



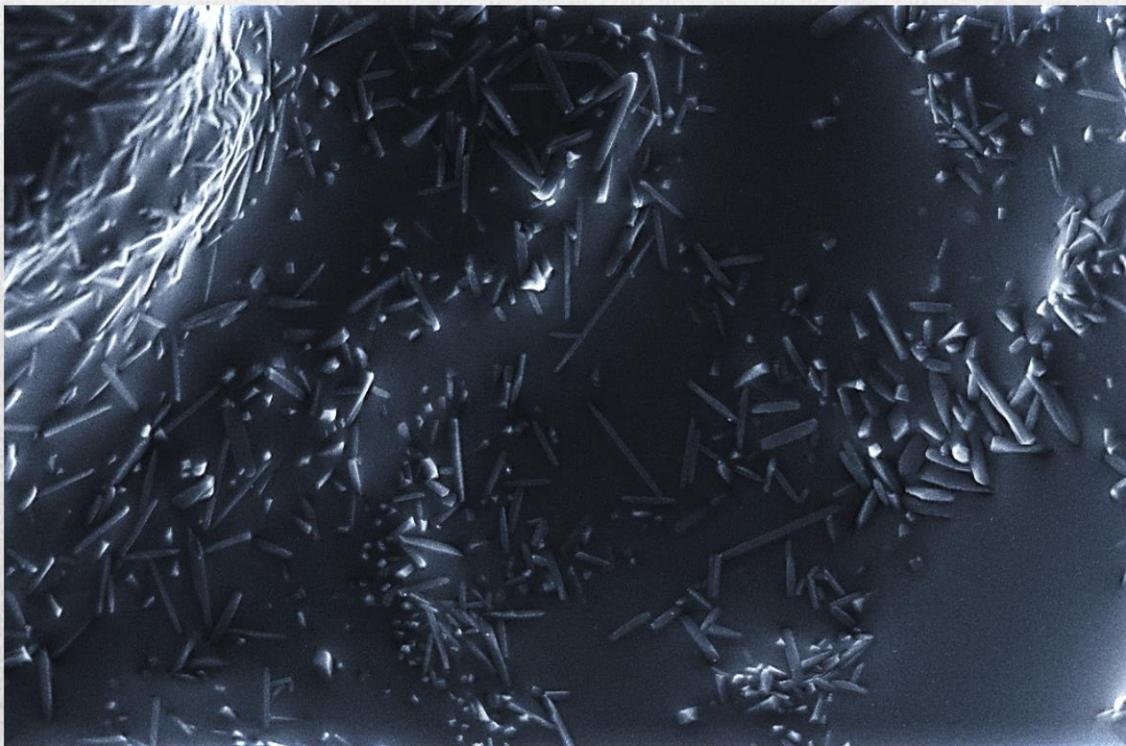
**Universidad**  
Zaragoza

## **TRABAJO FIN DE MÁSTER**

# **Transformaciones minerales durante los procesos de cocción de arcillas aluminicas y su relación con propiedades físicas de interés**

---

**Máster en Geología: Técnicas y Aplicaciones**



**Autora: Elisa Laita Florián**

**Directora: Blanca Bauluz Lázaro**

**Facultad de Ciencias**

**Curso 2015/2016**

# ÍNDICE

<b>1. Resumen</b> .....	1
<b>2. Abstract</b> .....	1
<b>3. Introducción y objetivos</b> .....	2
<b>4. Contexto geológico</b> .....	3
<b>5. Metodología</b> .....	5
<b>5.1. Muestras utilizadas como materias primas</b> .....	5
<b>5.2. Fabricación de las probetas y proceso de cocción</b> .....	6
<b>5.3. Determinación de las propiedades físicas</b> .....	7
5.3.1. Densidad.....	7
5.3.2. Color.....	7
5.3.3. Porosidad .....	8
<b>5.4. Microscopía de luz transmitida</b> .....	9
<b>5.5. Difracción de rayos X (DRX)</b> .....	9
5.5.1. Análisis cualitativo .....	9
5.5.2. Cuantificación mineral .....	10
<b>5.6. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)</b> .....	12
<b>5.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</b> .....	14
<b>6. Resultados</b> .....	15
<b>6.1. Densidad</b> .....	15
<b>6.2. Color</b> .....	16
6.2.1. Sistema Munsell .....	16
6.2.2. Escala CIE L*a*b* .....	18
<b>6.3. Porosidad</b> .....	20
<b>6.4. Microscopía de luz transmitida</b> .....	22

<b>6.5. Difracción de rayos X (DRX)</b> .....	24
6.5.1. RIRcor de cada fase mineral .....	24
6.5.2. Análisis cualitativo y cuantificación mineral .....	27
<b>6.6. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)</b> .....	30
<b>6.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</b> .....	36
<b>7. Discusión</b> .....	38
<b>7.1. Transformaciones minerales y texturales durante el proceso de cocción</b> .	38
7.1.1. Transformaciones minerales.....	38
7.1.2. Cambios texturales .....	40
7.1.3. Génesis y composición de la fase vítrea y la mullita .....	41
<b>7.2. Las arcillas y los procesos de cocción</b> .....	42
<b>7.3. Relación entre los cambios mineralógicos y las propiedades físicas</b> .....	43
<b>8. Conclusiones</b> .....	46
<b>9. Agradecimientos</b> .....	47
<b>10. Bibliografía</b> .....	48

**Anexos**

## **1. Resumen**

Se han estudiado las transformaciones minerales y texturales junto con las modificaciones de las propiedades físicas de tres muestras pizarrosas que han sido sometidas a un proceso de cocción entre 800 y 1300°C. Las muestras inicialmente estaban formadas por proporciones variables de illita, pirofilita, ortosa, cuarzo, caolinita, interestratificados I/S y materia orgánica. Las muestras naturales y las probetas cocidas se estudiaron por difracción de rayos X, microscopía de luz transmitida, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y microscopía electrónica de transmisión. La caolinita, los interestratificados I/S y la materia orgánica se desestabilizan a temperaturas inferiores a 800°C, lo que implica que son las fases menos estables al proceso de cocción. La illita, pirofilita y ortosa permanecen hasta 1000°C, presentando un campo de estabilidad más amplio durante el proceso cerámico que en medios naturales. El cuarzo se mantiene durante toda la cocción, si bien, es reemplazado parcialmente por material vítreo. Con el incremento de la temperatura cristalizan hematites y mullita y se inicia la vitrificación a partir de 1000°C, siendo este vidrio el precursor de la mullita. Los cambios en el color (grises-naranjas-marrones) se deben a la pérdida de materia orgánica, a la formación de hematites y a su posterior desestabilización. Las variaciones en contracción lineal, densidad, porosidad total y en el tamaño medio de poros están relacionadas con la desestabilización de las distintas fases, el progreso de la vitrificación y la cristalización de mullita.

## **2. Abstract**

Mineralogical and textural transformations and changes in physical properties of three shales fired from 800 to 1300°C have been studied. Initially these samples were formed by variable proportions of illite, pyrophyllite, orthoclase, quartz, kaolinite, mixed layers I/S and organic matter. Raw and fired samples were analysed by X-ray diffraction, transmitted light microscopy, field emission scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Kaolinite, mixed layers I/S and organic matter were destabilized at temperatures below 800°C indicating that they are the least stable phases to the firing process. Illite, pyrophyllite and orthoclase remain until 1000°C and they show a larger stability field during the ceramic process than in natural environments. Quartz

remains during all the firing process, although it is partly replaced by vitreous material. When temperature increases, hematite and mullite crystallize and the vitrification starts from 1000°C. This vitreous phase is the precursor of mullite. Changes in colour (grey-orange-brown) are due to the loss of organic matter, to the formation of hematite and its subsequent destabilization. Variations in linear contraction, density, total porosity and in average pore size are related to the destabilization of the different phases, the progress of vitrification and the crystallization of mullite.

### **3. Introducción y objetivos**

Actualmente, las arcillas aluminicas con caolinita y/o pirofilita suponen la materia prima más importante en la fabricación de gres y pavimentos cerámicos de alta calidad así como de cerámica refractaria. Dado el interés industrial que tienen, conocer las fases minerales que se forman durante el proceso de cocción y su influencia en las propiedades físicas de los productos cocidos es de gran utilidad.

Para realizar el estudio, se han seleccionado muestras pizarrosas de edad silúrica que afloran en la Cordillera Ibérica y que habían sido estudiadas previamente por Bauluz y Subías (2010) con el objetivo de determinar su génesis y las asociaciones minerales presentes. Estas pizarras se caracterizan por tener contenidos significativos de pirofilita (en la fracción entre 20 y 2 micras) y materia orgánica, así como la ausencia de carbonatos. Estos autores indican que pirofilita e illita son los principales filosilicatos presentes en esos materiales, junto con contenidos menores en interstratificados illita-smectita (I/S) y caolinita y paragonita de modo accesorio. Por otra parte, Gargallo (2005) en un Trabajo Académicamente Dirigido, estudió algunas propiedades cerámicas de estas arcillas.

Diversos estudios han puesto de manifiesto que las propiedades físicas de los materiales cerámicos varían según la composición de la materia prima y la temperatura de cocción (Bauluz *et al.*, 2003, 2004). La composición mineral de las pizarras estudiadas por Bauluz y Subías (2010) sugiere que podrían tener interés como materia prima en la fabricación de materiales cerámicos, lo que ha llevado a plantear este trabajo.

El objetivo principal de este estudio es analizar las transformaciones minerales que tienen lugar durante el proceso de cocción y valorar la relación que existe entre estas transformaciones y algunas propiedades físicas de interés, tales como el color, densidad, porosidad y contracción lineal. Para ello se pretende:

- Estudiar la mineralogía y textura de las muestras naturales y cocidas por difracción de rayos X y microscopía óptica.
- Calcular el RIRcor de los minerales presentes en las muestras para hacer una cuantificación mineral.
- Caracterizar en detalle la textura y composición química de las fases presentes por microscopía óptica electrónica de barrido y de transmisión, así como las modificaciones que se observan durante el proceso de cocción.
- Determinar una serie de propiedades físicas de interés y ver las variaciones que presentan con la temperatura de cocción.

#### **4. Contexto Geológico**

La Cordillera Ibérica es una cadena montañosa ubicada en el NE de la Península Ibérica (figura 1, a) que se extiende en dirección NO-SE. Está limitada al este por la cuenca del Ebro, de edad terciaria y al oeste por el Macizo Ibérico, cubierto por sedimentos mesozoicos y terciarios. En la Cordillera Ibérica se distinguen la rama oriental (o Aragonesa) y la rama occidental (o Castellana). Ambas ramas están separadas por un graben neógeno intramontañoso, la cuenca de Calatayud-Teruel. La rama oriental muestra una sucesión de materiales desde finales del Precámbrico hasta el Pérmico, mientras que la rama occidental se caracteriza por materiales ordovícicos y silúricos (López-Gómez *et al.*, 2002).

Las muestras analizadas para este estudio, fueron tomadas de un afloramiento de pizarras situado en la Rama Occidental de la Cordillera Ibérica, que se encuentra entre los materiales Paleozoicos del Macizo del Tremedal (Teruel) y el de Alcoroches (Guadalajara). En concreto, el muestreo se realizó en puntos de la Hoja 540 (Checa) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000, con las siguientes coordenadas geográficas (figura 1, b): N40°35'24,7'' W01°46'49,0'' de altitud 1365 metros (muestra

BSCH-7B), N40°28'26,2" W01°38'47,1" de altitud 1571 metros (muestra CHECA-3B) y N40°27'44,2" W01°37'58,1" de altitud 1447 metros (muestra CHECA-5B).

Geológicamente los macizos del Tremedal y de Alcoroches están constituidos fundamentalmente por areniscas y lutitas y se encuentran bordeados por materiales mesozoicos y terciarios (Portero *et al.*, 1983). Los materiales caracterizados en este estudio pertenecen a la Fm. Pizarras de Checa que es equivalente a las “Pizarras de graptolites” y a la Fm. Bádenas (miembro inferior) de la Rama Aragonesa.

La Fm. Pizarras de Checa está formada por pizarras laminadas, negras, piritíferas con alguna intercalación de areniscas cuarcíticas sobre todo hacia la base y nódulos limolíticos hacia la parte superior. Estas pizarras contienen graptolites, lo que indica que la formación se extiende desde finales del Aeroniense hasta la base del Ludfordiense (Gutiérrez-Marco y Storch, 1998).

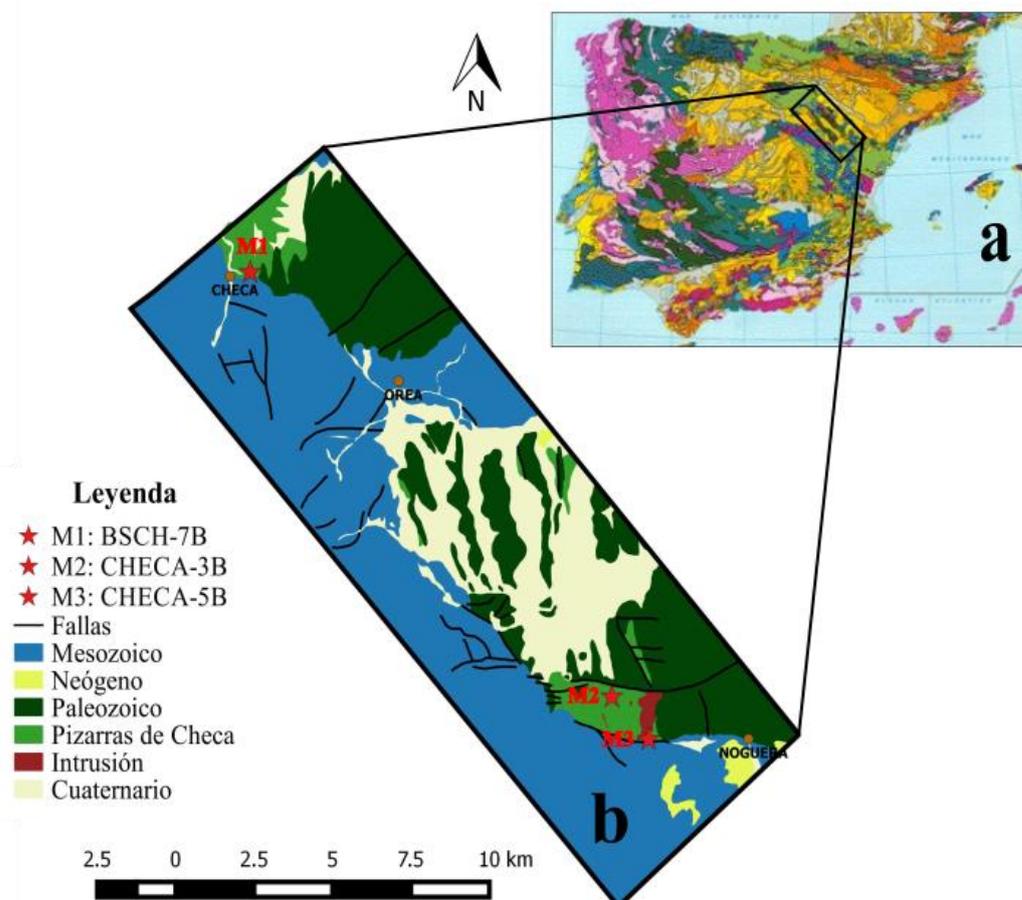


Figura 1. a) Mapa geológico de la Península Ibérica donde se sitúa la zona de estudio y b) Cartografía realizada con GIS de la zona de muestreo con la situación de los puntos donde se tomaron las muestras M1, M2 y M3.

La formación corresponde a depósitos sedimentarios en condiciones de muy baja energía, por debajo del nivel de base del oleaje, sin corrientes importantes, en un medio extremadamente reductor, euxínico y muy cargado de materia orgánica. En la parte inferior de estas pizarras negras se intercala el denominado sill de Noguera, una intrusión cuyos márgenes exteriores están formados por andesita porfídica que pasa gradualmente a dacita en las partes centrales. La geoquímica de estas rocas indica una afinidad calcoalcalina (Lago *et al.*, 1996). La paragénesis y la química mineral sitúan las condiciones de formación en torno a 800°C y 5kbar (Auqué *et al.*, 1987).

La coexistencia de pirofilita, interestratificados I/S, illita, caolín, y clorita es debida a la combinación de procesos sedimentarios, metamórficos de bajo grado e hidrotermales de baja temperatura (Bauluz y Subías, 2010). Según estos autores, se pueden diferenciar tres etapas:

1. La sedimentación de las pizarras negras (Aeroniense, Silúrico Inferior, hasta la base del Ludfordiense, Silúrico superior) y los subsecuentes procesos diagenéticos produciendo la coexistencia de cuarzo, illita, caolinita, materia orgánica, etc.
2. La intrusión del sill andesítico que produce alteración hidrotermal y la cristalización de pirofilita, illita, esmectita, interestratificados I/S y jarosita.
3. El plegamiento de las pizarras y el sill y el desarrollo de una esquistosidad penetrativa a finales del Varisco que conducen a la recristalización de la illita y paragonita llegando al grado de anquizona.

## **5. Metodología**

### **5.1. Muestras utilizadas como materias primas**

Las muestras empleadas como materias primas en este trabajo proceden del estudio de Gargallo (2005) y fueron sigladas de la siguiente manera: CHECA-3B, CHECA-5B y BSCH-7B.

Las abreviaturas utilizadas en las figuras del trabajo para los minerales identificados en las muestras son las establecidas por Whitney y Evans (2010): caolinita (Kln), pirofilita (PrI), illita (Ilt), cuarzo (Qz), ortosa (Or), hematites (Hem), mullita (Mul) y corindón (Crn).

## 5.2. Fabricación de las probetas y proceso de cocción

La fabricación de las probetas a partir de las tres muestras citadas anteriormente y las correspondientes cocciones fueron realizadas por Gargallo (2005). Si bien se incluye en la metodología ya que se considera una información relevante para este trabajo.

Las muestras fueron trituradas en una trituradora de mandíbulas. Posteriormente, se realizó una criba de cada muestra con tamices de 400 $\mu$ m de luz de malla. La fracción inferior a 400 $\mu$ m se mezcló en un recipiente PVC con agua destilada con el fin de obtener una barbotina óptima mediante amasado manual. Las probetas se fabricaron por prensado, para lo cual se utilizó un molde de latón diseñado y construido para tal fin y un émbolo (el que se utiliza en el método *Pfeffelkorn*). El molde era cilíndrico, con una base circular de 4cm de diámetro y una altura de 2,5 cm (figura 2 a y b) y se fabricaron 25 probetas a partir de cada una de las barbotinas.

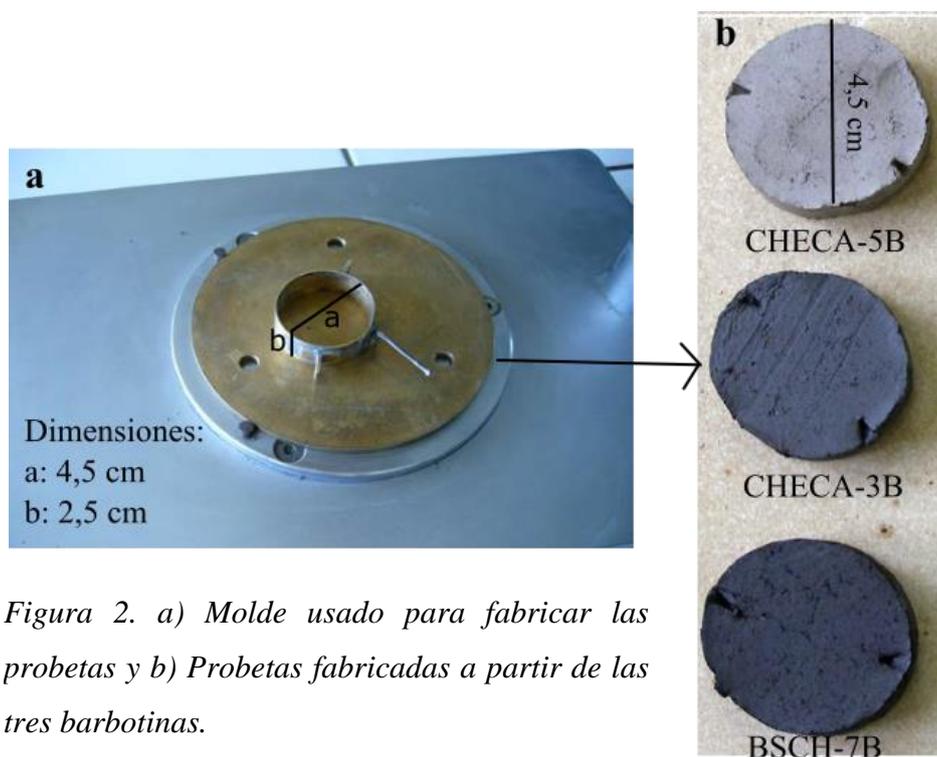


Figura 2. a) Molde usado para fabricar las probetas y b) Probetas fabricadas a partir de las tres barbotinas.

Las proporciones de agua necesarias para obtener la barbotina óptima en cada una de las muestras fueron distintas, presumiblemente achacable a las diferencias granulométricas, mineralógicas y al contenido en materia orgánica. Así pues, la cantidad

de agua añadida a las diferentes muestras fue: 37% para CHECA-3B y CHECA-5B y 23,6% para BSCH-7B.

Tras el secado de las probetas a temperatura ambiente, dos probetas de cada muestra fueron cocidas a cada una de las siguientes temperaturas: 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C y 1300°C. La cocción se realizó en condiciones oxidantes, el incremento de la temperatura fue de 200° C/h y el máximo térmico se mantuvo durante 2 horas.

### 5.3. Determinación de las propiedades físicas

En este trabajo se han determinado la densidad, color y porosidad de las probetas y se han utilizado los datos de contracción lineal de las muestras cocidas del estudio de Gargallo (2005). La densidad y el color se determinaron en las tres muestras naturales y cocidas y la porosidad únicamente en las probetas de la muestra CHECA-3B.

#### 5.3.1. Densidad

Tanto las probetas de las muestras naturales (secadas previamente a 100°C) como las cocidas a distintas temperaturas fueron pesadas y medidas (altura y diámetro) con un calibre. A partir de estos datos (masa y volumen) se calculó la densidad de todas las muestras.

#### 5.3.2. Color

Para determinar el color exacto de las muestras se utilizó un espectrofotómetro portátil X-Rite, modelo Ci6X (figura 3). Se colocó cada probeta en el espectrofotómetro que proporcionó un resultado del color en sistema “Munsell” y en la escala CIE L\* a\* b\*.



*Figura 3: Espectrofotómetro utilizado para medir el color de las probetas.*

El sistema “Munsel” se basa en un sólido de color esférico creado por adición, en cuyo ecuador están los colores vivos (para discriminar el tono) y sobre el eje perpendicular los blancos-grises-negros (Diseño cartográfico, página web). La peculiaridad del sistema reside en que los tonos están divididos en 10 gajos (B, BG;

G, GY, Y, YR, R, RP, P, PB) que a su vez se dividen en 10 unidades, así el 5R será rojo puro mientras que el 10R está en el límite de transición hacia el 1YR. Un segundo y tercer número indican la claridad de (1 a 10) y la saturación de (0 a 14).

La escala CIE  $L^*a^*b^*$  se basa en coordenadas X, Y y Z. Cuando se clasifican los colores, se puede expresar en términos de claridad (value,  $L^*$ ), tono, (hue) y saturación (Chroma),  $a^*$  y  $b^*$  son coordenadas pero no son los valores de tono y saturación (Kónica Minolta, página web). Al crear escalas para éstos atributos, se puede expresar de forma precisa el color de una muestra. Para clasificar los colores de las muestras estudiadas se ha empleado el tono (h), donde  $h = \text{Arctan}(b^*/a^*)$

El espacio de color  $L^*a^*b^*$  fue modelado en base a una teoría de color oponente que establece que dos colores no pueden ser rojo y verde al mismo tiempo. Las coordenadas obtenidas mediante un espectrofotómetro se pueden representar en un gráfico basado en el círculo cromático, en el cual:

$a^*$  = coordenadas rojo/verde (+a indica rojo, -a indica verde)

$b^*$  = coordenadas amarillo/azul (+b indica amarillo, -b indica azul)

### 5.3.3. Porosidad

Los ensayos porosimétricos fueron realizados en la Unidad de Análisis Térmico y Sólidos Porosos de la Universidad de Alicante. Se utilizó un porosímetro de mercurio con el fin de obtener el tamaño y la distribución de poros en las probetas cocidas de la muestra CHECA-3B.

Este ensayo porosimétrico consiste en inyectar mercurio a presión en la muestra (dimensiones: 9mm altura x 5mm diámetro) y registrar el volumen de mercurio absorbido. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio absorbido nos indica el volumen de poros de la muestra que tienen un determinado intervalo de tamaño de acceso. En esta técnica sólo se consideran los poros abiertos, accesibles al mercurio.

## **5.4. Microscopía de luz transmitida**

Se estudiaron láminas delgado-pulidas de las probetas cocidas a las diferentes temperaturas de la muestra CHECA-3B por microscopía de luz transmitida. El objetivo de este estudio fue caracterizar su textura y mineralogía.

## **5.5. Difracción de rayos X (DRX)**

### **5.5.1. Análisis cualitativo**

Con el fin de determinar las fases minerales presentes, se realizó el estudio por DRX de las probetas de las muestras naturales y cocidas. Para realizar este estudio, las muestras fueron trituradas y cuarteadas hasta obtener una parte alícuota de cada una de ellas. Posteriormente, fueron molidas en un molino de aros y tamizadas con un tamiz una luz de malla de 53 $\mu$ m. Una vez tamizadas, se realizó una preparación desorientada de cada una de ellas.

Para obtener los difractogramas se empleó un difractómetro de polvo Philips 1710 utilizando 40Kv de voltaje, 30mA de intensidad, radiación  $K_{\alpha}$  del Cu, rendija automática y monocromador de grafito. Los difractogramas de las muestras se obtuvieron del intervalo 3-80 $^{\circ}2\theta$  a una velocidad de goniómetro de 0,03  $^{\circ}2\theta/s$  y tiempo de integración de 0,5s. El registro se realizó con el Software X Powder (Martín Ramos, 2007). Se seleccionó una velocidad más baja y un tiempo de integración más corto que en el siguiente apartado del trabajo para obtener difractogramas más detallados y poder identificar correctamente las fases presentes. La difracción de rayos X tiene un límite de detección de aproximadamente un 5%.

Se obtuvieron, por tanto, 21 difractogramas de las probetas de las muestras CHECA-3B, CHECA-5B y BSCH-7B tanto naturales como cocidas a las distintas temperaturas.

### 5.5.2. Cuantificación mineral

Una vez conocidos los minerales presentes en cada muestra, se procedió a determinar los valores RIR (*Reference Intensity Ratios*) de cada fase mineral respecto a un estándar, en este caso el estándar utilizado fue corindón. El valor RIR es la relación entre las intensidades integradas del pico de interés y el del estándar en un difractograma de rayos X

El determinar los valores RIR permitió posteriormente realizar la cuantificación de las diferentes fases presentes en las muestras.

Para este proceso, se seleccionaron muestras puras (estándares) en cada uno de los minerales presentes en las probetas, en concreto: ortosa, caolinita, pirofilita, hematites e illita. Las probetas analizadas también contenían cuarzo y mullita, pero no fue necesario determinar sus RIRcor ya que habían sido calculados previamente por miembros del grupo Recursos Minerales en un proyecto OTRI (Bauluz com. per.). Por otro lado, en las muestras naturales se detectó la presencia de un interestratificado I/S que no se pudo cuantificar al no disponer de un estándar rico en dicha fase.

Se prepararon mezclas de los estándares con corindón en concentraciones conocidas tanto del estándar como del corindón. Se elaboraron 3 o 4 mezclas para cada estándar. Con estas mezclas, se realizaron preparaciones desorientadas para estudiarlas por DRX. Se obtuvieron 17 difractogramas, en este caso del intervalo  $3-50^{\circ}2\theta$  a una velocidad de goniómetro de  $0,1^{\circ}2\theta/s$  y tiempo de integración de 0,4s. Conociendo el porcentaje de corindón y de estándar en cada mezcla así como las intensidades que presentan las reflexiones características de cada fase en los difractogramas, se calculó el RIRcor de cada fase mineral. Para ello se proyectó en un gráfico x-y la relación del porcentaje del estándar respecto al de corindón en abscisas y, en ordenadas, la relación de la intensidad de la reflexión característica del estándar respecto a la del corindón. A partir de la distribución de puntos (figura 4) se obtuvo la ecuación de una recta ( $y=ax+b$ ), y para determinar el RIRcor de la muestra se considera  $x=1$ . Las gráficas elaboradas para cada uno de los estándares se encuentran en los resultados del trabajo.

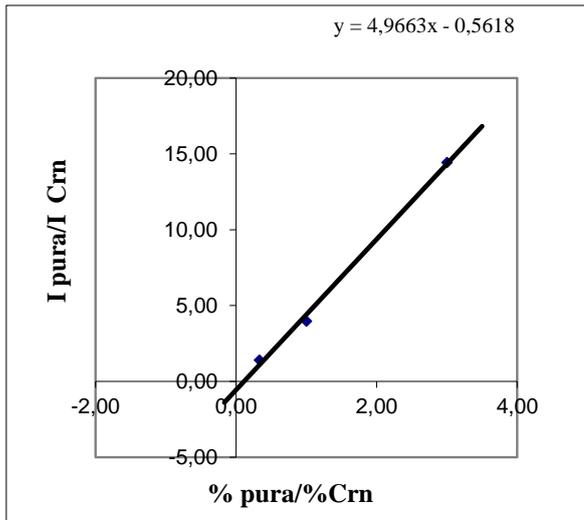


Figura 4: Ejemplo de cálculo de  $RIR_{cor}$ . Los puntos del gráfico representan cada una de las mezclas de la muestra pura con corindón. A partir de dichos puntos se obtiene la recta  $y = 4,9663x - 0,5618$ . Para determinar el  $RIR_{cor}$  de la muestra se considera  $x=1$ .

Una vez determinados los RIR para las fases presentes en las muestras, las probetas naturales y cocidas de las tres muestras se mezclaron con un 10% de corindón. Se prepararon de nuevo muestras desorientadas (21 en total) y se analizaron mediante DRX con el objetivo de cuantificar el porcentaje en peso de cada mineral presente en la muestra. En este caso las condiciones de trabajo en el difractómetro fueron las mismas que las utilizadas para los estándares. La cantidad (X) de cada fase (i) en una muestra mezclada con corindón se obtiene aplicando la fórmula:

$$X_i = [X_{cor}/RIR_{cor}][I(hkl)_i/I(113)_{cor}]$$

donde:  $X_{cor}$  es el porcentaje de corindón mezclado con la muestra problema,  $RIR_{cor}$  el poder reflectante de cada fase mineral respecto al corindón,  $I(hkl)_i$  la intensidad absoluta en cuentas de la reflexión de intensidad máxima de cada fase mineral y  $I(113)_{cor}$  la intensidad de la reflexión  $d(113)$  (2.08 Å) del corindón. Los resultados obtenidos han de ser divididos por 0,9 para obtener datos porcentuales (%). El contenido en fases amorfas se obtiene por defecto hasta sumar 100.

Las reflexiones (hkl) utilizadas para determinar el  $RIR_{cor}$  de cada mineral fueron las siguientes: caolinita: 7,17 Å, pirofilita: 9,14-9,21 Å, hematites: 2,69 Å, illita: 10 Å y Ortosa: 3,24 Å

Al analizar los difractogramas se observó que la reflexión característica de la hematites (2,69 Å) solapa con una de las reflexiones de la mullita. Fue necesario, por tanto, corregir las intensidades de las reflexiones en el caso de la hematites. Para ello

se tomaron de referencia los valores de intensidad de Berry (1974) y se determinó la altura de la reflexión a 2,69 Å que correspondía con la hematites, es decir, se restó la parte de la reflexión correspondiente a la mullita.

## 5.6. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Las láminas delgado-pulidas correspondientes a las probetas de la muestra CHECA-3B se estudiaron por medio de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss Merlin, con un detector Oxford de energías dispersivas (EDS) en el Servicio de Microscopía Electrónica (Servicio de Apoyo a la Investigación, SAI) de la Universidad de Zaragoza (figura 5). Previamente las muestras fueron recubiertas con carbono para hacerlas conductoras de los electrones.

Las láminas estudiadas por esta técnica fueron las correspondientes a las probetas cocidas a 800, 1000, 1100, 1200 y 1300°C. No se estudió la correspondiente a 900°C ya que en los estudios por microscopía óptica y DRX se observó que presentaba una textura y composición mineral muy similar a la de 800°C.

El objetivo del estudio por FESEM fue caracterizar la textura de las muestras con mayor resolución que en microscopía óptica, así como la composición química de las fases presentes.

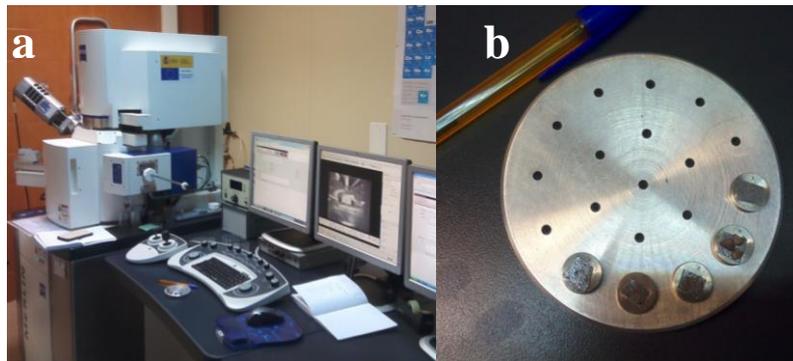


Figura 5. a) FESEM en el que se estudiaron las muestras y b) Portamuestras con las muestras preparadas la observación.

Se obtuvieron imágenes composicionales utilizando la señal de electrones retrodispersados. Se realizaron, además, análisis químicos puntuales a partir de los rayos X generados por las diferentes fases presentes, que fueron recogidos y analizados por el detector EDS. Los análisis químicos obtenidos por esta técnica son semicuantitativos y tienen un límite de detección del 0,1%.

Para obtener las imágenes composicionales se utilizaron dos detectores distintos de electrones retrodispersados:

- Detector AsB (Angular selective Backscattered): permite separar electrones retrodispersados de bajo ángulo y de alto ángulo, además de hacer análisis de rayos X en los puntos de la muestra que se desee para poder identificar fases minerales.

- Detector EsB (Energy selective Backscattered): Permite separar los electrones retrodispersados generados por fases de peso molecular próximo, lo cual ofrece una imagen con más contraste.

Las condiciones de trabajo para utilizar el detector AsB y para el detector ESB se muestran en la siguiente tabla:

Condiciones de trabajo	Detector AsB y Rayos X	Detector ESB
Voltaje	15 kV	4.00 kV
Corriente de sonda	400 pA	2.0 nA

*Tabla 1: Condiciones de trabajo utilizadas en el FESEM.*

El voltaje utilizado para trabajar con el detector ESB no es suficiente para generar señal de rayos X de algunos de los elementos químicos presentes. Por eso, cuando se utiliza este detector, no es posible realizar al mismo tiempo análisis químicos.

En general, las imágenes generadas a partir de la señal de electrones retrodispersados dan información relativa de la composición química de la muestra, ya que la cantidad de electrones retrodispersados que se generan al interaccionar el haz de electrones incidente con una muestra concreta depende del número atómico de los elementos químicos que componen las diversas fases de la muestra. Estas imágenes presentan diversas tonalidades en grises, de tal modo que las fases formadas por elementos ligeros presentan coloraciones grises más oscuras que las que están formadas por elementos más pesados que presentan tonalidades más claras. El disponer de un detector tipo EDS permitió, además, la realización de análisis químicos puntuales para identificar las fases presentes.

Adicionalmente, se estudió la morfología de las fases en un fragmento de la muestra CHECA-3B cocida a 1300°C. Para ello se generaron imágenes empleando la señal de electrones secundarios. El objetivo de este estudio fue comprobar la presencia de mullita, su morfología y dimensiones. Para tomar estas imágenes, se utilizó un detector de electrones secundarios tipo InLens y se emplearon 5,00 Kv de voltaje y 100 pA de corriente de sonda.

### **5.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El estudio por DRX indicó la presencia de fases vítreas que se manifestó en un incremento del fondo en los difractogramas de las probetas cocidas a mayor temperatura. Con el objetivo de confirmar su presencia y las relaciones texturales con otras fases, se estudió la muestra CHECA-3B cocida a 1300°C por TEM (figura 6).

Se preparó una lámina delgada de 20 $\mu$  de espesor en la que la muestra estaba adherida al vidrio con Bálsamo del Canadá que se funde al contacto con calor.



*Figura 6: Microscopio electrónico de transmisión en el que se realizó el estudio.*

Se pegó un aro de cobre (diámetro externo de 3mm e interno de 1mm) en la zona a estudiar con pegamento tipo epoxy. Posteriormente se recortó el aro de la muestra y se despegó la muestra con calor. A continuación, se adelgazó con un adelgazador iónico GATAN DUO ION MILL, hasta hacerla transparente a los electrones (espesor aproximado de 100nm). Este proceso se hace con iones de Ar.

Para el estudio por TEM, se utilizó un Jeol-2000 FXII equipado con un detector de energías dispersivas (EDS) Oxford. Las condiciones de trabajo fueron: 200Kv y una corriente de sonda de 20mA.

En el TEM, se obtuvieron imágenes texturales y de alta resolución, difracciones de electrones y análisis químicos puntuales.

## 6. Resultados

### 6.1. Densidad

Los valores de densidad determinados para las probetas se muestran en el Anexo I.

Como se observa en la figura 7 la densidad de las tres muestras a 800°C es ligeramente más baja que en la muestra natural, siendo menor en la muestra CHECA-3B respecto a las otras dos.

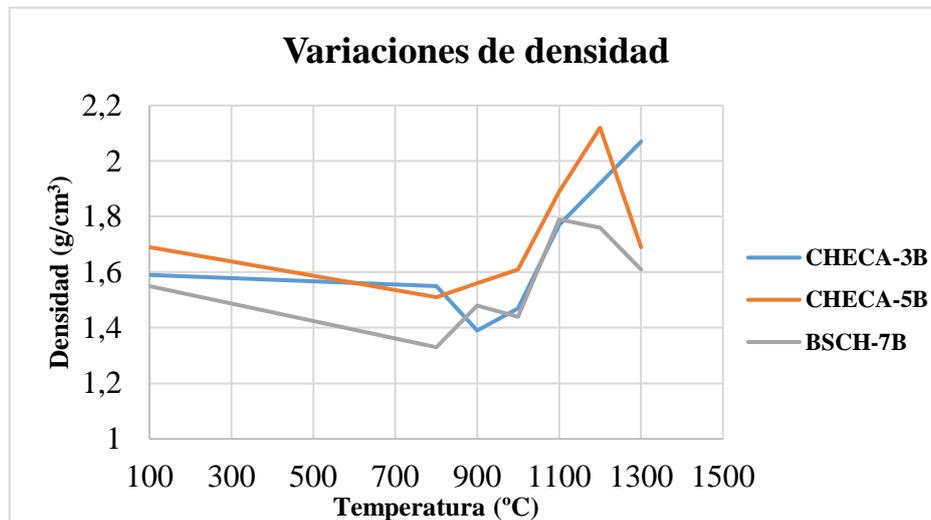


Figura 7: Gráfico representativo de las variaciones de densidad experimentadas por las probetas a las distintas temperaturas de cocción.

A 900°C sigue disminuyendo la densidad en la muestra CHECA-3B al contrario que en las otras dos muestras, donde se aprecia un aumento.

A partir de 1000°C, la muestra CHECA-3B experimenta un aumento de densidad que continua produciéndose hasta los 1300°C. En la muestra CHECA-5B a 1000°C también aumenta la densidad y esta situación se repite hasta 1200°C, si bien a 1300°C vuelve a disminuir. Por último, la densidad de la muestra BSCH-7B a 1000°C disminuye, a 1100°C aumenta y vuelve a disminuir a 1300°C.

Cabe destacar que aunque cada muestra experimente variaciones en la densidad de modo ligeramente diferente, todas las muestras sufren una disminución de la densidad a 800°C y un aumento notable a 1100°C.

## 6.2. Color

### 6.2.1. Sistema Munsell

Los valores obtenidos a partir del espectrofotómetro para el sistema Munsell se incluyen en la siguiente tabla:

CHECA-3B						
Natural	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
0,9GY4,0/ 0,1	4,5YR7,3/ 3,7	4,8YR7,1/ 3,3	6,0YR7,5/ 2,9	7,2YR6,5/ 3,2	9,6YR5,4/ 1,9	2,8Y6,5 /1,4
CHECA-5B						
Natural	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
4,5Y6,3/1, 2	5,1YR6,6/ 4,3	5,3YR7,1/ 4,2	5,5YR6,9/ 4,1	5,1YR6,0/ 4,5	6,5YR4,7/ 1,7	0,7Y5,8 /3
BSCH-7B						
Natural	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
3,0BG3,3/ 0,1	3,5YR6,7/ 4,2	3,7YR6,5/ 4,0	4,5YR6,5/ 4,1	4,0YR5,1/ 4,2	8,0YR5,3/ 2,0	8,5YR5 ,9/4,4

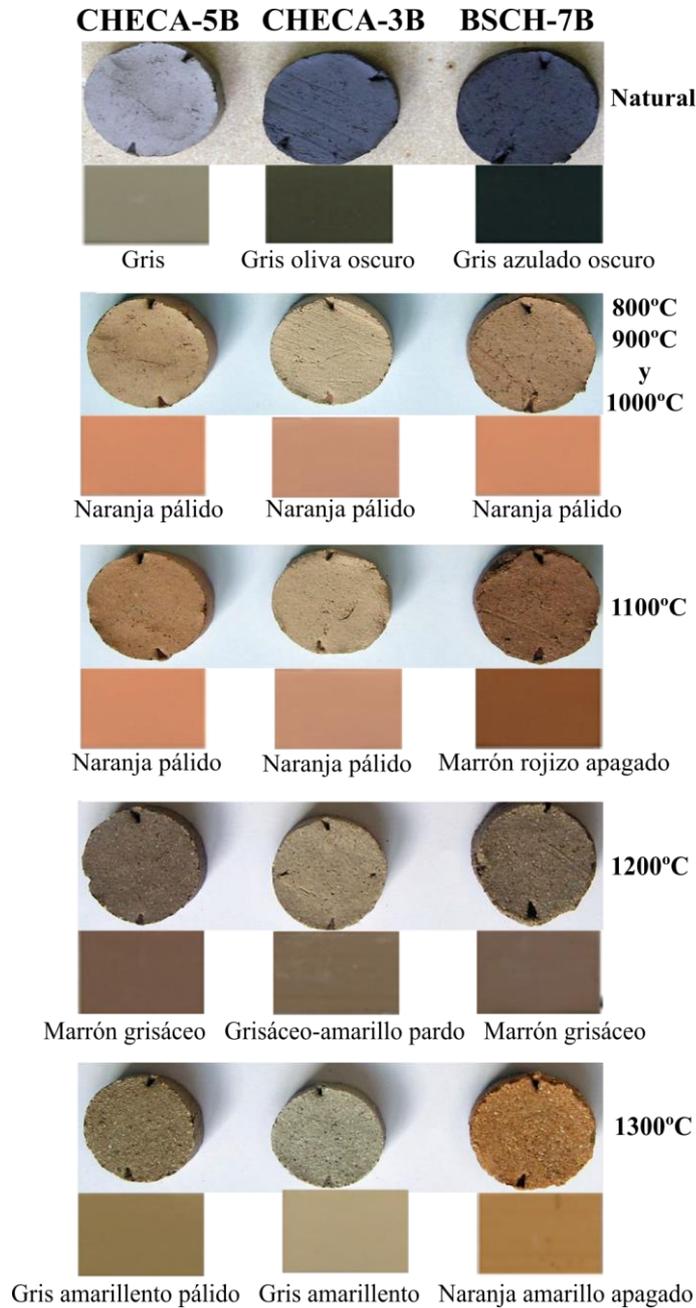
*Tabla 2: Valores de color en sistema Munsell para todas las probetas de las tres muestras.*

Según este sistema, todas las muestras presentan un claro cambio de color conforme aumenta la temperatura de cocción, pasando de colores grisáceos para las muestras naturales, a colores anaranjados cuando alcanzan temperaturas de 800, 900 y 1000°C y a colores marrones y grises cuando se alcanzan los 1200 y 1300°C (figura 8).

Los colores de las muestras naturales según el sistema Munsell son: gris oliva oscuro para la muestra CHECA-3B, gris para la CHECA-5B y gris azulado oscuro para la BSCH-7B.

Al cocer las probetas a 800, 900 y 1000°C los colores pasan en las tres muestras a naranja pálido. A 1100°C las muestras CHECA-3B y CHECA-5B siguen siendo de un color naranja pálido mientras que la BSCH-7B adquiere un color marrón rojizo

apagado. A 1200°C la muestra CHECA-3B adquiere un color grisáceo-amarillo pardo mientras que las otras dos son marrones grisáceas. Por último, a 1300°C el color de la muestra CHECA-3B es gris amarillento, el de la CHECA-5B gris amarillento pálido y el de la BSCH-7B naranja-amarillo apagado.



*Figura 8: Colores del sistema Munsell para las tres muestras a las distintas temperaturas de cocción.*

## 6.2.2. Escala CIE L\*a\*b\*

Los valores obtenidos a partir del espectrofotómetro para la escala CIE L\*a\*b\* se incluyen en la siguiente tabla:

CHECA-3B							
	Natural	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
L*	40,89	70,61	72,01	72,43	65,69	54,87	66,48
a*	-0,24	11,37	10,19	8,23	8,47	3,99	1,04
b*	0,83	16,96	15,39	14,35	17	11,38	10,15

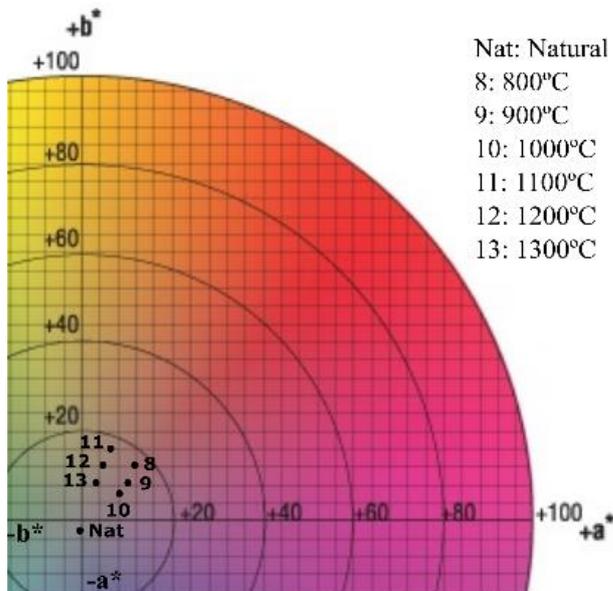
CHECA-5B							
	Natural	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
L*	63,88	67	71,48	69,87	61	47,87	59,07
a*	0,28	13,16	12,58	12,32	14,09	5,42	5,16
b*	8,46	20,59	20,49	20,29	21,79	8,51	18,69

BSCH-7B							
	Natural	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
L*	33,96	67,5	66,27	65,56	52,24	54,01	60,2
a*	-0,3	13,94	13,23	13,24	14,28	5,2	10,4
b*	0,02	18,12	17,4	19,11	19,04	10,76	25,15

*Tabla 3: Valores en escala CIE L\*a\*b\* obtenidos de todas las probetas de las tres muestras.*

El gráfico de color de la escala CIE L\*a\*b\* es útil para representar el color de una muestra. Sin embargo, como las probetas estudiadas presentan una gama que va desde el gris hasta el naranja o marrón, si se proyectan las coordenadas de la escala a\* y b\* de cada una (figura 9), los puntos en el gráfico se sitúan muy próximos unos de otros, lo que ha impedido en este caso hacer una diferenciación clara del color con esta escala.



*Figura 9: Proyección de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  de la muestra CHECA-3B natural y cocida a distintas temperaturas.*

Si bien aparecen todos los puntos proyectados en una misma zona, parece intuirse variaciones desde temperaturas de cocción más bajas, que se proyectan hacia el color rojo, frente a cocciones a temperaturas más elevadas que se proyectan hacia el color amarillo.

Como ya se ha comentado en el apartado de metodología, la escala CIE  $L^*a^*b^*$  permite no solo proyectar las coordenadas de color de una muestra, sino también clasificar los colores. En este caso se ha empleado el tono (h). Los tonos correspondientes a los distintos ángulos de matiz se representan en la figura 10:



*Figura 10: Tonos correspondientes a los distintos ángulos de matiz.*

El valor de h es el ángulo del tono que se calcula con el arco-tangente de la coordenada  $a^*$  dividido por la coordenada  $b^*$  y se expresa en grados que van de  $0^\circ$  (inclusive) a  $360^\circ$  (excluido). Si el resultado es negativo, como ocurre con la coordenada  $a^*$  de alguna de las muestras, se suma  $360^\circ$  al resultado para llevarlo al intervalo de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ . En la tabla 4 se representan los valores de tono para las tres muestras:

CHECA-3B							
	Natural	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
a	-0,24	11,37	10,19	8,23	8,47	3,99	1,04
b	0,83	16,96	15,39	14,35	17	11,38	10,15
a/b	-0,29	0,67	0,66	0,57	0,5	0,35	0,1
Tono (°)	343,86	33,86	33,53	29,85	26,5	19,33	5,85

CHECA-5B							
	Natural	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
a	0,28	13,16	12,58	12,32	14,09	5,42	5,16
b	8,46	20,59	20,49	20,29	21,79	8,51	18,69
a/b	0,03	0,64	0,61	0,61	0,65	0,64	0,28
Tono (°)	361,9	32,6	31,56	31,28	32,9	32,51	15,44

BSCH-7B							
	Natural	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
a	-0,3	13,94	13,23	13,24	14,28	5,2	10,4
b	0,02	18,12	17,4	19,11	19,04	10,76	25,15
a/b	-15	0,77	0,76	0,69	0,75	0,48	0,41
Tono (°)	273,77	37,59	37,27	34,73	36,89	25,81	22,48

*Tabla 4: Valores obtenidos del tono para cada probeta de las tres muestras.*

Las probetas naturales de CHECA-3B y CHECA-5B presentan tonos superiores a 360° lo que se corresponde con tonos entre el morado y el rosa, mientras que la probeta natural de la BSCH-7B tiene un tono entre azul oscuro y morado (273°). Una vez sometidas a cocción, las probetas de todas las muestras adquieren tonos entre rosa y rojo y de forma general, se observa que el valor del tono disminuye conforme aumenta la temperatura de cocción.

### 6.3. Porosidad

A partir de los resultados obtenidos de porosimetría de mercurio se ha construido para todas las probetas de la muestra CHECA-3B una curva de distribución del volumen de poros (figura 11). Para hacer las curvas se emplearon las medidas del radio de los poros y del volumen de mercurio intruido.

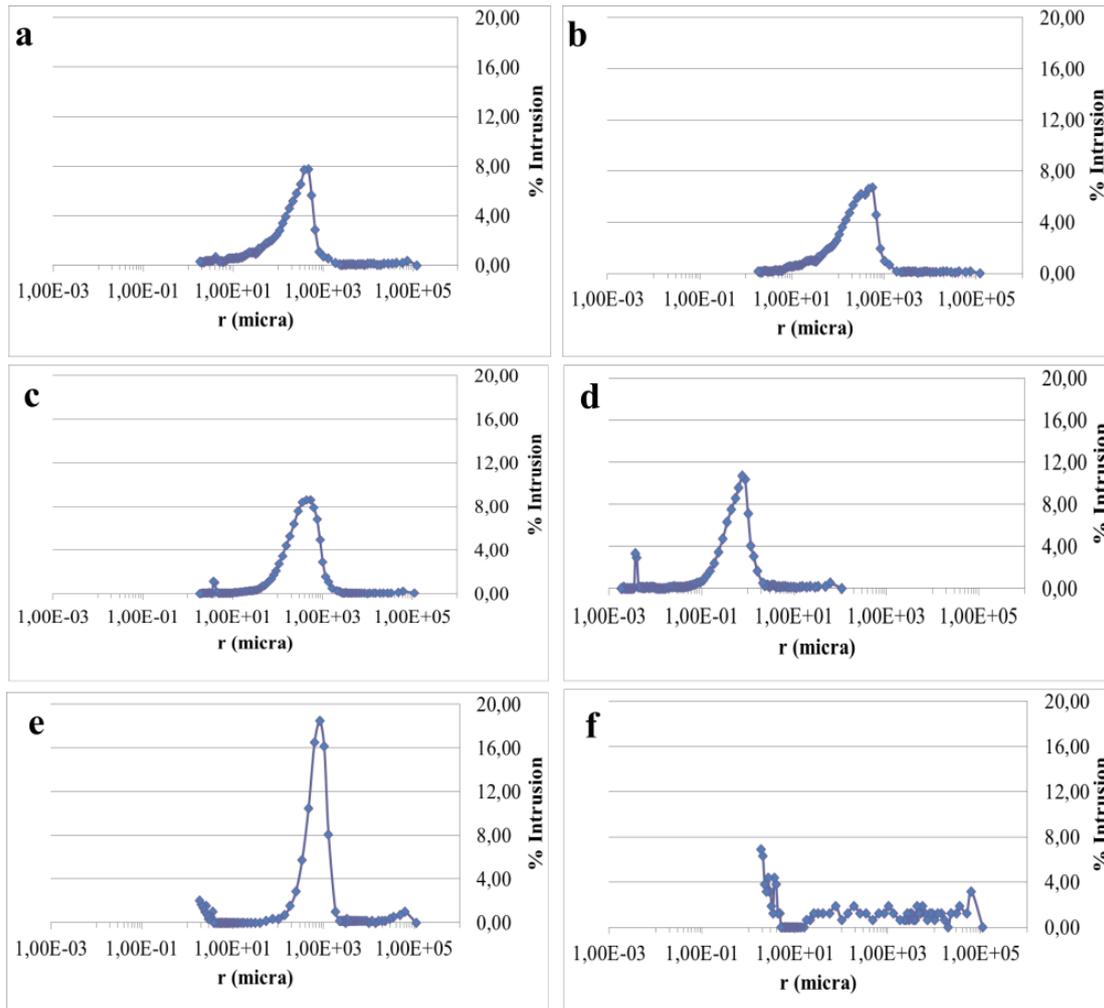


Figura 11: Curvas de distribución de volumen de poros para la muestra CHECA-3B. a) 800°C; b) 900°C; c) 1000°C; d) 1100°C; e) 1200°C y f) 1300°C.

Las curvas de distribución muestran que desde 800°C hasta 1000°C el máximo porcentaje de intrusión está entre un 7% y un 8,5% y se produce en poros con radios entre  $1 \times 10^2$  y  $1 \times 10^3 \mu\text{m}$ . Sin embargo, a 1100 y a 1200°C el porcentaje de intrusión aumenta (11% y 18%, respectivamente). Para la probeta cocida a 1100°C el máximo porcentaje de intrusión se da en poros de mayor radio respecto a las probetas anteriores (entre  $1 \times 10^{-1}$  y  $1 \mu\text{m}$ ) mientras que en la probeta de 1200°C se produce de nuevo en poros con radios entre  $1 \times 10^2$  y  $1 \times 10^3 \mu\text{m}$ . Por último, a 1300°C se observa una gran variación en cuanto al tamaño del radio de poros con porcentajes de intrusión muy bajos y variables.

En la tabla 5 se representa el valor medio del radio de poros obtenido para cada probeta, la moda del radio de poros que se obtiene a partir de los gráficos anteriores y la porosidad total de cada probeta obtenida a partir del mercurio intruido.

T (C°)	Media (µm)	Moda (µm)	Porosidad total (%)
800	3,07E-02	4,67E+02	42,7
900	4,19E-02	5,57E+02	45,05
1000	7,09E-02	5,38E+02	38,13
1100	4,76E-02	8,76E-01	29,32
1200	2,03E-02	8,37E+02	13,08
1300	5,29E-02	2,23E+00	3,26

*Tabla 5: Medias y modas del radio de poros y porosidad total para cada probeta de la muestra CHECA-3B a partir de los datos de porosimetría de mercurio.*

De forma general, el tamaño medio de los poros aumenta conforme incrementa la temperatura de cocción hasta 1000°C. A partir de esta temperatura el tamaño vuelve a disminuir hasta 1300°C donde, de nuevo, aumenta.

La moda también aumenta a 900°C, prácticamente no presenta variaciones a 1000°C y a 1100°C se produce una disminución muy notable para, posteriormente, aumentar a 1200°C y volver a disminuir a 1300°C.

En cuanto a la porosidad total, se observa claramente que su valor disminuye conforme aumenta la temperatura de cocción.

#### **6.4. Microscopía de luz transmitida**

Al estudiar las láminas delgadas correspondientes a las probetas cocidas de la muestra CHECA-3B se observa que hay cambios tanto mineralógicos como texturales con el proceso de cocción.

A 800°C y 900°C, las muestras están formadas por fragmentos de roca, que proceden de la molienda de la muestra, compuestos por cuarzo, pirofilita, moscovita y una matriz de grano fino de composición similar al resto de la muestra. Los filosilicatos de los fragmentos mantienen la orientación de la roca natural. Además, se diferencian

fases opacas que seguramente correspondan a óxidos de hierro y/o titanio (figura 12 a y b).

A 1000°C, se puede apreciar todavía la orientación de los filosilicatos en el interior de los fragmentos de roca. En estos fragmentos se reconocen los mismos minerales que a 800 y 900°C pero sus bordes empiezan a estar más difusos (figura 12 c y d). La matriz presenta la misma mineralogía que a temperaturas inferiores, pero tiene un comportamiento más isótropo. Se siguen distinguiendo minerales opacos. A 1100°C, los fragmentos de roca presentan incipientes bordes de reacción (figura 12 e), la matriz es muy isótropa y contiene minerales opacos y cuarzo.

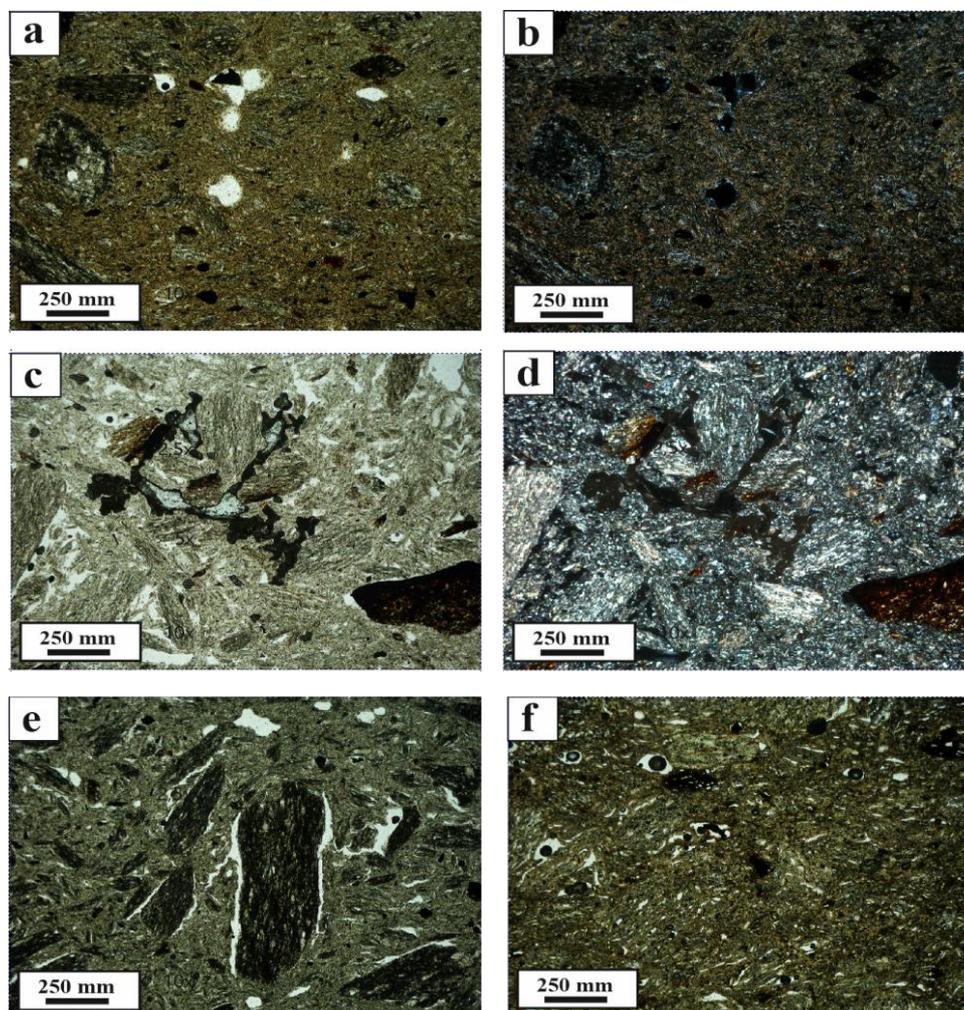


Figura 12: Imágenes texturales representativas de la muestra CHECA-3B en microscopio de luz transmitida. a) 800°C, 5X nicols paralelos; b) 800°C, 5x nicols cruzados; c) 1000°C, 5x nicols paralelos; (d) 1000°C, 5x nicols cruzados; e) 1100°C, 5x nicols paralelos y f) 1300°C, 5x nicols paralelos.

A 1200°C, la muestra es prácticamente isotrópica, distinguiéndose algún clasto de cuarzo, y minerales opacos. Por último, a 1300°C los fragmentos de roca apenas se distinguen (figura 12 f). La matriz es prácticamente isotrópica y tanto en los fragmentos como en la matriz se observan fases opacas.

## **6.5. Difracción de rayos X (DRX)**

### **6.5.1. RIRcor de cada fase mineral**

El estudio cualitativo por difracción de rayos X indicó que las muestras están formadas por caolinita, illita, pirofilita, hematites, mullita, ortosa y cuarzo y como se ha explicado en la metodología, se determinaron los RIRcor para cada fase, excepto para el cuarzo y mullita que se conocían previamente y para los interestratificados de I-S al no disponer de un estándar.

Los difractogramas de las muestras seleccionadas como estándares indican que los estándares de caolinita, hematites y pirofilita son puros mientras que los de ortosa e illita presentan, además, albita y cuarzo respectivamente. A la hora de hacer la cuantificación mineral se tuvo en cuenta la proporción real de ortosa e illita en el estándar para calcular el RIRcor.

El difractograma de la ortosa muestra además de la reflexión característica de esta fase (3,24 Å), una reflexión a 3,19 Å característica de la albita. Habitualmente en la bibliografía se indica que la ortosa y la albita tienen el mismo RIRcor o poder reflectante, por lo que se ha asumido que las intensidades de cada uno de los picos característicos de las dos fases son proporcionales a su porcentaje en peso. Así, se determinó la proporción relativa de cada una de las fases en la muestra, que resultó ser de 62% de ortosa y 38% de albita.

Una vez conocida la cantidad de ortosa presente en la muestra, se decidió preparar cuatro mezclas con 10%, 25%, 50% y 75% de corindón respectivamente.

Se recalcularon los porcentajes para determinar el porcentaje real de ortosa en cada una de las mezclas de estándar y corindón (tabla 6), porcentaje que se empleó posteriormente en el cálculo del RIRcor.

	Ortosa %
Ortosa+Albita 90%-Corindón-10%	55,8
Ortosa+Albita 75%-Corindón-25%	46,5
Ortosa+Albita 50%-Corindón-50%	31
Ortosa+Albita 25%-Corindón-75%	15,5

*Tabla 6: Porcentaje real de ortosa en el estándar.*

El difractograma de la illita, muestra la reflexión a 9.93 Å característica de este mineral y la característica del cuarzo a 3.34 Å.

Como el RIRcor del cuarzo era conocido (4,4045) se determinó la proporción de illita en la muestra, que resultó ser de 74%. Para esto se preparó una mezcla formada por un 85% en peso de estándar y un 15% de corindón y se determinó el porcentaje de cuarzo (26%) y el de illita (74%).

Teniendo en cuenta que hay un 74% de illita en la muestra, se recalcularon los porcentajes para saber, al igual que con el caso de la ortosa, cuál era el porcentaje real de illita dentro de cada una de las mezclas de estándar más corindón (tabla 7).

	Illita %
Illita+Cuarzo 90%-Corindón-10%	66,6
Illita+Cuarzo 85%-Corindón-15%	62,9
Illita+Cuarzo 80%-Corindón-20%	59,2
Illita+Cuarzo 25%-Corindón-75%	18,5

*Tabla 7: Porcentaje real de illita en el estándar.*

Los difractogramas de los estándares de hematites, caolinita y pirofilita mostraron que eran puros y se prepararon tres mezclas con 15%, 50% y 75% de corindón.

En el anexo II se muestra una tabla donde se incluye el porcentaje del mineral estándar, de corindón y las intensidades máximas de ambos en las mezclas realizadas.

Con estos datos se calcula el porcentaje que existe entre el mineral estándar y el corindón, así como la relación entre los picos de ambos. Al representar los valores obtenidos se obtiene una recta. Las rectas obtenidas para cada fase mineral se muestran en la figura 13.

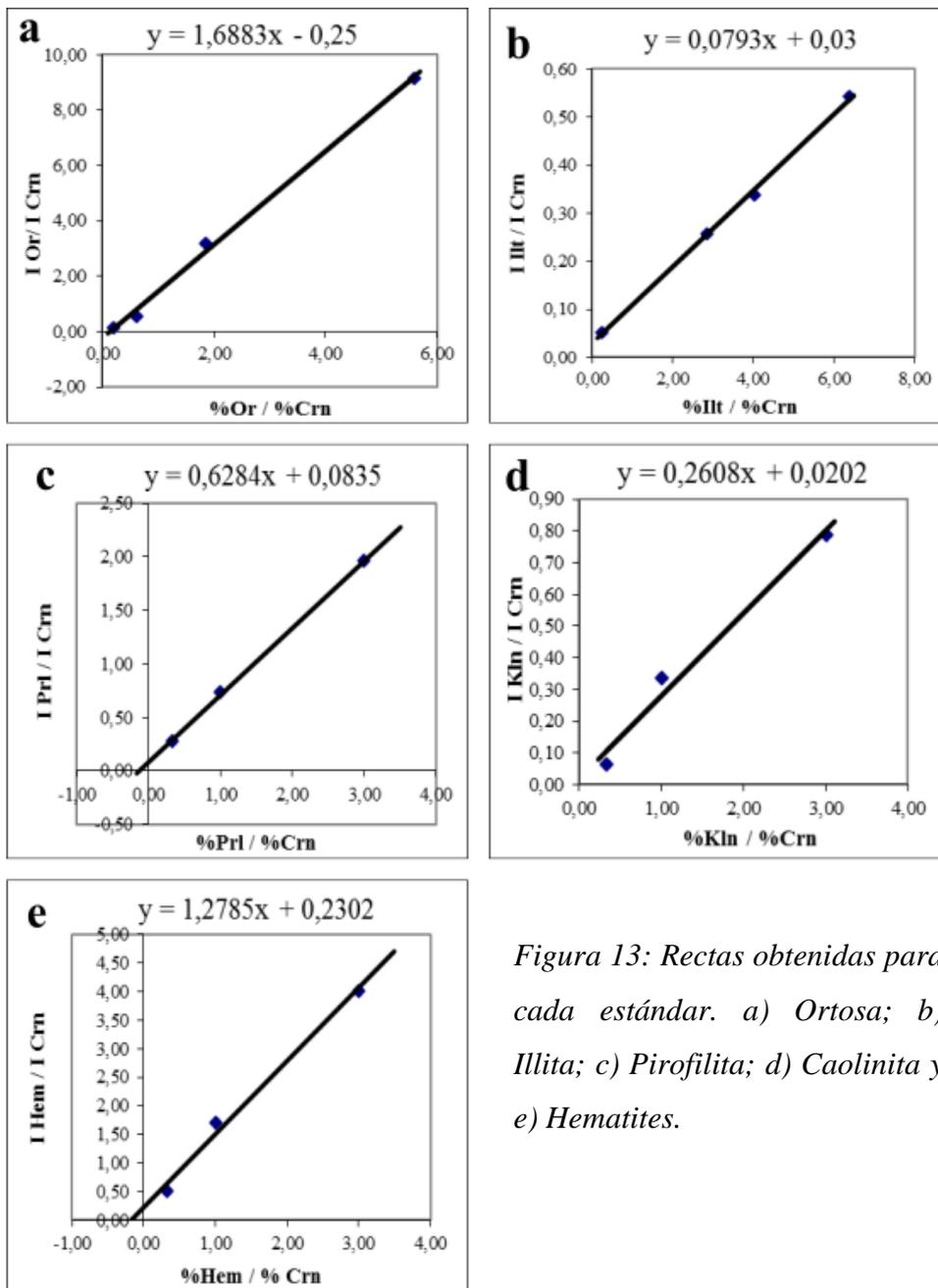


Figura 13: Rectas obtenidas para cada estándar. a) Ortosa; b) Illita; c) Pirofilita; d) Caolinita y e) Hematites.

A partir de la ecuación de la recta que se obtiene en cada gráfico, se calcula el RIRcor de cada estándar considerando  $x=1$ . Los resultados se expresan en la siguiente tabla:

Estándar	Ecuación de la recta	RIRcor
Ortosa	$y = 1,6883x - 0,25$	1,433
Illita	$y = 0,0793x + 0,03$	0,1093
Pirofilita	$y = 0,6284x + 0,0835$	0,7119
Caolinita	$y = 0,2608x + 0,0202$	0,281
Hematites	$y = 1,2785x + 0,2302$	1,5087

*Tabla 8: RIRcor calculado de cada estándar.*

Los valores de RIRcor del cuarzo y mullita son 4,4045 y 0,566 respectivamente (Bauluz com. per.).

### 6.5.2. Análisis cualitativo y cuantificación mineral

A partir de los difractogramas (anexos IV, V y VI), los RIRcor determinados y la fórmula  $X_i = [X_{cor}/RIR_{cor}][I(hkl)_i/I(113)_{cor}]$ , se ha determinado la composición mineral y el porcentaje en peso de los minerales presentes en cada una de las muestras naturales y cocidas. Una vez determinados estos porcentajes, el porcentaje que falta para alcanzar el 100% corresponde a fases amorfas o pobremente cristalinas y los interstratificados I/S. Los datos están disponibles en el anexo III y, en la figura 14, se representa de modo gráfico la composición mineral de cada muestra.

Las muestras naturales están formadas por illita, pirofilita caolinita, ortosa y cuarzo, cuyas proporciones en cada muestra se presentan en la tabla 9. Como puede observarse, el contenido en cuarzo y ortosa es similar en las tres muestras. Respecto a las arcillas, la muestra BSCH-7B tiene mayores contenidos en caolinita e illita y la CHECA-5B es la más rica en pirofilita. En el apartado de “otros” están incluidos la materia orgánica, óxidos u oxihidróxidos de hierro y los interstratificados I/S.

Muestra	%Kln	%Prl	%Illt	%Or	%Qz	Total	Otros
CHECA-3B	4	6	45	4	10	69	31
CHECA-5B	6	17	52	5	12	92	8
BSCH-7B	10	7	68	5	10	100	0

*Tabla 9: Porcentaje de caolinita (Kln) pirofilita (Prl), illita (Illt), ortosa (Or) y cuarzo (Qz) de las tres muestras naturales.*

Una vez conocida la composición de las muestras naturales, se pueden describir las variaciones minerales que se producen al aumentar la temperatura de cocción (figura 14).

El contenido en illita disminuye en todas las muestras al aumentar la temperatura de cocción y se reconoce en todas ellas hasta 1000°C. La reflexión 001 de la illita disminuye en intensidad e incrementa su anchura con la temperatura (anexos IV, V y VI).

El contenido en pirofilita también disminuye en todas las muestras conforme aumenta la temperatura de cocción. A 900°C el porcentaje de este mineral disminuye en las muestras CHECA-3B y CHECA-5B y ya no está presente en la muestra BSCH-7B.

La caolinita solo está presente en las muestras naturales y no se distingue en ninguna de las probetas cocidas a partir de 800°C.

El cuarzo está presente en todas las muestras, tanto naturales como cocidas. Su contenido incrementa progresivamente con la temperatura hasta 1000°C y a partir de 1100°C disminuye.

La ortosa se observa hasta 1000°C en la muestra CHECA-5B y hasta 1100°C en las muestras CHECA-3B y BSCH-7B. Cuando está presente, el contenido de este mineral en las tres muestras prácticamente no varía.

La hematites, que no se había detectado en las muestras naturales, se reconoce en todas las muestras a partir de 900°C y su contenido disminuye a partir de 1100-1200°C, si bien este contenido es ligeramente variable dependiendo de cada muestra y de la temperatura.

La mullita se reconoce en la muestra CHECA-5B a partir de 1000°C y en las otras dos muestras a partir de 1100°C. Cuando aparece este mineral, disminuye notablemente el contenido en arcillas, cuarzo y ortosa.

A 1200°C y 1300°C los únicos minerales reconocibles son mullita, hematites y cuarzo. Cabe destacar que el cuarzo es el único mineral presente en las muestras naturales que se mantiene a estas altas temperaturas.

El porcentaje asignado a otras fases (denominado “otros” en la figura 14) incrementa a partir de 1000-1100°C lo que implica que mayoritariamente está reflejando el contenido en fase vítrea que se ha producido durante el proceso de cocción. La presencia de esta fase vítrea se manifiesta en los difractogramas, generando un abombamiento en el fondo (anexos IV, V y VI).

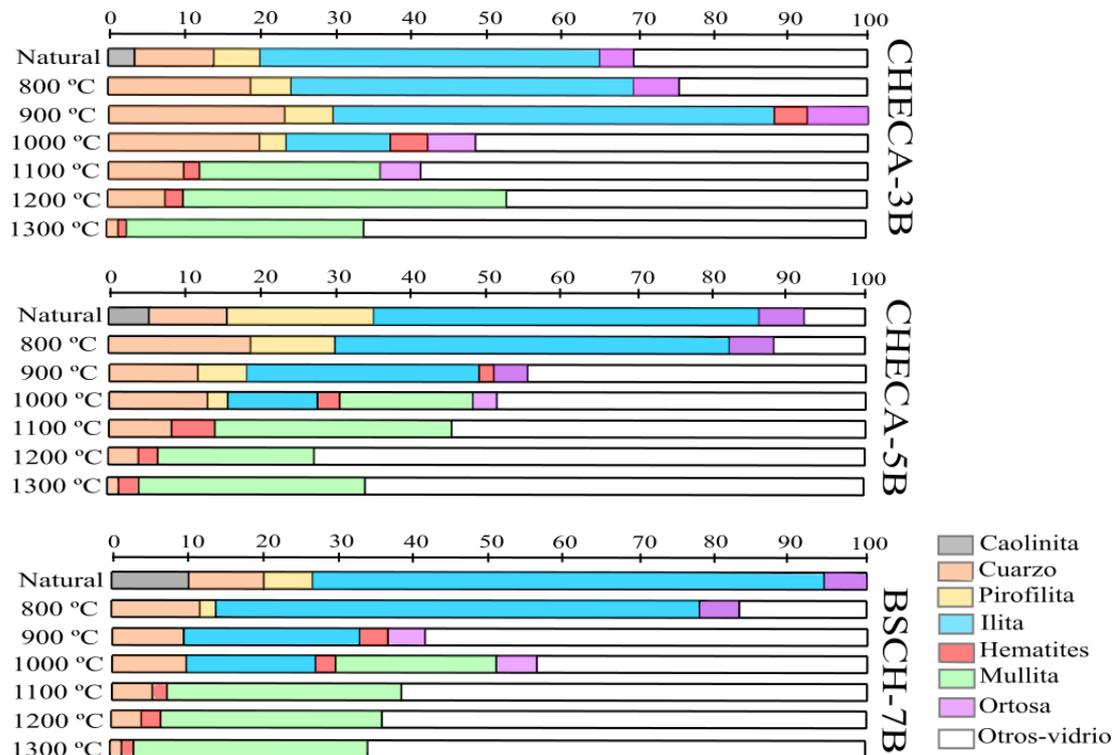
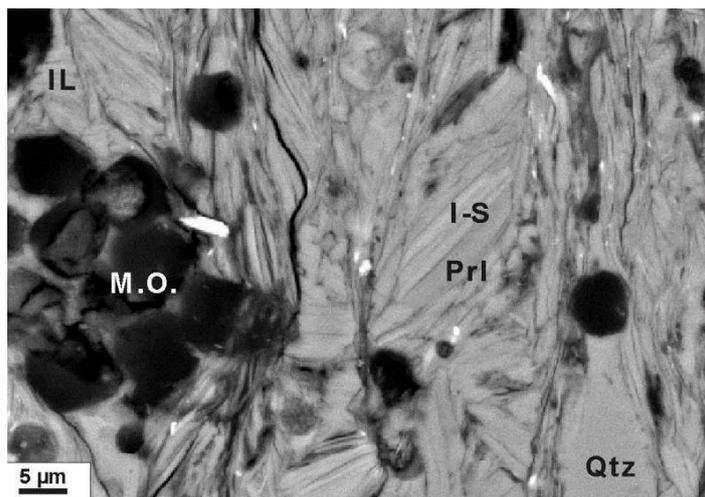


Figura 14: Esquema representativo del porcentaje presente de cada fase para cada probeta de las tres muestras.

## 6.6. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Las imágenes de electrones retrodispersados tomadas en el FESEM de las probetas de la muestra CHECA-3B evidencian notables cambios texturales y composicionales con el proceso de cocción. Para poder valorar las modificaciones observadas con la temperatura, la figura 15 muestra una imagen de una pizarra del trabajo de Bauluz y Subías (2010).



*Figura 15: Imagen de electrones retrodispersados (FESEM) de una pizarra del estudio de Bauluz y Subías (2010), donde se observa cuarzo (Qtz), pirofilita (Prl), illita (IL), interestratificados I/S (I-s) y materia orgánica (M.O.).*

A 800°C las imágenes muestran la presencia de fragmentos de roca con clastos de tamaños micrométricos formados por cuarzo, moscovita, pirofilita y óxidos de titanio y de hierro (figura 16 a y b). En estos clastos se observa la orientación preferente de los filosilicatos y en algunas zonas de la lámina presentan bordes de alteración. En la matriz, se reconocen minerales tipo illita, pirofilita, moscovita, clorita, monacita, xenotima, anortita, cuarzo, así como los óxidos de titanio y de hierro, todos ellos procedentes de la roca original. En general, los filosilicatos se encuentran prácticamente intactos, no obstante, en algunas zonas están siendo reemplazados por óxidos de hierro. Estos óxidos presentan distintos tonos de grises, indicando variaciones composicionales que posiblemente se deban a que se trate de fases con diferente grado de hidratación (eg. óxidos e hidróxidos de hierro como hematites y goethita).

A 1000°C se reconocen fragmentos de roca en los que se identifican las mismas fases minerales que a 800°C y se observan poros redondeados debido a la pérdida de volátiles que se produce como consecuencia de los procesos de cocción. Los filosilicatos

presentan las láminas separadas debido, posiblemente, al proceso de deshidroxilación durante la cocción (figura 16 c).

A esta temperatura, se observa que los óxidos de hierro son más abundantes y tienen mayores tamaños que a temperaturas inferiores (figura 16 d). Esto puede ser debido a procesos de recristalización de óxidos y/o oxihidróxidos de hierro amorfos presentes en la muestra natural. Se observan, además, agregados framboidales de óxidos de hierro que posiblemente procedan de la oxidación de piritas. En la matriz se reconocen también las mismas fases minerales que a 800°C.

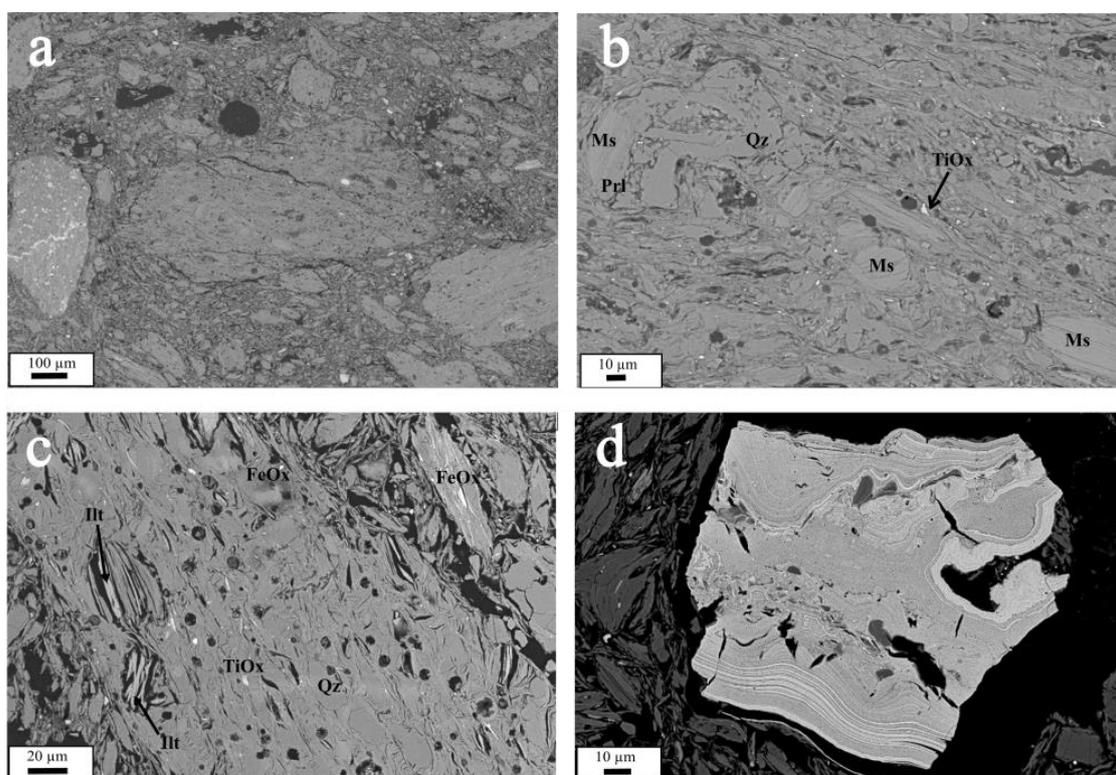


Figura 16: Imágenes de electrones retrodispersados (FESEM) de la muestra CHECA-3B a 800°C (figuras a y b) y 1000°C (figurar c y d). a) Imagen de la textura de la muestra con fragmentos de roca y matriz de grano fino; b) Detalle de un fragmento de roca formado por clastos de cuarzo (Qz), moscovita (Ms), pirofilita (Prl) y óxidos de titanio y de hierro (TiOx y FeOx); c) Detalle de un fragmento de roca donde se observan illitas (Ill) con las láminas separadas, óxidos de hierro (FeOx), óxidos de titanio (TiOx) y cuarzo (Qz); d) Detalle de un fragmento de óxido de hierro con un tamaño superior a 100μm. Los diferentes tonos de grises que presentan posiblemente se deban a la existencia de bandas formadas por óxidos y oxihidróxidos de hierro.

A 1100°C como ya se observaba en luz transmitida, los fragmentos de roca presentan bordes de reacción (figura 17 a) y la matriz es cada vez más homogénea en composición química y tiene mayor continuidad. Estos fragmentos de roca tienen una textura similar a la matriz y en ellos se reconocen clastos de cuarzo, que están fracturados y de modo ocasional, ortosa, pirofilita y óxidos de titanio y de hierro (figura 17 b). La matriz es bastante homogénea en composición y en número de fases. Las zonas más homogéneas corresponderían a zonas isótropas observadas en microscopía óptica, por lo que posiblemente se trate de zonas vítreas. Estas zonas presentan una composición formada por Al, Si y K. Ocasionalmente se han observado aluminofosfatos con tierras raras, relictos de la roca original. A esta temperatura se reconoce la mullita, que se presenta con morfología acicular/prismática y de longitud nanométrica (aproximadamente entre 200 y 300nm).

A 1200°C apenas se distinguen los fragmentos de roca y están prácticamente en continuidad con la matriz, que es muy homogénea composicionalmente (figura 17 c). Los cuarzos, que están bastante fracturados, presentan bordes de reacción (figura 17 d). Otras fases minerales que se observan son mullita, óxidos de hierro y titanio y de modo ocasional zircón y xenotima. La mullita presenta la misma morfología y tiene un tamaño similar que a 1100°C, pero es más abundante.

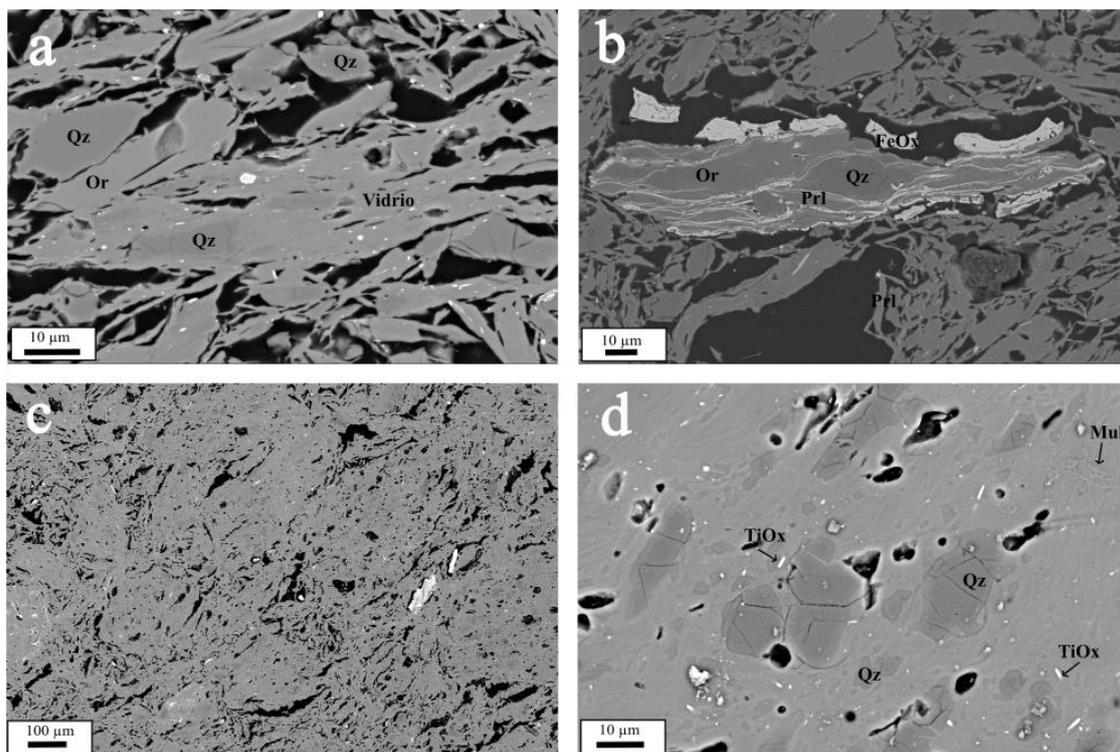


Figura 17: Imágenes de electrones retrodispersados (FESEM) de la muestra CHECA-3B a 1100°C (figuras a y b) y 1200°C (figuras c y d). a) Imagen de un fragmento de roca que presenta bordes transformados; b) Imagen de un fragmento de roca donde se distinguen clastos de cuarzo fracturados (Qz), ortosa (Or), pirofilita (Prl) y óxidos de hierro (FeOx); c) Imagen textural en la que no se distinguen los fragmentos de roca de la matriz y d) Detalle de clastos de cuarzos fracturados con bordes de reacción (Qz), junto con óxidos de titanio (TiOx) y mullita (Mul) en una matriz grisácea.

Por último a 1300°C toda la lámina tiene contrastes de grises muy homogéneos (figura 18 a). La mineralogía está formada principalmente por mullita, óxidos de hierro y titanio y una fase continua y homogénea que se deduce que es vítrea. Los cristales de mullita son heterométricos y llegan a superar los 200nm de longitud y algunos alcanzan los 200nm de anchura (figura 18 b). Esta fase es más abundante a 1300°C que a 1100 y a 1200°C.

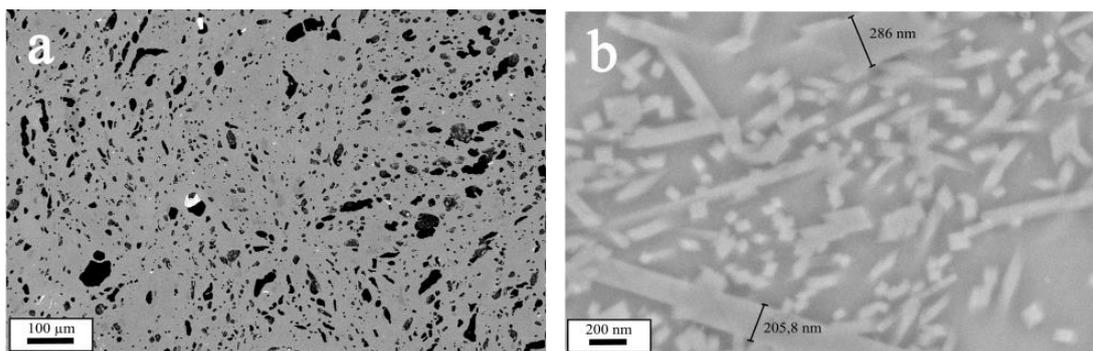


Figura 18: Imágenes de electrones retrodispersados (FESEM) de la muestra CHECA-3B a 1300°C. a) Imagen textural de la muestra en la que apenas se distinguen contrastes de grises y b) Imagen de alta resolución que muestra los cristales de mullita.

En la tabla 10 se presentan los análisis químicos (EDS) obtenidos en FESEM de la muestra CHECA-3B a 1100°C, 1200°C y 1300°C.

T(C°)	Fase	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ti	Fe
1100	Vidrio	53,35	0,42	0,34	18,83	23,72	0,19	2,28		0,86
1100	Vidrio	53,88	0,42		13,41	29,23		3,06		
1100	Vidrio	53,64	0,3	0,21	18,85	24,43		2,02		0,56
1200	Vidrio	53,8	0,34	0,3	18,13	24,65		2,05		0,75
1300	Vidrio	49,34			23,22	24,24		1,17	0,67	1,36
1300	Vidrio	50,07			13,09	32,2		2,13	1,53	0,99
	Promedio	52,35	0,37	0,28	17,59	26,41	0,19	2,12	1,1	0,9
	Ds. St.	1,89	0,05	0,05	3,48	3,17	0	0,55	0,43	0,27
1300	Bordes Qz	55,41	0,42	0,17	5,39	35,31		3	0,31	
1300	Bordes Qz	53,83	0,43	0,26	6,2	35,3		3,19	0,39	0,4
	Promedio	54,62	0,43	0,22	5,8	35,31		3,1	0,35	0,4
	Ds. St.	0,79	0,005	0,045	0,405	0,005		0,095	0,04	0
1300	Mullita	53,72	0,22	0,24	18,98	23,33		1,39	0,78	1,34

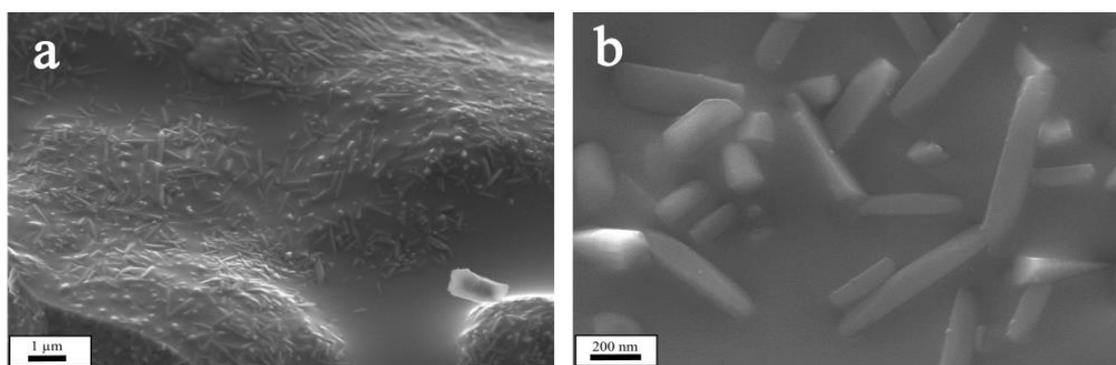
Tabla 10: Análisis químicos en porcentaje en peso de la muestra CHECA-3B realizados en el FESEM. Qz: cuarzo, Ds.St.: desviación estándar.

Las zonas vítreas presentan pequeñas variaciones composicionales, la cuales dependen de las fases minerales que se hayan fundido en ese punto. Pero en general, como se observa en el promedio, todas tienen una composición similar. Presentan altos contenidos en Si y Al con una desviación estándar del 3-3,5%, tienen contenidos en K del 2,12%, aproximadamente un 1% de Fe y Ti y por debajo del 0,5% de Na, Mg y S.

Los bordes de reacción de cuarzo son vítreos y presentan mayor contenido en Si y menor en Al respecto a la fase vítrea de la matriz.

Los contenidos en Al, Si y O que presentan las mullitas de la bibliografía son 38%, 13,18% y 48,82% respectivamente (Mineralogy Database, página web). Sin embargo, la mullita analizada a 1300°C presenta menor porcentaje de Al y mayor porcentaje de Si que la teórica. Además contiene K, Fe y Ti. El hierro está como  $Fe^{3+}$ , ya que la cocción se hizo en condiciones oxidantes y podría entrar en la estructura de la mullita sustituyendo al Al. El hecho de que los análisis de este mineral arrojen contenidos altos en Si puede ser debido a que procedan de mezclas de cristales de mullita y material amorfo, ya que el haz de electrones tiene un diámetro aproximado de 1-2 $\mu$ m.

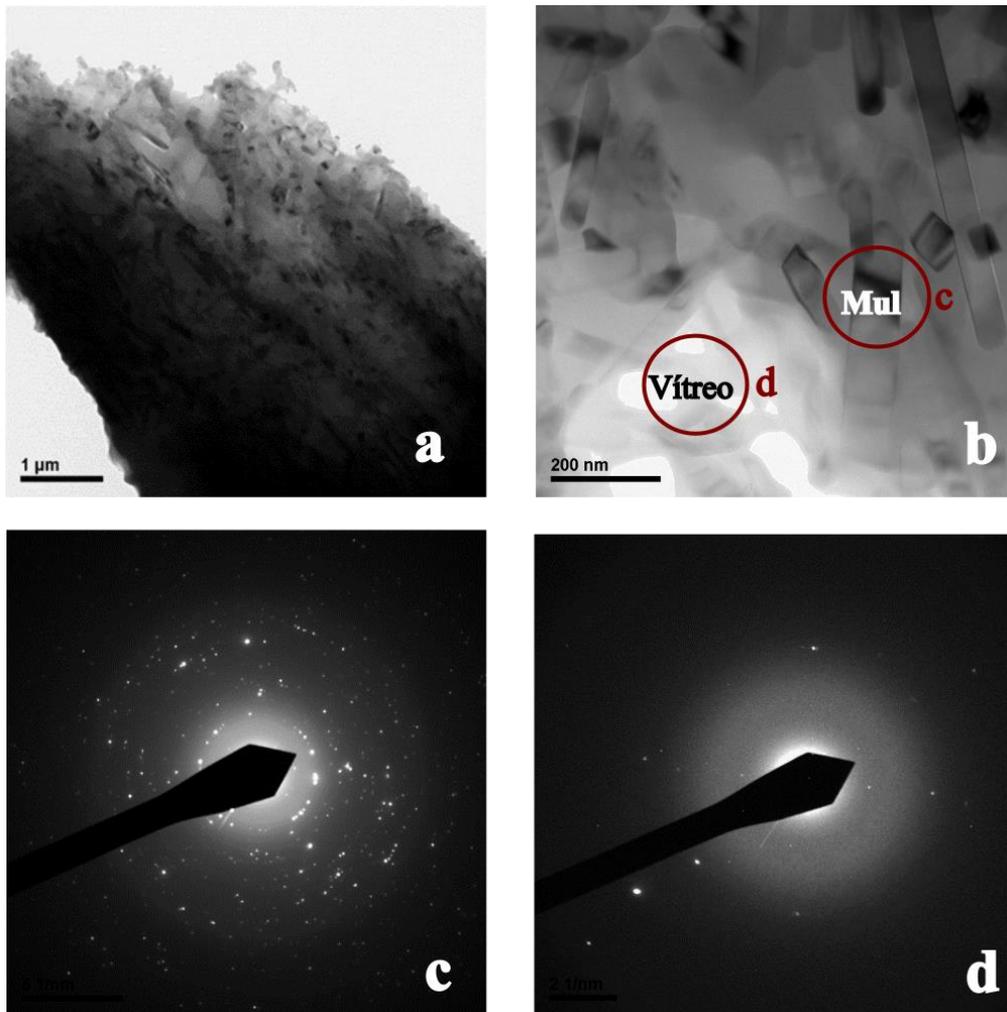
Las imágenes de electrones secundarios permiten intuir a 1200°C los cristales aciculares de mullita, aunque no se distinguen bien del resto de la muestra. Sin embargo, a 1300°C son perfectamente reconocibles dada su gran abundancia y tamaño (figura 19 a). Se presentan con morfologías aciculares y tamaños que llegan a superar los 200nm de longitud (figura 19 b).



*Figura 19: Imágenes de electrones secundarios (FESEM) de la muestra CHECA-3B a 1300°C. a) Imagen textural donde se observan los cristales de mullita en una matriz homogénea y b) Detalle de los cristales de mullita.*

## 6.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de TEM de la muestra a 1300°C (figura 20 a y b) permitieron identificar los cristales de mullita con morfologías aciculares y tamaños superiores a los 200nm de longitud en una matriz vítrea formada por Si, Al y K (cuya composición se expresa en la tabla 11). Además, se observaron óxidos de hierro. La mullita difracta los electrones del haz del TEM generando difracciones de electrones, lo que implica que es una fase cristalina (figura 20 c). En contraposición, la matriz no genera difracción, lo que implica que es vítrea (figura 20 d).



*Figura 20: Imágenes de TEM de la muestra CHECA-3B a 1300°C. a) Imagen textural donde se observan cristales de mullita; b) Imagen de detalle de los cristales de mullita (Mul) en una matriz vítrea; c) Difracción de electrones de los cristales de mullita de la imagen b y d) Difracción de electrones del material vítreo de la imagen b.*

T (°C)	Fase	O	Al	Si	K	Ti	Fe
1300	Mullita	48,98	30,34	18,76	0,2	0,21	1,51
1300	Mullita	49,41	26,72	21,96	0,22	0,23	1,46
1300	Mullita	48,22	35,51	13,95	0,07	0,22	2,04
	Promedio	48,87	30,86	18,22	0,16	0,22	1,67
	Ds. St.	0,49	3,61	3,29	0,07	0,01	0,26
1300	Vidrio	49,34	23,22	24,24	1,17	0,67	1,36
1300	Vidrio	50,07	13,09	32,2	2,13	1,53	0,99
	Promedio	49,71	18,16	28,22	1,65	1,10	1,18
	Ds. St.	0,36	5,06	3,98	0,48	0,43	0,19

*Tabla 11: Análisis químicos (TEM) realizados en la muestra CHECA-3B. Ds.St.: desviación estándar.*

La mullita, al igual que se observaba en los análisis de FESEM tiene Fe, K y Ti. Sin embargo, estos análisis de TEM se aproximan más a los teóricos de una mullita que los de FESEM, si bien su contenido en Al sigue siendo menor respecto al citado en la bibliografía. El Fe puede estar formando parte de la estructura de este mineral sustituyendo al aluminio.

La composición del vidrio determinada en TEM presenta menor variabilidad que la determinada en FESEM. En concreto, no se ha detectado Na, Mg ni S. Esto puede ser debido a que el haz de electrones en el FESEM tiene mayor diámetro y genera mayor volumen de interacción que en el TEM y posiblemente, en el FESEM se analizaron fases mezcladas. Las dos técnicas indican la presencia de Si, Al, Fe y Ti, si bien el Si es el elemento químico más abundante.

## **7. Discusión**

### **7.1. Transformaciones minerales y texturales durante el proceso de cocción**

#### **7.1.1. Transformaciones minerales**

La mineralogía de las tres muestras naturales analizadas es similar. Están formadas fundamentalmente por arcillas (55-85%) junto con proporciones menores de cuarzo (10-12%) y ortosa (4-5%). Si bien la arcilla más abundante es la illita (45-68%), las muestras presentan contenidos significativos en pirofilita (6-17%) y caolinita (4-10%), junto con bajas proporciones de interstratificados I/S que, como ya se ha comentado, no han podido ser cuantificados al no disponer de un estándar de dicha composición mineral. El estudio cuantitativo por DRX, además, refleja la presencia de otras fases amorfas o pobremente cristalinas que posiblemente sean materia orgánica, óxidos y/o oxihidróxidos de hierro. Adicionalmente, puede haber otras fases que estén en proporciones inferiores al límite de detección de la técnica.

Las diferencias en el contenido de caolinita, pirofilita e illita son debidas a los procesos geológicos que generaron y afectaron a estos materiales pizarrosos tal y como describen Bauluz y Subías (2010). Estos autores sugieren que la asociación mineral presente en estos materiales es debida a la combinación de procesos sedimentarios, metamórficos de bajo grado e hidrotermales de baja temperatura.

La similitud composicional existente en las tres muestras naturales hace previsible que las transformaciones que tengan lugar en ellas con el proceso de cocción (800-1300°C) sean similares.

Durante la cocción se observa que el contenido total de arcillas disminuye conforme aumenta la temperatura, lo que indica que son fases menos estables que el cuarzo y la ortosa. Analizando la estabilidad de cada una de las arcillas se observa que la caolinita es una de las menos estables ya que a 800°C no está presente. En la naturaleza, en el tránsito entre la diagénesis y el metamorfismo de muy bajo grado (anquizona) la caolinita se desestabiliza y es reemplazada por otras fases como por ejemplo illita o pirofilita en función del quimismo del medio (Merriman y Peacor, 1999), lo que sugiere que no es estable a temperaturas superiores a 200°C.

Los interestratificados I/S también presentan una alta inestabilidad frente a la temperatura ya que al igual que la caolinita, no están presentes a 800°C. En medios naturales, estas fases se desestabilizan durante la diagénesis profunda pudiendo ser reemplazadas por illita (Merriman y Peacor, 1999).

La pirofilita en las muestras estudiadas es relativamente más estable que la caolinita y los interestratificados I/S ya que a pesar de que su contenido disminuye con la temperatura de cocción, se mantiene hasta temperaturas entre 900 y 1000°C; si bien es probable que a temperaturas entre 450 y 550°C su estructura haya sufrido procesos de deshidroxilación y haya colapsado, asemejándose a una estructura tipo illita (Evans y White, 1958), lo que se refleja en la morfología de las reflexiones en los difractogramas de rayos X. Datos experimentales indican que la pirofilita cristaliza en medios con cuarzo y caolinita a 240-260°C y 2,1k bar de presión, lo que sugiere que en medios naturales se forma en condiciones de metamorfismo de muy bajo grado (Frey, 1987) o en alteraciones hidrotermales de ese rango de temperaturas (Inoue, 1995). Esto explica la mayor estabilidad que tiene la pirofilita respecto a la caolinita y los interestratificados I/S durante el proceso cerámico. El hecho de que permanezca hasta 1000°C durante el proceso de cocción probablemente se deba a que este proceso es muy rápido, por lo que la cinética de las reacciones es lenta y las transformaciones minerales incompletas. Esto hace que el rango de estabilidad de este mineral sea más amplio en estas condiciones que en medios naturales.

La illita es el mineral predominante en las muestras naturales y sigue siendo el más abundante hasta 1000°C. Por tanto, es mucho más estable al proceso de cocción que la caolinita y los interestratificados I/S y presenta una estabilidad similar a la de la pirofilita. En las probetas cocidas, el contenido de illita disminuye a partir de 900°C. Al igual que la pirofilita, a partir de 450°C habrá sufrido procesos de deshidroxilación, lo que se refleja en la morfología de sus picos en los difractogramas de rayos X. Se observa que la reflexión a aproximadamente 9,9 Å de la illita es más ancha en las muestras cocidas que en las naturales. Las rocas metamórficas típicas de facies esquistos verdes, correspondientes a temperaturas aproximadas a 350°C no contienen illita sino que están formadas por micas tipo moscovita y cloritas (Merriman y Peacor, 1999). De nuevo se observa que al igual que ocurría con la pirofilita, la illita permanece

estable a temperaturas superiores en los procesos de cocción respecto a los medios naturales, lo que es probablemente debido a la alta velocidad del proceso cerámico.

La proporción de ortosa es muy baja en las muestras naturales y no varía con la temperatura hasta 1000°C, momento en el que se empieza a desestabilizar y desaparece. El cuarzo permanece desde la muestra natural hasta 1300°C, si bien empieza a disminuir su contenido a partir de 1000°C.

Durante el proceso de cocción, la desestabilización de fases presentes en las muestras naturales favorece la formación de hematites, mullita y fase vítrea. La hematites cristaliza a 900°C seguramente a partir de óxidos y/o oxihidróxidos de hierro presentes en la muestra natural que forman fases amorfas o pobremente cristalinas. La mullita es un mineral poco frecuente en la naturaleza, sin embargo es frecuente en los productos artificiales tales como porcelana, refractarios con alto contenido en alúmina, etc. Se ha citado en casos muy concretos la cristalización de mullita asociada a la calcinación de arcillas por fenómenos de autocombustión de carbón (Alastuey, 1993). La fase vítrea empieza a formarse a partir de 1000°C y su contenido va aumentando en las muestras conforme aumenta la temperatura de cocción.

Si bien las transformaciones minerales con la temperatura a partir de las tres muestras estudiadas son similares, hay diferencias menores en los rangos de estabilidad de algunos minerales. Estas diferencias pueden ser debidas al tamaño de partícula de los minerales en cada una de las muestras ya que los tamaños menores son más reactivos durante el proceso de cocción.

### 7.1.2. Cambios texturales

El estudio por microscopía óptica y FESEM indica que la textura general de las muestras presenta cambios al aumentar la temperatura. A temperaturas de cocción bajas (800-900°C) la textura de las probetas cocidas es muy similar a la muestra natural y, en microscopía óptica, se reconocen fragmentos de roca en una matriz anisótropa. Los filosilicatos presentes en los fragmentos de roca están prácticamente intactos y conservan su orientación al igual que en las rocas estudiadas por Bauluz y Subías (2010).

Conforme aumenta la temperatura (1000-1100°C) tanto los fragmentos de roca como la matriz presentan poros debidos a la pérdida de volátiles durante la cocción debido al proceso de deshidroxilación. La matriz en el microscopio óptico se observa más isótropa que a temperaturas más bajas. Los fragmentos de roca presentan bordes de reacción y, en el microscopio óptico, se observa un comportamiento más isótropo y una mayor homogeneidad en el FESEM. Los filosilicatos muestran sus láminas separadas debido al proceso de deshidroxilación que se produce durante la cocción. Este proceso es la transformación estructural que conlleva a la pérdida de los grupos OH en la estructura, o a la pérdida del agua en el material cristalino, mediante un proceso de reducción que se puede conseguir a través de un proceso térmico (Palacios, *et al.*, 2012)

A 1200°C los fragmentos de roca prácticamente no se distinguen y están en continuidad con la matriz que es muy homogénea composicionalmente e isótropa en el microscopio óptico, lo que implica un aumento en el contenido de fase vítrea. A esta temperatura se diferencian abundantes clastos de cuarzo que presentan fracturas debido a la dinámica del proceso de cocción y posterior enfriamiento, generando la transformación polimórfica de cuarzo de baja a cuarzo de alta y de nuevo a cuarzo de baja. Estos cuarzos presentan frecuentemente bordes de alteración que tienen una composición intermedia entre el cuarzo y el material vítreo que compone la matriz a estas altas temperaturas. A 1300°C la textura y la composición son muy homogéneas y solo se reconocen mullita, cuarzo y hematites junto a la fase vítrea. La mullita se encuentra inmersa en la fase vítrea y se presenta en forma de cristales aciculares cuyo tamaño va aumentando con la temperatura de cocción llegando a superar los 200nm de longitud.

### 7.1.3. Génesis y composición de la fase vítrea y la mullita

La mullita cristaliza en estas muestras a partir de 1000°C. Se presenta en forma de cristales aciculares que se distribuyen con orientaciones variables en las probetas cocidas y cuya longitud aumenta con la temperatura alcanzando tamaños superiores a 200nm. La composición determinada de la mullita (TEM) no se ajusta a la teórica, no es estequiométrica y contiene además Fe en la estructura sustituyendo al Al.

El Fe posiblemente procede de la hematites, cuya desestabilización es coetánea con la cristalización de la mullita. El hecho de que la mullita analizada no sea estequiométrica en comparación con la teórica puede ser debido a la dinámica del proceso de cocción.

A partir de 1000°C se deduce la formación de fase vítrea en las muestras cocidas que va incrementando progresivamente hasta 1300°C. En el estudio textural (FESEM y TEM) se ha observado la existencia de esta fase vítrea y además, que los cristales de mullita están inmersos en ella, lo que confirma la hipótesis de que la mullita cristaliza a partir de dicha fase vítrea. Según los análisis de TEM, esta fase vítrea está formada por Si, Al y proporciones menores de K, Fe, Ti; los análisis de FESEM indican también la presencia de Na, Mg y S. Las variaciones composicionales que se observan son debidas a que se ha formado a partir de la fusión de minerales que están distribuidos de forma heterogénea en las muestras iniciales. Los contenidos de Si, Al, K, Fe, Ti, Na y Mg proceden de la fusión de los silicatos. Adicionalmente la presencia de piritas y hematites aportaría Fe, y S.

## **7.2. Las arcillas y los procesos de cocción**

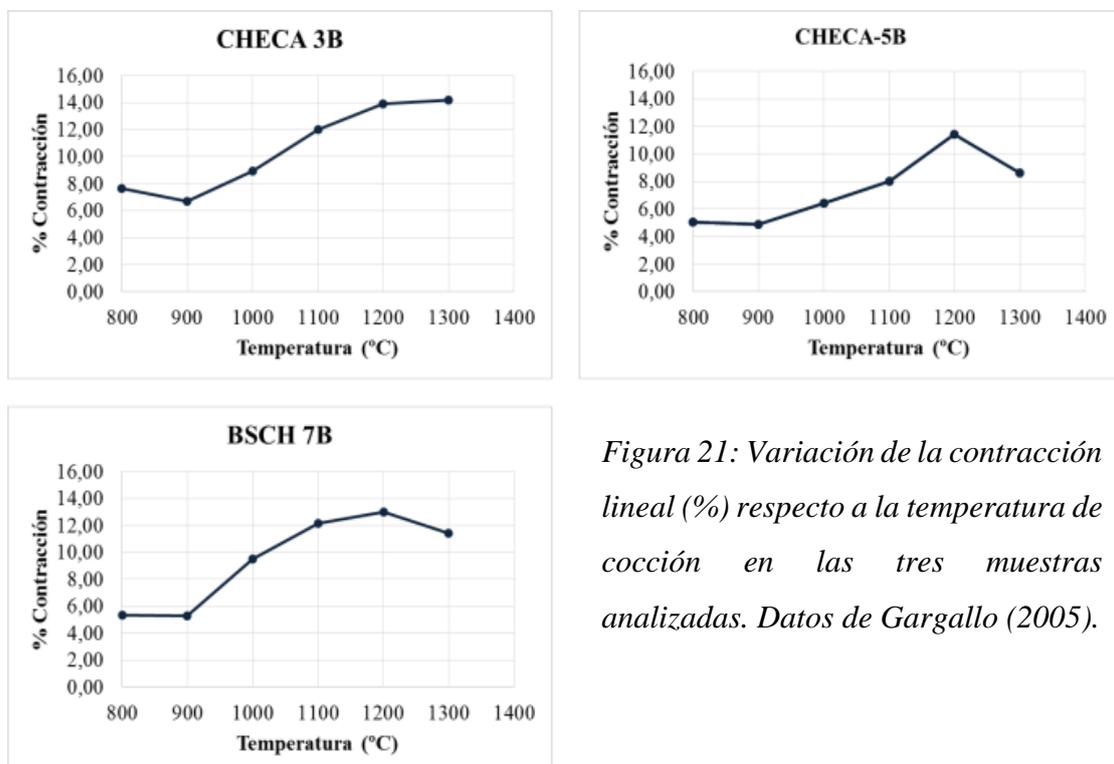
El comportamiento de las arcillas de este estudio frente a la temperatura es distinto al de otras arcillas usadas en la industria cerámica. (Bauluz *et al.*, 2004) estudiaron las transformaciones minerales durante el proceso de cocción de arcillas carbonatadas ricas en illita. El estudio mostró que las arcillas carbonatadas son muy reactivas y la formación de fases vítreas se inicia a 800°C, a diferencia de las estudiadas en este trabajo en las que se forma a partir de 1000-1100°C. Por otra parte, las características texturales y mineralógicas de esas muestras indicaban que durante el proceso de cocción de esos materiales no se alcanza el equilibrio, lo que da lugar a reacciones minerales incompletas.

Esta falta de equilibrio químico y mineralógico se observa también en las muestras de este estudio, lo que se manifiesta en la coexistencia durante todo el proceso de cocción de fases procedentes de la muestra natural con fases generadas durante el proceso de cocción y la formación de mullita de composiciones anómalas.

El proceso cerámico consiste en transformaciones minerales a alta temperatura y baja presión y está influenciado no solo por la composición mineralógica de la materia prima y su granulometría, sino también por las temperatura y velocidad de cocción y las condiciones atmosféricas del horno (Maggetti, 1982). Si lo comparamos con un proceso natural como es el metamorfismo de contacto, la mayor diferencia es que el incremento de temperatura es muy rápido y el proceso de cocción muy corto. Por eso, durante el proceso cerámico las transformaciones minerales son incompletas, el sistema químico presenta falta de equilibrio y las fases formadas no son estequiométricas. Si bien, la alta temperatura de formación de las fases en las que el equilibrio está ausente también se ha descrito en conjuntos pirometamórficos (Brearley y Rubie, 1990).

### 7.3. Relación entre los cambios mineralógicos y las propiedades físicas

Como ya se ha comentado en este trabajo, además de medir la densidad, el color y la porosidad de las probetas, se han tomado los valores de contracción lineal de Gargallo (2005). Los resultados se muestran en la figura 21.



*Figura 21: Variación de la contracción lineal (%) respecto a la temperatura de cocción en las tres muestras analizadas. Datos de Gargallo (2005).*

Durante el proceso de cocción los valores de contracción lineal de las tres muestras disminuyen ligeramente o se mantienen hasta los 900°C lo cual puede ser debido a que la estructura de la mayoría de las fases minerales no se ha desestabilizado todavía.

A partir de 900°C comienza una contracción en todas las muestras. En las muestras CHECA-5B y BSCH-7B la contracción alcanza su máximo a 1200°C y a 1300°C disminuye. La muestra CHECA-3B tiene un comportamiento ligeramente distinto ya que continúa contrayéndose hasta los 1300°C.

Los procesos de contracción lineal que se producen hasta 1200°C pueden ser debidos a la formación de fases vítreas y la cristalización de mullita. La disminución de la contracción que se produce en las muestras CHECA-5B y BSCH-7B puede ser debida a que la mullita comienza a formarse a 1000°C en lugar de a 1100°C como ocurre en la muestra CHECA-3B.

En la figura 22 se muestra la variación de la densidad, la porosidad total y la contracción lineal de la muestra CHECA-3B.

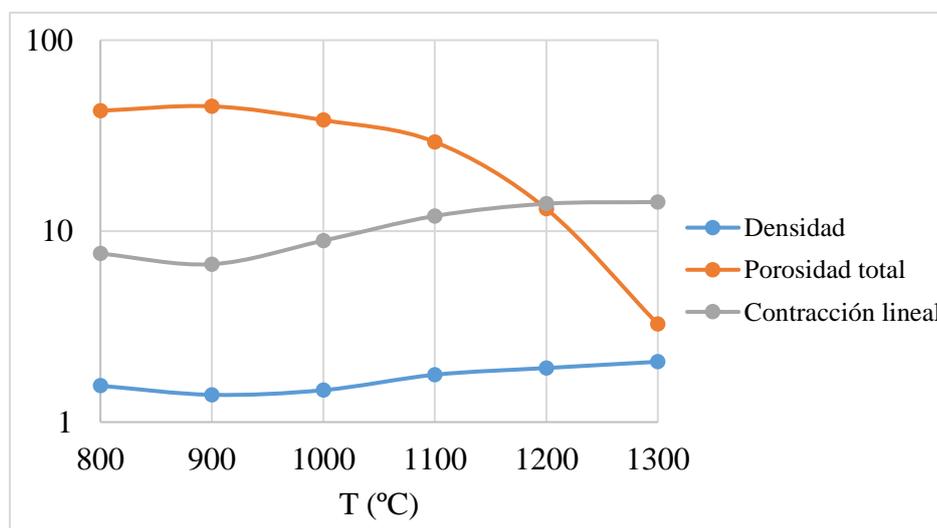


Figura 22: Relación entre la densidad ( $\text{g/cm}^3$ ), la porosidad total (%) y la contracción lineal (%) de la muestra CHECA-3B en escala logarítmica.

Como se observa en la figura 22, a partir de 1000°C, la porosidad total de la muestra disminuye mientras que la contracción lineal y la densidad aumentan.

En general, la densidad de las tres muestras disminuye desde la muestra natural hasta la cocida a 800°C (como se observa en la figura 7 del trabajo) lo cual puede ser debido a la pérdida de la materia orgánica durante el proceso de cocción. Entre 800 y 1000°C se producen aumentos y disminuciones variables dependiendo de las muestras pero lo más destacable es que a 1100°C se observa un claro aumento que se debe al incremento en el contenido de la fase vítrea en las tres muestras y a la formación de mullita, rellenando los huecos de las muestras, bien naturales, bien debidos al proceso de cocción.

Los resultados de la porosimetría de mercurio de la muestra CHECA-3B que aparecen en la tabla 5 del trabajo indican un aumento progresivo del tamaño modal desde 800°C hasta 1200°C y una disminución drástica a 1300°C que coincide con la disminución de la porosidad total. Esto se debe a que conforme aumenta la temperatura la cantidad de poros disminuye y se van rellenando de mullita y de fase vítrea.

El tamaño medio de poros aumenta desde 800°C hasta 1000°C y esto puede deberse a la progresiva desestabilización de fases minerales que contienen grupos OH en la estructura y que por tanto, generan volátiles y la fusión de las muestras al aumentar la temperatura. A 1100°C el tamaño medio disminuye lo que coincide con un aumento de la fase vítrea y la pérdida de las arcillas en todas las muestras. Esto implica que la fase vítrea formada está rellenando los poros de la muestra. Por otro lado, en los gráficos de la figura 11 se observa que la distribución de los poros es ligeramente variable (las curvas de distribución son anchas) excepto en la muestra cocida a 1200°C donde la curva es más estrecha y el tamaño medio de poros es más bajo. A 1300°C la distribución de poros es muy heterogénea y la intrusión de mercurio muy baja, posiblemente porque el proceso de fusión sea generalizado en la muestra y se hayan formado poros no conectados entre sí.

En cuanto al color, el sistema Munsell ha reflejado mejor los cambios de color de las muestras que la escala CIE L\*a\*b\*. Sin embargo, cabe destacar que los valores de tonos obtenidos mediante la escala CIE L\*a\*b\* disminuyen con la temperatura de cocción.

Las probetas de las muestras naturales presentan colores grises (gris oliva oscuro, gris y gris azulado oscuro) debido a la presencia de materia orgánica. Las muestras cocidas a 800, 900 y 1000°C adquieren un color naranja pálido, lo que posiblemente sea debido a la pérdida de materia orgánica y a la cristalización de hematites. La hematites no se ha identificado por DRX en las muestras cocidas a 800°C, si bien los colores que adquieren estas probetas reflejan su existencia. El hecho de que no se haya detectado puede deberse a que este en porcentajes por debajo del límite de detección de la técnica.

A 1100°C y sobre todo a 1200 y 1300°C los colores son más oscuros (marrones, grises y naranjas) debido a la desestabilización de la hematites que aporta parte del hierro a la mullita y parte a la formación de fase vítrea.

## **8. Conclusiones**

El estudio de una serie de muestras pizarrosas ricas en aluminosilicatos y cocidas entre 800 y 1300°C mediante microscopía óptica, DRX, FESEM y TEM refleja que se producen cambios significativos mineralógicos y texturales durante los procesos de cocción así como en sus propiedades físicas.

Estos cambios incluyen la pérdida de materia orgánica e interestratificados I/S, la desestabilización de la ortosa, la deshidroxilación y posterior fusión de illita y pirofilita y en menor grado del cuarzo, que es reemplazado parcialmente por material vítreo. La hematites se forma a partir de 900°C y la formación de mullita y el proceso de vitrificación se inicia a partir de 1000°C. La textura y la mineralogía de las muestras se simplifica y homogeniza con la temperatura de cocción.

La mullita cristaliza a partir de la fase vítrea que está compuesta por Si, Al y proporciones menores de K, Fe y Ti. Este mineral está formado fundamental por O (48,9%), Al (30,9%), Si (18,2%) y Fe (1,7%). Su composición no es estequiométrica y se deduce que el Fe está sustituyendo parcialmente al Al en la estructura.

Las diferencias que se observan en cuanto a la estabilidad de algunos minerales en las diferentes muestras pueden ser debidas al tamaño de partícula que presentan. Además, la falta de equilibrio químico y mineralógico causado por la corta duración el proceso de

cocción permite la coexistencia de fases de las muestras naturales con fases generadas durante la cocción así como la formación de mullita no estequiométrica.

Las propiedades físicas (densidad, color, porosidad y contracción lineal) varían con la temperatura y dicha variación está relacionada con los cambios mineralógicos. El aumento de la contracción lineal se relaciona con la formación de fase vítrea y la mullita. Los cambios en el color (grises-naranjas-marrones) se deben a la pérdida de materia orgánica, la formación de hematites y a su posterior desestabilización. Las variaciones en densidad, porosidad total y del tamaño medio de poros están relacionadas con la desestabilización de las distintas fases, el progreso de la vitrificación y la cristalización de mullita.

Finalmente, se puede concluir que los resultados obtenidos en este trabajo proporcionan información útil relativa al proceso de cocción de arcillas alumínicas que puedan ser utilizadas en la fabricación de productos cerámicos.

## **9. Agradecimientos**

Me gustaría dar las gracias a David Benavente de la Universidad de Alicante por su ayuda en la realización del ensayo porosimétrico de las muestras.

Gracias a las técnicas del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza, Cristina y Mariangeles por sus consejos durante las sesiones de FESEM y TEM.

Quiero agradecer también la ayuda del profesor Pep Gisbert con la medida del color en el espectrofotómetro y la interpretación de los resultados.

Gracias también al profesor Nacho Subías por su ayuda en la cartografía de la zona de muestreo mediante GIS.

Por último y sobre todo quiero dar las gracias a la directora de este TFM, Blanca Bauluz por proponerme el tema, prestarme todo el material necesario y enseñarme a preparar muestras para distintas técnicas así como a interpretar correctamente los resultados obtenidos.

## 10. Bibliografía

- Alastuey, A., Bastida, J. Fernández Turiel, J.L., Querol, X. y Signes, M. (1993): Mineralogía de las arcillas calcinadas de la base de la Fm. Escucha en el área de Foz-Calanda. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 17: 171-184.
- Auqué, L.F., Sánchez-Cela V. & Aparicio V. (1987): Enclaves con espinela-corindón-sillimanita en rocas andesítico-dacíticas (Noguera, Sierra de Albarracín, Teruel). *Estudios Geológicos*, 43: 139-147.
- Bauluz, B. y Subías, I. (2010): Coexistence of pyrophyllite, I-S, R1 and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-rich illite in Silurian black shales (Sierra de Albarracín, NE Spain): metamorphic vs. hydrothermal origin. *Clay Minerals*, 45: 383-392.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Fernández-Nieto, C., Cultrone, G. y González, J.M. (2003): Assessment of technological properties of calcareous and non-calcareous clays used for the brick-making industry of Zaragoza (Spain). *Applied Clay Science*, 24: 121-126.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Yuste, A., Fernández-Nieto, C. y González, J.M. (2004): TEM study of mineral transformations in fired carbonated clays: relevance to brick making. *Clay Minerals*, 39: 333-344.
- Berry, L.G. (1974): *Selected powder diffraction data for minerals*. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 833 p.
- Brearley, A.J., y Rubie, D.C. (1990): Effects of H<sub>2</sub>O on the disequilibrium breakdown of muscovite+quartz. *Journal of Petrology*, 31: 925-956.
- Diseño cartográfico (en línea). Departamento de Ingeniería Topográfica y Cartográfica, Universidad Politécnica de Madrid, capítulo V: El color (fecha de consulta: 14/06/2016). Disponible en:  
[http://redgeomatica.rediris.es/cart02/arb01B/cart0B/Bcap5/5\\_9\\_1.htm](http://redgeomatica.rediris.es/cart02/arb01B/cart0B/Bcap5/5_9_1.htm)
- Evans, J.L. y White, J. (1958): Further studies of the thermal decomposition of clays. *Transactions of the British Ceramic Society*, 57: 298.
- Frey, M. (1987): *Low Temperature Metamorphism*. Blackie, Glasgow, 351 p.

- Gargallo, S. (2005): Composición y propiedades cerámicas de las pizarras silúricas de la Cordillera Ibérica. Trabajo Académicamente Dirigido, 50 p.
- Gutiérrez-Marco, J.C. y Storch, P. (1998): Graptolite biostratigraphy of the lower Silurian (Llandovery) shelf deposits of the Western Iberian Cordillera, Spain. *Geological Magazine*, 135: 71-92.
- Inoue, A. (1995): Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments. En: *Origin in Mineralogy of Clays* (B. Velde, ed.). Springer, Berlin, 329 p.
- Kónika Minolta (en línea). Entendiendo El Espacio de Color CIE L\*A\*B\*. Kónika Minolta Sensing Americas, Inc. (fecha de consulta: 14/06/2016) Disponible en: <http://sensing.konicaminolta.com.mx/2014/09/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/>
- Lago M., Gil-Imaz A., Pocoví A., Arranz E., Bastida J., Auque L. & Lapuente M.P. (1996): Rasgos geológicos del magmatismo autuniense en la Sierra de Albarracín (Cadena Ibérica occidental). *Cuadernos de Geología Ibérica*, 20: 139-157.
- López-Gómez, J.J., Arche, A. y Pérez-López, A. (2002): Permian and Triassic. Pp. 185-212 in: *The Geology of Spain* (W. Gibbons y T. Moreno, eds.). Geological Society, London.
- Maggetti, M. (1982): Phase analysis and its significance for technology and origin. En: *Archeological Ceramics* (J.S. Olin, ed.). Smithsonian Institution Press, Boston, 121-133.
- Merriman, R.J. y Peacor, D.R. (1999): Very low-grade metapelites: Mineralogy, microfabrics and measuring reaction progress. En: *Low-grade metamorphism*. (M. Frey y D. Robinson, eds.), Blackwell Science, Oxford, 10-60.
- Mineralogy Database by David Barthelmy (en línea). Mullite Mineral Data (fecha de consulta: 11/05/2016). Disponible en: <http://webmineral.com/data/Mullite.shtml>
- Palacios, P.R., De Los Santos Valladares, L., Bustamante, A. y González, J.C. (2012): Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limolita. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 78.

Whitney, D. y Evans, B.W. (2010): Abbreviations for names of rock-forming minerals.  
*American Mineralogist*, 95, 185-187.

## Anexos

	T (°C)	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Peso (g)	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
CHECA-3B	Natural	3,87	1,38	25,9	16,28	1,59
	800	3,88	1,32	24,17	15,64	1,55
	900	4,06	1,32	23,77	17,06	1,39
	1000	3,96	1,33	23,95	16,32	1,47
	1100	3,71	1,24	23,84	13,46	1,77
	1200	3,61	1,22	23,91	12,44	1,92
	1300	3,56	1,16	23,84	11,52	2,07
CHECA-5B	Natural	4,11	1,44	32,39	19,19	1,69
	800	4,25	1,43	30,51	20,17	1,51
	900	4,19	1,39	29,97	19,2	1,56
	1000	4,09	1,41	29,77	18,49	1,61
	1100	3,88	1,33	29,86	15,78	1,89
	1200	3,72	1,32	30,54	14,38	2,12
	1300	4,07	1,35	29,65	17,56	1,69
BSCH-7B	Natural	4,36	1,44	33,17	21,41	1,55
	800	4,36	1,54	30,54	23	1,33
	900	4,14	1,42	28,31	19,08	1,48
	1000	4,23	1,49	30,21	20,99	1,44
	1100	3,96	1,34	29,53	16,45	1,79
	1200	3,94	1,36	29,06	16,5	1,76
	1300	4,02	1,5	30,61	19,07	1,61

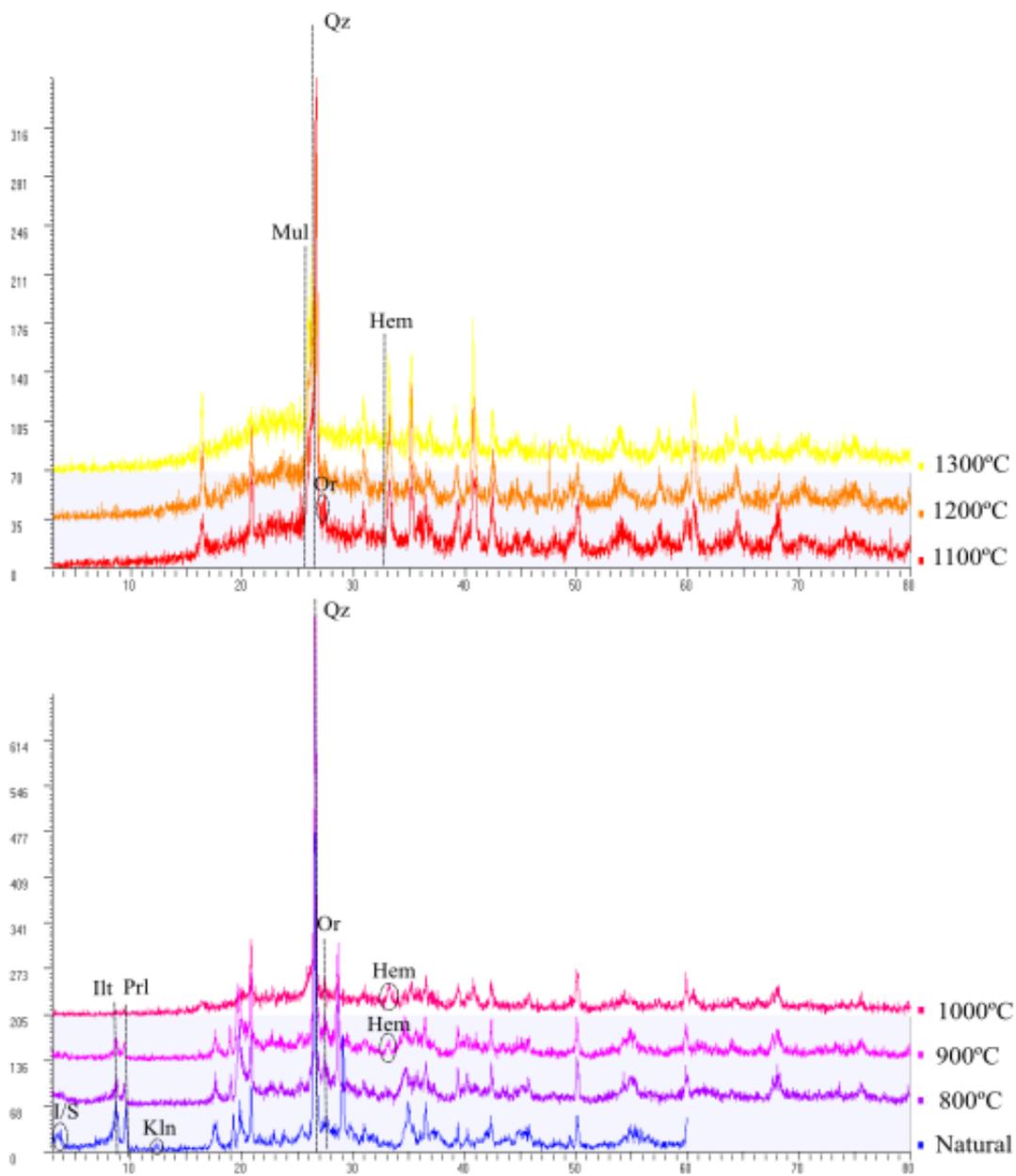
*ANEXO I: Temperatura, diámetro, altura, peso, volumen y densidad de cada probeta natural y cocida a distintas temperaturas de las tres muestras.*

	%Std	% Co	I <sub>100</sub> Strd	I <sub>100</sub> Co	% estándar/%co	I <sub>100</sub> estándar/I <sub>100</sub> co
Ortosa	56	10	402	44	5,600	9,136
	47	25	298	94	1,860	3,170
	31	50	156	276	0,620	0,565
	16	75	44	371	0,207	0,119
Ilita	64	10	38	70	6,390	0,543
	60	15	27	80	4,024	0,338
	57	20	32	124	2,840	0,258
	18	75	22	426	0,237	0,052
Pirofilita	25	75	130	469	0,333	0,277
	50	50	236	322	1,000	0,733
	75	25	375	191	3,000	1,963
Caolinita	25	75	32	494	0,333	0,065
	50	50	110	326	1,000	0,337
	75	25	149	189	3,000	0,788
Hematites	25	75	133	263	0,333	0,506
	50	50	212	124	1,000	1,710
	75	25	257	64	3,000	4,016

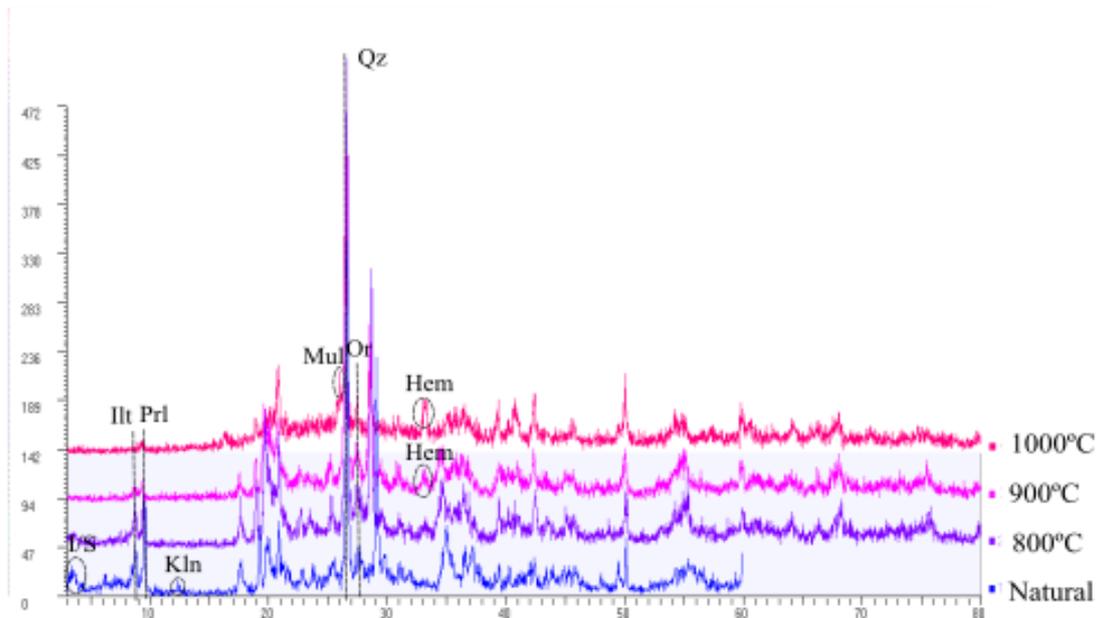
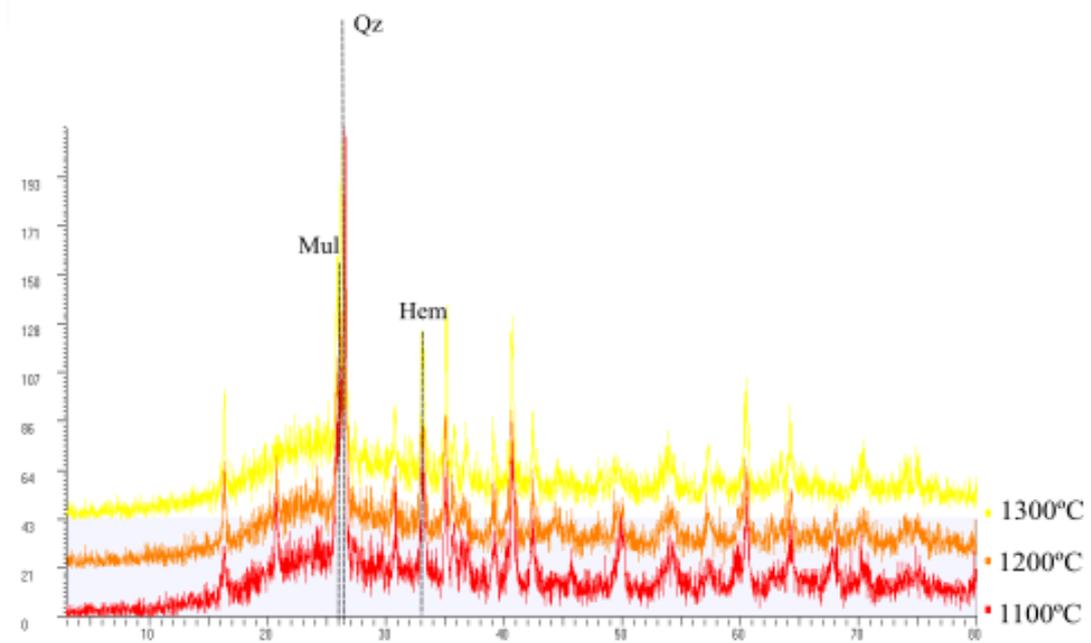
*ANEXO II: Datos de las mezclas de estándar y corindón utilizados para contribuir las rectas del cálculo del RIRcor. %Std: porcentaje de estándar %Co: porcentaje de corindón I<sub>100</sub> Std: pico de intensidad 100 del estándar y I<sub>100</sub> Co: pico de intensidad 100 del corindón.*

Muestra	T (°C)	%Kln	%Prl	%Ilt	%Or	%Hem	%Mul	%Qz	Total	Otros
CHECA-3B	Natural	4	6	45	4	0	0	10	69	31
	800		5	45	7	0	0	18	75	25
	900		6	59	8	4	0	23	100	0
	1000		3	14	7	5	0	20	49	51
	1100		0	0	5	2	24	10	41	59
	1200		0	0	0	2	42	8	52	48
	1300		0	0	0	1	31	2	34	66
CHECA-5B	Natural	6	17	52	5	0	0	12	92	8
	800		9	55	6	0	0	18	88	12
	900		6	33	5	2	0	11	57	43
	1000		3	13	4	3	18	12	53	47
	1100		0	0	0	5	33	9	47	53
	1200		0	0	0	2	22	4	28	72
	1300		0	0	0	3	31	2	36	64
BSCH-7B	Natural	10	7	68	5	0	0	10	100	0
	800		2	65	6	0	0	11	84	16
	900		0	24	5	4	0	9	42	58
	1000		0	17	5	3	22	10	57	43
	1100		0	0	0	2	30	6	38	62
	1200		0	0	0	2	29	5	36	64
	1300		0	0	0	2	33	2	37	63

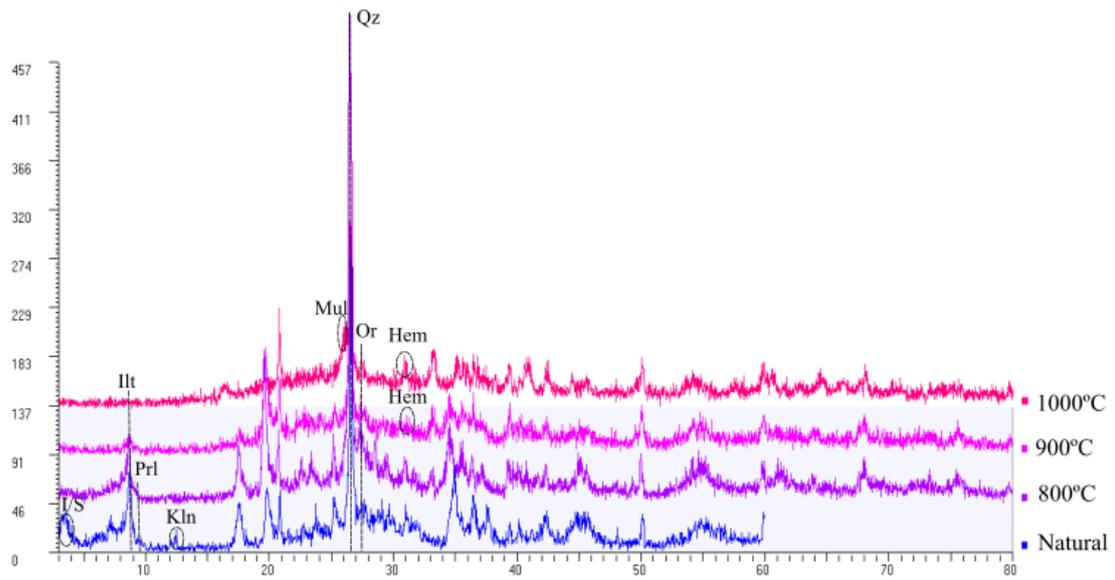
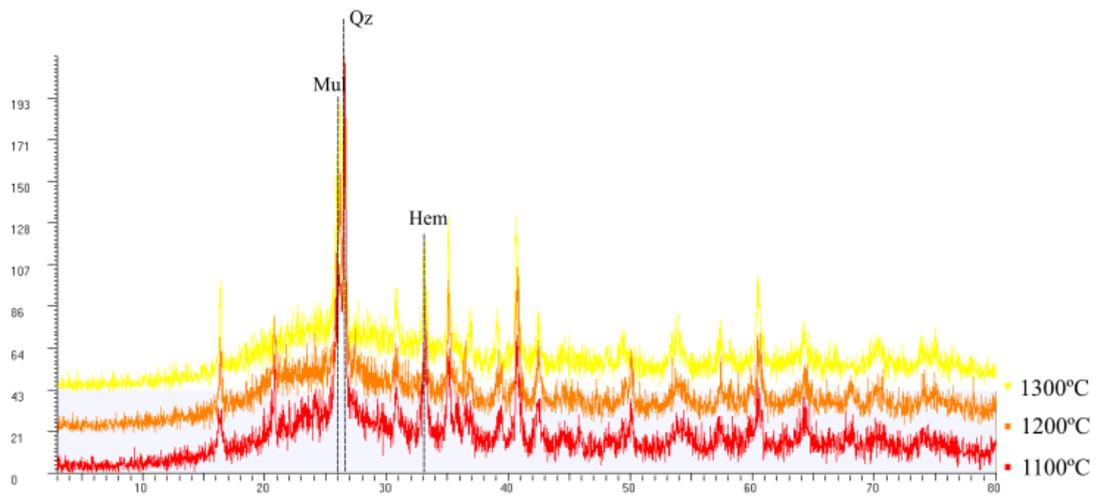
*ANEXO III: Cuantificación mineral de todas las fases presentes en las muestras.*



ANEXO IV: Difractogramas de rayos X de las probetas de la muestra CHECA-3B.



ANEXO V: Difractogramas de rayos X de las probetas de la muestra CHECA-5B.



*ANEXO VI: Difractogramas de rayos X de las probetas de la muestra BSCH-7B.*

