

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA



ARCILLAS INDUSTRIALES: MINERALOGÍA, PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS Y USOS.

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Geología

Curso 2016-2017

AUTORA: TAMARA MOLINOS GOMOLLÓN.

DIRECTORA: BLANCA BAULUZ LÁZARO.

AGRADECIMIENTOS

Aprovecho estas líneas para agradecer a todas las personas que me han ayudado y apoyado a lo largo de estos años.

En primer lugar, quiero agradecer el apoyo, la comprensión y la paciencia que ha tenido mi directora de trabajo de fin de grado Blanca Bauluz.

Quiero agradecer la Dra. Mercedes Suarez (Universidad de Salamanca) por haber determinado la superficie específica y la capacidad de cambio catiónico en sus laboratorios. Deseo agradecer la colaboración del **Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza** en el que he podido utilizar diversas técnicas analíticas, como la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo. También quiero agradecer a mi familia, amigos, compañeros y sobre todo a mi novio, sin su apoyo ni si quiera me hubiese matriculado en este grado.

ÍNDICE	Págs
ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN	1
➤ 1.1 OBJETIVOS	1
2. CONTEXTO GEOLÓGICO	2
3. METODOLOGÍA	5
➤ 3.1 VISU	5
➤ 3.2 DIFRACCION DE RAYOS-X (DRX)	5
➤ 3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)	6
➤ 3.4 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE CATIONES (CIC) Y CATIONES INTERCAMBIABLES	6
➤ 3.5 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	7
4. RESULTADOS	8
➤ 4.1 DESCRIPCIÓN DE VISU DE LAS MUESTRAS	8
➤ 4.2 DIFRACCION DE RAYOS-X (DRX)	8
➤ 4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)	12
➤ 4.4 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE CATIONES (CIC) Y CATIONES INTERCAMBIABLES	18
➤ 4.5 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	19
5. DISCUSIÓN	20
6. CONCLUSIONS	22
7. BIBLIOGRAFÍA	23
ANEXOS	

ABSTRACT

This work focuses on the study of seven different samples of industrial clays that have been supplied by some national companies with the aim of analyzing their mineralogy, the physical and chemical properties and inferring their possible uses.

From the geological point of view, the samples come from deposits in distinct locations and varied genesis. They come from different areas of the Iberian Peninsula: two of them (ZA and BENAL) are both from the volcanic region of Cabo de Gata, BENZAM from the zone of Tamame Sayago (Zamora), ST and BENTAJ come from the Tajo Basin, specifically from Toledo, the sample OL-140 belongs to Oliete (Teruel) and finally PIRON has been formed in Arguisuelas (Cuenca). These clays have been formed by different processes (sedimentary and hydrothermal processes) all of them have been formed in low temperature environments.

Different techniques have been used to study the samples mentioned above: X-ray Diffraction (XRD) and Field emission scanning Electron microscopy (FESEM) and, in addition, the cation exchange capacity (CIC) and the specific surface have been determined.

The results obtained indicate that ZA, BENTAJ and BENZAM, are bentonites and all three contain abundant smectite, which makes them have high values both CIC and specific surface, this composition and physical properties produce that these samples have high absorption. Samples OL-140 and PIRON both contain kaolinite, this mineral does not have structural porosity and, therefore, have much lower CIC and specific surface values. Despite whether both samples are rich in kaolinite, the two samples are different, OL-140 is dark gray and has little quartz (28% of the total sample), while PIRON is white and has more quartz (90%). Therefore, the uses intended for each sample are different. ST is mainly composed of sepiolite, it is a Mg-rich mineral and has an internal structure formed by channels, presents medium CIC value and high value for specific surface. All of this indicates thigh absorption ability. The only sample that contains minerals from the zeolites group is BENZAM. This sample, contains large amount of mordenite. BENZAN shows the highest CIC because of the mordenite composition (rich in Ca and Na).

The mineralogy, texture and physical properties suggest different uses for each sample. The bentonites (ZA, BENTAJ and BENZAM) and the sepiolite-rich clay (ST) are useful as absorbents. The kaolinite-rich clay (OL-140) would be appropriate for the industry of refractory and ceramic pavements and the kaolinite-rich sandstone (PIRON) would be destined for the paper industry. Finally, the mordenite sample (BENAL), is appropriate for removing solid, liquid and gaseous wastes.

1. INTRODUCCIÓN

Las arcillas industriales tienen gran interés desde el punto de vista social y económico por sus numerosas e interesantes aplicaciones. Por eso, el avanzar en la caracterización de este tipo de arcillas para poder determinar y mejorar sus aplicaciones, así como racionalizar las explotaciones es, sin duda, un reto para los científicos.

➤ 1.1 OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son:

- Caracterizar la mineralogía y textura así como las propiedades físicas de un grupo de arcillas con interés industrial.
- Relacionar sus características minerales y físicas con la génesis.

-Deducir posibles usos industriales.

Para conseguir estos objetivos se han llevado a cabo las siguientes actividades:

- Revisión bibliográfica sobre las características de estas arcillas y sus contextos geológicos.
- Estudio de visu y difracción de rayos X para determinar tanto las características más significativas como la composición mineral.
- Estudio mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo para determinar las características texturales y composición química cualitativa de las fases minerales.
- Estudio de la capacidad de intercambio catiónico y superficie específica.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

Las muestras estudiadas en este trabajo fueron suministradas por diferentes empresas, por lo que proceden de diversos lugares y con ello diferentes contextos geológicos (Figura 1.). A continuación, se describen cada uno de ellos.

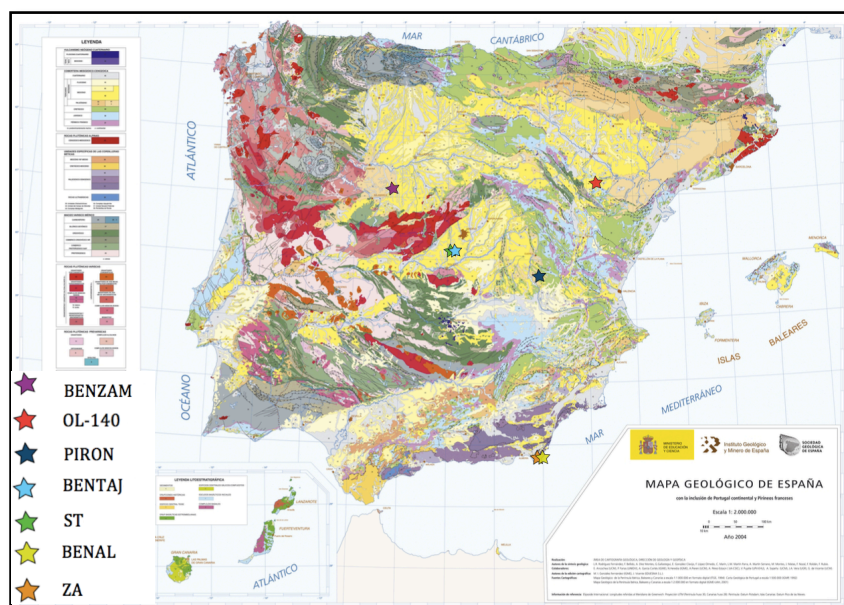


Figura 1. Localización en el Mapa Geológico de España de cada una de las muestras

MUESTRAS ZA Y BENAL

Las muestras ZA y BENAL proceden de los yacimientos de bentonitas y zeolitas del Cabo de Gata. Esta región está ligada a la evolución tectónica que tuvo lugar a mediados y finales del Mioceno en el área del Mediterráneo.

Después de los esfuerzos compresivos entre el Cretácico superior y el Paleógeno inferior, tuvo lugar un colapso extensional, (Oligoceno - Mioceno superior) según Doblas y Oyarzun,(1989); Platt y Vissers, (1989) en el último episodio se creó un importante vulcanismo calcoalcalino (andesitas, dacitas, riolitas) y una rápida sedimentación en cuencas sedimentarias evaporíticas sujetas a subsidencia. Este vulcanismo comprende las siguientes series magmáticas según López Ruiz y Rodríguez Badiola, (1980):

- Serie calcoalcalina (andesitas basálticas, andesitas, dacitas, riolitas, 15.5 – 7.9 Ma.).

- Serie calcoalcalina de alto-K y shoshonítica: (andesitas potásicas, toscanitas, banakitas, 12.8– 8 Ma.)
- Serie lamproítica (jumillitas, cancalitas, fortunitas, veritas, 10.8 – 6 Ma.).

El magmatismo de esta zona tuvo lugar en un ambiente marino somero. La intercalación de materiales volcánicos con depósitos sedimentarios continentales y marinos caracterizan la presencia de las diferentes secuencias. Existen diversas calderas volcánicas en la zona, siendo la caldera de Los Frailes donde se forman los depósitos hidrotermales de bentonitas y zeolitas. Esta caldera se originó por una erupción explosiva a la que se le asocian emisiones de rocas piroclásticas tipo ignimbritas, depósitos de caída y pómez, brechas, andesitas y domos según Rytuba et al., (1988). Los materiales volcánicos del Cabo de Gata han estado sujetos a procesos de alteración producidos por aguas meteóricas, marinas o hidrotermales, siendo el hidrotermal el mecanismo fundamental en la génesis de las bentonitas y zeolitas de la zona. En base a isótopos estables Leone et al. (1983) y Linares (1985) estiman que la temperatura de los fluidos hidrotermales que originaron las bentonitas debió encontrarse en torno a 70°C y estos fluidos eran de origen meteórico recalentado.

MUESTRA BENZAM

La muestra BENZAM procede del yacimiento de caolinita y esmectita de Tamame de Sayago (Zamora) que se encuentra situado al SW de dicha localidad. Geológicamente este yacimiento se encuentra emplazado en la zona Centro Ibérica del Macizo Ibérico según Juliver et al., (1972) y más concretamente, entre la región Sayaguesa del Domo del Tormes y el borde SW de la Cuenca del Duero. Según la Hoja del Mapa Geológico de España 424 I.G.M.E (2000), el yacimiento se encuentra sobre granito de dos micas de grano medio no porfídico (Granito de Figueruela de Sayago). Se considera que la fuerte foliación subhorizontal de este granito se debe a una deformación a alta temperatura o de carácter fluidal. También se indica que los granitos de algunas localidades están afectados por una fuerte alteración caolinítica.

El yacimiento de Tamame Sayago se asocia a una caolinización supergénica de granitos hercínicos conservada gracias a los depósitos paleógenos y a una tectónica de bloques alpina. Esta alteración meteórica preterciaria transforma principalmente los feldespatos y en menor medida las micas en caolinita, según Azcarate (1988). El origen meteórico de esta alteración ha sido puesto de manifiesto por Siemcalsa (1997) y posteriormente por Blanco (2005). Bustillo y Martín Serrano (1980) consideran que esta alteración se produjo durante el Mesozoico bajo unas condiciones climáticas tropicales. La esmectita, sin embargo, parece estar asociada a procesos de alteración hidrotermal. (Manchado, 2012)

MUESTRAS ST Y BENTAJ

Las muestras ST y BENTAJ proceden del yacimiento de sepiolita de Toledo en la Cuenca del Tajo. La Cuenca del Tajo está situada en la parte central de la Península Ibérica, se trata de una cuenca terciaria que se desarrolló durante la Orogenia Alpina. La presencia de sepiolita está extendida sobretudo en la zona centro de la cuenca. La sepiolita aparece asociada a diferentes ambientes y litologías en materiales de la unidad intermedia del Mioceno, de acuerdo con la división establecida por Alberdi et al., (1984), Calvo et al., (1984) y Alonso et al., (1986).

La formación de sepiolita se ha relacionado con ambientes de alta basicidad (pH>8), según Siffert and Wey (1962), Wollast et al., (1968), Isphording (1973), asociado a zonas distales de abanicos aluviales. Se proponen diferentes mecanismos de formación según las condiciones de precipitación del Si y Mg

y la procedencia. La silificación en la formación de sepiolita controla el tipo de textura, grado de cristalinidad y tamaño de los agregados según la relación SiO_2/MgO según Leguey et al., (1989).

Galán (1979), Galán y Castillo (1984) Brell et al., (1985) y Doval et al., (1985) proponen para la génesis de estas arcillas, un mecanismo de precipitación directa de sepiolita en zonas fluvio-lacustres, palustres, lacustres y playa-lake. Según Megías et al., (1982) diferencian varios tipos de formación, uno de carácter diagenético en facies «onlap proximal», otra de carácter edáfico (condensación de paleosuelos) en facies «onlap distal», y una tercera de precipitación directa de ambientes palustres. Según Leguey et al., (1984) asocian la formación de sepiolita y esmectitas magnésicas con la precipitación a partir de geles silicomagnésicos.

MUESTRA OL-140

La muestra OL-140 procede de la Fm. Escucha situada en la zona de Oliete (Teruel). La Cuenca de Oliete se encuentra en la parte más oriental de la Cordillera Ibérica. Durante el Cretácico inferior, en el inicio del Albiense la sedimentación era típica de un medio marino costero que evolucionó a un ambiente deltaico y de barro (Fm. Escucha) y finalmente, a un ambiente fluvial (Fm. Utrillas). Las Formaciones Escucha y Utrillas fueron definidas por Aguilar et al., (1971) en la zona tipo de Utrillas (Teruel). La Fm. Escucha comprende abundantes arcillas oscuras y limos con algunos niveles de arenisca, además contienen niveles de carbón subbituminoso en la parte media e inferior de la formación. La alta tasa de subsidencia acompañada del ascenso del nivel freático permite el rápido enterramiento de la turba, lo que favorece la conservación de microambientes reductores. Posteriormente, la evolución de la materia orgánica alcanzó la calificación de carbón sub-bituminoso, lo que sugiere que el grado diagenético fue bajo (eogénesis), con temperaturas de enterramiento <50-60°C. (Bauluz et al., 1998).

Se sugieren dos hipótesis para la composición de los fluidos que son responsables de la cristalización del caolín. La primera hipótesis indica que la cristalización del caolín se promueve debido a un enterramiento superficial por fluidos de origen meteórico, según Hancock (1978), Hancock y Taylor (1978) y Sommer (1978). Esta hipótesis también indica que la caolinita reacciona con el feldespato K restante y precipita illita a temperaturas entre 120 y 140°C, según Bjorlykke et al., (1992). Según la segunda hipótesis los fluidos ricos en CO_2 junto con los fluidos meteóricos son responsables de la alteración del feldespato potásico y con ello la precipitación de la caolinita, según Rossel (1992); Blackbourn (1984); Goodchild y Whitaker (1986); Pye y Krinsley (1986); Ehrenberg (1991); Gaupp et al., (1993); Platt 1993). Estos fluidos se forman a partir de la maduración de la materia orgánica en las lutitas y del carbón. La temperatura de este fluido rico en CO_2 corresponde a 100°C que resulta compatible con la temperatura de precipitación del caolín, Hunt (1979) y Platt (1993). Estos depósitos son de interés económico ya que las arcillas (ricas en caolinita) son minadas activamente por la industria cerámica. (Bauluz et al., 2008).

MUESTRA PIRON

La muestra PIRON procede de la zona de Arguisuelas (Cuenca). Las arcillas de esta zona forman parte de la Fm. Areniscas de Las Parras de Martín, que se han podido formar por alteración de los feldespatos. Se trata de una unidad predominantemente arenosa, generalmente de grano grueso. Además de areniscas, incluye facies de calizas arenosas, y según Peropadre (2012) se trata de una unidad de origen marino somero. Según la Hoja del Mapa Geológico de España 635 I.G.M.E, se puede diferenciar un conjunto inferior predominantemente arenoso, de tonos blanquecinos, amarillentos o incluso rojizos. Son arenas arcósicas compuestas por cuarzo y feldespatos potásicos. Hay algunas

intercalaciones de arcillas algo micáceas, generalmente muy raras y de reducido espesor. La presencia de lignito es muy rara, siendo más frecuente que las arenas sean caoliníferas. Este caolín, que es objeto de explotación, se forma a partir de la alteración posiblemente diagenética de los feldespatos potásicos (Peropadre, 2012).

3. METODOLOGÍA

Para poder realizar una introducción sobre la génesis de todas las muestras estudiadas, se ha realizado una revisión bibliográfica sobre los contextos geológicos y ambientes de formación de las arcillas de este trabajo. Las muestras que se han utilizado para este trabajo han sido suministradas por las siguientes empresas:

- BENZAM suministrada por la empresa Myta.
- ZA, ST, BENAL y BENTAJ suministradas por la empresa Sepiolsa.
- PIRON y OL-140 suministradas por Euroarce.

➤ 3.1 VISU

Se ha realizado una descripción de visu de las muestras de arcillas.

➤ 3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Inicialmente se necesita preparar la muestra, por ello se trituraron las muestras y se cuartearon para obtener una fracción alícuota representativa del total de cada muestra. Se realizó un nuevo cuarteo y se separó muestra (~3grs.) para el estudio de la mineralogía en muestra total y otra parte (~200grs.) para el estudio de las arcillas.

La fracción destinada al estudio de la mineralogía total fue molida en un mortero de ágata y tamizada en seco con un tamiz de luz de malla de 53 μ m. Posteriormente se homogeneizó la muestra y se cuarteó para poder obtener una muestra representativa para el análisis. Se colocó el polvo de la muestra tamizada en un portamuestras de aluminio cubierto con dos vidrios, en este tipo de preparación la muestra está desorientada. En la muestra que se detectó carbonato, fue necesario su eliminación previamente al estudio de las arcillas. Se realizó un ataque de ácido suave 0,3N de ClH, al finalizar el ataque se lavó con agua destilada para eliminar el CaCl₂ formado.

Para hacer el estudio de arcillas, las muestras trituradas se pusieron en agitación con agua destilada. Se extrajo fracción menor de 20 μ m por decantación aplicando la ley de Stokes, de manera que se dejó decantar la muestra en reposo durante 5 minutos y se extrajeron los 10cm superiores. A continuación de la suspensión extraída anteriormente, se separó la fracción menor de 2 μ m con una centrifugadora (Hettich Universal 320) que se programó un tiempo de 3 minutos 36 segundos a 580rpm. Con la fracción <2 μ m se prepararon los agregados orientados. Para esto se depositaron unas gotas de esta suspensión en un vidrio y se dejó secar al aire. Esta preparación favorece que las arcillas planares se orienten con el plano (001) paralelo al vidrio.

Para determinar la mineralogía de los agregados desorientados se analizaron mediante DRX utilizando el método del polvo. Se obtuvieron difractogramas del rango 3-60° 2 θ , utilizando 40 KV y 30 mA y una velocidad de 0,1° 2 θ /seg, con un tiempo de integración de 0,4 segundos. En el caso de los agregados orientados las condiciones instrumentales del equipo fueron las mismas, si bien se obtuvieron difractogramas del rango 3-30° 2 θ . Se realizaron dos difractogramas de cada agregado orientado, uno de la muestra secada al aire y otro de la muestra solvatada con etilenglicol. Para realizar

la solvatación, se coloca el agregado orientado en el interior de una capsula Petri, y se introduce la muestra en una estufa a 60° durante 48 horas. Este tratamiento se hace para determinar la presencia de arcillas expandibles.

Tras identificar los minerales presentes mediante el uso de las tablas de difracción (Powder Diffraction File, JCODS, 1974), se utilizaron los poderes reflectantes de Schultz (1964) y Biscaye (1965) para la realización del estudio semicuantitativo. Para realizar las semicuantificaciones de los minerales que componen cada una de las muestras se ha realizado el siguiente procedimiento, una vez eliminado el fondo de los difractogramas, se divide la altura de los picos por el poder reflectante de cada fase mineral y a continuación se recalcula al 100%.

Al no disponer del poder reflectante de la mordenita (detectada en la muestra BENAL-1) se hizo una estimación de su abundancia comparando la altura de su reflexión más intensa respecto a la del cuarzo, que era la otra fase presente en la muestra total.

➤ 3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)

Se realizó un estudio por FESEM para caracterizar la textura de las muestras, morfología y composición química de las fases de modo cualitativo. Se seleccionaron fragmentos milimétricos de cada una de las muestras para poder realizar el estudio. Se utilizó un microscopio Carl Zeiss MERLIN con un detector Energías dispersivas de rayos X (EDS) Oxford del Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales (Servicio de Apoyo a la Investigación, Universidad de Zaragoza).

Para un adecuado estudio, la muestra debe estar sometida a un secado en condiciones de vacío a 60°C, para ello se coloca en un portamuestras sujetándola con tiras de carbono, ya que este tipo de muestras no son conductoras de los electrones y deben cubrirse con una delgada película metálica mediante el método de evaporización al vacío. Para este estudio se utilizó platino. Una vez realizado este proceso, las muestras ya están preparadas para introducir las en el microscopio. Se obtuvieron imágenes utilizando la señal generada por los electrones secundarios y análisis químicos a partir de los rayos X generados por la muestra.

➤ 3.4 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE CATIONES (CIC) Y CATIONES INTERCAMBIABLES

Para la determinación de capacidad de cambio de cationes (CIC) y de los cationes cambiados se ha realizado el cambio de los cationes utilizando acetato amónico. La CIC se ha calculado a partir de la suma de los cationes cambiados analizados en la disolución resultante. Se ha seguido el siguiente procedimiento: se mezclan 5g de muestra molida con 5g de celite 635, (harina de Kieselguhr purificada) que se comporta como un inerte, para favorecer la percolación. Esta mezcla se introduce en un tubo de percolación con una bolita de perlón (algodón sintético) como filtro en la parte inferior del tubo. Una vez introducida la muestra en el tubo de percolación se introduce más perlón, unos 2cm para fijar la mezcla de la muestra con el



Figura 2. Dispositivo de laboratorio para realizar el cambio de cationes

celite y que no se remueva al verter en el tubo las soluciones extractoras. La parte inferior del tubo de percolación se conecta con una llave de gotero que permite controlar la salida del lixiviado (Figura 2.).

Se prepara el reactivo, en este caso acetato amónico 1M pH 7, se deja enfriar y se lleva a volumen de 2l con agua bidestilada. Se ajusta el pH a 7.0 con ácido acético o hidróxido amónico. Una vez preparados el reactivo y el tubo de percolación, se coloca debajo de cada tubo de percolación un matraz aforado de 100 ml y se abre la llave. Se agregan 25ml de solución de acetato amónico 1M, aproximadamente. Cuando la muestra se ha mojado completamente, pero antes de que comience a gotear se cierra la llave del gotero y se mantiene la solución en contacto con la muestra durante una noche. Después se abre la llave del gotero y se recoge el lixiviado resultante en el matraz. Se repite este proceso tres veces manteniendo el contacto entre la solución y la muestra durante al menos, una hora en cada proceso. Se recoge el lixiviado resultante de las percolaciones, se lleva a volumen y se analizan los cationes de cambio de la muestra.

El análisis químico de los lixiviados se realizó en el servicio general de análisis químico de la Universidad de Salamanca. Se analizaron los siguientes elementos: Ca, Fe, Mg, K y Na. La equivalencia para cambiar de unidades de ppm a meq/100g es:

$$\text{meq}/100\text{g} = \frac{\text{pmm del catión}}{\text{peso equivalente} \times 10}$$

Teniendo en cuenta esta equivalencia y que en el caso de nuestro experimento sólo se utilizaron 5 g de muestra, la fórmula que se debe utilizar para calcular la capacidad de cambio de las muestras es:

$$\text{CIC} = \left(\frac{X \text{ Na}}{\text{Peq Na}} + \frac{X \text{ K}}{\text{Peq K}} + \frac{X \text{ Mg}}{\text{Peq Mg}} + \frac{X \text{ Ca}}{\text{Peq Ca}} + \frac{X \text{ Fe}}{\text{Peq Fe}} \right) \times 2$$

Aunque el celite 635 es un material inerte, se realiza un “blanco” de éste en las mismas condiciones que para el resto de las muestras, de manera que se pueda corregir si es necesario. Por tanto se hacen las mismas operaciones tratando el celite como una muestra más y los resultados de este se restan a cada muestra si fuera necesario, de forma que XNa es el dato proporcionado por el análisis químico de la muestra (en ppm) menos el dato proporcionado para el mismo catión en el caso del celite. Peq se refiere al peso equivalente del catión que indica el subíndice. (Manchado, 2012)

➤ 3.5 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂

El uso de medidas de adsorción de gases para la determinación del área superficial es una técnica utilizada para estudio de las propiedades físico-químicas de los minerales de la arcilla. La superficie específica de las muestras se determina mediante la realización de isotermas de adsorción-desorción de N₂. Mediante esta técnica se han obtenido parámetros para el área de la superficie interna, externa y específica de cada muestra, el volumen de los microporos, así como el volumen total de poros. Las isotermas se han realizado con un equipo Micromeritics ASAP 2010 que permite la desgasificación previa en el mismo aparato. La desgasificación se lleva a cabo hasta una presión residual de 3µm de Hg. Durante la desgasificación se calienta la muestra bajo vacío durante 4 horas a 105°C. Posteriormente a esta desgasificación la muestra se pesa y se procede a la adsorción-desorción de N₂. Básicamente, el proceso consiste en ir introduciendo paulatinamente volúmenes conocidos de N₂ y dejando que se restablezca el equilibrio. Así el N₂ será adsorbido por la muestra rellenando poros de diferente tamaño. Hay dos tipos diferentes de adsorción: Adsorción en monocapa, cuando las moléculas adsorbidas de N₂ forman una única capa y están fuertemente quimisorbidas en la superficie

del absorbente y Adsorción multicapa cuando las moléculas adsorbidas forman varias capas de forma que no todas las moléculas de N₂ están en contacto directo con la capa superficial de la muestra. El volumen de N₂ de la monocapa permite el cálculo de la superficie específica mediante distintos cálculos.

La superficie específica se ha calculado mediante la aplicación del método BET (Brunauer, Emmet and Teller, 1938) a las isotermas de adsorción-desorción de N₂, para ello se utilizó el software ASAP 2010 V3.00. Este método permite la determinación estadística de la capacidad de la monocapa de un adsorbato de referencia, en el caso de este estudio N₂. (Manchado, 2012).

4. RESULTADOS

➤ 4.1 DESCRIPCIÓN DE VISU DE LAS MUESTRAS

Breve descripción de visu de cada una de las muestras analizadas (Figura 3.).

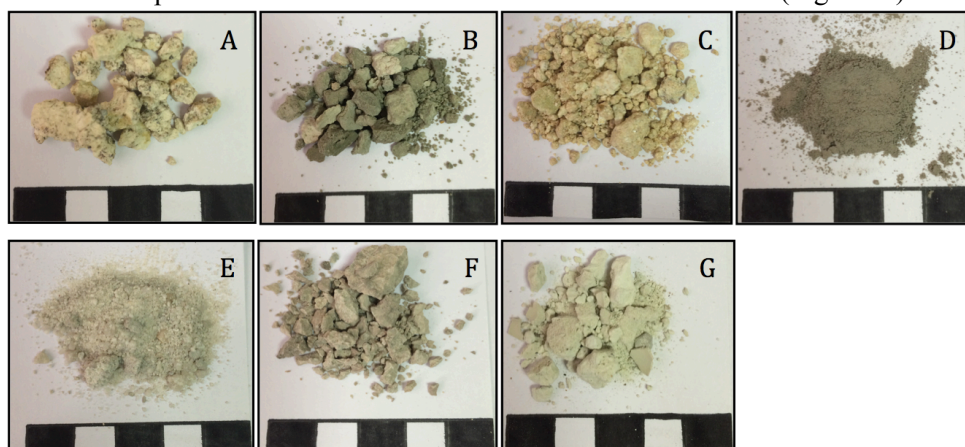


Figura 3. Fotografías de cada muestra estudiada. A: ZA, B: BENTAJ, C: BENZAM, D: OL-140, E: PIRON, F: ST, G: BENAL.

ZA (Fig. 3A): fragmentos de color blanco sucio con cristales negros, rodeadas de polvo blanco, de tacto rugoso y fragmentos deleznales.

BENTAJ (Fig. 3B): fragmentos en los que se diferencian claramente dos colores, uno gris y otro blanquecino. Se fragmenta fácilmente, tanto los fragmentos grises como los blanquecinos son absorbentes siendo estos últimos más absorbentes que los anteriores.

BENZAM (Fig. 3C): color anaranjado con zonas blanquecinas, la parte más anaranjada es deleznable mientras que la blanca es más dura, se pueden observar cristales negros y también blancos con brillo nacarado, absorbente.

OL-140 (Fig. 3D): esta muestra fue suministrada en forma de grano muy fino-polvo de color gris oscuro y tacto terroso.

PIRON (Fig. 3E): color blanco-grisáceo de aspecto similar a una arenisca, tacto terroso, grano fino y deleznable.

ST (Fig. 3F): color gris-marrónáceo, de tacto rugoso, se pueden observar en los fragmentos zonas rosáceas, los fragmentos son absorbentes.

BENAL (Fig. 3G) fragmentos de color blanco recubiertos de polvo del mismo color, se observan pequeños cristales de color gris oscuro- negro, tacto rugoso.

➤ 4.2 DIFRACCIÓN RAYOS-X (DRX)

Como se ha comentado anteriormente en el apartado de metodología, para todas las muestras se obtuvieron diferentes difractogramas. Se obtiene un difractograma para la muestra desorientada y dos para el agregado orientado <2 micras uno secado al aire y otro solvatado con etilenglicol. En la Tabla 1 se muestran los principales datos obtenidos de cada muestra y a continuación se describen los difractogramas y sus resultados. Como ayuda visual de estos difractogramas se añaden en el apartado de anexos los de las muestras BENZAM, PIRON y ST.

MUESTRAS	MUESTRA TOTAL						MUESTRA <2MICRAS			
	Qtz	Mor	Kfs	Pl	Cal	M.arc	Kln	Sep	Ill	Sme
ZA	5%			14%	3%	78%				100%
BENTAJ	17%			13%		70%	<1%	14%	29%	56%
BENZAM	68%					32%	53%			47%
OL-140	28%		<5%	<5%		67%	54%		46%	
PIRON	90%					10%	96%		4%	
ST	13%					87%		91%	9%	
BENAL	33%	67%				<5%		24%	26%	50%

Tabla 1. Resumen de los minerales que contiene cada muestra total en porcentaje, y muestra <2micras con la composición llevada al 100% de los minerales de la arcilla que componen la muestra. Qtz: cuarzo, Mor: mordenita, Kfs: feldespato potásico, Pl: plagioclasa, Cal: calcita, M.arc: minerales de la arcilla, Kln: caolinita, Sep: sepiolita, Ill: illita, Sme: esmectita.

ZA

El difractograma de la muestra desorientada tiene en general las reflexiones estrechas y simétricas, tiene bastante fondo lo que indica que hay minerales con fases muy cristalinas y poco cristalinas. El pico de mayor intensidad corresponde con el valor a 4,03Å (plagioclasa), también hay otras fases como minerales de la arcilla, cuarzo y calcita, todos cuantificados en la Tabla 1.

En el agregado orientado aparece la fase de la esmectita a 15,43Å, una vez tratado el agregado con etilenglicol la reflexión de la esmectita se expande hasta 17,04Å.

La composición mineralógica global es de 78% esmectita, 14% plagioclasa, 5% cuarzo <5%calcita, lo que indica que se trata de una bentonita.

BENTAJ

En esta ocasión el difractograma de muestra desorientada tiene los picos de reflexión asimétricos y la mayoría anchos, presenta abundante fondo lo que indica que hay fases poco cristalinas. La reflexión más estrecha y alta corresponde al cuarzo con una intensidad de 3,34Å, también hay plagioclasa aparte de los minerales de la arcilla, todos los minerales que contiene la muestra se encuentran cuantificados en la Tabla 1.

Los difractogramas correspondientes a los agregados orientados presentan fundamentalmente reflexiones basales de arcillas, que muestran cierta asimetría. La reflexión más intensa corresponde a la esmectita con un espaciado a 14,70Å que se expande hasta 16,89Å tras el tratamiento con etilenglicol. Se han detectado además pequeñas proporciones de sepiolita (12,4Å), illita (9,9Å) y caolinita (7,1Å).

La muestra tiene una composición global de 40% esmectita, 20% illita, 17% cuarzo, 13% plagioclasas, 10% sepiolita, caolinita <1%, lo que indica que se trata de una bentonita.

BENZAM

Para esta muestra el difractograma obtenido a partir de muestra desorientada presenta picos estrechos indicando fases bien cristalizadas, el pico con mayor intensidad corresponde al cuarzo con 3,34Å, el resto de la muestra corresponde a minerales de la arcilla. Una vez cuantificados los minerales se observa que lo más abundante de esta muestra son los minerales de la arcilla, de los cuales el mineral más abundante es la esmectita (Tabla 1).

En los difractogramas de los agregados orientados encontramos lo siguiente, en el agregado secado al aire los son picos estrechos, alargados y simétricos, pertenecen a la caolinita (7,2Å). Si comparamos la anchura a mitad de la altura de la reflexión 001 de la esmectita y de la caolinita, se observa que esta última tiene mejor cristalinidad. Tras el tratamiento con etilenglicol del agregado orientado la esmectita expande de tener una representación en 15,07Å a 16,94Å.

La muestra tiene una composición global de 68% cuarzo, 17% caolinita, 15% esmectita. Esta muestra al contener proporciones similares de caolinita y esmectita es difícil su clasificación. Si bien como tiene propiedades absorbentes, como se ha comentado en visu, se denominará bentonita.

• COMPARACIÓN ENTRE MUESTRAS DE BENTONITAS

MUESTRAS	MINERALOGÍA GLOBAL							CRISTALINIDAD
	Qtz	Pl	Cal	Knt	Sep	Ill	Sme	
ZA	0,05%	0,14%	<5%				0,78%	0,97° 2θ
BENTAJ	0,17%	0,13%		<1%	0,1%	0,2%	0,4%	1,09° 2θ
BENZAM	0,68%			0,17%			0,15%	0,65° 2θ

Tabla 2. Composición mineralogía global de las muestras que pertenecen a bentonitas. Cts.: cuarzo, Pl.: plagioclasa, Cal: calcita, Kln: caolinita, Sep: sepiolita, Ill: illita, Sme: esmectita.

Los difractogramas indican que la muestra que contiene mayor fondo es BENTAJ, lo que implica que es la muestra que contiene las fases más amorfas o pobremente cristalinas. El contenido en cuarzo y en plagioclasa es muy variable en las tres muestras, siendo BENZAM la única que no contiene plagioclasa, esto refleja los diferentes medios en los que se han formado estas bentonitas. BENZAM tiene la mayor cantidad de cuarzo (68%), seguida de BENTAJ (17%) y finalmente ZA (5%). (Tabla 2.). En cuanto a los contenidos de esmectita también son variables, se observa que a mayor cantidad de este mineral menor cantidad de cuarzo contiene la muestra y viceversa (Tabla 2). La única muestra que contiene calcita es ZA, a la cual se le hizo un tratamiento con ácido para eliminarla. Los minerales de sepiolita e illita únicamente aparecen en la muestra de BENTAJ.

Los resultados de la cristalinidad de la esmectita indican que la muestra más cristalina es BENZAM (0.65 °2θ), la menos cristalina BENTAJ (1.09 °2θ) y, con una cristalinidad intermedia, la muestra ZA-1 (0.97 °2θ) (Tabla 2).

OL-140

El difractograma del agregado desorientado presenta fases muy cristalinas, como el cuarzo representado por una reflexión a 3,34Å, también se detecta plagioclasa (3,19Å), feldespato

potásico(3,24Å) y minerales de la arcilla (4,45Å), todas estas reflexiones son más anchas que la del cuarzo, e incluso se aprecia alguna reflexión asimétrica como en el caso de la reflexión que indica los minerales de la arcilla. Todas estas fases se han cuantificado en la Tabla 1.

Los difractogramas de los agregados orientados indican que los minerales de la arcilla que contiene la muestra son caolinita (7,22Å) e illita (10,06Å). En este caso no se encuentran cambios significativos en los espaciados de los minerales tras el tratamiento con etilenglicol. Por lo que se deduce que no hay fases expandibles.

La composición mineralógica global de la muestra es: 38% caolinita, 32% illita, 28% cuarzo, <5% plagioclasa y feldespato potásico, esto permite clasificar la muestra como una arcilla caolinífera.

PIRON

El difractograma de la muestra desorientada presenta reflexiones estrechas y simétricas siendo la más intensa la que pertenece al cuarzo a 3,34Å, siendo la fase más cristalina. También hay minerales de la arcilla representados por la reflexión a 4,46Å. La cuantificación de estos minerales se encuentra en la Tabla 1, en la que se puede observar que el cuarzo es mucho más abundante que los minerales de la arcilla.

En los difractogramas de los agregados orientados hay dos reflexiones altas estrechas y simétricas, pertenecen a la caolinita (7,18Å y 3.57Å). Adicionalmente también se detecta illita (10,07Å). En el difractograma del agregado orientado solvatado con etilenglicol no hay fases expandibles ya que no se encuentran cambios significativos en los espaciados de los minerales.

La composición mineralógica global es 90% cuarzo 9% caolinita y 1% illita, lo que permite clasificarla como una arenisca caolinífera.

• COMPARACIÓN ENTRE MUESTRAS CAOLINÍFERAS

MUESTRAS	MINERALOGÍA GLOBAL					CRISTALINIDAD
	Qtz	Pl	Kfs	Knt	Ill	
OL-140	28%	<5%	<5%	38%	32%	0,70° 2θ
PIRON	90%			9%	1%	0,27° 2θ

Tabla 3. Composición mineralógica global de las muestras caoliníferas. Qtz: cuarzo, Pl: plagioclasa, Kfs: feldespato potásico, Kln: caolinita, Ill: illita.

Principalmente existe una gran diferencia en el contenido en cuarzo y minerales de la arcilla, siendo mucho más abundante el cuarzo en la muestra de PIRON (Tabla 3). Estas muestras han tenido ambientes de formación distintos, OL-140 tiene un origen sedimentario mientras que PIRON se ha formado a partir de la alteración de un feldespato. Las fases minerales de los minerales de la arcilla son las mismas para las dos muestras pero contienen proporciones diferentes, esto se debe a que la muestra de PIRON es una arenisca caolinífera y la cantidad de minerales de la arcilla es mucho menor.

Los resultados de la cristalinidad de la caolinita nos indican que son claramente diferentes, siendo más cristalina la muestra PIRON (0.27 °2θ) que OL-140(0.70 °2θ).(Tabla 3.)

ST

En esta ocasión el difractograma de la muestra desorientada presenta unas reflexiones sobre un fondo importante, la más intensa pertenece a la sepiolita (12,13Å). La siguiente reflexión más intensa pertenece al cuarzo(3,34Å) siendo más estrecha y simétrica que la anterior, esto indica que el cuarzo es más cristalino que la sepiolita. Al cuantificar los minerales representados en la Tabla 1, se puede observar que es la muestra que más minerales de la arcilla presenta.

El difractograma del agregado orientado secado al aire presenta una reflexión intensa, ligeramente asimétrica y más ancha perteneciendo a la sepiolita a 12,15Å, el resto de las reflexiones son menos intensas. La mineralogía que aparece en los difractogramas de los agregados orientados es la siguiente: sepiolita (12,15Å) e illita (10,02Å). En este caso no se encuentran cambios significativos en los espaciados de los minerales tras el tratamiento con etilenglicol., por lo que se deduce que no hay fases expandibles.

La composición mineralógica total es 79% sepiolita, 13% cuarzo y 8% illita, lo que indica que se trata de una arcilla sepiolítica.

BENAL

En el difractograma del agregado desorientado hay picos estrechos que indican que la muestra contiene minerales bien cristalizados, por otra parte, también el difractograma presenta fondo lo que indica que, además, hay fases pobremente cristalinas.

El pico de la reflexión a 3,47Å es el de mayor intensidad correspondiendo a la mordenita. La segunda reflexión en intensidad está a 3,34Å, pertenece al cuarzo. No se ha podido hacer el estudio semicuantitativo para la muestra total ya que no se dispone del poder reflectante de la mordenita, y se ha realizado una estimación con las alturas relativas de las fases presentes, que son los datos que aparecen en la Tabla 1. Aunque los minerales de la arcilla son escasos, en la fracción <2 micras se ha detectado esmectita (50%), illita (26%) y sepiolita (24%), en este caso sí que se han utilizado los poderes reflectantes para el estudio semicuantitativo.

En el difractograma del agregado orientado secado al aire las reflexiones son anchas. Está la reflexión a 15,31Å de la esmectita junto con reflexiones características de la mordenita y del cuarzo. Tras el tratamiento con etilenglicol la reflexión de la esmectita se desplaza de 15,31Å a 17,55Å. Lo que refleja el comportamiento expandible de la esmectita.

Esta muestra sería una mordenita con cuarzo y arcillas.

➤ **4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)**

ZA

Se observan diferentes morfologías, hay unas morfologías planares e irregulares, comúnmente llamadas morfología en “flakes” (Figura 4. A.E). El espectro composicional obtenido asociado a la Figura 4.A (Figura 4.B) pertenece a una esmectita aluminica con menores proporciones de Mg>Fe por lo que puede corresponderse con una montmorillonita, la fórmula teórica de este mineral es la siguiente 44%SiO₂, 36% H₂O,18% Al₂O₃, 1% Na₂O, 1% CaO. El espectro composicional (Figura 4.E)

obtenido para la Figura 4.F indica que se trata también de una esmectita fundamentalmente aluminica con menores proporciones de Mg > Na > Ca > Fe siendo también una montmorillonita.

También se observan unos cristales con una morfología prismática, el espectro composicional obtenido (Figura 4.D) asociado a la Figura 4.C indica que este mineral trata de feldespato potásico, con evidencias de alteración.

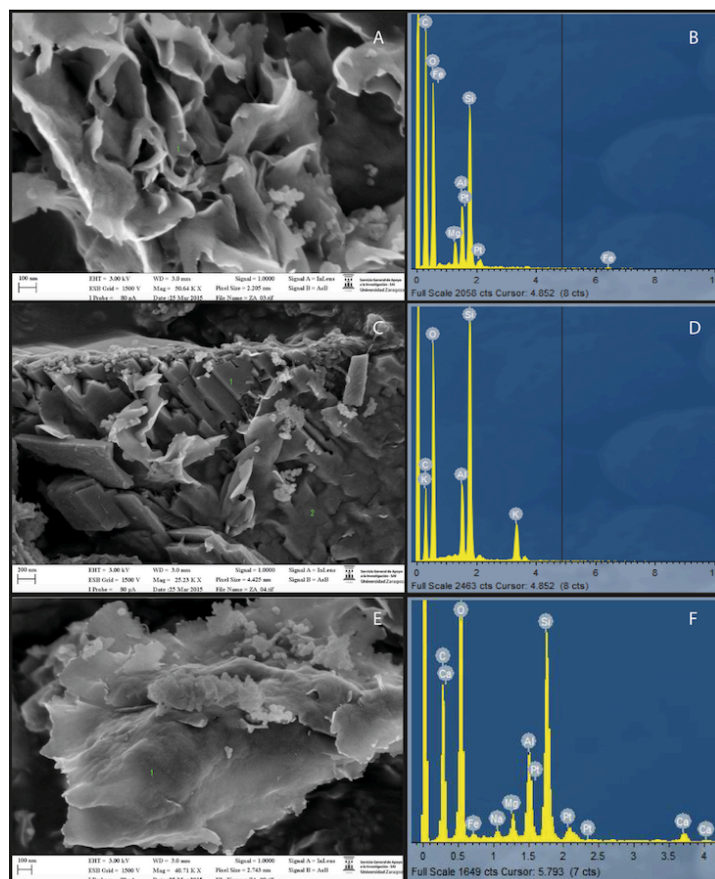


Figura 4. Imágenes obtenidas del estudio en el SEM de la muestra ZA. A: imagen de electrones secundarios mostrando cristales de esmectita. B: espectro composicional de partículas de esmectita. C: imagen de electrones secundarios mostrando cristales de feldespato. D: espectro composicional de partículas de feldespato. E: imagen de electrones secundarios mostrando cristales de esmectita. F: espectro composicional de partículas de esmectita.

BENTAJ

BENTAJ presenta unos fragmentos de color blancos y otros grises claramente diferenciables. La parte más blanquecina (Figura 5.A) de la muestra presenta fundamentalmente una morfología planar e irregular (morfología en “flakes”) son morfologías típicas de la esmectita, también se observa en menor cantidad unas morfologías planares y de tamaño que corresponden a la illita. El espectro composicional de la illita (Figura 5.B) presenta una composición típica de filosilicatos dioctaédricos y contiene más Al y K que la esmectita. La fórmula teórica de la illita es 54% SiO₂, 17% Al₂O₃, 12% H₂O, 7%K₂O, 3%MgO y 2%FeO.

El espectro Figura 5.C pertenece a la esmectita, contiene altos contenidos en Mg, por lo que puede corresponder a una saponita, su fórmula teórica es: 38% SiO₂, 19% MgO, 19% H₂O, 11% FeO, 11% Al₂O₃, 1%CaO, 1% Na₂O. Fundamentalmente la interlámina está formada por K y Ca. Parte del Mg está sustituido por Al y de modo muy accesorio por Fe en la capa octaédrica.

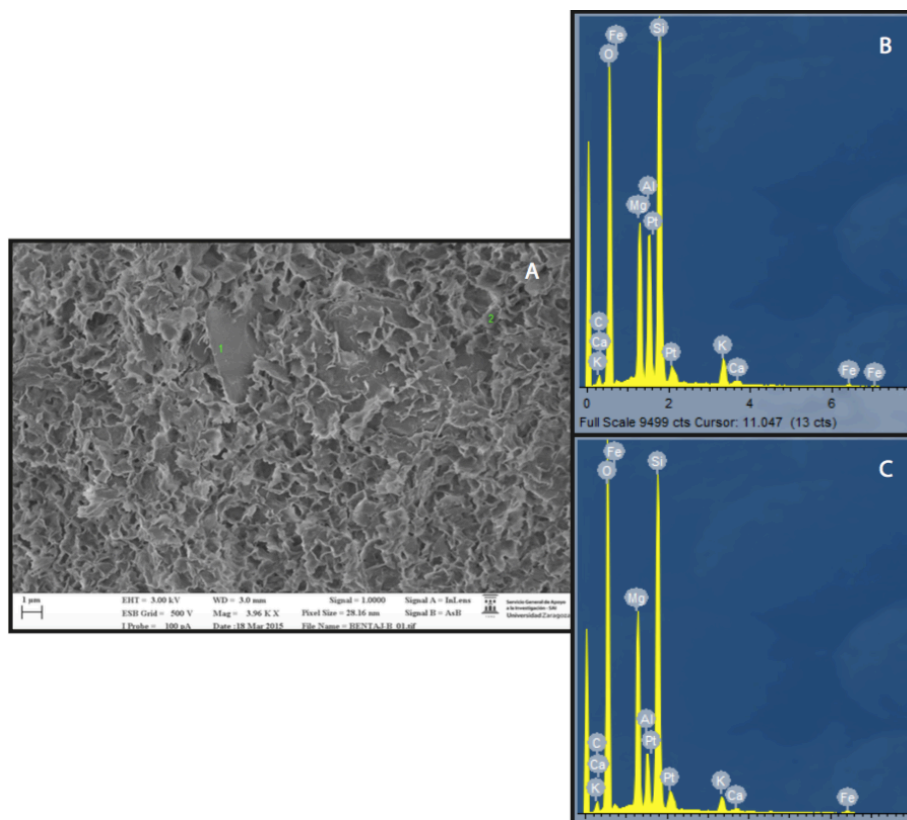


Figura 5. Imágenes obtenidas del estudio en el SEM de la muestra BENTAJ. A: imagen de electrones secundarios mostrando cristales de esmectita e illita. B: espectro composicional de partículas de illita. C: espectro composicional de partículas de esmectita.

La parte de color gris presenta una morfología en agregados fibrosos. El tamaño de estas fibras es muy variado midiendo desde 0,2 micras hasta unas 4,40 micras, tienen una disposición aleatoria sin orientación preferente. Corresponde con las características principales de la sepiolita (Figura 6.A). La fórmula teórica de la sepiolita es: 59% SiO₂, 26% MgO y 18% H₂O. El espectro Figura 6.B muestra que está compuesta fundamentalmente por Si y Mg, con unas proporciones muy bajas de Al > K > y Fe.

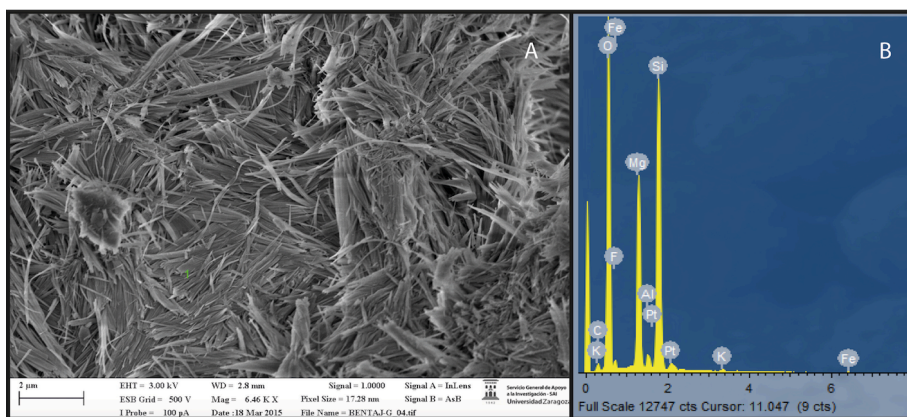


Figura 6. Imágenes obtenidas del estudio en el SEM de la muestra BENTAJ. A: imagen de electrones secundarios mostrando cristales fibrosos de sepiolita. B: espectro composicional de partículas de sepiolita.

BENZAM

Se aprecian dos tipos de morfologías muy diferentes (Figura 7. A.C). La primera morfología es planar hexagonal, de idiomorfa a subidiomorfa, su tamaño medio es de $0,6 \mu\text{m}$, siendo las de mayor tamaño de $1,4 \mu\text{m}$ (Figura 7. A). Según la morfología y la composición química obtenida de los espectros (Figura 7.B) se puede decir que pertenecen al mineral de la caolinita. Su fórmula teórica es 47% SiO_2 , 39% Al_2O_3 y 14% H_2O . Lo que indica el espectro es que esta muestra está compuesta fundamentalmente por Si y Al y porcentajes menores de Fe y Mg.

La siguiente morfología (Figura 7.C) son agregados planares y plegados, siendo típica de las esmectitas. El espectro Figura 7.D indica que trata de una esmectita fundamentalmente aluminica y además tiene K y Ca de la interlámina, pudiéndose clasificar como una montmorillonita, su fórmula teórica es 44% SiO_2 , 36% H_2O , 18% Al_2O_3 , 1% CaO y 1% Na_2O .

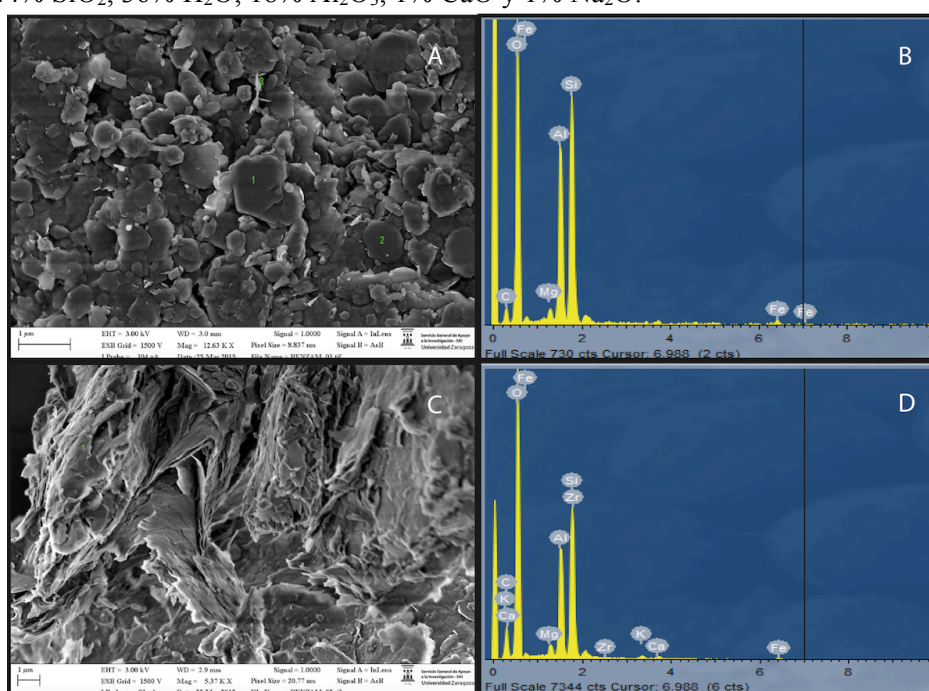


Figura 7. Imágenes obtenidas del estudio en el SEM de la muestra BENZAM. A: imagen de electrones secundarios mostrando cristales planares hexagonales de caolinita. B: espectro composicional de partículas de caolinita. C: imagen de electrones secundarios mostrando cristales de esmectita. D: espectro composicional de partículas de esmectita.

OL-140

En las imágenes recogidas por el SEM se observan dos morfologías diferentes (Figura 8. A.C), una de ellas corresponde a unos cristales con morfología subidiomorfa, habito planar y hojoso. Según los resultados obtenidos de los espectros (Figura 8. B) se puede decir que este mineral corresponde a la illita conteniendo una gran proporción de Al, su fórmula teórica es 54% SiO_2 , 17% Al_2O_3 , 12% H_2O , 7% K_2O , 3% MgO y 2% FeO .

La otra morfología son cristales planares subidiomorfos e idiomorfos pseudo hexagonales (Figura 8. C), el espectro composicional (Figura 8. D) indica que se trata de una caolinita formada fundamentalmente por Al y Si y bajas proporciones de K. Su fórmula teórica consta de 47% SiO_2 , 39% Al_2O_3 y un 14% H_2O .

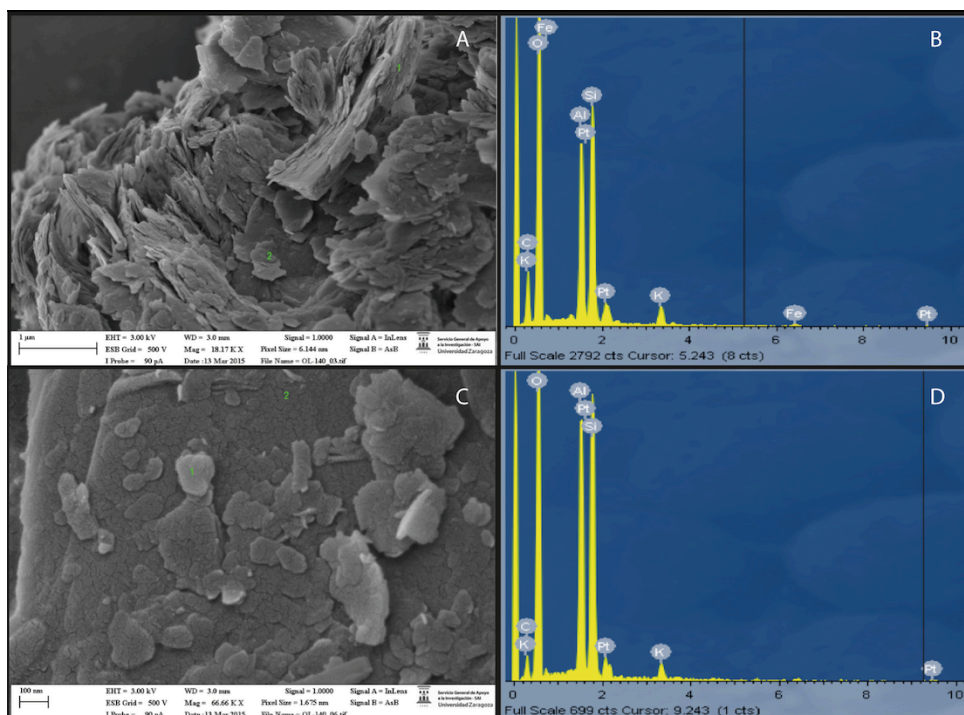


Figura 8. Imágenes obtenidas del estudio en el SEM de la muestra OL-140. A: imagen de electrones secundarios mostrando cristales de illita. B: espectro composicional de partículas de illita. C: imagen de electrones secundarios mostrando cristales de caolinita. D: espectro composicional de partículas de caolinita.

PIRON

En general se observan morfologías (Figura 9. A.C), pseudohexagonales y planares, con tamaños muy heterométricos. Estos cristales en ocasiones se disponen en agregados en libro, su tamaño medio es de $0.8 \mu\text{m}$ y el grosor varía desde $43,36\text{nm}$ hasta $217,3\text{nm}$. El espectro recogido de esta muestra (Figura 9. B) indica que se trata de caolinitas fundamentalmente compuestas de Al y Si, ya que sólo se observa además de estos dos elementos el Pt que corresponde al recubrimiento. La fórmula teórica de la caolinita es $47\% \text{SiO}_2$, $39\% \text{Al}_2\text{O}_3$ y un $14\% \text{H}_2\text{O}$.

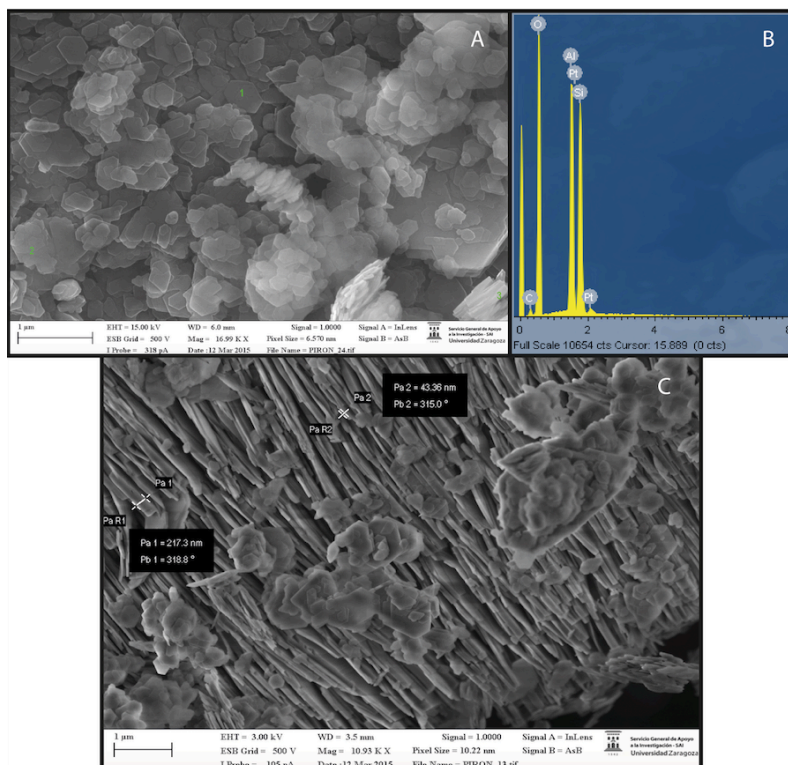


Figura 9. Imágenes obtenidas del estudio en el SEM de la muestra PIRON. A: imagen de electrones secundarios mostrando cristales de caolinita. B: espectro composicional de partículas de caolinita. C: imagen de electrones secundarios en detalle, mostrando cristales de caolinita.

ST-

ST está compuesta por minerales con morfología en forma de fibras (Figura 10. A.C.D), se encuentran tanto individuales como formando agregados. La disposición de las fibras es aleatoria, su tamaño medio de longitud 1µm, siendo las de mayor tamaño de unas 2µm. Según la morfología y los datos de los espectros se puede clasificar como sepiolita, la fórmula teórica de la sepiolita es 59% SiO₂, 26% MgO y 18% H₂O.

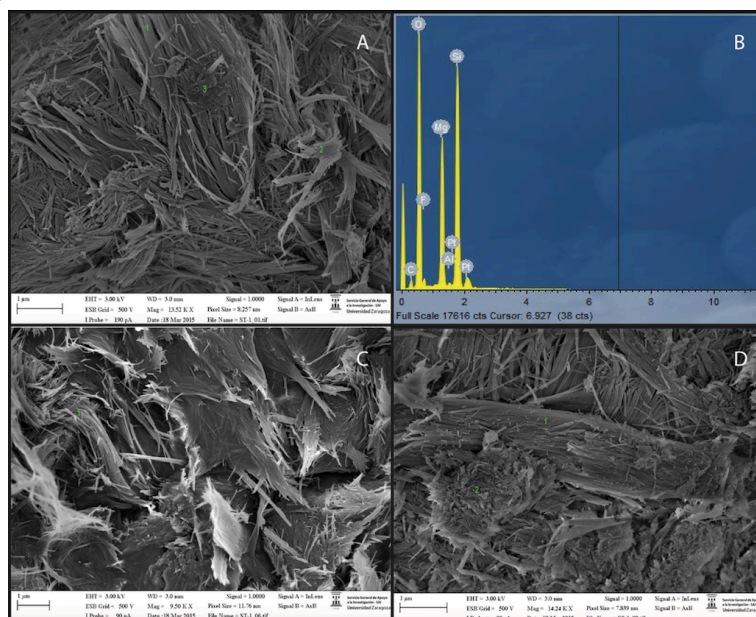


Figura 10. Imágenes obtenidas del estudio en el SEM de la muestra ST. A: imagen de electrones secundarios mostrando cristales fibrosos de sepiolita. B: espectro composicional de partículas de

sepiolita. C: imagen de electrones secundarios mostrando agregados de sepiolita. D: imagen de electrones secundarios mostrando cristales de sepiolita.

BENAL

Esta muestra presenta diferentes morfologías (Figura 11.), unas morfologías son planares - onduladas de esmectita tipo “flakes” (Figura 11.A). Los espectros (Figura 11.B) indican que se trata de un filosilicato aluminico (dioctaédrico), con $Al > Mg > Fe$ con K y Ca en la interlámina. Se podría decir que pertenece a la montmorillonita ya que su fórmula teórica es 44% SiO_2 , 36% H_2O , 18% Al_2O_3 , 1% Na_2O , 1% CaO .

También presenta unos cristales de morfología fibrosa, su longitud varía entre 0,2 μm y 1,9 μm (Figura 11.B), los espectros obtenidos indican que son unas fases aluminosilicatadas, y con pequeñas proporciones de K, Ca y Na. Con todos estos datos se puede deducir que el mineral del que hablamos es la mordenita, su fórmula teórica en óxidos es la siguiente: 67% SiO_2 , 13% Al_2O_3 , 4% Na_2O , 3% CaO , 1% K_2O y finalmente 12% H_2O .

En los análisis también se observa la presencia de Pt debido al recubrimiento de la muestra. En contenidos muy bajos se encuentra el Fe y el Mg, estos elementos se pueden encontrar porque están sustituyendo el Al, o por una contaminación del análisis con otras fases no detectadas por DRX por estar en cantidades muy bajas.

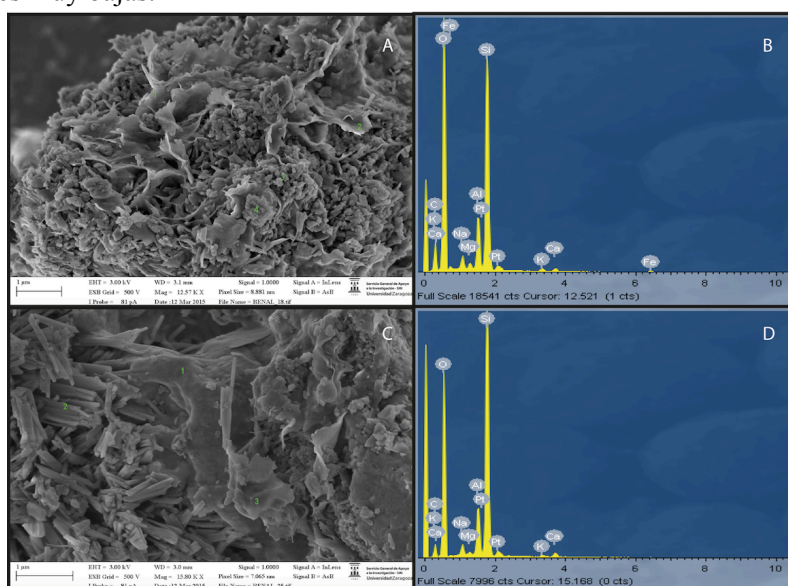


Figura 11. *Imágenes obtenidas del estudio en el SEM de la muestra BENAL. A: imagen de electrones secundarios mostrando cristales planares e irregulares de esmectita. B: espectro composicional de partículas de esmectita. C: imagen de electrones secundarios mostrando cristales fibrosos de mordenita. D: imagen de electrones secundarios mostrando cristales de mordenita.*

➤ 4.4 RESULTADOS DE CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE CATIONES (CIC) Y CATIONES CAMBIABLES

La capacidad de intercambio catiónico se refiere a la capacidad que tiene un suelo o una muestra arcillosa para retener y liberar iones positivos, según su contenido en arcillas y materia orgánica. Las arcillas están cargadas negativamente, por lo que suelos con mayores concentraciones de arcillas tienen capacidades de intercambio catiónico mayores. Generalmente se expresa en términos de

miligramos equivalentes de hidrógeno por 100 gramos. Los datos obtenidos para las muestras objeto de estudio se muestran en la Tabla 4.

Los resultados del estudio CIC indican que la muestra con mayor CIC corresponde a BENAL con 156,7 meq/100g y la muestra con menor CIC corresponde a PIRON con 1,91 meq/100g. (Tabla 4.). Lo que implica que las muestras ricas en esmectita tienen mayor CIC que las ricas en caolinita.

Las tres muestras ricas en esmectitas (ZA, BENTAJ, BENZAM) presentan valores de CIC para el Mg y el Ca altos. La muestra ZA presenta un valor de CIC para el Na ligeramente mayor que las otras dos, ya que es la única en la que se había detectado Na en los análisis de SEM. El CIC para el K de estas muestras es muy bajo, porque contienen proporciones muy bajas de K en la interlámina. Las muestras caoliníferas (OL-140 y PIRON) presentan valores de CIC muy bajos para todos los elementos, debido a que la caolinita no tiene posiciones estructurales en las que puedan entrar (Tabla 4.). La arcilla sepiolítica (ST) presenta un CIC para el Mg alto, ya que es un silicato de magnesio y este elemento pueda estar en diferentes posiciones estructurales. El resto de elementos apenas entran en la estructura. La muestra rica en mordenita (BENAL) presenta altos valores de CIC para Ca y Na ya que son elementos muy abundantes en su composición y fácilmente intercambiables.

Muestra	Mg meq/100g	Ca meq/100g	Na meq/100g	K meq/100g	Fe meq/100g	C.I.C.
ZA	36,6	24,13	6,13	1,53	0	68,39
BENTAJ	70,47	52,29	1,6	2,42	0	126,76
BENZAM	18,09	40,68	1,11	1,21	0	61,09
OL 140	4,26	9,78	0,39	1,93	0,01	16,37
PIRON	0,72	0,97	0	0,22	0,01	1,91
ST	56,76	1,74	1,55	0,93	0	60,97
BENAL	8,82	56,58	83,23	8,08	0	156,7

Tabla 4. Resumen de los datos obtenidos para todas las muestras tras el estudio de CIC.

Las muestras con CIC altos en general, presentarán propiedades absorbentes, lo que implicaría que el orden decreciente en absorción sería el siguiente: BENAL, BENTAJ, ZA, BENZAM, ST, OL-140 y PIRON.

Si comparamos el CIC total de las tres bentonitas el más alto es la de BENTAJ. El hecho de que esta muestra no sea la más rica en esmectita, implicaría que sean las características de la esmectita, no la abundancia, la genera un valor más alto de CIC. La esmectita de BENTAJ es saponítica y además muy pobremente cristalina, lo que sugiere que estos defectos estructurales sean lo que favorece el CIC y por tanto la capacidad de absorción.

➤ 5.5 SUPERFICIE ESPECÍFICA POR ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se emplean para determinar el tamaño de los poros, tanto de la superficie externa como de los microporos, y el valor real de área superficial de las partículas que forman la muestra, teniendo en cuenta que a medida que disminuye el tamaño del poro aumenta el potencial de adsorción. La superficie específica, es el resultado de sumar la superficie interna y la superficie externa. Los datos se muestran en la Tabla 5 y además se muestra el volumen total de poros, y el volumen de los microporos para cada muestra. No se dispone de los datos de la muestra BENAL (rica en mordenita) debido a problemas analíticos.

Las muestras con menor cantidad de poros son las caoliníferas (OL-140 y PIRON) ya que la caolinita no tiene porosidad estructural. Las bentonitas (ZA, BENTAJ y BENZAM) tienen valores notablemente más altos que las caoliníferas ya que tienen una estructura más porosa, fundamentalmente en la interlámina, y mayor cantidad de defectos estructurales. En la Tabla 5 se observa que los datos de superficie específica de estas tres muestras varían en el mismo sentido que la CIC. La arcilla sepiolítica (ST) presenta una superficie específica altísima, lo que refleja su estructura porosa y con canales estructurales, y por tanto altos valores de absorción.

Muestra	Sup. Interna m ² /g	Sup. Externa m ² /g	Sup. Específica m ² /g	Vol.microp cm ³ /g	Vol. Total poros cm ³ /g
ZA	38	52	90	0.01583	0.1382
BENTAJ	71	99	170	0.02966	0.2029
BENZAM	14	26	40	0.00599	0.0819
OL-140	7	24	31	0.00296	0.1069
PIRON	3	6	9	0.00113	0.0317
ST	187	128	315	0.07603	0.4542

Tabla 5. Resumen de los datos obtenidos tras el estudio de superficie específica y volumen de poros.

5. DISCUSIÓN

Las muestras analizadas en este trabajo son muy diversas, si bien, excepto la muestra con mordenita, el resto tienen contenidos significativos en uno o dos tipos de filosilicatos.

MUESTRAS DE BENTONITAS

Respecto a las bentonitas, se observa que cuanto más esmectita tiene la muestra, menor cantidad de cuarzo contiene. Esto puede relacionarse con el ambiente de formación de cada muestra. La bentonita ZA, que se forma por alteración hidrotermal en la zona de Cabo de Gata, contiene altos contenidos en esmectita lo que sugiere que procede de una zona en la que la alteración ha sido muy intensa y solo hay pequeñas proporciones de cuarzo y plagioclasa de la roca original. La bentonita (BENTAJ), es una bentonita sedimentaria en la que la esmectita es rica en Mg (saponita) y se formó por precipitación en un medio lacustre. El resto de fases, cuarzo y plagioclasa, serían detríticas y procederían del área fuente. La tercera bentonita BENZAM, corresponde a la bentonita más rica en cuarzo, ésta se forma por alteración de un granito (Tamame Sayago) lo que podría explicar la gran cantidad de cuarzo que contiene.

La cristalinidad de las esmectitas de cada muestra es distinta, esto se puede relacionar con la génesis de este mineral, cuanto mayor es la temperatura de formación más cristalina es la esmectita, y por tanto más bajo el valor del índice de cristalinidad. La esmectita de origen sedimentario es la menos cristalina, debido probablemente a que se forme a una temperatura menor que las esmectitas de origen hidrotermal que se formaron a temperaturas superiores, por ejemplo, la de la zona de Cabo de Gata se formó a 70°C Leone et al., (1983) y Linares (1985)

Las tres muestras ricas en esmectitas (ZA, BENTAJ, BENZAM) presentan valores de CIC para el Mg y el Ca altos, reflejando la composición de la interlámina. La muestra ZA presenta un valor de CIC para el Na ligeramente mayor que las otras dos, ya que es la única que contiene Na en la interlámina. El CIC para el K de estas muestras es muy bajo, porque contienen proporciones muy bajas de K en la interlámina.

Las bentonitas (ZA, BENTAJ y BENZAM) tienen valores notablemente altos de superficie específica lo que sugiere propiedades absorbentes.

El hecho de que la bentonita con saponita (BENTAJ) tenga los valores más altos de CIC y superficie específica, indica que será la más absorbente, y posiblemente éstas características estén relacionadas con su génesis sedimentaria, y por tanto, de muy baja temperatura. En ambientes de muy baja temperatura las estructuras cristalinas son muy defectuosas y el tamaño de cristal muy pequeño.

USOS DE LAS BENTONITAS

La mineralogía, propiedades químicas y físicas de las tres bentonitas indican que tienen interés como absorbentes, por ejemplo: para absorber los residuos de mascotas, decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cerveza, etc. Si bien la más apropiada para este uso sería la BENTAJ.

Además del uso como absorbentes, existen otras aplicaciones para las bentonitas, las más destacados son los siguientes: para arenas de moldeo, lodos de perforación, peletización, material de sellado, o ingeniería civil, entre otros Doval Montoya (1990) y Grim (1968).

MUESTRAS CAOLINÍFERAS

En las muestras caoliníferas (OL-140 y PIRON) se observa que la principal característica que las diferencia es la cantidad de cuarzo que contiene cada muestra, OL-140 tiene un 28% mientras que PIRON tiene un 90%.

Ambas muestras presentan valores bajos de CIC para el Mg y Ca, siendo para PIRON prácticamente nulos y un poco más altos para OL-140, esto puede deberse a que OL-140 presenta en muestra total más illita que PIRON. Las dos muestras también tienen una superficie específica baja, siendo más elevada para OL-140, estos resultados pueden deberse a que la caolinita no tiene porosidad estructural. PIRON tiene una cristalinidad de $0,27^{\circ}2\theta$ mientras que en OL-140 es de $0,70^{\circ}2\theta$. Todo esto es resultado de que ambas muestras se han formado en ambientes diferentes, OL-140 es sedimentaria (zona de Oliete) y se ha formado a una temperatura menor que PIRON que se ha formado por alteración hidrotermal de feldespatos potásicos. Debido a todo esto la caolinita de OL-140 tiene más superficie específica pudiéndose deber a que se ha formado a menor temperatura y sus estructuras cristalinas son más defectuosas que las de PIRON formadas a mayor temperatura.

USOS DE LAS MUESTRAS CAOLINÍFERAS

Las propiedades de las muestras caoliníferas indican que PIRON se podría utilizar como caolín lavado, para esto sería necesario eliminar la mayor parte posible del cuarzo y así obtener un concentrado de caolín relativamente puro y blanco. Una vez realizado este proceso, los principales usos que tendría serían los siguientes: industria del papel, industria cerámica y refractarios, en estas industrias se tiene en cuenta tanto la pureza como el tamaño de grano. También puede usarse como pigmento blanco. PIRON al ser muy blanca podría decirse que sus usos más adecuados serían para la industria del papel o como pigmento blanco. La Muestra OL-140 es una muestra de arcilla caolinífera con materia orgánica y, por tanto, muy plástica que puede destinarse a usos como la fabricación de gres porcelánico, sanitarios y refractarios. (Mesa López, 1990).

MUESTRA ST

La muestra ST presenta una gran cantidad de sepiolita (79% en la composición mineralógica total) y presenta valores para CIC medios. Es la muestra, de las estudiadas, que tiene mayor valor de superficie específica, esto se debe a la estructura interna en canales que tiene la sepiolita. Esta muestra se ha formado en un ambiente sedimentario mediante precipitación en un medio lacustre, alcalino y evaporítico, en la Cuenca de Madrid (zona de Toledo).

USOS DE LA SEPIOLITA

Las propiedades físicas y químicas de la sepiolita indican que tiene un elevado poder absorbente por lo que éste sería uno de los mejores usos para esta muestra. Se utiliza como absorbente para cama de gatos, descontaminación de suelos, derrames de fluidos como la gasolina y el aceite en accidentes, etc. Entre otros usos se destaca: como soporte en aerosoles y aerogeles para pesticidas y fertilizantes, procesos de filtración y clarificación y en nutrición animal, entre otros. (Doval et al. 1991).

MUESTRA BENAL

La muestra que menor cantidad de minerales de la arcilla presenta es BENAL con <5%, es la única muestra que contiene mordenita. Tiene el mayor valor en CIC (156,7 meq/100g), Na y Ca son los elementos con mayor valor de CIC en esta muestra ya que estos elementos están presentes en la composición de la mordenita y, en posiciones intercambiables. BENAL se formó por la alteración hidrotermal de las rocas volcánicas del Cabo de Gata.

USOS DE LAS ZEOLITAS

Existen numerosas aplicaciones para las zeolitas naturales como: carga en la industria del papel para la mejora de la calidad de impresión, relleno de poros y fibras, aporte de brillo, opacidad, retención y blancura (Castellanos y Soca, 2002); áridos ligeros en construcción (Rosell, 2007; Fuentes, y Martínez, 2007; Costafreda, y Calvo, 2007); y descontaminantes de residuos sólidos, líquidos y gaseosos (Febles et al. 2007) entre otros.

6. CONCLUSIONS

The mineralogy and texture of the samples indicate that there is a clear relation between the genesis conditions and the mineralogy, crystalchemical parameters and chemical composition of the phases.

Bentonites contains abundant smectite with a high cation exchangeability, therefore, they can easily change the interlayer cations. The three bentonite samples (ZA, BENTAJ and BENZAM) show high values of CIC for Mg and Ca implying that calcium and part of magnesium are in the interlayer. The three samples present high specific surface values, both due to the typical structure of smectite and the crystalline defects associated with the low-temperature environment in which they have been formed.

The samples which contain kaolinite (PIRON and OL-140) present low values both for CIC and specific surface. This is due to the fact that kaolinite hardly has structural porosity.

The sepiolite-rich clay (ST) has a medium CIC value, because this sample is rich in Mg and it is the only element with a high value in cation exchange, however, this sepiolite-rich clay has the greatest specific surface due to the channel-like structure.

The mordenite-rich sample (BENAL) has the highest CIC value. This result is related to the composition of this aluminum silicate mineral that contains Na and Ca in interchangeable positions.

Finally, it has been verified that due to the distinct physical and chemical characteristics of the samples, they can be used for different applications, being the bentonites (ZA, BENTAJ and BENZAM) and the sepiolite-rich clay (ST) useful as absorbents. The suitable use for the kaolinite-rich clay (OL-140) would be for the industry of refractory and ceramic pavements and the kaolinite-rich sandstone (PIRON) would be destined for the paper industry. Finally, the mordenite sample (BENAL), is appropriate for removing solid, liquid and gaseous wastes.

7. BIBLIOGRAFÍA

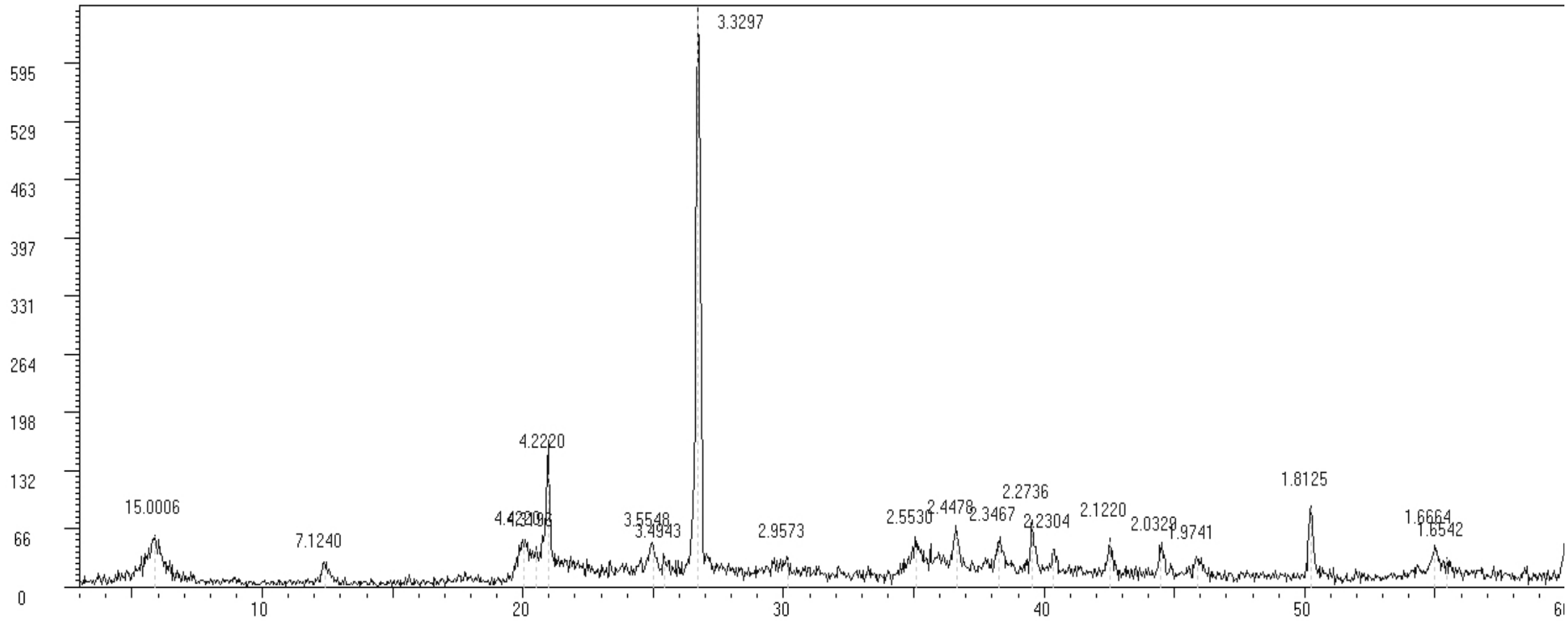
- Aguilar, M.J., Ramírez del Pozo, J. & Riba, O. (1971): *Algunas precisiones sobre la sedimentación y paleoecología del Cretácico inferior de la zona de Utrillas-Villarroya de los Pinares* (Teruel). *Estudios Geológicos*, 27, 497-512.
- Alberdi, M. T., Hoyos, M., Junco, F., López Martínez, N., Morales, J., Sese, C. And Soria, M.D. (1984): *Bioestratigraphy and sedimentary evolution of continental neogene in the Madrid area*. *Paleobiologie continentale*, 14, 47-68.
- Alonso, A. M., Calvo, J. P. y García del Cura, M. A. (1986): *Sedimentología y petrología de los abanicos aluviales y facies adyacentes en el neógeno de Paracuellos del Jarama*. *Estudios Geológicos*. 42, 79-101.
- Azcarate, J.E. (1988): *Descubrimiento de yacimientos de caolín en la comarca de Sayago (Zamora-Salamanca); un nuevo distrito minero con trascendencia regional e internacional*. VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia, Oviedo. 652-664p.
- Bauluz, B., Mayayo, M. J., Yuste, A., González López, J.M. (2008): *Genesis of Kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEM and TEM*. *Clay Minerals*, 43, 459- 475.
- Biscaye, P.E. (1965): *Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic ocean and adjacent seas and ocean*. *Geol. Soc. Am. Bulletin*, 76, 803-832.
- Bjorlykke, K., Nedkvitne, T., Ramm, M. & Saigal, G.C. (1992): *Diagenetic process in the Brent Group (Middle Jurassic) reservoirs of the North Sea: An overview*. Pp. 263-287 in: *Geology of the Brent Group* (Morton, A.C., Haszeldine, R.S., Giles, M.R. & Brown, S. editors). Special Publication 61, Geological Society, London
- Blackburn, G.A. (1984): *Diagenetic history and reservoir quality of a Brent sand sequence*. *Clay Minerals*, 19, 377-389.
- Breck, D.W. (1974): *Zeolite Molecular Sieves*, John W. & Sons, New York. USA, 771 p.
- Blanco, J. A. (2005): *Aportación de los estudios mineralógicos en los criterios de prospección de arcillas blancas en Sayago-Zamora*. Resúmenes de la XIX Reunión de la SEA. Salamanca. 47-48p.
- Bundy, W.M. (1993): *The diverse industrial applications of kaolin*. In: Murray, H., Bundy, W., Harvey, C. (Eds.), *Kaolin Genesis and Utilization*. Special Publ., vol. 1. The Clay Minerals Society, Boulder, CO, 43– 74p.
- Bustillo, M. A. y Martín Serrano, A. (1980): *Caracterización y significado de las rocas silíceas y ferruginosas del Paleoceno de Zamora*. *Tecniterrae*, 36, 14-29p.
- Castellanos, J. y Soca, M. (2002): *Zeolita, contribución al desarrollo sostenible. Curso internacional de zeolita y sus aplicaciones*. Ecuador. 10 p.
- Costafreda, J.L. y Calvo, B. (2007): *Calidad de las rocas zeolitizadas de Cabo de Gata como agregados activos en cementos puzolánicos resistentes a los sulfatos y al agua de mar*. V Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Panamá. 13 p.
- Doblas, M. And Oyarzun, R. (1989): *Neogene extensional collapse in the western Mediterranean (Betic-Rif Alpine orogenic belt): implications for the genesis of the Gibraltar Arc and magmatic activity*. *Geology*, 17, 430-433.
- Doval Montoya, M. (1990): *"Bentonitas"*. En: *Recursos Minerales de España*. Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frias. Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 45-69.
- Doval Montoya, M., García Romero, E., Luque Del Villar, J., Martín-Vivaldi Caballero, J. L. y Rodas González, M. (1991): *"Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones"*. En: *Yacimientos Minerales*. Editores: R. Lunar y R. Oyarzun. Editorial Centro de Estudios Ramón Areces, S. A. Madrid. pgs 582-608.
- Doval, M., García Santiago, P., Domínguez, M. C. y Brell, J. M. (1985): *Mineralogía de la arcillas de las facies evaporíticas de la cuenca del Tajo*. *BoJ. Soc. Española Mineralogía*, 8,257-269.

- Ehrenberg, S.N.(1991): *Kaolinized, potassium-leached zones at the contacts of the Garn formation, Haltenbanken, mid-Norwegian continental shelf*. Marine Petroleum Geology, 8, 250-269.
- Eisenhour, D.D. y Brown, R.K.(2009): *Bentonite and its impact on modern life*. Elements, 5, N2, 83-88p.
- Febles,J.,Escobar, L. y Carreau, J.(2007): *Empleo de zeolita natural en el tratamiento de residuales orgánicos*. Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007.8p.
- Fuentes, E. y Martínez, M. (2007): *Fabricación de morteros industriales para la construcción*. Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2007. pp.1-10.
- Galán, E. (1979): *The fibrous clay minerals in Spain*.VIII Conf.Clay Min. and Petr. Teplice,239-249.
- Galán, E. y Castillo, A. (1984): *Sepiolite-Palygorskite in Spanish Tertiary Basins: Genetical patterns in continental environments*. In: *Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Use*. (A. Singer and E. Galán, eds.). Developments in Sedimentology, 37, Elsevier, 87-124.
- Gaupp, R., Matter, A., Platt, J., Ramseyer, K. & Walzebeck, J. (1993): *Diagenesis and fluid evolution of a deeply buried Permian (Rotliegende) gas reservoir, Northwest Germany*. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 77, 1111-1128.
- Goodchild, M.W. & Whitaker, J.C.M. (1986): *A petro-graphic study of the Rotliegendes sandstone reservoir (Lower Permian) in the Rough gas field*. Clay Minerals, 21, 459-477.
- Grim, R. E. & Guven, N. (1978): *"Bentonites: Geology, Mineralogy and Uses"*. New York. Amsterdam. Elsevier.
- Hancock, N.J. (1978): *Possible causes of Rotliegend sandstone diagenesis in northern West Germany*. Journal of the Geological Society, London, 135, 35-40.
- Hancock, N.J. and Taylor, A.M. (1978): *Clay mineral diagenesis and oil migration in the Middle Jurassic Brent sand formation*. Journal of the Geological Society, London, 135, 69-72.
- Hunt, J.M. (1979): *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman, San Francisco.
- Ispording, W. C. (1973): *Discussion of the occurrence and origin of sedimentary palygorskite-sepiolite deposits*. Clays Clay Miner., 21, 391-401.
- Juliver, M., Fontbote, J. M., Ribeiro, A. Y Conde, L. (1972): *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares a escala 1:1.000.000*. I.G.M.E, Memoria explicativa, 113p.
- Leguey, S., Ordóñez, S., García del Cura, M. A. y Medina, J. A. (1984): *Estudio geoquímico y mineralógico de las facies arcósicas distales de la cuenca de Madrid*. J Congreso Español de Geología, 2, 355-371.
- Leguey, S., Pozo, M., & Medina, J. A. (1989): *Paleosuelos de sepiolita en el neógeno de la cuenca de Madrid*. Estudios Geológicos, vol. 45(5-6), 279-291.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecchi, G., Pochini, A. and Linares, J. (1983): *Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: A stable isotope study*. Clay Minerals, 18, 227-238.
- Linares, J. (1985): *The process of bentonite formation in Cabo de Gata, Almería, Spain*. Mineralogica et Petrographica Acta, 17-33.
- López Ruiz, J. y Rodríguez- Badiola, E. (1980): *La región volcánica neógena del sureste de España*. Estudios Geológicos. 36, 5-63.
- Machado Macías, E.(2012): *Arcillas Especiales de Tamame de Sayago (Zamora): Mineralogía, Génesis y Propiedades*. Tesis Doctoral, Univ. de Salamanca, 492p.
- Megías, A. G., Leguey, S. y Ordóñez, S.(1982): *Interpretación tectosedimentaria de fibrosos de la arcilla en series detríticas continentales*. V Congreso Latinoamericano Geología, Actas JI,427-439.
- Mesa López-Colmenar J. (1990): *"Caolín y arcillas caolínferas" En: Recursos Minerales de España*. Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frias. Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 27-44.
- Peropadre, C. (2012): *El Aptiense del margen occidental de la cuenca del Maestrazgo: controles tectónico, eustático y climático en la sedimentación*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. 649p

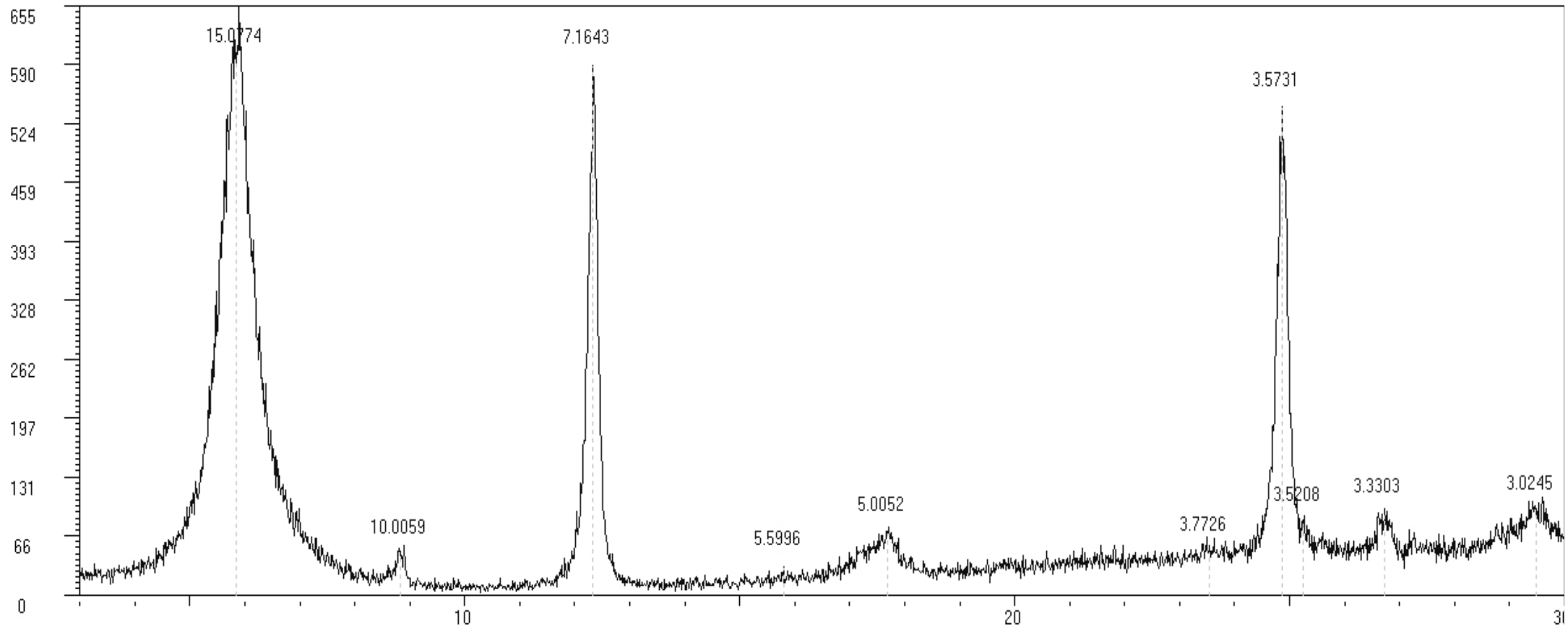
- Platt, J.D. (1993): *Controls on clay mineral distribution and chemistry in the early Permian Rotliegend of Germany*. Clay Minerals, 28, 393-416.
- Platt, J.P. and Vissers, R.L.M. (1989): *Extensional collapse of thickened continental lithosphere: a working hypothesis for the Alborán Sea and Gibraltar Arc*. Geology. 17, 540-543.
- Pye, K. & Krinsley, D.H. (1986): *Diagenetic carbonate and evaporite minerals in Rotliegend aeolian sand- stones of the southern North Sea: their nature and relationship to secondary porosity development*. Clay Minerals, 21, 443-457.
- Ramírez del Pozo, J., Porteo García, J.M., Olivé Davó, A. (1973): *Mapa geológico de España 1:50.000, hoja n° 635(Fuentes) y memoria*. I.G.M.E, Madrid 36p.
- Rodríguez Fernandez, L.R., Belido, F., Díez, A., González Clavijo, E., López Olmedo, F., Martín, C., Martín Parra, L.M., Rubio, F., Martín Serrano, A.,(2004): *Mapa geológico de España 1: 2.000.000 I.G.M.E*
- Rosell, M. (2007): *Influencia del tamaño de partícula de zeolita en su actividad puzolánica*. Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias. pp.1-9.
- Rossel, N.C. (1992): *Clay mineral diagenesis in Roetliegend aeolian sandstones of the southern North Sea*. Clay Minerals, 17, 69-77.
- Rytuba, J.J., Arribas, A.Jr., Cunningham, C.G., Podwysocki, M.H., McKee, E. H., Arribas, A.(1988): *Rodalquilar deposits, Spain, First example of caldera-related epithermal gold mineralization in Europe: Part I, Caldera evolution*. Geological Society of America Bulletin, Abstracts with program. 20: A351.
- Schultz, L.G. (1064): *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierre shale*. U.S. Geol. Prof. Paper, 391-c,31.
- Siemcalsa, (1997): *Mapa Geológico y Minero de Castilla y León*. Escala 1:400.000. Macrolibro, S.A. Siemcalsa (Ed), Valladolid, 460p.
- Siffert, B. And Wey, R. (1962): *Synthese d`une sépiolite à temperatura ordinaire*. C.R. Acad. Sci., París, 254, 1460-1462.
- Sommer, F. (1978): *Diagenesis of Jurassic sandstones in the Viking Graben*. Journal of the Geological Society, London, 135, 63-67.
- Villar Alonso, P., Díez Montes, A., Mediavilla López, R., Herrero Hernández, A., Sanz Santos, M.A., Rodríguez Fernández, L.R. (1992): *Mapa geológico de España 1:50.000, hoja n°424 (Almeida) y memoria*. I.G.M.E, Madrid. 94p.
- Costafreda Mustelier, J.L. (2008): Tesis Doctoral: *Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería)*. Universidad politécnica de Madrid. 447p
- Wollast, R., Mackenzie, F. T. And Bricker, O. P. (1968): *Experimental precipitations and génesis of sepiolite at earth surface conditions*. Amer. Mineral., 53, 1645-1662.

ANEXOS

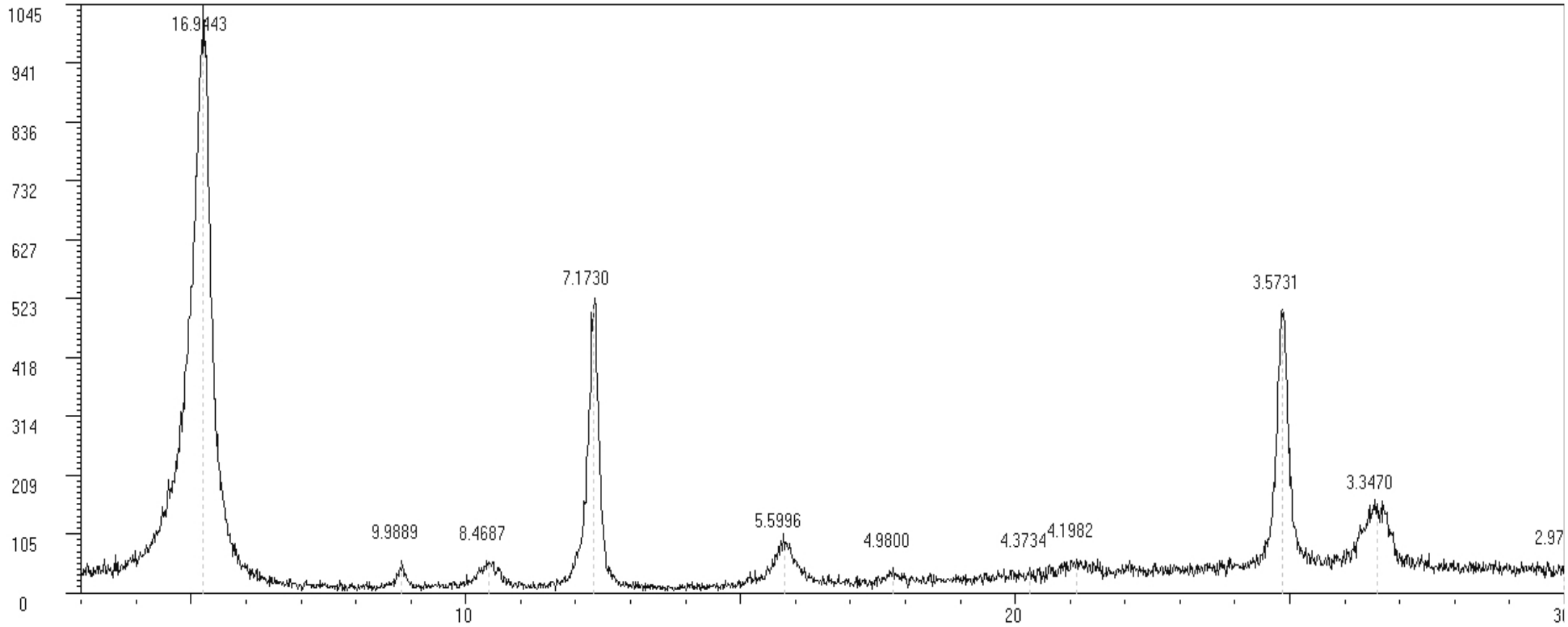
DIFRACTOGRAMA EN POLVO DE LA MUESTRA BENZAM



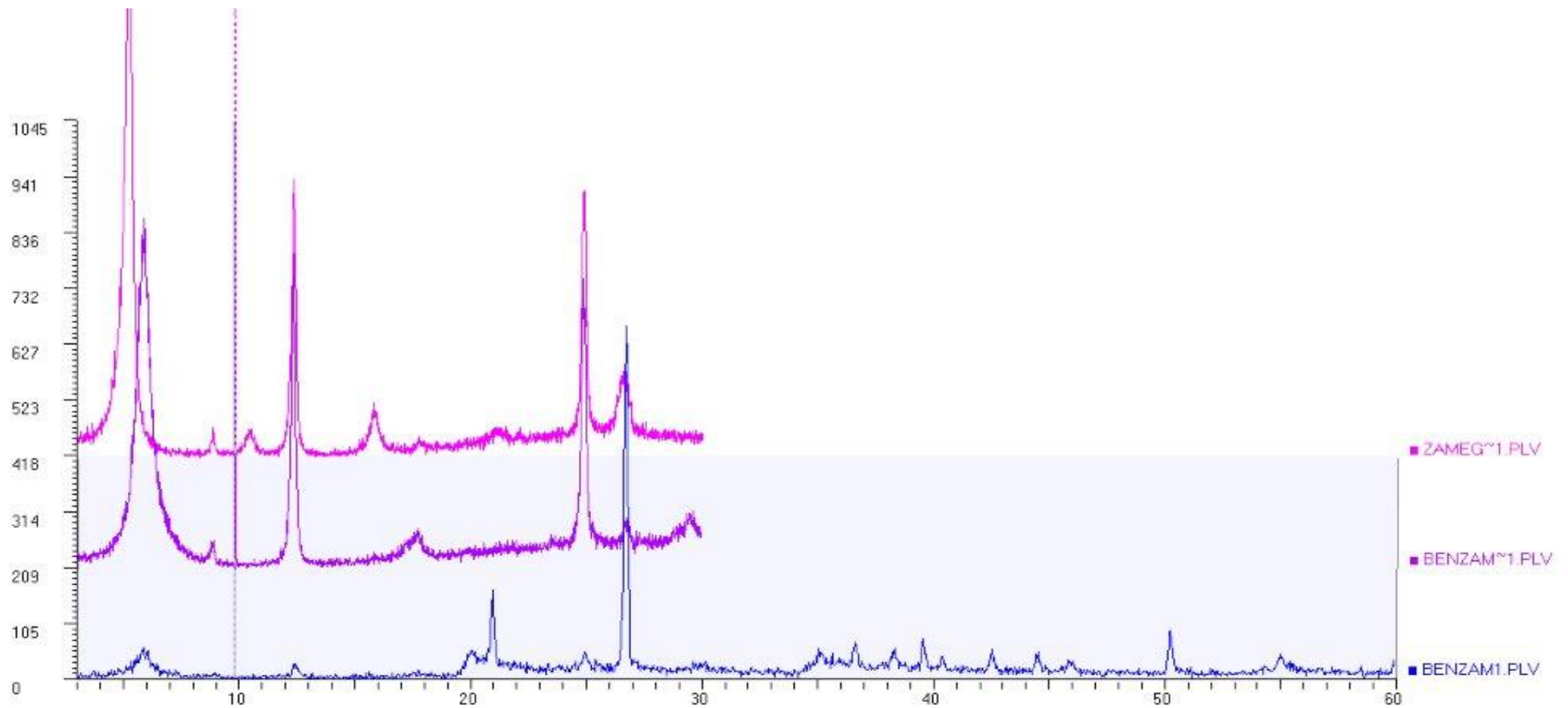
DIFRACTOGRAMA DEL AGREGADO ORIENTADO (AO) DE LA MUESTRA BENZAM



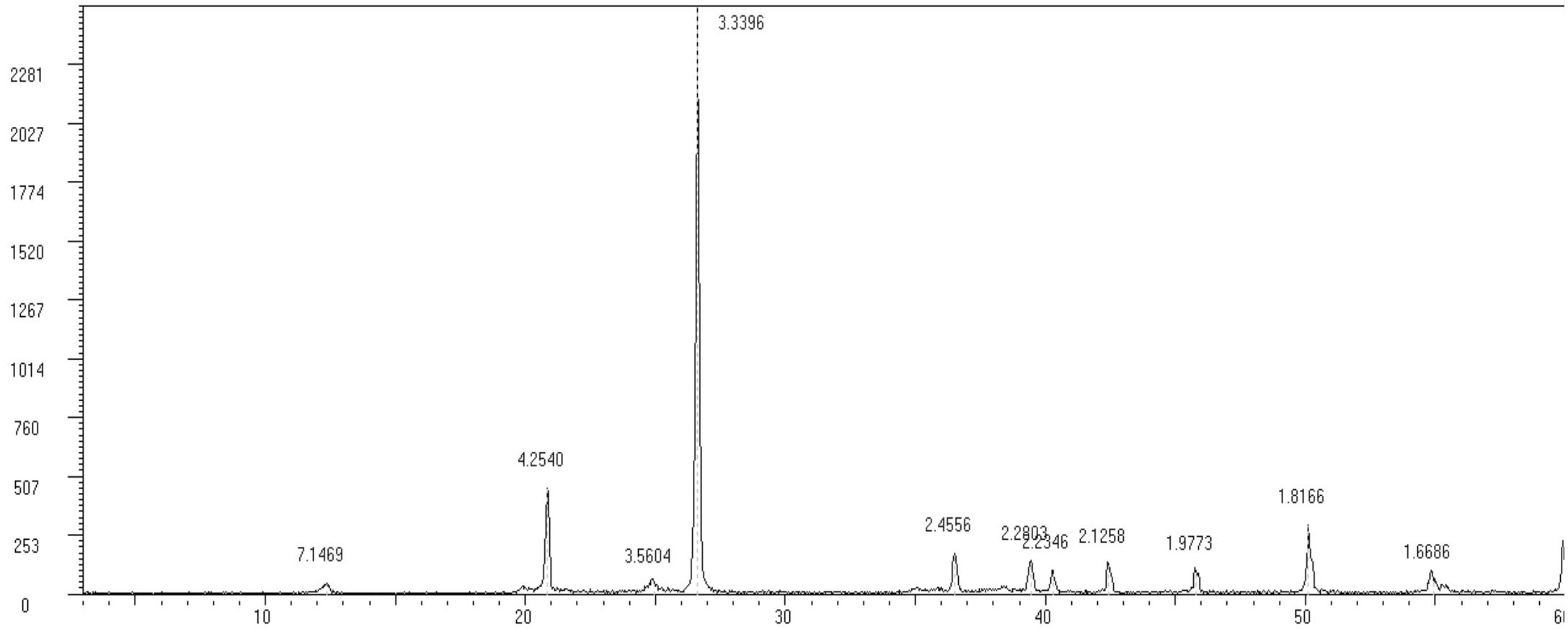
DIFRACTOGRAMA DEL AGREGADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL (EG) DE LA MUESTRA BENZAM



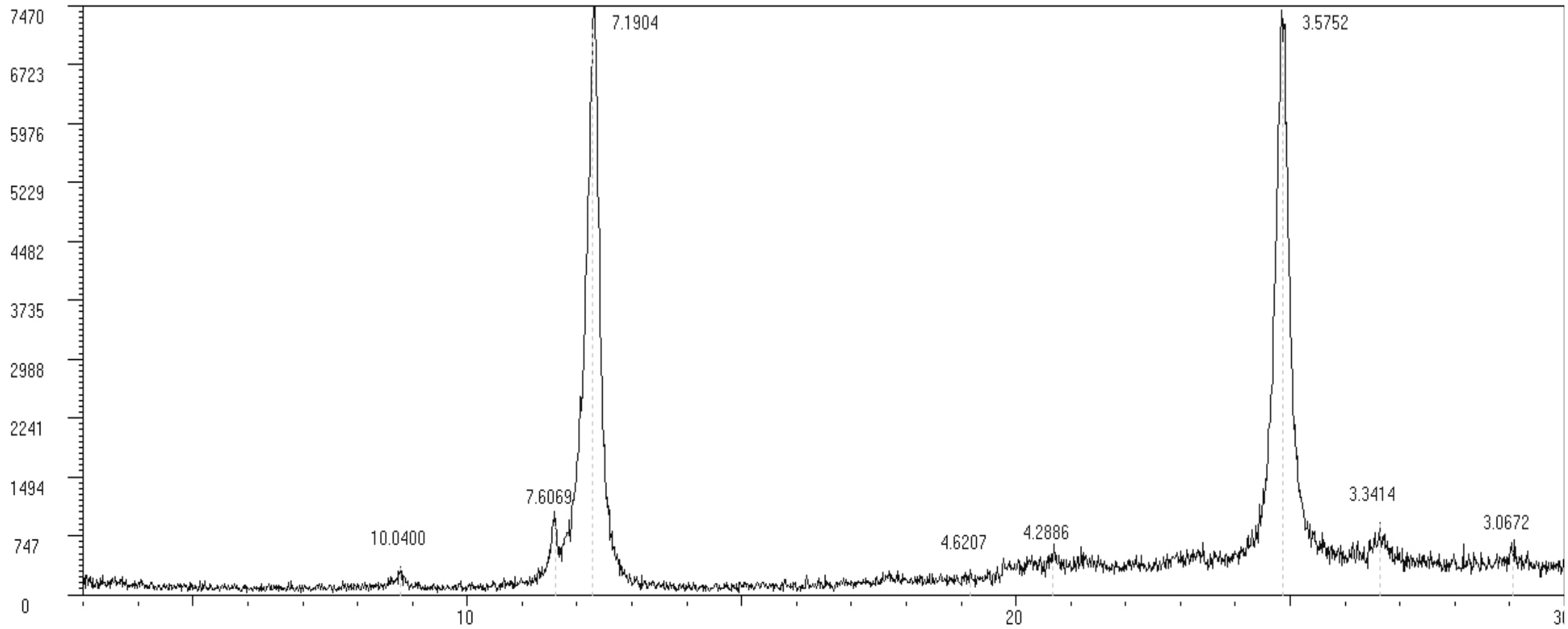
COMPARACIÓN DE LAS MUESTRAS EN POLVO, AO Y EG DE BENZAM



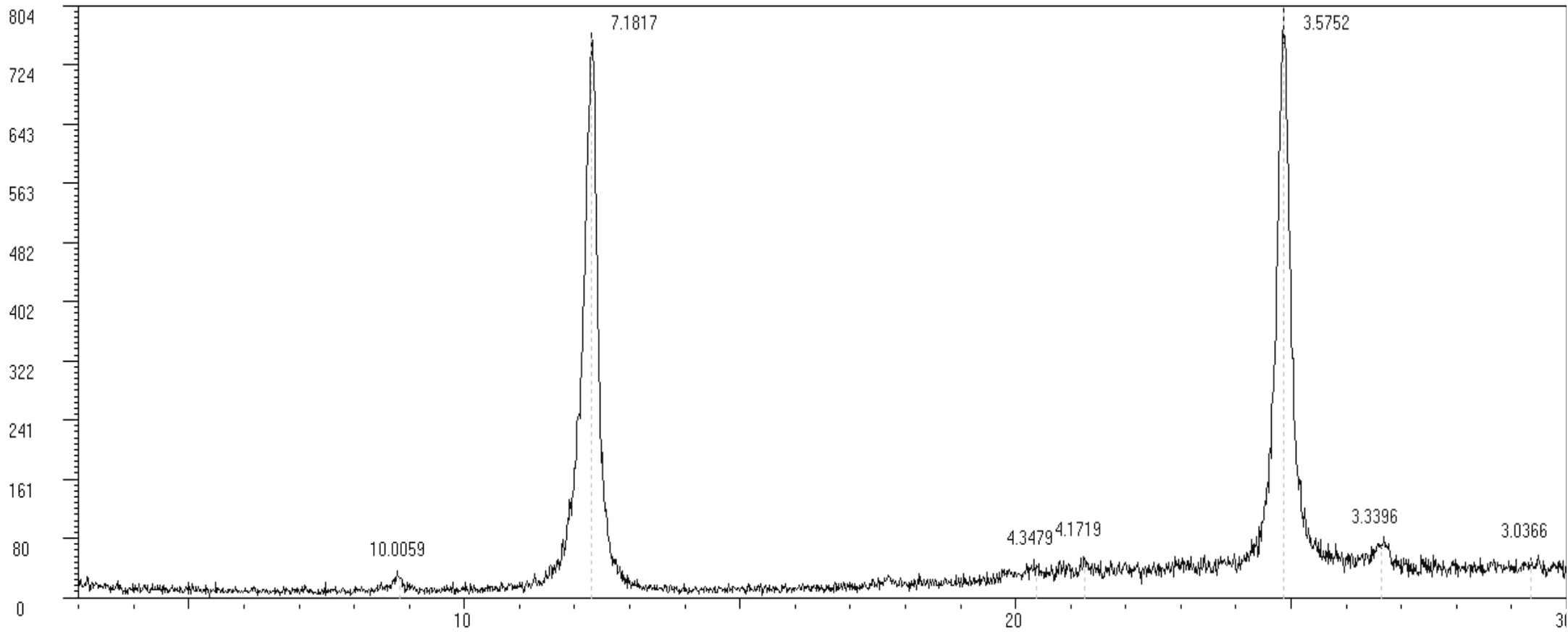
DIFRACTOGRAMA EN POLVO DE LA MUESTRA PIRON



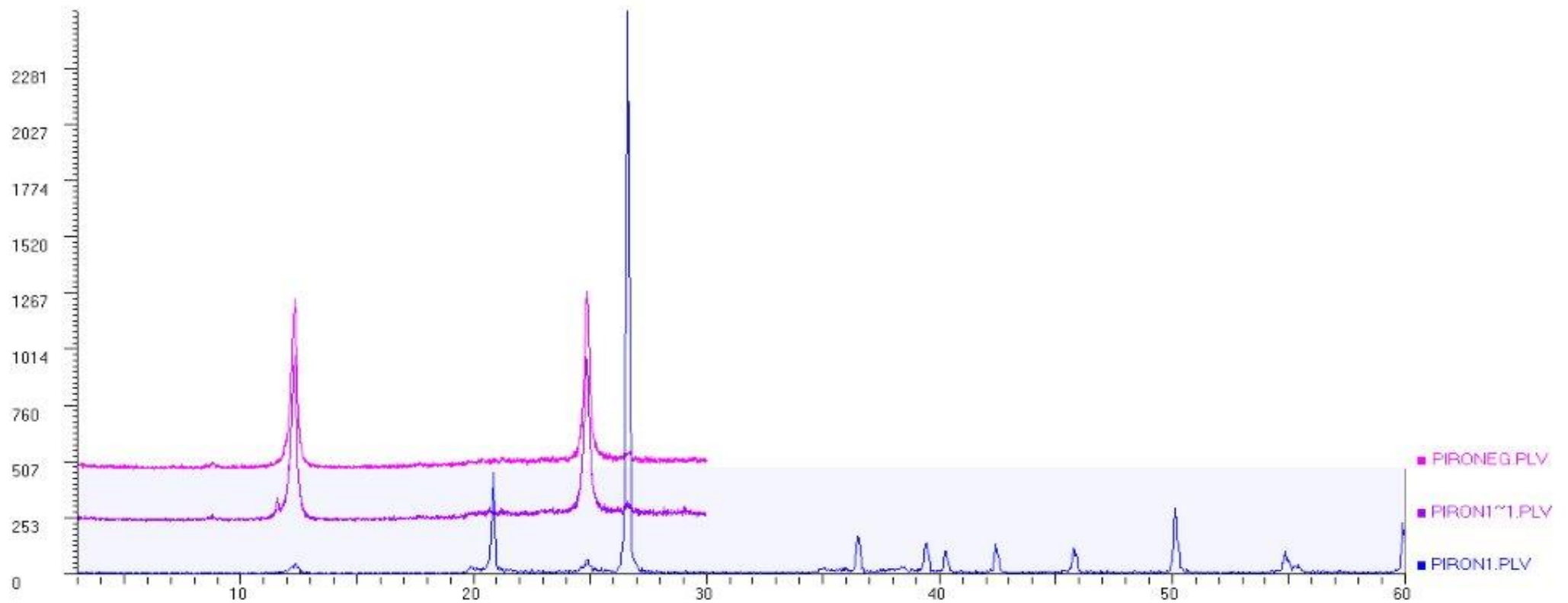
DIFRACTOGRAMA DEL AGREGADO ORIENTADO (AO) DE LA MUESTRA PIRON



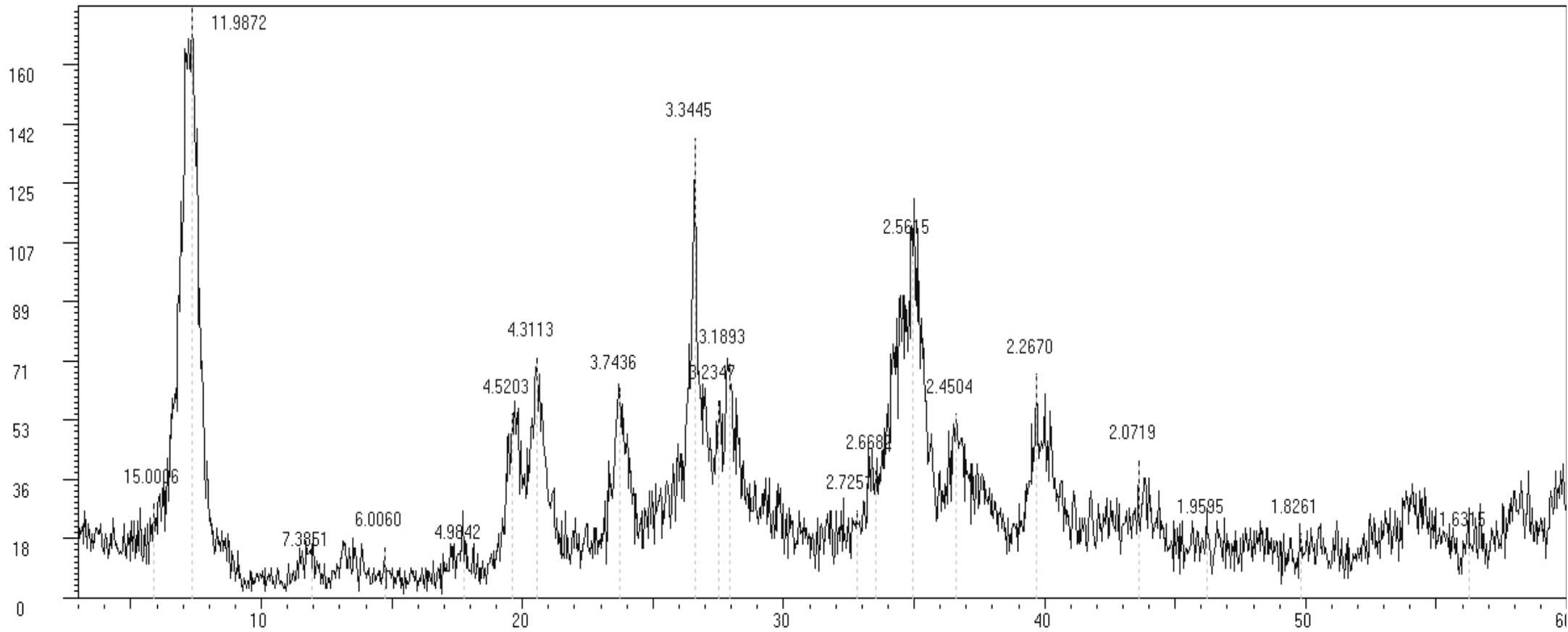
DIFRACTOGRAMA DEL AGREGADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL (EG) DE LA MUESTRA PIRON



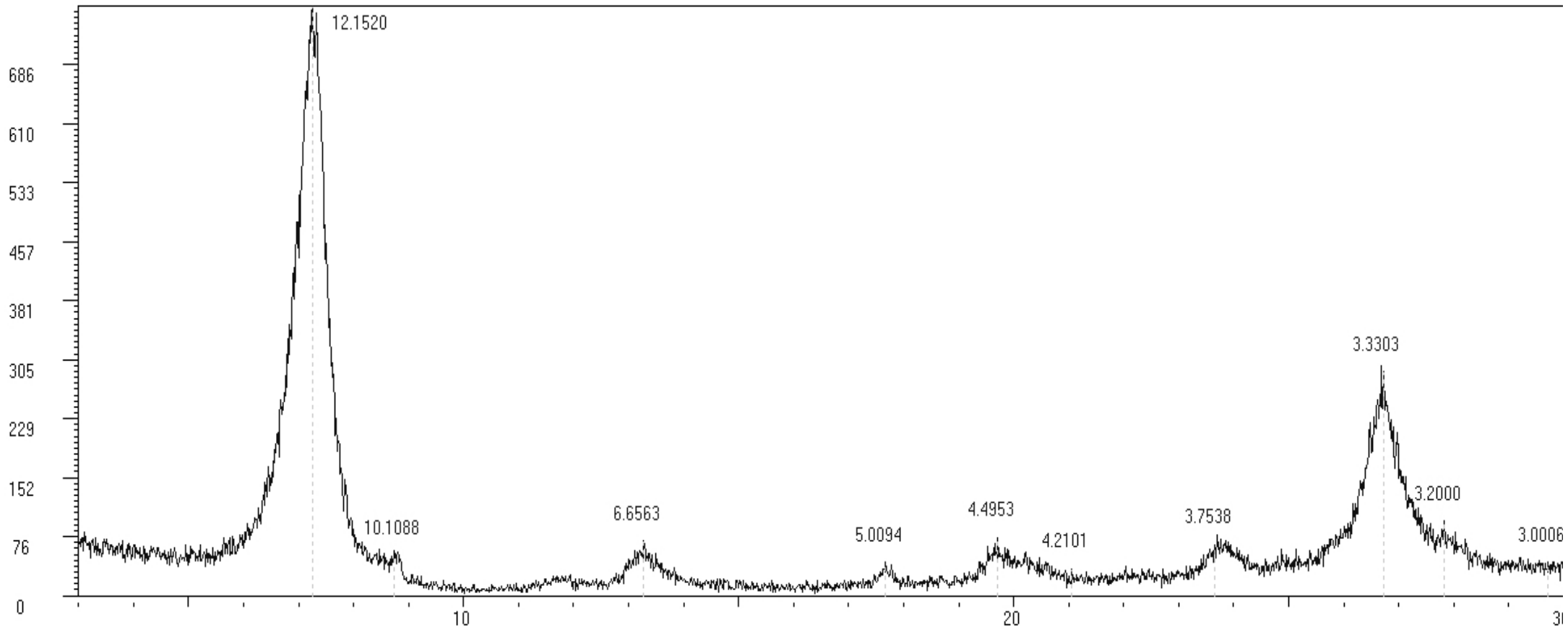
COMPARACIÓN DE LAS MUESTRAS EN POLVO, AO Y EG DE PIRON



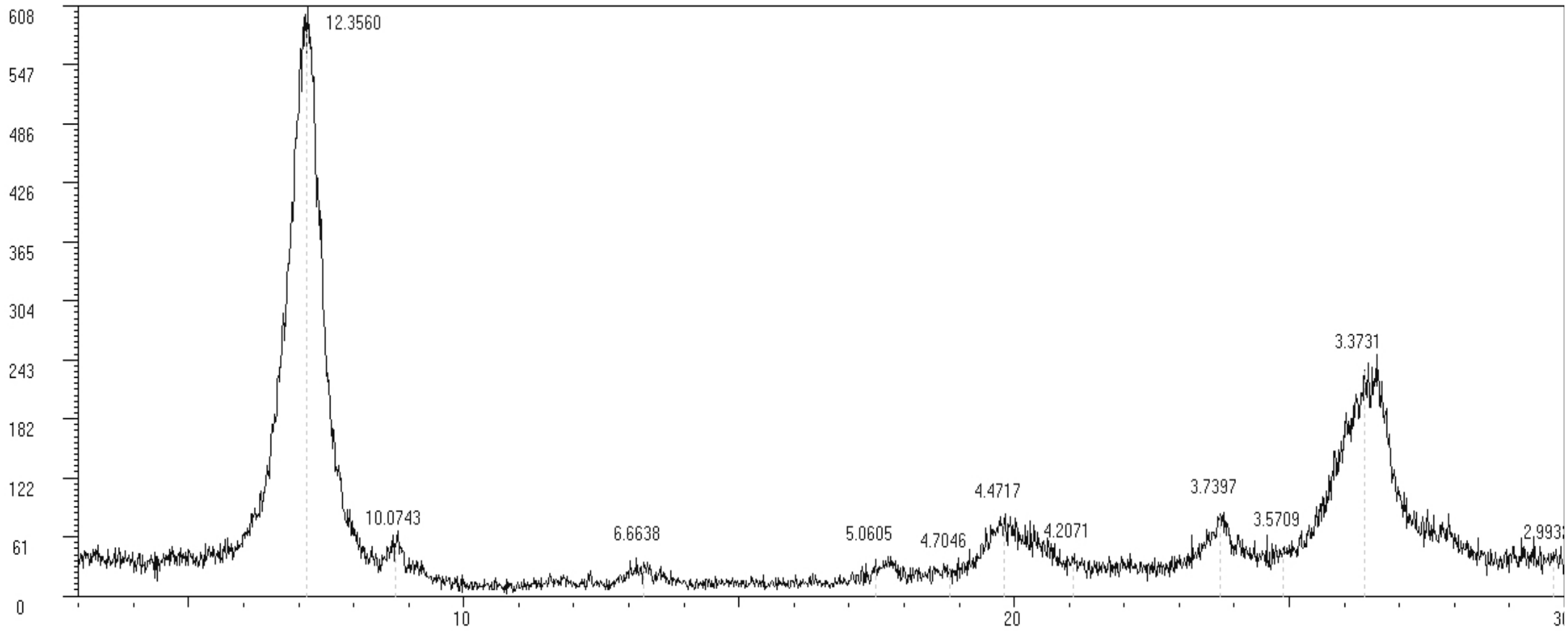
DIFRACTOGRAMA EN POLVO DE LA MUESTRA ST



DIFRACTOGRAMA DEL AGREGADO ORIENTADO (AO) DE LA MUESTRA ST



DIFRACTOGRAMA DEL AGREGADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL (EG) DE LA MUESTRA ST



COMPARACIÓN DE LAS MUESTRAS EN POLVO, AO Y EG DE ST

