la vibración de tensión del tercer enlace C-O, ambos en el plano de la molécula, y a la vibración de flexión de los tres enlaces C-O en dirección perpendicular al plano de la molécula, respectivamente. La dolomita da lugar a dos bandas a  $728$  y  $879\text{ cm}^{-1}$  y la ankerita a otros dos a  $726$  y  $877\text{ cm}^{-1}$ , los cuales corresponden a los modos de vibración anteriormente indicados.

En las muestras que se estudian, la presencia de calcita se manifiesta con claridad por este método, a través de las bandas a  $875$  y a  $714\text{ cm}^{-1}$ , esta última exclusiva del citado mineral. Las bandas a  $720$  y a  $875\text{ cm}^{-1}$  deben estar producidas por dolomita y, probablemente, por ankerita, siendo exclusiva de estos minerales la banda indicada en primer lugar. De modo parecido a lo observado por ATD y DTG, en varios de los espectros IR, la banda a  $728\text{ cm}^{-1}$  aparece a frecuencias algo inferiores: esto apoya de nuevo la existencia de ankerita.

En los espectros totales, obtenidos entre  $4.000$  y  $200\text{ cm}^{-1}$  se pueden ver bandas indicativas de la presencia de silicatos complejos, tanto en la primera parte del mismo (debidas a las tensiones de los grupos OH), como otras a longitudes menores que son atribuidas a tensiones de los grupos Si-O-Si; Si-O-Al y Si-O.

Los diagramas DRX obtenidos en muestras totales son los que aparecen en la fig 4, De acuerdo con los resultados obtenidos por los otros métodos, en estos diagramas destacan por su gran intensidad las difracciones de la calcita:  $3,03$ ;  $2,49$ ;  $2,28$ ;  $2,09\text{ \AA}$  características, en principio de la dolomita. Sin embargo, un análisis cuidadoso de los diagramas en cuanto a intensidades relativas de ciertas líneas, tales como la de  $2,67\text{ \AA}$ , parece indicar que, además de ese mineral, existe la ankerita.

Otras líneas de mucha menor intensidad, con longitudes de  $10$ ;  $4,50$ ;  $4,23$ ;  $3,34\text{ \AA}$  deben estar producidas por el cuarzo y los silicatos complejos.

En la fig. 8 aparecen algunas de la microfotografías obtenidas por SEM. La riqueza de las muestras en carbonatos es evidente. Los cristales cúbicos de calcita se presentan en una amplia gama de tamaños, abundando, en los campos observados, los de longitudes de lado comprendidas entre  $0,3$  y  $2\text{ \mu m}$ . Pueden verse, asimismo, muchos cristales prismáticos de dolomita-ankerita y algunos de cuarzo. Subyacen bajo estos cristales otros laminares y aciculares, que corresponden a la fracción arcillosa de las muestras. Las microfotografía de la muestra IV reproduce un campo particularmente rico en cris-

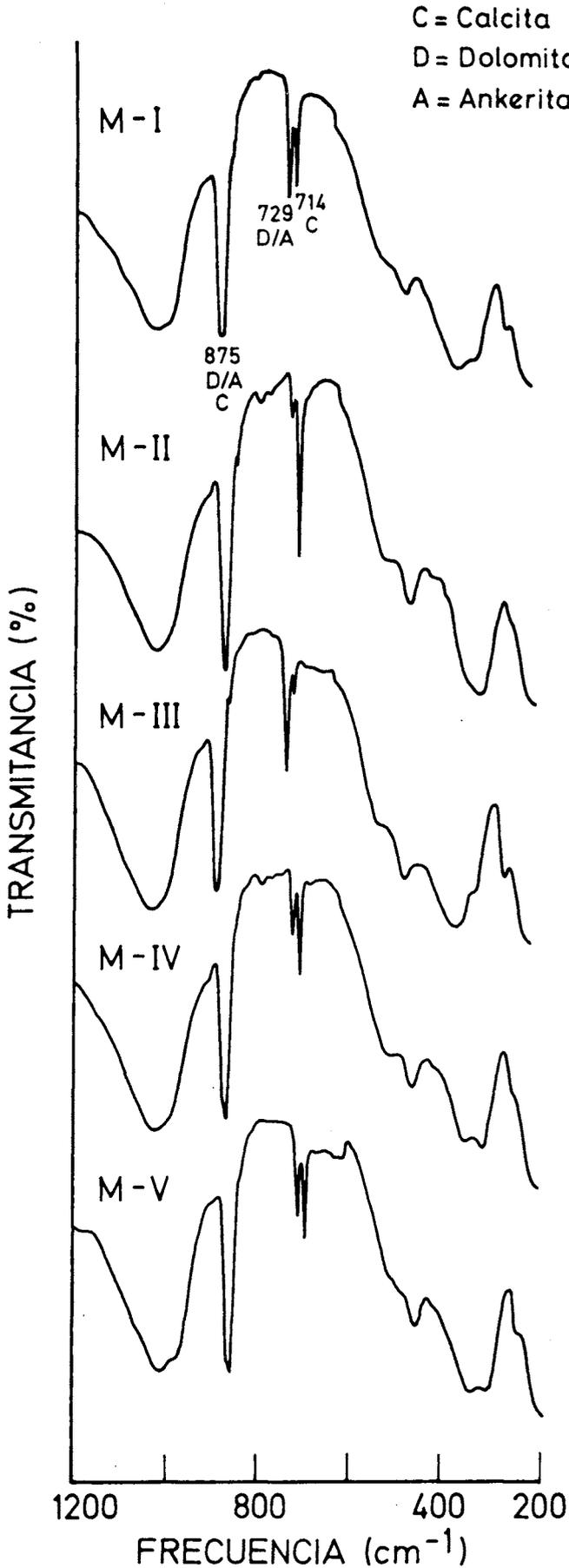


Fig. 3.—Espectros de absorción infrarroja en la zona comprendida entre 1.200 y 200 cm<sup>-1</sup>.

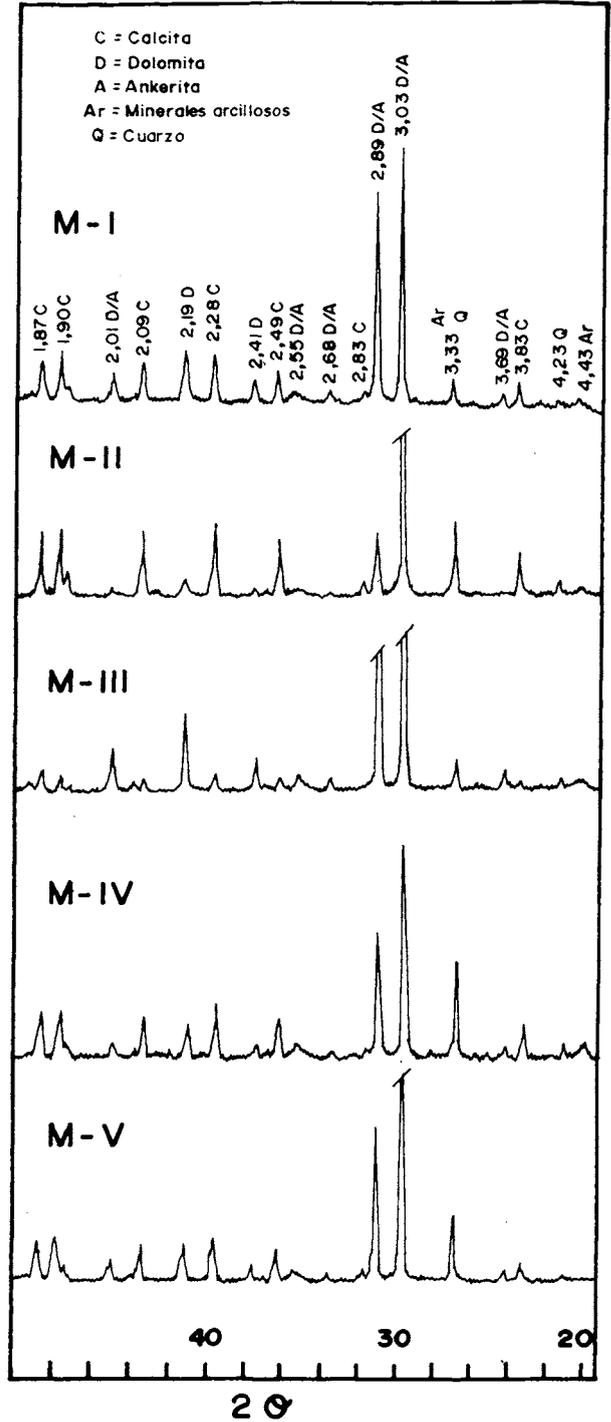


Fig. 4.—Diagramas DRX obtenidos por el método de polvo cristalino en las muestras que se estudian.

tales aciculares, que, como luego se verá son de sepiolita y paligorskita.

Los resultados obtenidos por análisis químico aparecen en la tabla II. Destaca en ella la elevada producción de CaO y de MgO y los valores altos de pérdida de calcinación, lo que pone de manifiesto la presencia de carbonatos en proporciones elevadas, de acuerdo con los resultados obtenidos por los otros métodos.

Las proporciones halladas para óxidos tales como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O están justificadas por la presencia de cuarzo y de silicatos complejos.

TABLA II  
ANALISIS QUIMICO

OXIDO	MUESTRA				
SiO <sub>2</sub> .....	13,99	13,56	16,81	20,59	14,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1,58	1,51	1,68	2,51	0,12
TiO <sub>2</sub> .....	0,18	0,17	0,20	0,27	Ind.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	4,68	4,57	4,73	6,50	3,87
MgO .....	7,35	4,28	14,01	7,27	10,13
CaO .....	33,95	39,20	26,89	29,30	33,74
Na <sub>2</sub> O .....	0,08	0,07	0,01	0,10	0,23
K <sub>2</sub> O .....	0,49	0,44	0,58	1,50	0,66
Pérdida por calcinación a 1.100° C .....	37,00	35,99	34,90	31,64	35,95
TOTAL .....	99,30	99,73	99,81	99,68	99,08
Geles de hierro (%) .....	0,06	0,11	0,07	0,04	0,03

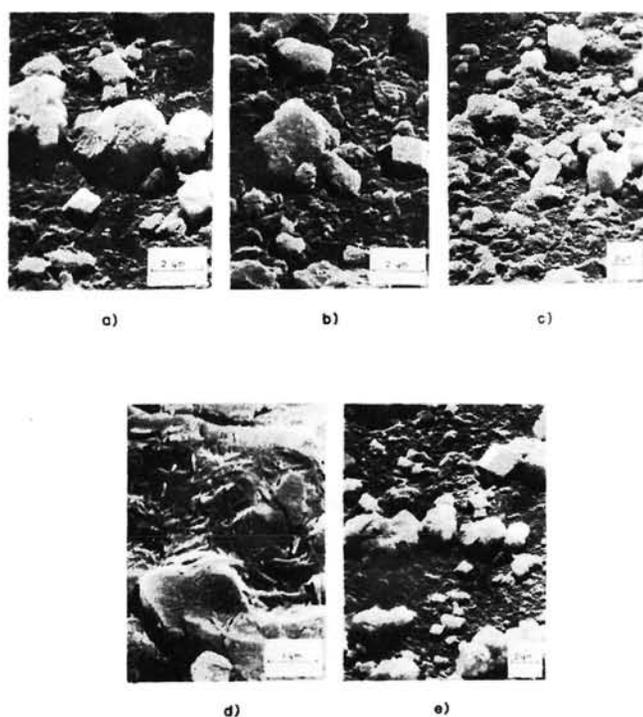


Fig. 5.—Algunos de los campos de las muestras que se estudian observados por SEM. a) Muestra I; b) Muestra II; c) Muestra III; d) Muestra IV; e) Muestra V.

El contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es en todos los casos alto, excepto en la de la muestra V. Realiza la determinación de geles, se obtiene que el hierro apenas existe en forma amorfa; esto y el hecho de no haberse detectado la presencia de óxidos cristalizados de hierro libres por ninguno de los métodos utilizados, abona la idea de que, al menos en parte, se halle en la red de la ankerita. De acuerdo con esto, en la muestra V no se obtienen, por los otros métodos, los indicios de la existencia del citado mineral, observados en las demás.

Por otra parte, se han realizado algunos ensayos de análisis químico puntual por EDXA, que van a ser continuados más adelante. Hasta este momento se han llevado a cabo medidas sobre varios cristales prismáticos, en principio de dolomita, que hasta el momento no han

podido ser liberados totalmente de cristalitas de silicatos complejos. En algunos de estos cristales no se detecta hierro, en otros aparece en proporciones que varían entre el 3 y el 6%, aproximadamente, expresado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos resultados indican, en principio, la existencia, junto a la dolomita, de la ankerita, en la que pueden existir diversos grados de sustitución de magnesio por hierro.

Según el conjunto de los resultados de los distintos métodos utilizados para la identificación de las muestras en estudio, éstas aparecen constituidas por carbonatos (calcita, dolomita, ankerita), silicatos complejos y cuarzo.

A partir de los resultados obtenidos por DRX y teniendo en cuenta los poderes reflectantes de los minerales identificados, se ha realizado el análisis estimativo de los mismos, habiéndose obtenido los resultados que aparecen en la tabla III; el cuarzo aparece en proporciones comprendidas entre el 8 y el 22%, y los minerales complejos entre el 9 y el 17%.

Para conocer la composición de la fracción arcillosa de las muestras, se eliminan los carbonatos y el residuo se estudia por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de transmisión.

El método de polvo cristalino se completa, en este caso, con los de agregados orientados secos al aire, agregados orientados con glicerina y muestra calcinada a 500° C, 2 h.

Los difractogramas obtenidos por el método de polvo cristalino aparecen en la fig. 6. En todos los diagramas pueden verse las difracciones características de sepiolita: 12,20; 4,48; 3,50; 2,56... Å, las de la paligorskita: 10,50; 4,30; 2,55... Å y la de los minerales micáceos: 10,00; 4,45; 3,35; 1,99... Å, apareciendo, asimismo, las líneas características del cuarzo: 4,26; 3,34; 1,81... Å.

En la fig. 7 pueden verse los diagramas obtenidos en agregados orientados secos al aire, en los que es fácil ver la intensificación sufrida por las difracciones basales de los minerales complejos; en los diagramas de algunas de las muestras (las II, III y IV) aparece, además, un hombro hacia los 7 Å, que puede indicar la presencia de indicios de caolinita.

Los diagramas de agregados orientados con glicerina y los de muestra calcinada a 500° C no aportan ninguna nueva información.

TABLA III

ANÁLISIS MINERALÓGICO ESTIMATIVO DE LAS MUESTRAS QUE SE ESTUDIAN

MINERAL % EN PESO	MUESTRA				
	I	II	III	IV	V
Dolomita-ankerita .....	30	16	29	27	32
Calcita .....	45	52	54	30	49
Minerales complejos ..	17	11	9	17	11
Cuarzo .....	8	21	8	26	8

Las proporciones halladas para el cuarzo se incorporan a los resultados del análisis realizado en muestra total. Las proporciones de los distintos minerales complejos identificados son las que aparecen en la tabla IV. En ella puede verse, que la mayor parte de esta fracción (entre el 62 y el 89%) está constituida por una mezcla de los minerales aciculares sepiolita y palygorskita, siendo muy variable la proporción relativa de ambos; el resto corresponde a minerales micáceos, probablemente con indicios de caolinita.

Algunas observaciones realizadas en esta fracción por TEM ponen de manifiesto, de acuerdo con los resultados de DRX, la abundancia de cristales aciculares de sepiolita y palygorskita, muchos de ellos con una evidente perfección morfológica. Se ven, asimismo, extensas placas de mica y cristales en punta de lanza, de cuarzo. El

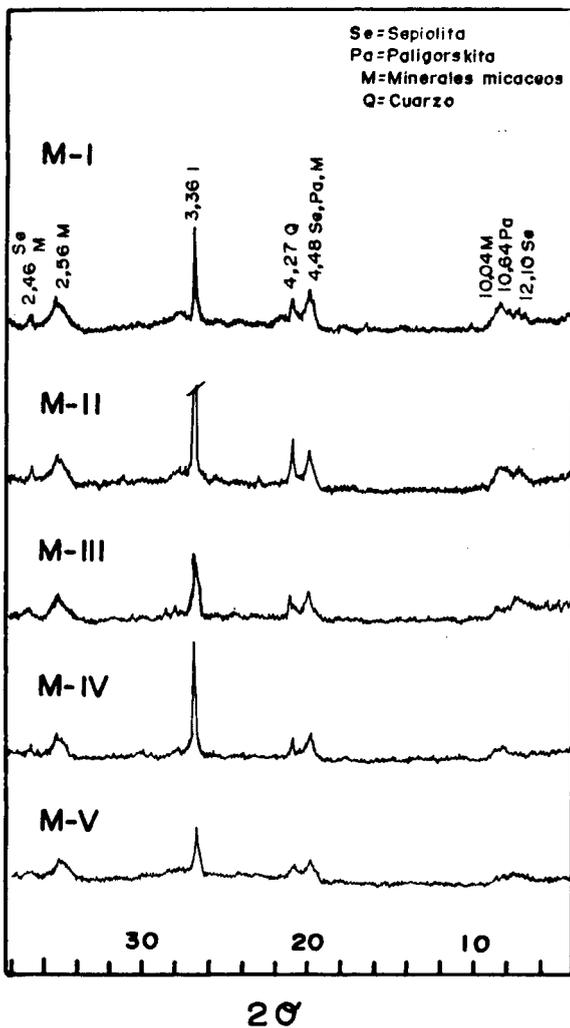


Fig. 6.—Diagramas DRX obtenidos por el método de polvo cristalino en la fracción arcillosa de las muestras estudiadas.

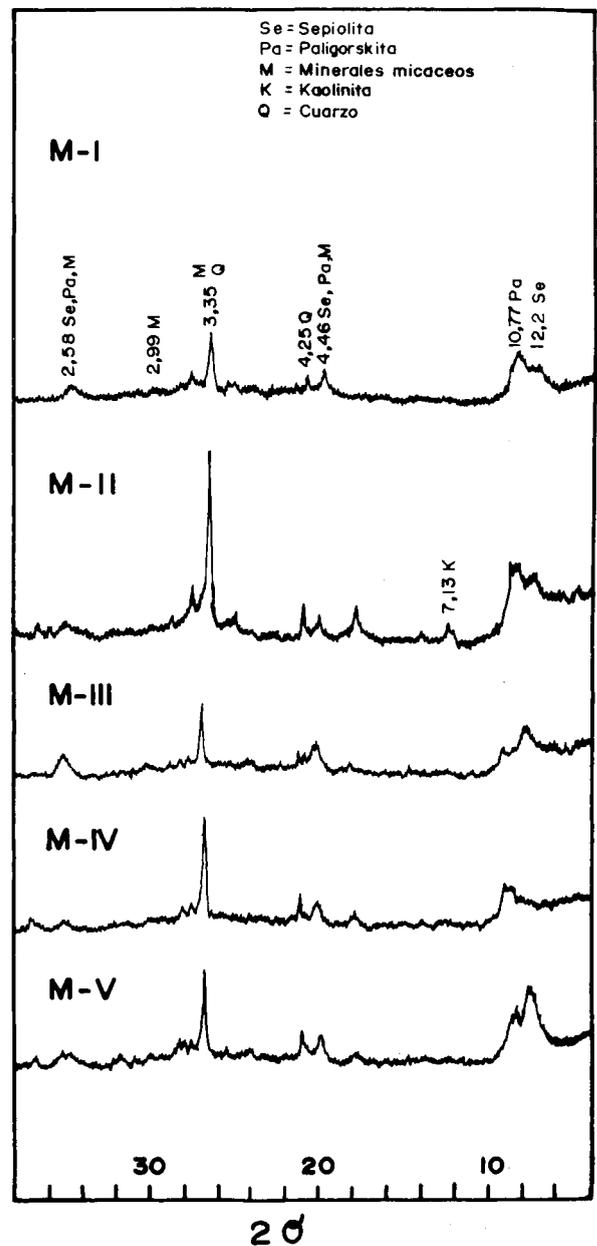


Fig. 7.—Diagramas DRX obtenidos en agregados orientados secos al aire de la fracción arcillosa de las muestras.

A partir de estos resultados se ha realizado el análisis mineralógico estimativo de la fracción silicatada de las muestras. La determinación de las proporciones de cuarzo y de silicatos complejos se realiza en los diagramas de polvo cristalino y la determinación de los componentes de la fracción arcillosa en los de agregados orientados secos al aire.

aspecto de los campos observados no varía significativamente de unas muestras a otras. La microfotografía de la fig. 8 ha sido obtenida en una de ellas.

Teniendo en cuenta que los frentes seleccionados en la formación geológica que se estudia son en su conjunto representativos de la misma, se puede concluir que ésta se halla constituida por una mezcla de minerales que, citados en el orden de importancia en que aparecen, son los siguientes: calcita, dolomita-ankerita, cuarzo, sepiolita, palygorskita y minerales micáceos. La formación estudiada no presenta grandes diferencias de composición entre sus diversas zonas, manteniéndose su homogeneidad dentro de límites discretos.

Nos hallamos así, frente a unos recursos naturales abundantes y baratos, que aportan, junto a los carbonatos de los iones alcalinotérreos, fundamentalmente, sílice y alúmina; aportan, asimismo, óxido de magnesio adicional procedente de los minerales complejos sepiolita (con 15-25% de ese óxido) y palygorskita (con un 9%, aproximadamente).

Esta composición permite esperar que los materiales aquí estudiados resulten especialmente útiles en la preparación de chamotas, del mayor interés en la actualidad, para composiciones de productos cerámicos obtenidos por monococción porosa rápida.

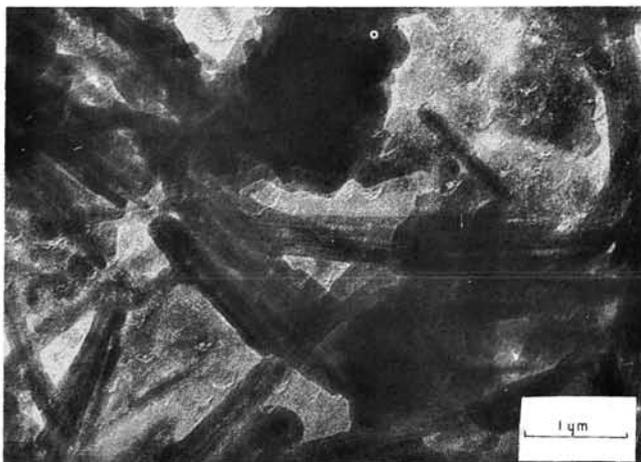


Fig. 8.—Fracción arcillosa de la muestra II observada por TEM.

#### 4. CONCLUSIONES

1. La formación geológica estudiada, que corresponde al Mioceno superior y que se halla situada en la Zona Central de España, aparece constituida por carbonatos, cuarzo y silicatos complejos.
2. Los minerales identificados en ella, citados en el orden de importancia en que aparecen, son los siguientes:

calcita, dolomita-ankerita, cuarzo, sepiolita, palygorskita y minerales micáceos.

3. Los carbonatos aparecen en proporciones que varían de uno frente a otro, entre el 60 y el 80% aproximadamente; el cuarzo, entre el 10 y el 20%, los minerales complejos entre el 10 y el 15%.
4. Se constata la no existencia de grandes diferencias de composición dentro de la formación, manteniéndose su homogeneidad dentro de límites discretos.
5. Los materiales procedentes de la formación geológica que se estudia, al ser abundantes y de bajo coste, pueden resultar especialmente útiles en la preparación de chamotas para composiciones de productos cerámicos obtenidos por monococción porosa rápida.

#### BIBLIOGRAFIA

1. LING, S., GAMLEN K.: Anorthosit ein Keramischer Rohstoff. *SiliKat. Jour.* 14 (1975) 2, 41-49.
2. KURCZYK, H.G.: Diopsid and wollastonitsynthetische. *Rohstoffe für die keramik* 55 (1978)4, 212-215.
3. CARNEVALI G.F., PALMONARI C., SIROTI A. y TIMELLINI, G.: Fast Firing of Floor and Wall Tiles. A review. *Trans. Jour. Brit. Ceram. Soc.*, 8 (1982), 1-4.
4. BCELHL, N.: Einige Verbesserungen an herkömmlichen Sedimentations-analyse. *Silicatech.* 23 (1972) 4, 134-137
5. DUCARRE, R.: Elaboration de pates à grès et faïence à partir d'un silicate monocyclique de synthèse, le «cs» Lafarge, *Ind. Ceram.* (1971)639, 283-290.
6. GONZÁLEZ PEÑA, J.M.<sup>a</sup>, SANDOVAL DEL RÍO, F.: Natural mixtures of calcite-dolomite as raw materials for modern ceramic fabrications. *Ceramic Powders. Edit. Elsevier. Publishing Company, Amsterdam, 1983, 61-69.*
7. SANCHEZ DE LA TORRE, L.: Estudio de las facies de cuevas de Villavieja (Valladolid). *Proc. I Reunión Geológica Cuenca Duero, 1979.*
8. MCKENZIE, R.C.: The differential thermal analysis. Vol. I. *Edit. Academic Press, London, 1970.*
9. TODOR D. H.: Thermal analysis of minerals. *Edit. Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, 1976.*
10. VAN DER MAREL, H.W. BEUTELSPACHER, H.: Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. *Edit. Elsevier New York, 1976.*
11. BRINDLEY, G. W.; BROWN, G.: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Edit. Miner. Soc. of London, 1980.*
12. BEUTELSPACHER H., VAN DER MAREL, H.W.: Atlas of Electron Microscopy of clay minerals and their admixtures. *Edit. Elsevier, New York, 1968*
13. WENK, H. R.: Electron microscopy in mineralogy. *Edit. Springer Verlag. New York, 1976.*
14. WEAVER, C.E.; POLLARD, L.D.: The Chemistry of clay minerals. *Edit. Developments in Sedimentology, 1973.*