

Mineralogía y ceramidad de las arcillas del yacimiento de Sitjar, Onda (Castellón)

T. SANFELIU ⁽¹⁾, I. QUERALT ⁽²⁾, S. MARTÍNEZ ⁽²⁾ y C. DE LA FUENTE ⁽²⁾

(1) Departamento de Geología. Colegio Universitario de Castellón. Universidad de Valencia. Carretera de Borriol s/n. 12006. Castellón.

(2) Departamento de Cristalografía, Mineralogía. Universidad de Barcelona. Av. Martí Franqués s/n. 08028 Barcelona.

RESUMEN

Este trabajo tiene por objeto la caracterización mineralógica y físico-química de las arcillas terciarias explotadas en el yacimiento de Sitjar, cercano a la localidad de Onda (Castellón), utilizadas como materia prima por la industria cerámica castellanense. Se estudian también algunas propiedades cerámicas de estas arcillas, incidiendo en el comportamiento térmico, para su correcta aplicación. La composición química y mineralógica posibilita su utilización como aditivo para la fabricación de materiales porosos y refractarios.

Palabras clave: Arcillas. Cerámica. Mineralogía.

ABSTRACT

In this work were studied the physical, chemical and mineralogical features of Tertiary clays from Sitjar, near Onda (Castellón, Spain) used as raw material for the ceramic industry of Castellón. Some ceramic properties of these clays and their thermic behavior have been studied. Chemical and mineralogical features make possible their use as additive for refractory and porous materials production.

Key words: Clays. Ceramics. Mineralogy.

INTRODUCCIÓN

Cualquier estudio que se efectúe sobre un material de aplicación cerámica resulta notoriamente incompleto si no se aborda la investigación mineralógica de dicho material, toda vez que la mineralogía de la materia prima es el factor más determinante del comportamiento cerámico.

En este trabajo, complementario con otros similares realizados en zonas próximas (Bastida, 1978), se estudian las arcillas del yacimiento de Sitjar, que afloran en un desvío de la carretera que une las localidades de Alcora y Onda, a unos seis km de esta última, al norte del curso del río Mijares.

El yacimiento estudiado se sitúa geográficamente en las coordenadas 39° 59' 35" de latitud y 3° 30' 00" de longitud en la Plana de Castellón, en el término municipal de Onda (fig. 1). Los materiales explotados son terciarios, presentando en la base areniscas amarillas que pasan a arcillas rojas y marrones alternantes con limos, a las que suceden limos verde-amarillentos que pasan a arcillas amarillas sobre las que descansa un nivel conglomerático encima del cual existen niveles de arcillas alternantes con arcillas rojas.

En este yacimiento se explotan únicamente los niveles superiores, pues en profundidad las surgencias de agua dificultan la explotación.

MATERIALES Y MÉTODOS

El muestreo efectuado se practicó siguiendo un criterio estadístico adaptado a la dirección de explotación del frente extractivo, para conseguir la mayor representatividad del conjunto.

Se ha realizado el análisis granulométrico mediante las técnicas convencionales de tamizado, sedimentación y valoración desitométrica A.S.T.M. (De la Fuente *et al.*, 1979), para el total de la muestra. Para las fracciones inferiores a 60 micras se recurrió al método de absorción selectiva de rayos X del material en suspensión utilizando para ello un analizador Sedigraf.

De esta forma se obtuvo el cálculo cuantitativo de las fracciones arcilla, limo y arena y las correspondientes gráficas acumulativas de la distribución de las fracciones inferiores.

La composición mineralógica de la fracción arena se estudió siguiendo la metodología descrita en Sainz-Amor (1980) y Pérez Mateos (1965) con diferenciación de las fracciones ligera y pesada de las muestras. Para la identificación de la fracción ligera se siguió la técnica de coloración selectiva de los feldespatos por cobaltinitrito (Gailleux y Tricart, 1965).

Para la correcta determinación de la composición mineral de la totalidad de cada muestra y de la fracción fina (limo-arcilla) en las distintas muestras, se realizó el estudio mediante difracción de rayos X, utilizando agregados orientados (A.O.) y el tratamiento de los mismos con etilen-glicol (E.G.) de la manera descrita en Thorez (1976), utilizando para ello un difractómetro Siemens D500, provisto de monocromador de grafito y detector de centelleo y radiación $\text{Cu K}\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$. Para solventar el problema del solapamiento de las reflexiones características de clorita y caolinita e identificar ambas fases minerales se utilizó la espectrofotometría infrarroja, utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 685.

Asimismo, se estudiaron las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión para la determinación del tamaño y morfología de las especies minerales presentes en las mismas. Para ello se dispuso de un microscopio Elmiskop EM-301 Phillips. Las observaciones se realizaron sobre preparaciones en película de formvar.

La composición química se obtuvo por medio de espectrometría de fluorescencia de rayos X con un espectrofotómetro Phillips PW 1730 y PW 1400. Las mediciones de las intensidades características se realizaron sobre probetas de ensayo de las muestras obtenidas por fusión con tetraborato de litio. Los resultados analíticos fueron calculados mediante la pertinente calibración por el método de standards externos y compensación matricial (Tertian y Claisse, 1980).

Los índices del comportamiento plástico se obtuvieron a partir de la metodología de Pfefferkorn. La experiencia cerámica demuestra que los índices de Pfefferkorn entre 20 y 22 corresponden a materia idónea en el secado y prensado para materiales de revestimiento. De igual modo, para conocer el comportamiento de la arcilla en el secado, se utilizó en barelatógrafo Adamel, con escala de masa $1 = 59.5$ y escala de contracciones $k = 51.8$.

La previsión del comportamiento de las pastas cerámicas, realizadas con las muestras del yacimiento aquí estudiado, durante el proceso de cocción, se realizó por medio de análisis dilatométricos, utilizando un dilatómetro Adamel-Lhomargy.

Las distintas muestras fueron sometidas a procesos de cocción a diversas temperaturas comprendidas entre $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, con intervalos de 50° . De este modo, se realizaron ocho tratamientos térmicos con cada una de las muestras. Las diferentes fases minerales, que de forma progresiva aparecen con el aumento de temperatura, fueron estudiadas en cada muestra pa-

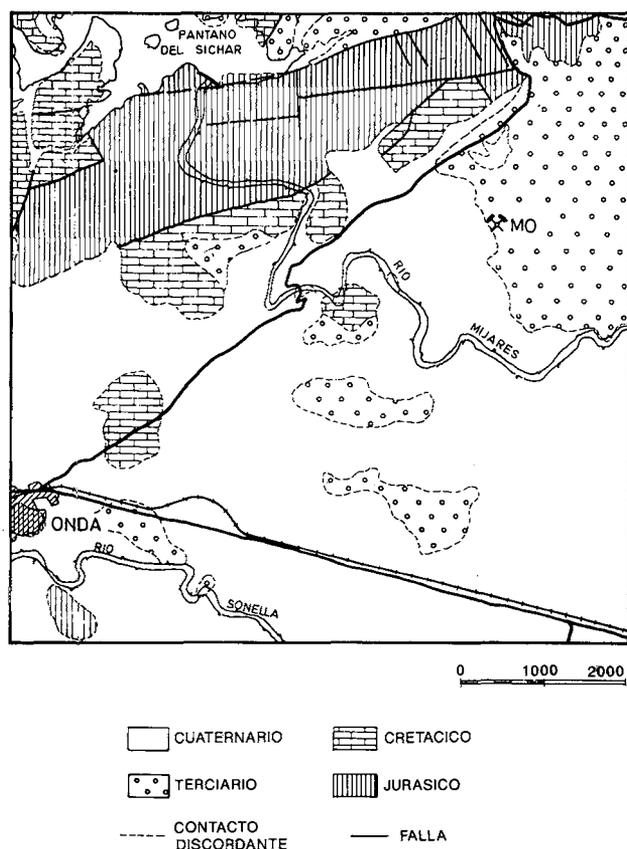


Figura 1.- Mapa de situación geográfica y geológica del yacimiento estudiado.

Figure 1.- Geographic and geologic map situation of studied clay deposit.

TABLA I.- Composición porcentual de los tamaños de partícula de muestras del yacimiento de Sitjar, mediante el estudio densitométrico. (d_1 = Valoración densitométrica A.S.T.M. a los 6 min., d_2 = idem a las 6 h.).

TABLE I.- Percent composition of particle sizes of the samples from Sitjar clay-deposit. (d_1 = Densitometric A.S.T.M. measurement at 6 min., d_2 = id. after 6 h.).

Serie	d_1	d_2	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)
MO 1	70	20	20	50	30
MO 2	80	40	40	40	20
MO 3	96	52	52	44	4
MO 4	70	32	32	38	30
MO 5	36	30	30	6	64
MO 6	74	34	34	40	26
MO 7	80	42	42	38	20
MO 8	90	30	30	60	10
MO 9	80	26	26	54	20
MO10	62	30	30	32	38
MO 11	90	44	44	46	10
MO 12	82	42	42	40	18
MO 13	86	44	44	42	14
MO 14	78	30	30	48	22
MO 15	68	38	38	30	32
MO 16	80	34	34	46	20

ra conocer con exactitud la evolución microestructural de cada una de ellas.

Finalmente, se realizaron ensayos del comportamiento al punto óptimo de cocción respecto a la resistencia mecánica de los productos obtenidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en el análisis granulométrico de las muestras se presentan en la tabla I, donde es posible observar, en todas las muestras, el predominio de las fracciones arcilla y limo sobre la fracción arenosa, y únicamente la muestra 5 presenta, de forma notable, la abundancia de la fracción arena sobre las demás fracciones.

Los datos obtenidos, mediante el análisis por absorción de rayos X del particulado inferior a 60 micras, de las muestras con mayor y menor contenido en fracción arcillosa, así como de otras de valores interme-

dios (MO-3, MO-1, MO-2 y MO-4, respectivamente) se presentan en la tabla II, y en ella se muestra la distribución por tamaños de las partículas integrantes de las muestras.

En la fracción ligera de las arenas de las muestras se presentan con mayor profusión las plagioclasas que los feldespatos, hecho detectado por el uso de la tinción selectiva. También aparecen moscovita, calcita y anhidrita, mientras que en la fracción pesada, las muestras de mayor tamaño de grano presentan minerales opacos y las muestras con mayor dispersión del tamaño de partícula presentan una mayor diversidad mineral detectándose titanita, zircón y turmalinas.

Los difractogramas de muestras representativas evidencian una composición mineral donde se hallan pre-

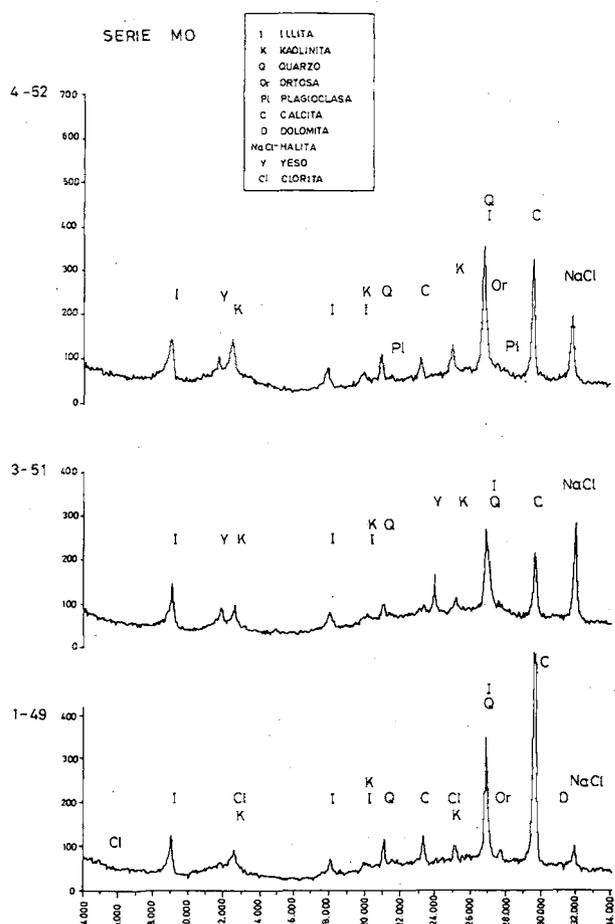


Figura 2.- Difractogramas de la fracción total.

Figure 2.- X-Ray Diffractogram of total sample.

TABLA II.- Distribución porcentual de las partículas inferiores a 60 micras en muestras representativas del yacimiento.

TABLE II.- Size distribution of particles lower than 60 microns in representative samples of Sitjar deposit.

$\phi(\mu)$ Serie	60	40	20	10	6	4	2	0.5
MO 1	95.30	94.30	84.80	73.30	41.30	31.30	19.30	12.30
MO 2	95.60	95.60	88.60	73.60	65.10	56.60	42.60	21.60
MO 3	94.70	94.70	87.70	77.20	69.70	61.70	48.70	27.20
MO 4	94.40	93.90	89.90	76.90	65.90	54.90	37.90	18.90

sentes illita, caolinita, calcita, cuarzo, plagioclasa, ortosa y halita. En algunas muestras se detecta la presencia de dolomita, cloritas y yeso (fig. 2).

Illita, de forma mayoritaria, y caolinita son los minerales más abundantes en la fracción arcilla de las muestras estudiadas donde también se detecta cuarzo, clorita y, en algunos casos, indicios de dolomita. Los espectros de difracción de agregados orientados de la arcilla, tratada con etilen-glicol, indican la presencia, en algunas muestras, de esmectitas.

El estudio de las gráficas del espectro infrarrojo de las muestras posibilitó la determinación de la presencia de las bandas de 3694 cm^{-1} y 3620 cm^{-1} características de la caolinita (Martínez *et al.*, 1986), corroborando la existencia de dicho mineral, hecho imposibilitado, en la técnica de difracción, por el solapamiento de los picos característicos de clorita (fig. 3).

Las observaciones al microscopio electrónico determinaron la presencia de caolinita, caolinita alterada e illita. En general, todos los minerales observados se encuentran alterados, característica que pone de manifiesto el aumento de reactividad que facilita las reacciones de las arcillas y, por consiguiente, la ceramicidad.

La tabla III presenta los resultados obtenidos en el análisis químico cuantitativo. Las muestras presentan contenidos muy elevados en el porcentaje de CaO (de 17.9 a 30.2, con un promedio de 19.7) correspondiendo a arcillas muy calcáreas (a excepción de las muestras 3, 4, 11 y 15, todas las muestras superan el 23 por ciento en CO_3^{2-}), características que condiciona su utilidad y determinará la aparición de silicatos cálcicos en los tratamientos térmicos como principal fase de neoformación.

Efectuadas las pruebas barelatográficas correspondientes, se comprueba que el comportamiento de las muestras en los ensayos barelatográficos a los que han sido sometidas (fig. 4) es aceptable debido a que la plasticidad es baja y su secado resulta aceptable debido a que la plasticidad es baja y su secado resulta fácil a causa del contenido en sílice libre y carbonatos (desengrasantes), dificultando el proceso de rotura de las piezas.

Las gráficas de las experiencias dilatométricas, presentan comportamientos distintos según el contenido en carbonatos, reflejando las diferencias anteriormente apuntadas. Como ejemplo de este hecho se presentan, en la fig. 5, las gráficas de las muestras MO-1 ($37.9\% \text{CO}_3^{2-}$) y MO-4 ($18.0\% \text{CO}_3^{2-}$).

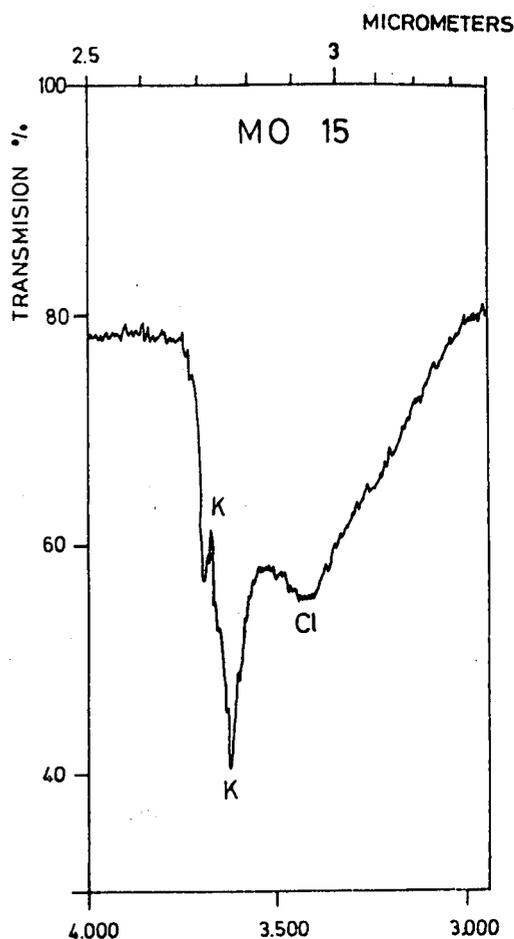


Figura 3.- Espectro infrarrojo. Fracción arcilla. Muestra MO-15. (Cl = clorita, K = Caolinita).

Figure 3.- Infrared spectra. Clay fraction. Sample MO-15. (Cl = Chlorite, K = Kaolinite).

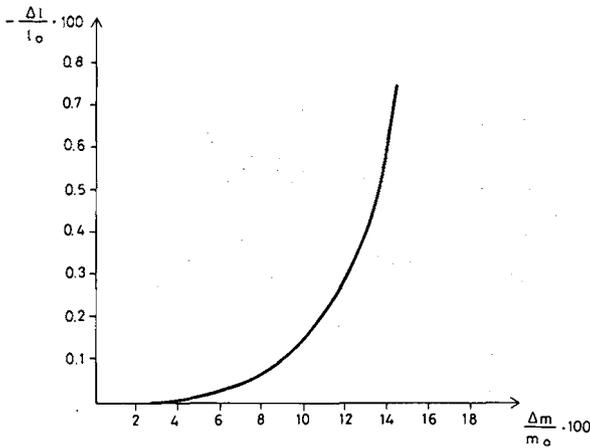


Figura 4.- Barelathograma de la muestra MO-4. (m_0 = masa probeta seca; l_0 = dried sample length).

Figure 4.- Barelathographic diagram. Sample MO-4. (m_0 = dried sample mass, l_0 = dried sample length).

Efectuados los tratamientos térmicos y los posteriores análisis de las muestras, es posible comprobar la evolución mineralógica de las mismas a lo largo del procesado cerámico. Al alcanzar la temperatura de 800 °C tiene lugar la descomposición de carbonatos, se forma óxido cálcico, que al reaccionar con la sílice y los productos de descomposición de los minerales de la arcilla origina wollastonita y gehlenita en forma metaestable.

Asimismo, se aprecia el deterioro estructural de la red cristalina de Illita y la aparición de fases de tipo espinela. Prosiguiendo el aumento de temperatura se evidencia el incremento de plagioclasas y al propio tiempo la disminución de gehlenita, formada con anterioridad, y al alcanzar 950 °C empiezan a aparecer los piroxenos. Se comprueba que a 1150 °C quedan pocos piroxenos y gehlenita, la cual reacciona con la sílice posibilitando la formación de plagioclasas. Se aprecia que aquellas muestras cuyo análisis muestra un mayor porcentaje de óxido de magnesio presentan máximos bien definidos de piroxenos, disminuyendo los de wollastonita.

La ubicación de las muestras estudiadas en el diagrama de fases correspondiente permite determinar que se encuentran dentro de los triángulos de compatibilidad wollastonita-cuarzo-anortita y wollastonita-gehlenita-anortita. (fig. 6).

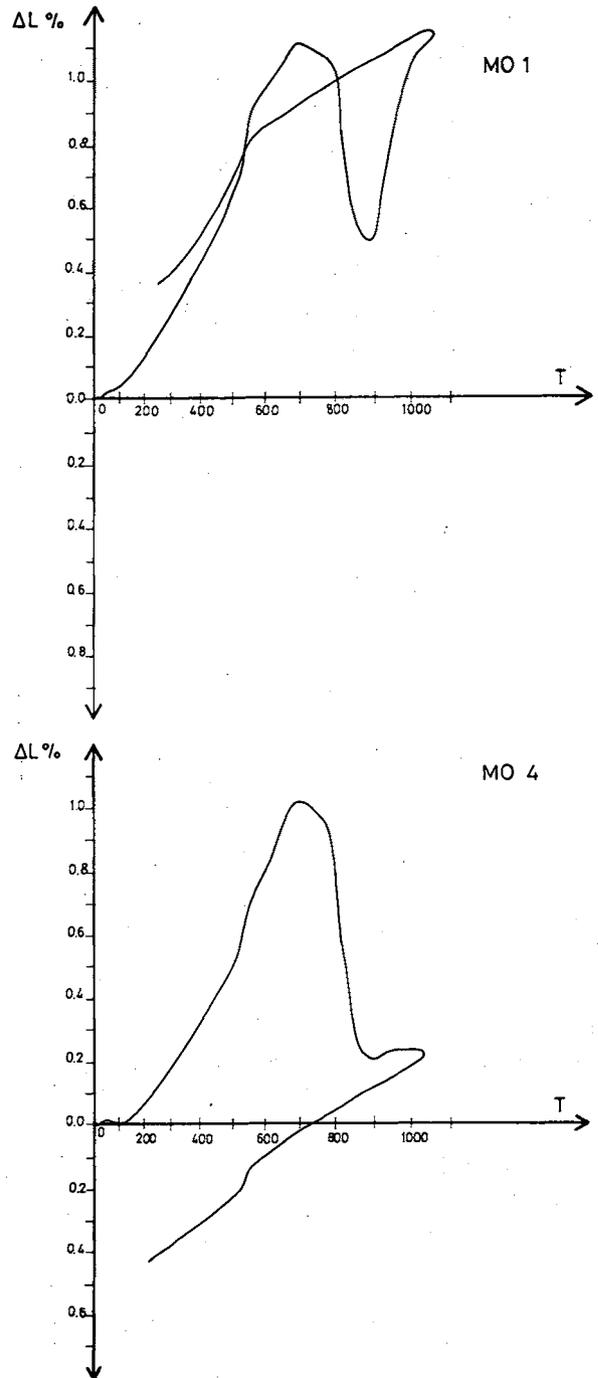


Figura 5.- Curvas dilatométricas. Muestras MO-1 y MO-4.

Figure 5.- Dilatometric curves. Samples MO-1 and MO-4.

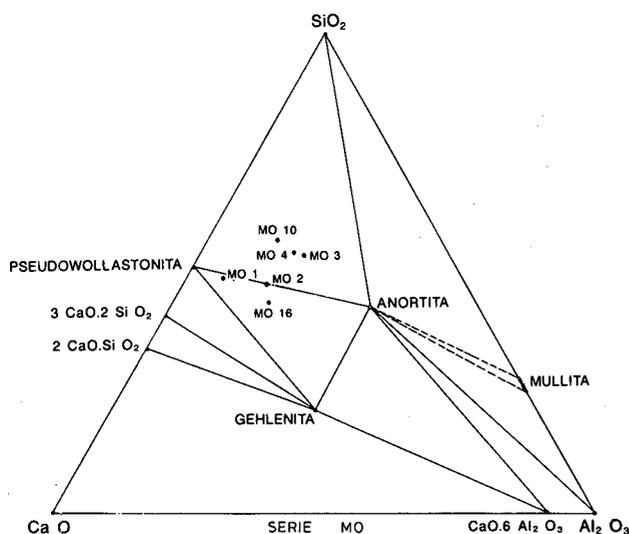


Figura 6.- Localización de las muestras en el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$.

Figure 6.- Sample situations in the phase diagram $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$.

Todas ellas acusan la presencia de gehlenita, debido a su carácter marcadamente carbonatado lo que permite la existencia de núcleos de óxido cálcico que propician la formación de zonas ricas en calcio en las que la gehlenita constituye fase estable, incluso en las muestras donde su presencia no está justificada dada su composición.

La utilización del banco de ensayos mecánicos permite el cálculo de los módulos de ruptura para cada

tratamiento térmico. Las variaciones del módulo, para las muestras más representativas de la dispersión del contenido en carbonatos (MO-1, MO-2, MO-3 y MO-4) se hallan representadas en la fig. 7.

Las experiencias evidencian que las muestras menos cálcicas funden a menor temperatura y el aumento de carbonato cálcico en las muestras provoca la brusca disminución del módulo de ruptura en las mismas, cuando éstas son tratadas a temperaturas elevadas. Por lo que respecta a la resistencia mecánica, los ensayos permiten fijar como temperatura óptima de cocción, la proximidad de los $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

En torno a los $1000\text{ }^\circ\text{C}$ tiene lugar la descomposición total de los minerales de la arcilla, con la disminución del módulo de ruptura debido a que, a dicha temperatura, no se ha producido aún el inicio de las reacciones de neoformación mineral.

CONCLUSIONES

De modo general, el presente estudio permite afirmar que las arcillas del yacimiento de Sitjar son rocas sedimentarias catalogadas geológicamente como lutitas de tipo arcilloso-carbonatado cuya fracción arcilla está siempre en proporción superior a 20 %. La calimetría de las muestras evidencia un muy elevado porcentaje de carbonatos lo que justifica su utilización, mezcladas con arcillas de otras procedencias, para adecuar la materia prima al actual tipo de fabricación cerámico y, a causa de su reactividad con los minerales de arcilla y cuarzo, proporcionar compacidad a la pieza cerámica.

TABLA III.- Composición química de las muestras representativas del yacimiento. Elementos mayoritarios. Contenido en %.

TABLE III.- Chemical composition of representative samples of Sitjar deposit. Major elements. Percentage contents.

	Fe_2O_3	Mn O	Ti O_2	Ca O	K_2O	Si O_2	Al_2O_3	P_2O_5	Mg O	Na_2O
MO 1	3.55	0.06	0.59	30.22	2.23	48.97	8.57	0.09	0.88	0.67
MO 2	4.64	0.05	0.64	19.57	3.43	50.10	15.01	0.16	1.57	0.67
MO 3	5.78	0.05	0.69	13.09	3.91	51.95	16.96	0.29	1.66	0.77
MO 4	4.88	0.05	0.65	18.34	3.63	61.72	19.51	0.12	1.52	0.76
MO 10	4.06	0.05	0.55	17.89	2.96	54.16	12.77	0.14	1.22	0.74
MO 16	5.10	0.06	0.57	19.21	3.54	46.06	16.21	0.12	1.59	0.67

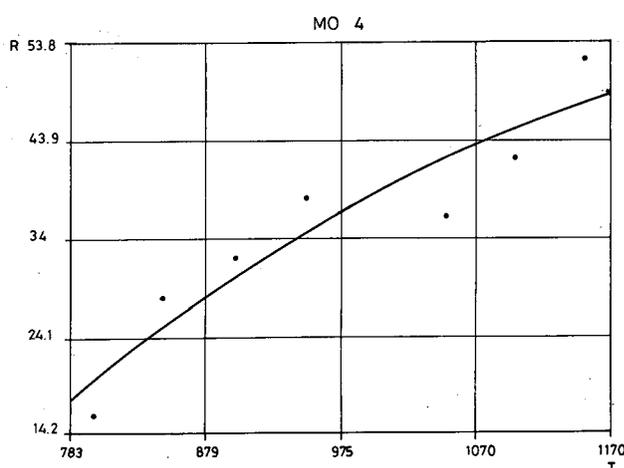
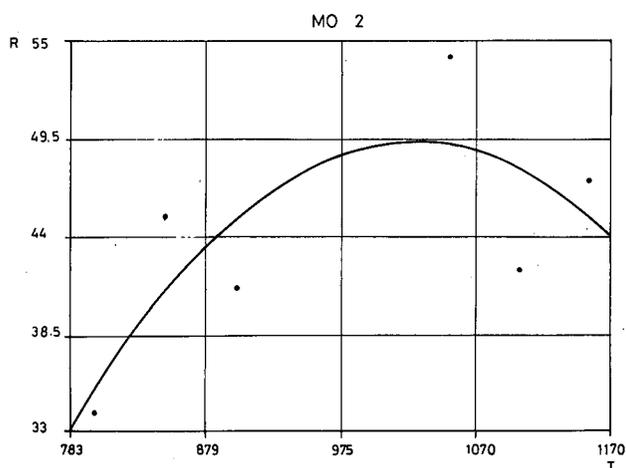
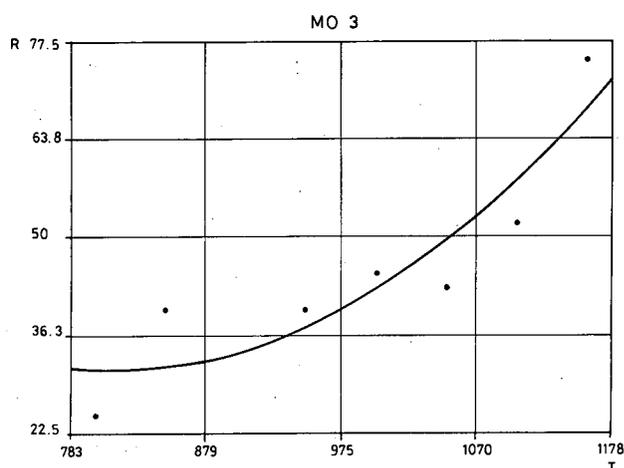
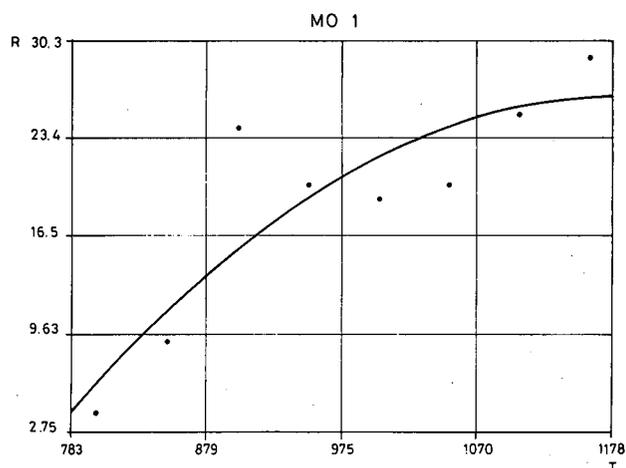


Figura 7.- Evolución del módulo de ruptura con la temperatura.

Figure 7.- Rupture modulus evolution with temperature.

Los porcentajes en óxidos alcalinos y alcalinotérreos permiten su utilización como arcillas fundentes útiles para la fabricación de productos porosos. Los tratamientos térmicos sobre las distintas muestras originan un balance composicional heterogéneo que obliga al estudio detallado para su adecuada utilización dentro del proceso fabril.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean hacer extensivo su agradecimiento por la colaboración prestada para la realización de este estudio a D. Carlos Camahort, Director de Taulell S.A.; a D. Juan José Martínez, Director del Laboratorio de Cerámica «Sebastián Carpi» y a D. Agus-

tín Escardino, Director de A.I.C.E. de Castellón, así como al Servicio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología «Jaime Almera» del C.S.I.C.

BIBLIOGRAFÍA

- BASTIDA, J., 1978: *Arcillas cerámicas de Araya y Villar. Geología y Mineralogía. Físico-química*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Barcelona.
- CAILLEUX, A. y TRICART, J., 1965: *Initiation a l'étude des sables et galets*. T. 1, 2 y 3. Centre de documentation Universitaire. Paris.

- DE LA FUENTE, C., MARTÍNEZ, S. y TAULER, E., 1979: Estudio mineralógico y ceramicidad de las arcillas de los yacimientos miocénicos y pliocénicos del Baix Llobregat. *Técnica Cerámica*, 72: 3618-3635.
- MARTÍNEZ, S. y BALLBE, E., 1985: Método de diferenciación de Caolinitas y Cloritas. *Acta Geológica Hispánica*. 20 (3-4): 245-255.
- PÉREZ MATEOS, J., 1965: *Análisis mineralógico de arenas. Métodos de estudio*. Manuales de Ciencia Actual. nº 1. Patronato Alonso de Herrera. C.S.I.C. Madrid.
- SAINZ-AMOR, E., 1980: Composición mineralógica de la fracción arenosa en yacimientos de arcillas cerámicas, en *Jornadas Científicas sobre Cerámica y Vidrio*, pp. 35-39. Ed. Eunibar. Barcelona.
- TERTIAN, R. y CLAISSE, F., 1980: *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. Heyden Ed. London. 354 p.
- THOREZ, J., 1976: *Practical identification of clay minerals*. Ed. G. Lelotte. Dison. Belgique. 578 p.

Recibido, febrero 1988