

ARTICULO CORTO

Caracterización de materiales procedentes de un yacimiento de arcilla en Higuera de Vargas (Badajoz)

J. L. DIAZ HERNANDEZ*, M. RAIGON PICHARDO**, A. RUIZ CONDE***, P. J. SANCHEZ SOTO***(x)
G. GARCIA RAMOS**.

* Centro de Investigaciones y Desarrollo Agrario, Apdo. 2027, 18004 Granada. ** Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, c/ Profesor García González s/n, 41071 Sevilla. *** Instituto de Ciencia de Materiales, Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Sevilla, Apdo. 1115, 41080 Sevilla.

(x) Autor a quien se debe enviar cualquier correspondencia sobre este trabajo.

RESUMEN. Caracterización de materiales procedentes de un yacimiento de arcilla en Higuera de Vargas (Badajoz).

Los materiales arcillosos de Higuera de Vargas (Badajoz) carecían, hasta el presente, de una definición adecuada en sus aspectos mineralógicos. El análisis químico, la difracción de rayos X, el análisis térmico diferencial y termogravimétrico y el estudio dilatométrico han permitido establecer una composición mineralógica formada por illita, clorita y cuarzo en proporciones variables. La presencia de cuarzo libre debe tenerse en cuenta en un procesado cerámico posterior utilizando este material, especialmente después de cocción.

PALABRAS CLAVE: Arcilla, Análisis Mineralógico, illita, cuarzo, clorita.

1. INTRODUCCION

La industria cerámica precisa cada vez más de una amplia gama de materias primas para elaborar sus pastas cerámicas y conseguir, tras el conveniente procesado, un producto final con las mejores propiedades. Por ello, interesa conocer en primer lugar los recursos naturales disponibles, al ser necesarias materias primas de características constantes o, al menos, que éstas varíen dentro de estrechos límites. Los muestreos iniciales de materias primas y los ensayos de laboratorio realizados orientarán sobre las potenciales aplicaciones, sirviendo de base a estudios posteriores. Así, por ejemplo, el desconocimiento de la mineralogía de un material ha obligado a emplear denominaciones ambiguas de materias primas, tales como «Tierras especiales» (1), «Tierras blancas» (2), etc., cuestión que se resuelve mediante análisis con técnicas instrumentales.

En los últimos años se ha puesto de manifiesto la importancia de la región extremeña (3) en el contexto de las materias primas cerámicas de la Península Ibérica, así como esfuerzos importantes se han realizado para conocer mejor sus posibilidades de aplicación (2-5). Es por ello que se estudia en este trabajo un material arcilloso procedente de Higuera de Vargas (Badajoz) con objeto de caracterizarlo adecuadamente. Este yacimiento se cita con ante-

ABSTRACT. Clay Materials characterizativa from Higuera de Vargas (Badajoz).

Clay materials from Higuera de Vargas (Badajoz) lacked of a suitable definition at the present time in the main mineralogical aspects. Chemical analysis, X-ray diffraction data, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis and dilatometry have allowed to establish the mineralogical composition, in which illite, chlorite and quartz are the main components. Presence of quartz must be taking into account in further ceramic processing, especially after firing this raw material.

KEY WORDS: Clay, Mineralogical Analisis, illite, chlorite, quartz.

rioridad en el amplio estudio de caolines realizado por Galán y Espinosa de los Monteros (6).

2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1. Marco Geológico general del yacimiento

Desde el punto de vista general, el yacimiento estudiado se encuadra dentro del Macizo Hespérico, en la zona Ossa-Morena (fig. 1), cuya complejidad estructural, estratigráfica y petrológica promueve continuas investigaciones respecto a sus características.

Los materiales del área estudiada pertenecen al Precámbrico superior-Cámbrico inferior. Están formados por una serie litoestratigráfica monótona compuesta por rocas metasedimentarias del tipo grauwacas y metapelitas, de característicos colores gris oscuro y algunas secuencias verdosas, con potencias discutidas, pero que fácilmente sobrepasan el millar de metros, conociéndose en la bibliografía como «Serie Negra» (2,4).

El tramo superior de la serie presenta episodios de rocas volcánicas básicas, con intercalaciones volcánicas ácidas y algunas rocas vulcanosedimentarias.

De modo más concreto, estas pizarras con abundante mica sericítica afloran según una geometría antiformal,



Fig. 1. Esquema geológico general de la provincia de Badajoz, con la localización del yacimiento estudiado, según (4). Zona Centro-Ibérica: I. Areas con predominio de materiales precámbricos; II. Areas con predominio de materiales paleozoicos. Zona de Ossa-Morena: 1. Sinclinorio de Barrancos-Hinojales; 2. Dominio de Elvas-Cumbres Mayores; 3. Dominio de Olivencia-Monesterio; 4. Dominio de Córdoba-Alanís; 5. Dominio de Valencia de las Torres-Cerro Muriano. F.A.= Falla de Azuaga; F. M.= Falla de Malcocinado.

cuyo plano axial concuerda con las tendencias regionales (N145 E, 88° N). Esta geometría posee una extensión aproximada en superficie de unos 2 Km. Las calicatas efectuadas indican la existencia de una masa que conserva bien la esquistosidad y hacia techo presente alternancias con elementos primordialmente cuarcíticos, a escala decimétrica y centimétrica. Las circunstancias anteriores, entre otras, abren la discusión de su posible génesis: alteraciones de tipo hidrotermal o procedencia ligada a vulcanitas.

Los volúmenes de material disponible (reservas) se cifran en varios cientos de miles de toneladas seguras. La ejecución de una próxima campaña de sondeos de reconocimiento hace prever fácilmente un aumento de este tonelaje.

2.2. Materiales estudiados

La correspondiente toma de muestras determinó estrechos márgenes de variación de sus características *de visu*. Se seleccionaron las siguientes muestras para su estudio:

Muestra HV-1: trozo de roca relativamente compacta, de un color grisáceo, que fácilmente tizna de blanco. Aparece con esquistosidad bien marcada y moteado ocasional.

Muestra HV-2: material similar al anterior, pero más pulverulento.

Muestra HV-3: material similar a los anteriores, pero algo más compacto.

2.3. Métodos experimentales utilizados

Las muestras se homogeneizaron y molieron previamente hasta obtener un residuo nulo sobre tamiz de 44µm.

Los diagramas de rayos X de polvo se han obtenido con un aparato Phillips PW-1730 y radiación CuKα con filtro de Ni. Los diagramas de rayos X en agregados orientados (normal, saturando con etilenglicol y después de calentamiento a 550°C durante 3 horas) se realizaron con una difracción Rigaku D/max de 2 kw, empleando también radiación CuKα filtrada por Ni. Se efectuó una estimación semicuantitativa de los minerales identificados (6, 7).

El análisis químico se efectuó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X empleando un equipo Phillips EW-1450.

Los diagramas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico se realizaron en un analizador térmico de ATD-TG Setaram 92-16, 18 utilizando alúmina como material de referencia, portamuestras de platino y una velocidad de calentamiento de 12°C/min.

Con el material suficientemente molido hasta pasar por un tamiz normalizado de 200µm de luz de malla y agua destilada se preparó una pasta, obteniéndose probetas cilíndricas empleando moldes de yeso. Se estudió su comportamiento dilatométrico hasta 1000°C empleando un dilatómetro Malkin y una velocidad de calentamiento de 6°C/min.

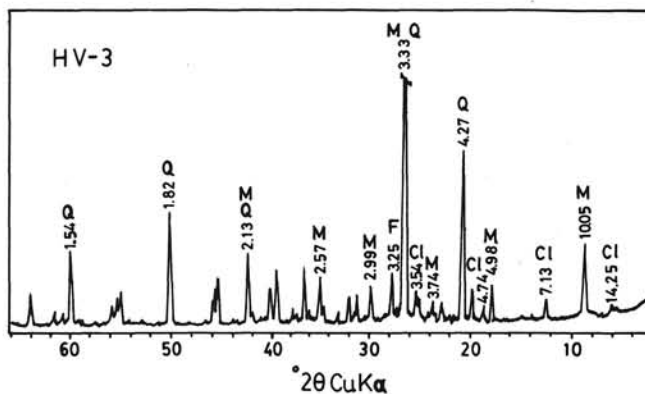


Fig. 2. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra HV-3. Q=cuarzo; M= mica (ilita); Cl= clorita; F= feldespatos.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

3.1. Composición mineralógica

La fig. 2 recoge el diagrama de rayos X correspondiente a la muestra HV-3, representativa del yacimiento. Se identifica la presencia de un componente micáceo, probablemente ilita, por sus espaciados característicos a 10,05, 4,98, 4,48 y 3,33 Å, principalmente, así como cuarzo por sus espaciados a 4,27, 3,33 Å, etc. Finalmente se encuentran unos espaciados a 14,25, 7,13, 4,74, y 3,54 Å, fundamentalmente, asignados a cloritas como se confirmó posteriormente. Se detectan indicios de feldespatos (3,25 Å).

Todas las muestras estudiadas por DRX presentan una composición mineralógica similar, si bien difieren en los porcentajes relativos de los minerales presentes, aumentando el contenido en ilita en la muestra HV-2 (tabla I).

Los diagramas de agregados orientados (fig. 3) confir-

TABLA I
COMPOSICION MINERALOGICA

Muestra	M	Q	Cl	F
HV-1	65-50	25-30	10-15	5
HV-2 (<44 mm)	80	15	5	5
HV-3	55	30	15	5

M: mica Q: cuarzo Cl: clorita F: feldespatos

TABLA II
DATOS DEL ANALISIS QUIMICO (%)

	HV-1	HV-2	HV-3
SiO ₂	75.36	72.96	64.0
Al ₂ O ₃	13.658	15.06	19.2
Fe ₂ O ₃	1.82	1.18	4.9
TiO ₂	0.29	0.251	0.48
CaO	0.29	0.39	0.44
MgO	1.24	0.94	2.3
Na ₂ O	0.56	0.99	0.39
K ₂ O	4.19	4.26	4.4
MnO	0.11	0.64	0.13
p.p.c.	2.46	3.33	3.3
TOTAL	99.97	99.96	99.54

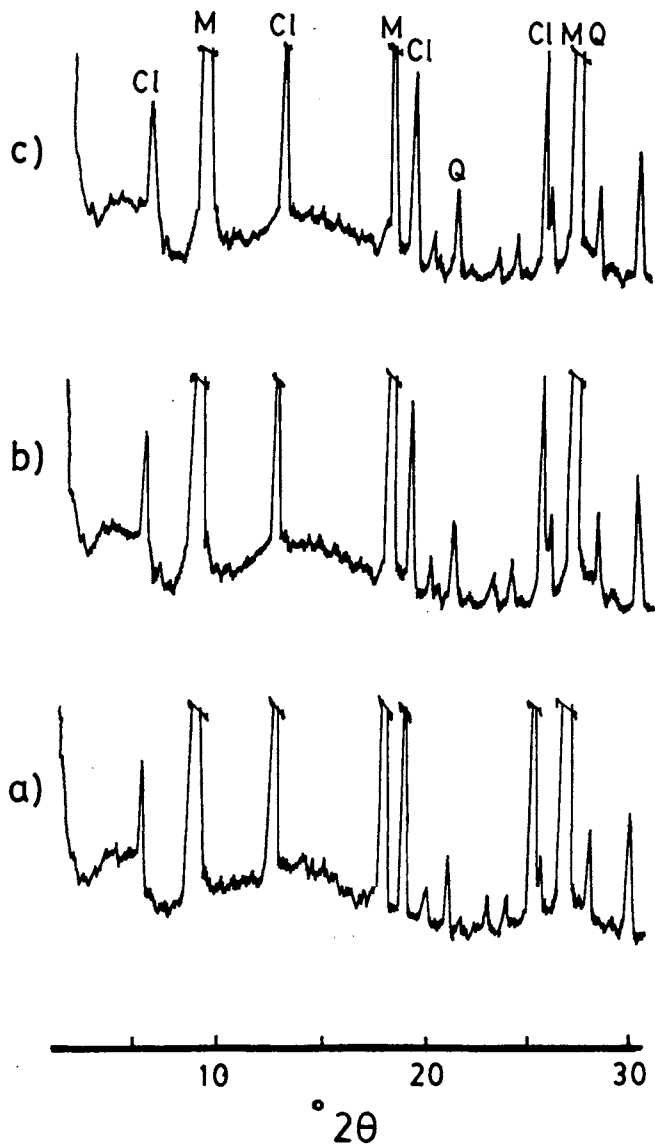


Fig. 3. Diagramas de difracción de rayos X de agregados orientados: a) Normal en agua; b) saturado con etilenglicol; c) calentado a 550°C durante 3 horas.

man la existencia de clorita. El tratamiento con etilenglicol no produce hinchamiento de la muestra (clorita no expansible) y tampoco se observa variación en el difractograma mediante tratamiento térmico a 550°C, indicativo de la ausencia de caolinita, siendo ambos difractogramas prácticamente idénticos. Este hecho diferencia este material natural de otros que también contienen illita o sericita y se encuentran presentes en la misma provincia (2-4).

3.2. Composición química

El análisis químico de los materiales estudiados se muestra en la tabla II. De acuerdo con los resultados obtenidos, las muestras HV-1 y HV-2 son más similares entre sí que la HV-3. Los contenidos en SiO₂ son elevados por la presencia de cuarzo, aunque algo disminuye en la muestra HV-3, siendo a su vez la más rica en Al₂O₃, característica importante desde el punto de vista de su refractariedad. Sin embargo, la muestra HV-3 presenta el mayor contenido en Fe₂O₃ y MgO del grupo, lo cual se atribuye a la clorita y óxidos de hierro presentes en la misma.

El contenido en K₂O se atribuye fundamentalmente a la illita, alcanzando valores prácticamente similares en las muestras estudiadas. Las pérdidas por calcinación no superan el 3,5%, de acuerdo con su naturaleza mineralógica y la presencia de cuarzo.

Aunque se han establecido criterios para la identificación tipológica de las cloritas (8-10) y se han aplicado al estudio de yacimientos, en nuestro caso es difícil determinar el tipo de mineral clorítico presente, puesto que existen otros minerales con elevada proporción relativa.

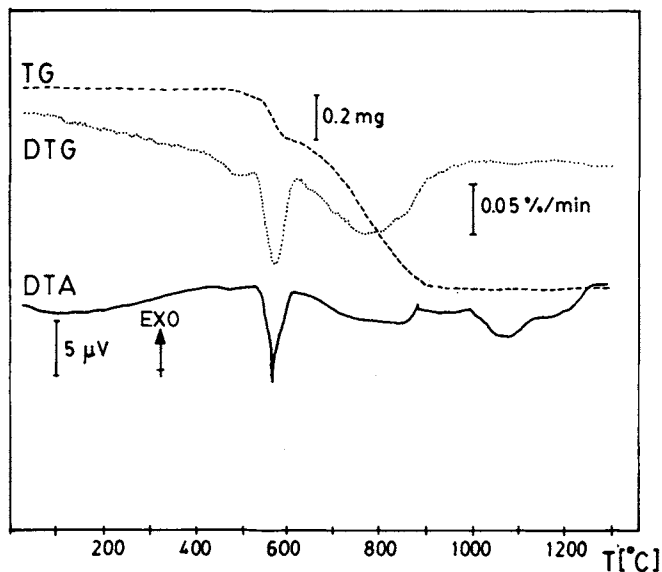


Fig. 4. Diagramas de ATD, TG y DTG de la muestra HV-3 hasta 1300°C.

3.3. Análisis térmico

En la fig. 4 se representan conjuntamente los diagramas de ATD, TG y diferencial termogravimétrico (DTG) hasta 1300°C correspondientes a la muestra HV-3, representativa de este yacimiento. La curva de ATD muestra efectos térmicos endotérmicos en la zona 500-900°C asociados a la deshidroxilación de la clorita e ilita. Según diversos autores (11), los minerales cloríticos presentan un efecto endotérmico a 575-610°C que corresponde a la deshidroxilación de la capa de brucita, mientras que otro efecto que aparece a 740°C, el cual se detecta aquí solapando con el de la ilita, se encuentra en relación con la deshidroxilación de la capa tipo mica en la estructura de la clorita.

En el diagrama TG, las pérdidas de peso que se registran están de acuerdo con el contenido mineralógico, siendo mayor en la zona correspondiente a la deshidroxilación de la ilita. La curva DTG a una alta sensibilidad sigue un perfil análogo al DTA y permite poner de manifiesto la existencia de dos efectos principales asociados a la deshidroxilación de los silicatos laminares. Finalmente, por encima de 1000°C se alcanza la constancia de pérdida de peso, observándose sólo efectos térmicos posiblemente asociados a la progresiva sinterización del material.

3.4. Dilatometría

La dilatometría es un ensayo cerámico que resulta útil en la caracterización mineralógica de materiales ya que, esencialmente, las propiedades de expansión-contracción obtenidas son función de los componentes presentes.

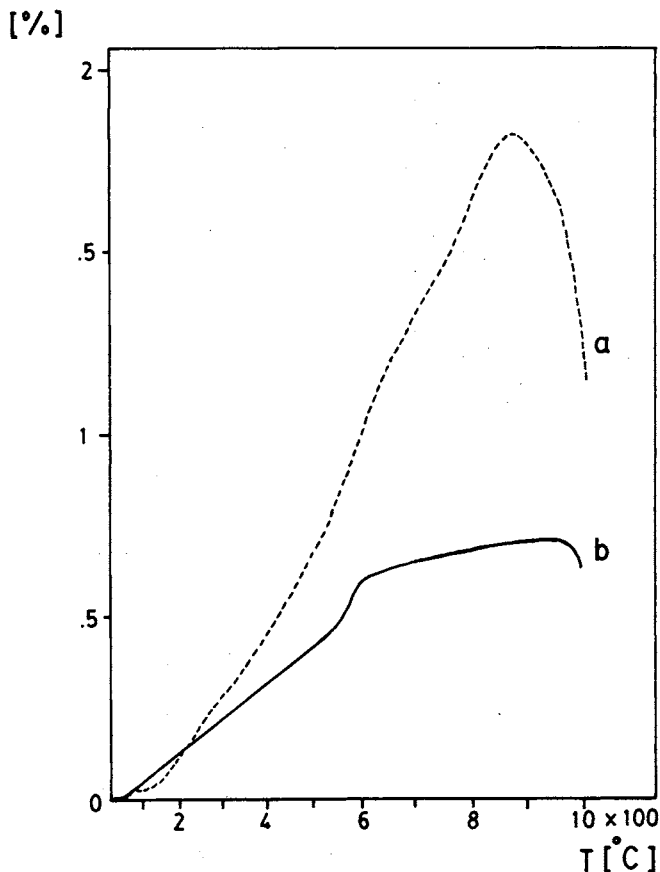


Fig. 5. Dilatogramas correspondientes a la muestra representativa HV-3: a) muestra inicial; b) calentada a 1000°C.

El comportamiento dilatométrico de estas muestras (fig. 5) es típicamente íltico (12), como indica el hábito de la curva del material original, con una dilatación progresiva más intensa a partir del intervalo 500-600°C cuando se produce la deshidroxilación de las redes cristalinas de los silicatos presentes, siendo máxima hacia los 880°C. A partir de esa temperatura, comienza una rápida contracción por sinterización del material.

En la curva del material cocido a 1000°C, se observa el efecto dilatométrico originado por la inversión $\mu\beta$ del cuarzo libre presente con un acusado cambio de pendiente, como se puso de manifiesto anteriormente. Este hecho ha de tenerse en cuenta a la hora de un posible vidriado del material.

4. CONCLUSIONES

La constitución mineralógica de estos materiales, determinada por difracción de rayos X, indica que son altamente ílticos, con proporciones variables de cloritas y cuarzo. La composición química resulta ser altamente silíceas, presentando elevados contenidos de óxidos fundentes, sobre todo alcalinos y de hierro. El análisis térmico diferencial, termogravimétrico y dilatométrico confirman el carácter íltico y clorítico del material. La presencia de cuarzo ha de tenerse en cuenta en un procesado cerámico posterior, especialmente a la hora de realizar un vidriado utilizando el material térmicamente tratado como soporte.

5. BIBLIOGRAFIA

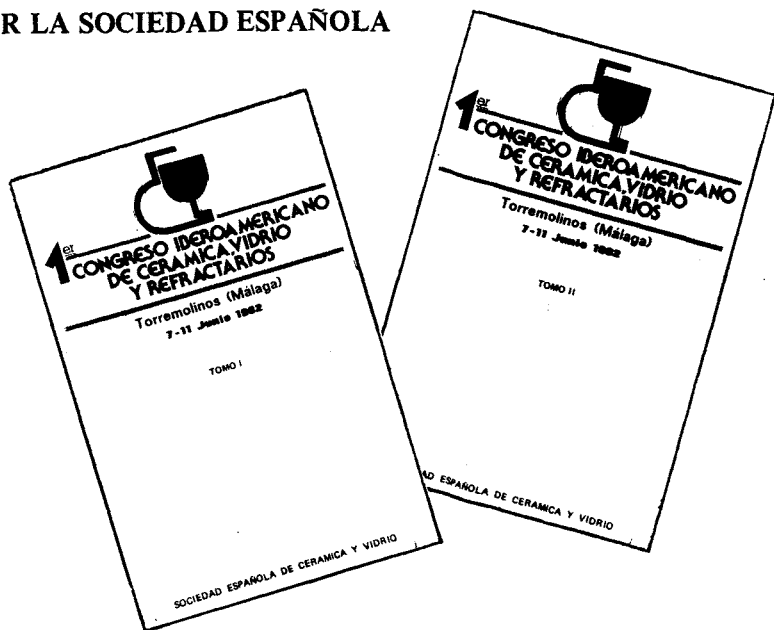
1. BARCELO SIERRA, G. y CARRASCO SANTOS, F.: Nota sobre la constitución de las denominadas «Tierras especiales» de Almogía (Málaga) *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 21 (1982) 189-191.
2. MESA LÓPEZ-COLMENAR, J. Ma.: Contribución al estudio mineralógico de las pizarras aluminicas (tierras blancas) del paleozoico de la provincia de Badajoz. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1986.
3. RINCÓN LÓPEZ, J. Ma.: Los materiales cerámicos y vítreos en Extremadura (ed. UNED e ICV), Mérida, 1988, p. 135-138.
4. MESA LÓPEZ-COLMENAR, J. M.^a: ídem, p. 5-24.
5. GARCÍA RAMOS, G.; MESA, J. M.^a; RUIZ ABRIO, M. T. y SÁNCHEZ SOTO, P. J.: Arcillas sericíticas de Garlitos (Badajoz): mineralogía y propiedades cerámicas *Bol. Soc. Esp. Miner.* 9 (1986) 175-183.
6. GALAN HUERTOS, E. y ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J.: El caolín en España (ed. SECV), Madrid, 1974.
7. GALÁN HUERTOS, E. y MARTÍN VIVALDI, J. L.: Caolines españoles. Geología, Mineralogía y Génesis *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 12 (1973) 79-98.
8. BAILEY, S. W. y LISTER, J. S.: Structures, compositions and X-ray diffraction identification of dioctahedral chlorites. *Clays Clay Miner.* 37 (1989) 193-202.
9. MORENO, A.; SÁNCHEZ-CARPINTERO, I. e IÑIGUEZ, J.: Yacimientos de clorita de Navarra. Estudio mineralógico. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 22 (1983) 195-201.

10. FANLO, I.; SUBIAS, I.; FERNÁNDEZ-NIETO, C. y GONZÁLEZ, J. M.: Primeros datos sobre las cloritas dioctaédricas asociadas a las fluoritas del Portalet (Pirineo Aragonés). *Bol. Soc. Esp. Miner.* 14 (1991) 231-238.
11. a) BRINDLEY, G. W. y ALI, S. Z.: X-ray study of thermal transformations in some magnesian chlorite minerals. *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 25-30.
b) BRINDLEY, G. W. y CHANG, T. S.: Development of long basal spacing in chlorites by thermal treatments *Am. Miner.* 59 (1974) 152-158
12. MUNIER, P. y MENERET, J.: Identification des argiles céramiques para la dilatométrie en cru *Bull. Soc. Franc. Ceram.* 7 (1950) 6-17.

**PUBLICACIONES EDITADAS POR LA SOCIEDAD ESPAÑOLA
DE CERAMICA Y VIDRIO**

I Congreso Iberoamericano de
Cerámica, Vidrio y Refractarios
(dos volúmenes) (Torremolinos,
7-11 junio 1982) (Madrid, 1983)

PRECIO: 4.500



Los pedidos deben dirigirse a: **SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO**
Ctra. Valencia, Km. 24,300
ARGANDA DEL REY (Madrid)

8th CIMTEC

Charting the Future

Florence
June 29 to July 4 1994



WORLD CERAMICS CONGRESS

Plan to attend the World Ceramics Congress in Florence, the cradle of European Renaissance, and keep yourself up to date with technology that will help enter the ceramics community into the future.

The international leading event of its type in Europe focusing on both traditional and advanced ceramics to cover on a global basis outstanding advancements in research, technology and application, as well as present and future markets, with the objective of identifying and exploring new directions for ceramics.

Featured sessions and symposia:

CLASSICAL CERAMICS

The Ceramics Industry

Quality Energy Environment

- Process science
- Product development
- Raw materials
- Technical innovation
- Wall & floor tile
- Sanitaryware
- Tableware & art ware
- Heavy clay products
- Refractories
- Quality, standards, certification
- Industry and market analyses

International Symposium
"Ceramics in Architecture"
International Symposium "The
Ceramics Heritage"

ADVANCED CERAMICS

- Fundamentals of research
- Testing methods
- Non destructive characterization
- Powder synthesis & characterization
- Forming and related processes
- Sintering & related processes
- Composites & joining
- Surface modification
- Mechanical, thermal and thermomechanical applications
- Electric, magnetic and optical ceramics
- Ceramics for chemical and nuclear applications
- Standards and markets for advanced ceramics

TOPICAL SYMPOSIA

- Inorganic films & coatings
- Diamond and diamond-like films
- Advanced structural fiber composites
- Superconductivity & superconducting materials technologies
- Materials in engine technology
- Intelligent materials & systems
- Materials in optics, electro-optics & communication technologies
- Materials in clinical applications

For more information about the 8th CIMTEC call or write the CIMTEC headquarters

8th CIMTEC - P.O. Box 174
48018 FAENZA - ITALY
Phone +546-22461 664143
Fax +546 664138 663362

Endorsed by

ICF
International Ceramic Federation

Main co-endorsers and sponsors: National Research Council of Italy (CNR), Italian National Commission for New Technology, Energy and Environment (ENEA), Commission of the European Communities, Programme Brite-Euram, Academy of Ceramics, International Union of Materials Research Societies (IUMRS), E-MRS, f.e.m.s., VAMAS, Gruppo Bitossi, Acimac, Siti, Cooperativa Ceramica di Imola, Ceramica Casalgrande Padana, Mapei, Ferro Corporation, ILVA, Maffei, Mori, Poppi, Nasseti.