

Aprovechamiento de los productos de lavado de las arenas graníticas estanníferas de Conquista (Córdoba)

P. J. SANCHEZ SOTO

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, C.S.I.C. Apdo. 1.052, 41080 Sevilla

M. T. RUIZ ABRIO, M. RAIGON PICHARDO y G. GARCIA RAMOS

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, 41071 Sevilla

J. M^a MESA LOPEZ-COLMENAR

Departamento de Geología, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, 41071 Sevilla

RESUMEN.—Aprovechamiento de los productos de lavado de las arenas graníticas estanníferas de Conquista (Córdoba).

Se estudia un material arcilloso con alto contenido en caolinita, procedente del lavado de arenas graníticas de la formación de Los Pedroches (Córdoba). Se han realizado las siguientes determinaciones: análisis granulométrico, químico y mediante difracción de rayos X, estudio térmico por ATD-TG y dilatométrico, así como estudio de las propiedades cerámicas del material en probetas prensadas y cocidas durante dos horas hasta la temperatura de 1.300°C, obteniéndose los correspondientes diagramas de gresificación.

El análisis mineralógico del material crudo lo señala como altamente caolinítico, con variable contenido en cuarzo, illita, feldespatos (potásicos) y óxidos de hierro (~5% Fe₂O₃), en estado de gel en su mayor parte.

Mediante cocción hasta 1.300°C de las probetas prensadas, el estudio mediante difracción de rayos X permite observar la aparición y desarrollo de nuevas fases, entre las que destaca la mullita, junto con abundante formación de fase vítrea.

La situación y gran potencia del yacimiento, así como las buenas propiedades cerámicas de este material natural, permiten su empleo en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos gresificados de pasta roja dado su contenido en óxidos de hierro que preparados adecuadamente pueden modelarse por prensado, extrusión y colaje.

1. INTRODUCCION

El estudio de materias primas que requieran pocas transformaciones industriales para su aplicación directa y económica, requiere unos ensayos previos de laboratorio para de este modo conocer sus propiedades y posteriormente las adiciones más convenientes que mejoren el producto final.

Se han realizado investigaciones sobre nuevas composiciones cerámicas de mayor ahorro energético, aprovechando por ejemplo las escorias de fundición (1, 2) o los residuos procedentes de las mismas industrias cerámicas (3). Incluso

ABSTRACT.—Exploitation of washing products of granitic tin-bearing sands from Conquista (Córdoba).

An argillaceous material, high in kaolinite, from washing products of granitic sands of Pedroches (Córdoba) formation, is studied. The following determinations were carried out: mechanical analysis, chemical analysis, X-ray diffraction study, DTA-TG and dilatometric analysis, as well as a ceramic study of pressed and fired bodies for two hours up to 1.300°C, to obtain the sintering diagrams.

Through mineralogical analysis, it is concluded that the raw material is very high in kaolinite with variable contents of quartz, illite, feldspars (potassic), an iron oxides (~5% Fe₂O₃) mainly as gel.

Through firing up to 1.300°C of pressed bodies, we can observe by the X-ray study the appearance and development of new phases among which mullite stands out, together with great vitreous phase formation.

The location and great potential of the deposit, as well as the good ceramic properties of this material, permit their use in the good ceramic properties of this material, permit their use in the floor and tile industry due to its iron oxide content, being possible the processing by pressing, extrusion and slip casting.

las cenizas volantes y las de pirita han recibido cierta atención (1, 4, 5).

Finalmente, los esquistos hulleros (6, 7) y los lodos o barrojos rojos procedentes de la fabricación de alúmina también han sido objeto de trabajos recientes para su mejor aprovechamiento y utilización en la industria cerámica (8, 9).

En el presente trabajo, se estudia el aprovechamiento de los subproductos arcillosos de rechazo obtenidos del lavado de arenas ricas en minerales pesados (10). Este depósito de material arcilloso puede tener, en principio, aplicaciones cerámicas de importancia, aunque los resultados obtenidos servirán de base para futuras investigaciones sobre otras aplicaciones de este material.

Recibido el 27-12-88 y aceptado el 15-4-89.

2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1. Descripción geológica del yacimiento y de la muestra

La explotación minera está situada en las proximidades del km 4,5 de la carretera Conquista-Torrecampo, en el término municipal de Torrecampo (Córdoba).

Se trata de un depósito de aluvión formado predominantemente por cantos de cuarzo de tamaño superior al cm de diámetro, así como cantos cuarcíticos procedentes de las series paleozoicas situadas al N y NE del área. El depósito se localiza en una pequeña depresión en el batolito de Los Pedroches (Córdoba) (11), que en esta zona corresponde a una roca granodiorítica (fig. 1).



Fig. 1.—Esquema geológico de la zona de Conquista (Córdoba).

En una moderna instalación minera de ciclonado se lavan y clasifican los aluviones para obtener casiterita, ilmenita y otros minerales pesados de interés industrial. AMOR BOUZAS y MURÁIS SOLÉ (10) han presentado un esquema económico de este proceso. Las aguas de lavado, una vez decantadas en un dique, se reciclan y se incorporan al proceso. La fracción fina objeto de este estudio queda recogida en una pequeña presa (fig. 1), de donde se tomaron directamente las muestras y se almacenaron en contenedores de polietileno.

El material estudiado está muy húmedo, de textura arcillosa y color rojizo, presentando algunos puntos verdosos y pardo-rojizos en la masa.

2.2. Métodos experimentales

2.2.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras tomadas se dejaron secar al aire libre durante 48 horas, fragmentándose a continuación los agregados del modo menos destructivo posible. Tras sucesivos

cuarteos, se obtuvo una cantidad de muestra representativa del total (material todo-uno).

2.2.2. ANALISIS GRANULOMETRICO

Se realizó por tamizado (>63 micras) y sedimentación (<63 micras), siguiendo las normas publicadas por el G.T.C.E. reunidas por GALÁN y ESPINOSA DE LOS MONTE-ROS (12).

2.2.3. ANALISIS QUIMICO

La muestra se sometió a la acción de los ácidos HF, HClO₄ y HNO₃ hasta disolución completa (13). El contenido en los elementos Al, Fe, Mg, Ca y Ti se analizó mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer, modelo 2380. El Na y K se determinaron por emisión en el mismo aparato. La sílice se determinó gravimétricamente, así como la pérdida por calcinación a 1.000°C durante una hora.

2.2.4. DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X

Para la obtención del diagrama de polvo de la muestra, se utilizó un aparato Phillips PW-1730 con radiación CuK_α a 36 kV y 26 mA. También se realizó un diagrama de rayos X del agregado orientado en agua. Los minerales presentes se identificaron por los métodos habituales, realizándose una estimación semicuantitativa de los mismos (12).

2.2.5. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO

Se utilizó un equipo térmico Rigaku PTC-10 A Thermo-flex que permite obtener simultáneamente los diagramas ATD-TG, empleando una velocidad de calentamiento de 12°C/min y alúmina como material de referencia en aire, estudiándose desde la temperatura ambiente hasta 1.050°C.

2.2.6. ESTUDIO DILATOMETRICO

Se utilizó un dilatómetro de expansión horizontal Malkin, empleando una velocidad de calentamiento de 6°C/min desde 20 hasta 1.000°C. Las medidas se realizaron en probetas cilíndricas crudas obtenidas por amasado en moldes de yeso, secas al aire, así como en otras cocidas a 1.000°C.

2.2.7. PLASTICIDAD

Se han determinado los límites plásticos de adherencia y arrollamiento (Rieke). A partir de estos valores se calculó el índice de plasticidad.

2.2.8. ESTUDIO CERAMICO

Se prepararon probetas cilíndricas por prensado a 400 kg/cm² en dos tiempos con un contenido en humedad del 5%, en una prensa CMH-120 AF, obteniéndose pastillas de 5 cm

de diámetro y unos 30 g de peso y altura variable. Secas en estufa a 110°C, se cocieron en series independientes, sin carga, a cada una de las temperaturas elegidas: 1.000°, 1.050°, 1.100°C, etc., a la misma velocidad de calentamiento utilizándose un horno RT-1600 con elementos calefactores de carburo de silicio y placas de solera del mismo material refractario. Tras dos horas de cocción, se dejaron enfriar lentamente en el horno y se realizaron posteriormente las siguientes determinaciones: contracción lineal, densidad aparente, capacidad de absorción de agua y porosidad abierta, según las normas correspondientes (14). Los datos obtenidos permitieron construir el diagrama de gresificación (15,16).

2.2.9. TRANSFORMACIONES POR COCCION

Las probetas sometidas a tratamientos térmicos se trituraron convenientemente para su estudio por difracción de rayos X (método del polvo cristalino), empleándose un equipo Phillips PW-1730. Las fases cristalinas principales se identificaron con la ayuda del fichero ASTM.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

3.1. Análisis granulométrico

En la figura 2a aparece el histograma granulométrico obtenido. A partir de estos datos se construyó la curva granu-

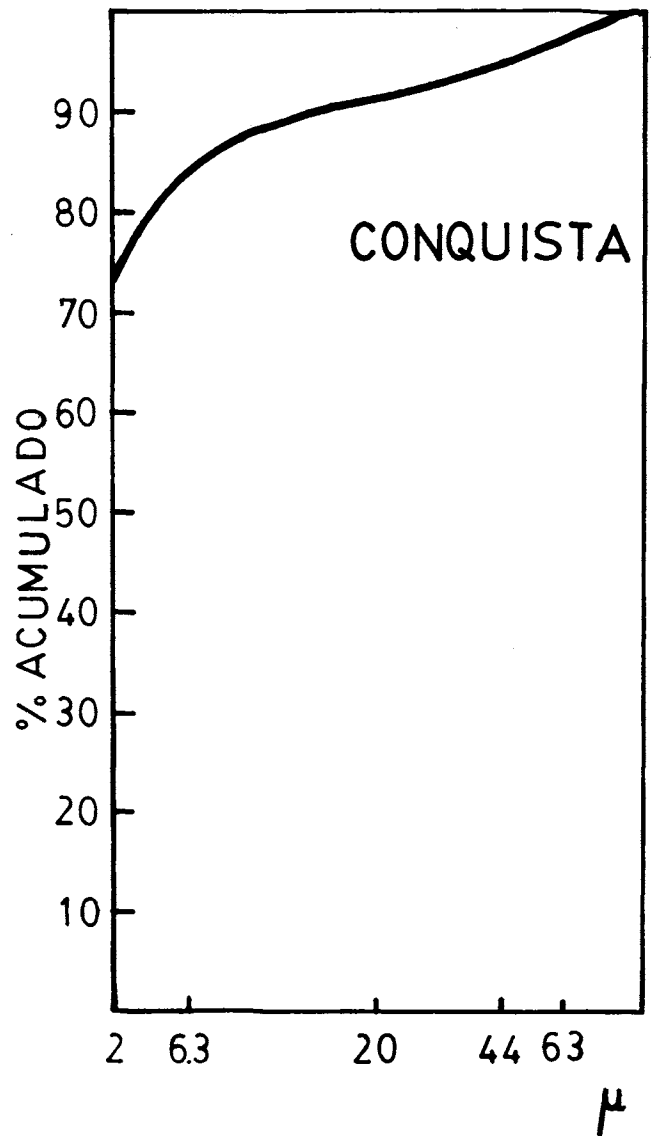
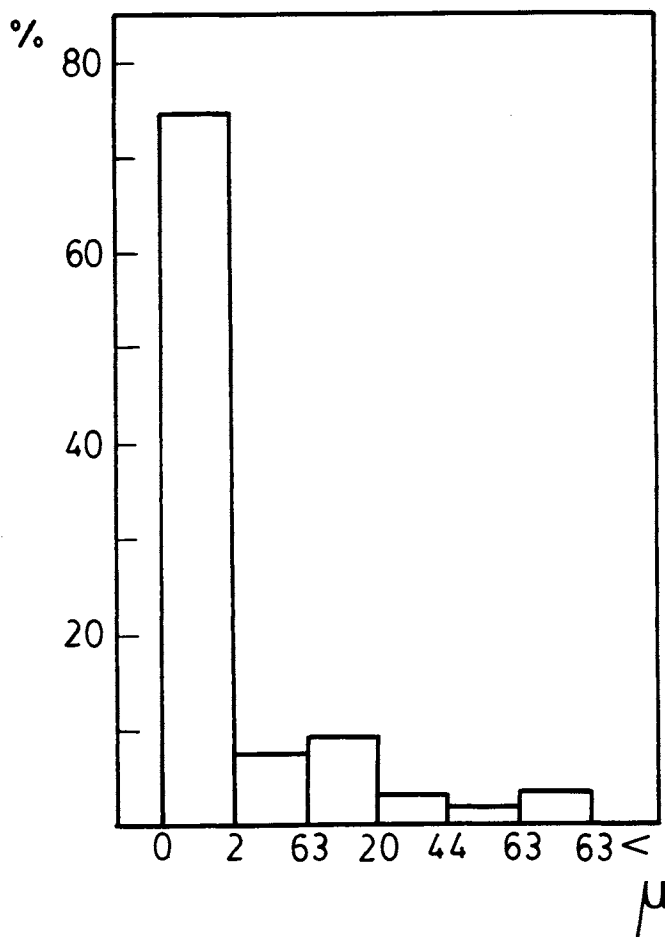


Fig. 2.—a) Histograma granulométrico. b) Curva granulométrica acumulativa.

lométrica del material. Como puede observarse (fig. 2b), destaca la gran cantidad de fracción arcilla (<2 micras) que presenta la muestra (~75%) y los escasos contenidos en fracciones superiores a la misma. Prácticamente, más del 90% del material es menor de 63 micras, indicando así la gran riqueza en minerales arcillosos y bajos en cuarzo y feldspatos. Esta fina granulometría se origina por lavados sucesivos de las arenas, aunque pueden arrastrarse también pequeñas cantidades de los constituyentes de las mismas.

3.2. Análisis químico

Los resultados del análisis químico realizado se presentan en la tabla I. Los altos valores en Al₂O₃ y SiO₂, así como la pérdida por calcinación la definen como fundamentalmente caolínica, si bien el contenido en Fe₂O₃ + TiO₂ es elevado y cercano al 6%, reduciendo así ciertas aplicaciones potenciales del material.

En cuanto al contenido en álcalis, destaca el de K₂O

TABLA I
DATOS DE ANALISIS QUIMICO

| | |
|--|-------|
| % SiO ₂ | 48,30 |
| Al ₂ O ₃ | 32,00 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,13 |
| TiO ₂ | 0,52 |
| CaO | 0,42 |
| MgO | 0,85 |
| Na ₂ O | 0,10 |
| K ₂ O | 2,36 |
| p.p.c. | 10,30 |
| Total | 99,98 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 2,56 |

originado por la presencia de minerales micáceos y feldespatos, los cuales repercutirán desfavorablemente en su refractariedad, si bien permitirán la gresificación a más baja temperatura. Los contenidos en otros óxidos son escasos y no contiene carbonatos.

3.3. Difracción de rayos X

La figura 3 incluye los resultados obtenidos por difracción de rayos X de polvo en la muestra todo-uno. La figura 4 presenta el diagrama de agregados orientados. Pueden identificarse perfectamente la caolinita e illita como minerales de la arcilla, así como cuarzo y feldespatos como minerales accesorios. También puede observarse que el fondo de los diagramas es bastante intenso, iniciando la existencia de material amorfo como geles, presumiblemente en forma de compuestos de óxidos y oxihidróxidos de hierro en estado coloidal, a juzgar por el contenido en Fe₂O₃ determinado por análisis químico y la granulometría observada. Una porción de muestra desgelificada confirmó esta última hipótesis.

A partir del diagrama de rayos X se ha realizado una estimación semicuantitativa de los minerales presentes (tabla II). La riqueza en componente caolínítico es bastante alta, presentando bajos contenidos en minerales micáceos, cuarzo y feldespatos en tamaños de partícula menores de 63 micras, como se sugirió previamente en el análisis granulométrico.

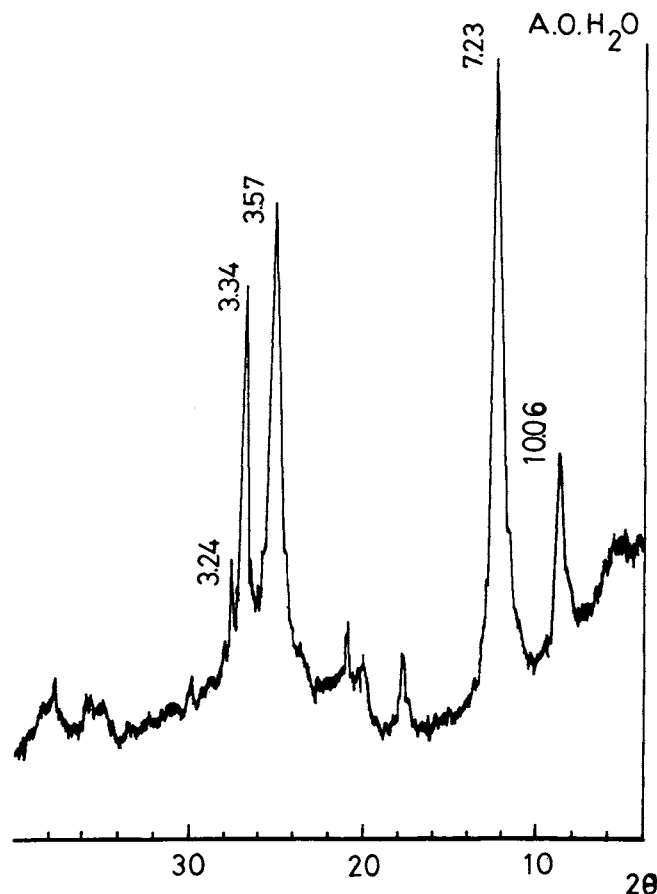


Fig. 4.—Diagrama de agregados orientados de la muestra estudiada.

3.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

En la figura 5 se incluyen los diagramas TG y ATD simultáneos obtenidos con esta muestra. Se han señalado las temperaturas de los efectos térmicos. Destacan el pequeño endotérmico antes de los 100°C asociado a la presencia de

TABLA II
ESTIMACION MINERALOGICA SEMICUANTITATIVA

| M | K | F | Q | Otros |
|----|----|----|----|-------------|
| 15 | 60 | 10 | 15 | geles ox.Fe |

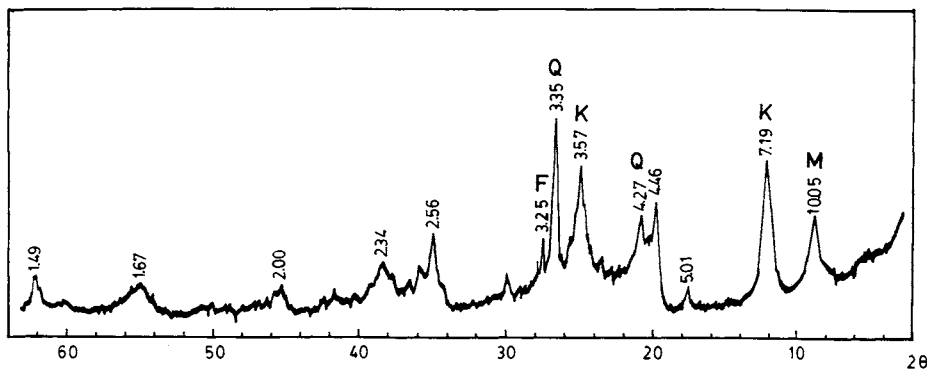


Fig. 3.—Diagrama de difracción de rayos X de la muestra estudiada (polvo cristalino). Q: Cuarzo; F: Feldespatos; K: Caolinita; M: Mica.

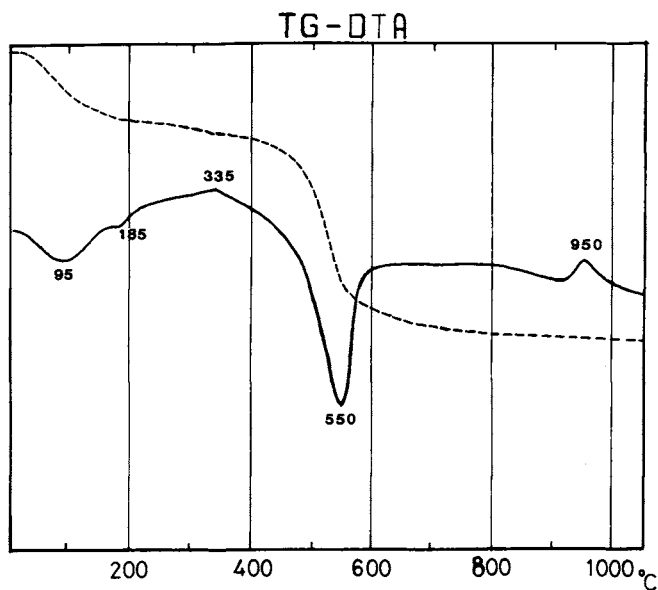


Fig. 5.—Diagramas ATD-TG simultáneos.

ilita y el intenso endotérmico a 550°C asociado a la deshidroxilación de la caolinita, así como el exotérmico final antes de los 1.000°C que puede atribuirse a la formación de «premillita» en el sentido de MOYA y cols. (17).

La presencia de geles de óxidos de hierro se asocia al pequeño efecto exotérmico que aparece antes de los 400°C (18).

Por otra parte, se obtiene una pérdida de peso calculada por el diagrama Tg que prácticamente coincide con la determinada a 1.000°C (tabla I), originada principalmente por la deshidroxilación de la caolinita presente.

3.5. Estudio dilatométrico

El estudio dilatométrico confirma los resultados anteriores. Así, el dilatograma obtenido en «crudo» (figura 6) muestra un hábito típicamente caolinítico, con una contracción que comienza hacia los 550°C, coincidiendo con la pérdida de OH estructurales de la caolinita y la destrucción de la red de silicato; se atenúa en cierta medida hacia los 700°C y aumenta muy suavemente después de esta temperatura, para ser muy importante hacia los 850°C, cuando comienza a iniciarse la vitrificación del material.

En cambio, el material «cocido» a 1.000°C muestra un dilatograma consistente en un comportamiento prácticamente lineal, con una baja pendiente de la recta, comenzando a mostrar contracción hacia los 950°C cuando progresa la vitrificación de la pieza. Como se observa, no se aprecia el efecto dilatométrico del cambio de fase originado por el cuarzo presente, posiblemente al estar muy repartido su contenido en la masa de la probeta o compensarse de algún modo este efecto.

3.6. Plasticidad

Los valores obtenidos en la determinación de esta propiedad aparecen recogidos en la tabla III. Asimismo, se incluye también el valor calculado a partir de los datos anteriores del índice de plasticidad según Rieke, resultando ser bastante elevado. La gran plasticidad de este material está ori-

TABLA III
DETERMINACION DE PLASTICIDAD (RIEKE)

| Lím. adherencia | Lím. arrollamiento | I _R |
|-----------------|--------------------|----------------|
| 38,2 | 20,0 | 18,2 |

ginada por su riqueza en caolinita y minerales de la arcilla, así como por su bajo contenido en otros minerales como el cuarzo, unido a su fina granulometría, permitiendo su conformación por los métodos de moldeo manual, prensado, extrusión y colaje (19).

3.7. Estudio cerámico: diagramas de gresificación

Los resultados obtenidos en las determinaciones experimentales realizadas se reúnen en forma gráfica en las figuras 7 y 8. Queda patente en la figura 7 cómo la capacidad de absorción de agua desciende paulatinamente con la temperatura, pasando de un 14% a 1.000°C a un 1% a 1.150°C, no llegando a anularse, pero sí manteniendo valores mínimos desde esta temperatura hasta antes de los 1.300°C. La contracción lineal aumenta de manera progresiva, desde un 3,5% a 1.000°C hasta alcanzar su máximo de un 10% a 1.150°C, manteniéndole prácticamente constante hasta antes de los 1.300°C, coincidiendo con los mínimos valores de la capacidad de absorción de agua. Las dos curvas obtenidas en función de la temperatura son bastante simétricas.

Así pues, el intervalo de cocción en el cual la capacidad de absorción de agua se anula o es mínima y la contracción

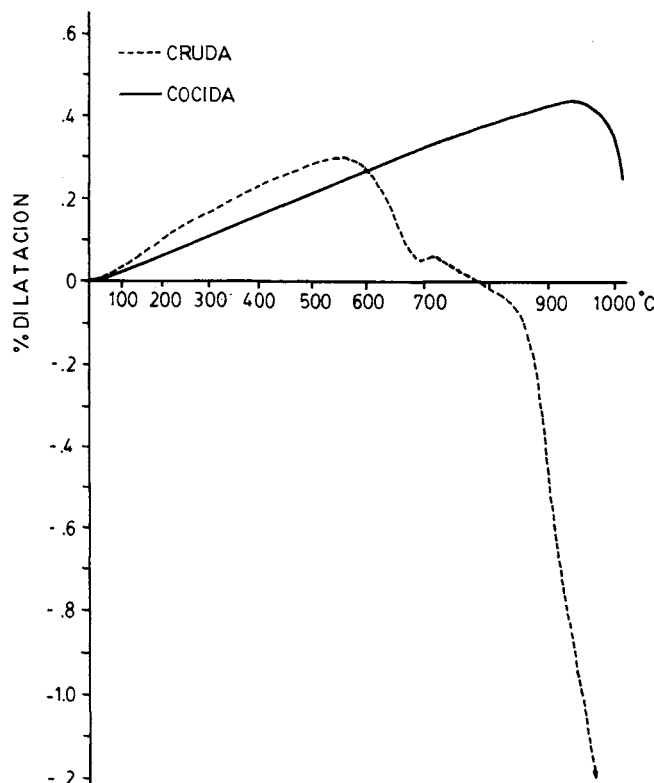


Fig. 6.—Dilatogramas en «crudo» y «cocido» de la muestra estudiada.

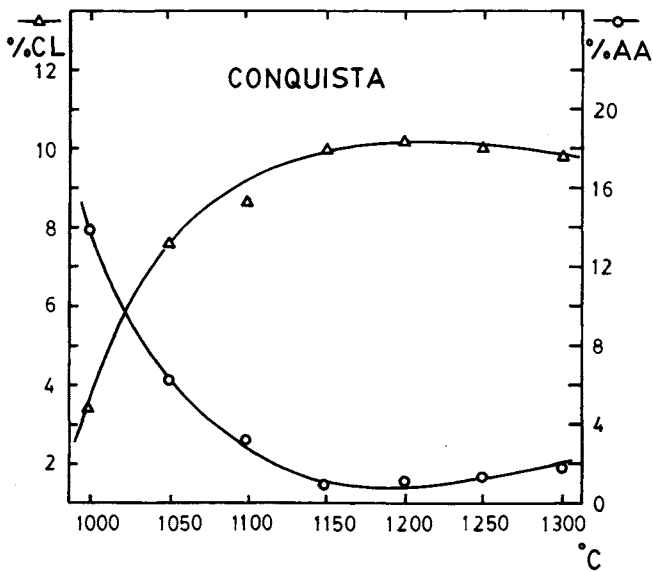


Fig. 7.—Diagrama de gresificación hasta 1.300°C.
% C.L. = % contracción lineal
% A.A. = % capacidad de absorción de agua

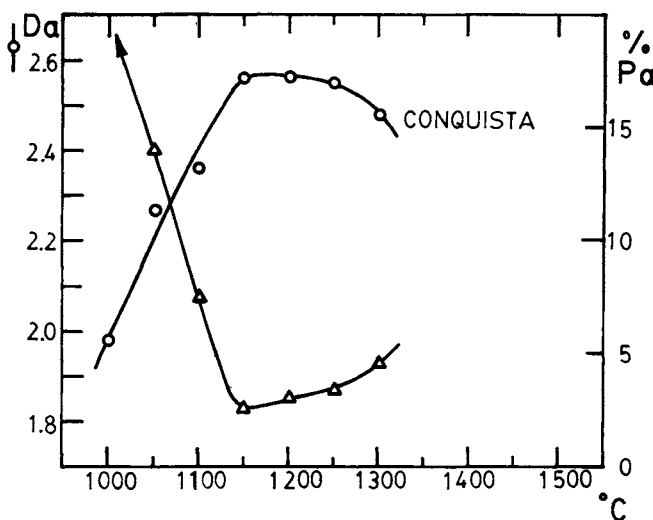


Fig. 8.—Curvas densidad aparente-porosidad abierta en función de la temperatura de cocción.
Da = densidad aparente (g/cc)
Pa = porosidad abierta (%)

lineal permanece prácticamente constante, puede estimarse en unos 150°C, pero sin superar los 1.300°C como máximo, ya que comienza el hinchamiento de las piezas, sufriendo deformaciones. Por otra parte, se observa ya la decoloración de las probetas, pasando de un color rojo fuerte a 1.250°C a verdoso a 1.300°C.

La representación gráfica análoga de la densidad aparente y la porosidad abierta se indica en la figura 8. El diagrama muestra cómo aumenta la densidad aparente con la temperatura, siendo máxima y próxima a 2,6 g/cm³ a los 1.150°C, manteniéndose prácticamente constante hasta los 1.250°C, comenzando a disminuir a 1.300°C.

La porosidad abierta es elevada a 1.000°C, cayendo fuera de escala (figura 8), disminuyendo rápidamente de un 15%

a 1.050°C hasta ser mínima a 1.150°C, coincidiendo con la vitrificación de la pieza, aumentando suavemente a partir de esta temperatura, siendo cercana al 5% a 1.300°C. Ello confirma lo expuesto anteriormente de que no se deben superar los 1.300°C si se trata de obtener un buen producto gresificado (pavimentos cerámicos), estimándose conveniente una temperatura de cocción de 1.200°C.

3.8. Transformaciones por cocción

El estudio realizado por difracción de rayos X del desarrollo y evolución de fases con la temperatura se indica en la figura 9. Manteniendo constante el tiempo de cocción, a 1.000°C aparecen claramente cuarzo y feldespatos potásico, así como indicios de hematites con una fase amorfa; a 1.050°C se detecta ya la formación de mullita, aunque las líneas de difracción indican muy baja cristalinidad, aumentando bruscamente en perfección cristalina de 1.100° a 1.150°C. A partir de 1.200°C sólo se detecta la presencia de mullita de muy buena cristalinidad a juzgar por la intensidad de las líneas y la resolución del doblete característico

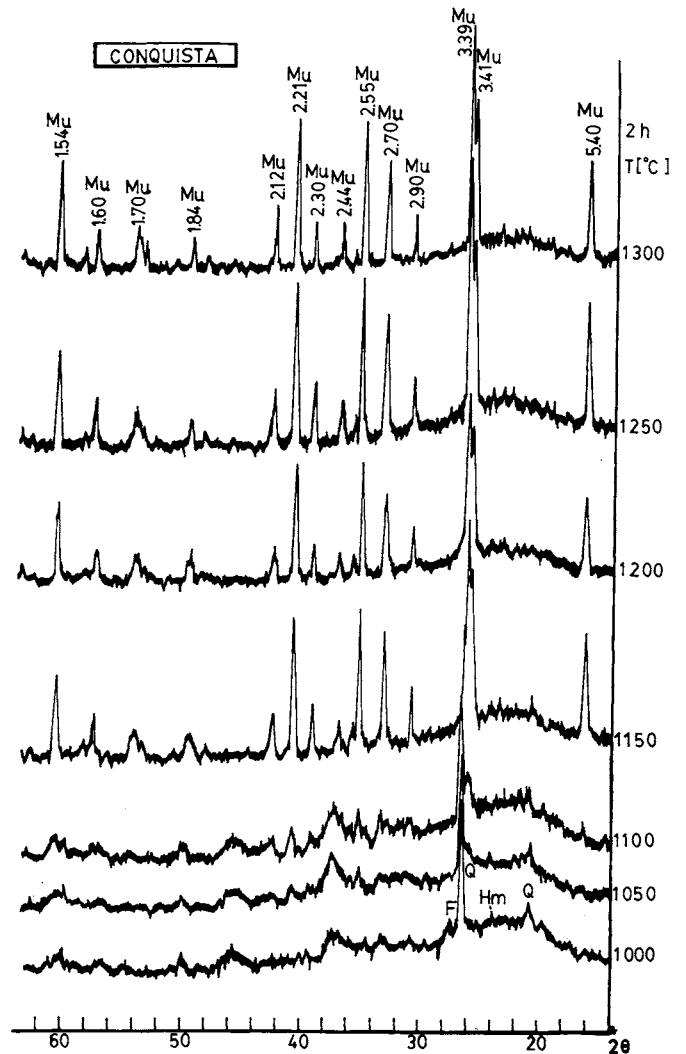


Fig. 9.—Diagramas de difracción de rayos X de las probetas sometidas a tratamiento térmico.
Mu = mullita; Q = cuarzo; Hm = hematites; F = feldespatos

de esta fase (3,41-3,39 Å). Paralelamente, el fondo del diagrama aumenta, indicando la formación de una fase vítrea cada vez más abundante.

El máximo de densidad aparente se alcanza a 1.150°C (figura 8), temperatura a la cual parece ser que el cuarzo comienza a disolverse en mayor proporción en la fase vítrea, líquida a esa temperatura, comenzando a su vez el desarrollo de los cristales de mullita. El color de cocción se va intensificando hasta los 1.300°C, temperatura a la que se produce ya decoloración de las probetas por desplazamiento del equilibrio



hacia la derecha al aumentar la temperatura, produciéndose también fenómenos de hinchamiento. Asimismo, puede suceder que los óxidos de hierro y titanio formen solución sólida con la mullita (20).

Por otra parte, debe indicarse la aparición en el diagrama de difracción (figura 9) de dos bandas, una en la zona 36-38° (2θ) y otra en la zona 44-47° (2θ) que pueden adscribirse a la formación de espinela Al-Si según CHAKRABORTY y GHOSH (21), aunque este aspecto ha sido bastante discutido por otros autores (17).

Se ha creído conveniente representar los valores de intensidades relativas de espaciados característicos de las fases cristalinas en función de la temperatura de cocción. Dicha representación se indica en la figura 10, mostrando la desaparición en primer lugar del feldespato a los 1.050°C; la hematites lo hace hacia los 1.150°C; el cuarzo comienza a disolverse a los 1.150°C para posteriormente desaparecer a 1.250°C. La mullita se detecta a 1.050°C, alcanzando su máximo desarrollo a 1.150°C, manteniéndose constante hasta 1.300°C, temperatura a la cual es la única fase presente, comenzando a disolverse en el líquido.

No se detecta la presencia de cristobalita, a diferencia de los materiales típicamente caolíníticos, lo cual predice ya una buena resistencia al choque térmico.

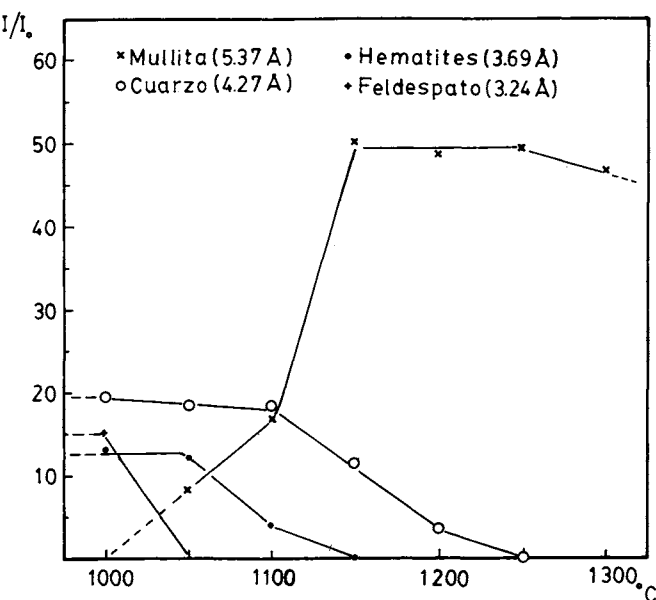


Fig. 10.—Desarrollo y evolución de las fases cristalinas con la temperatura.

4. CONCLUSIONES

El material estudiado es fundamentalmente caolínítico, con variable contenido en cuarzo, ilita, feldespatos y geles de óxidos de hierro, siendo rico en alúmina, como corresponde a su naturaleza mineralógica. El diagrama de ATD-TG confirma lo expuesto anteriormente.

La distribución granulométrica señala la fracción arcilla como el componente mayoritario (> 70%), siendo el material utilizable en su totalidad. Debido a sus características físico-químicas, la plasticidad es también muy alta, permitiendo una buena trabajabilidad por los métodos de moldeo, extrusión y colaje.

El estudio dilatométrico permite asegurar un comportamiento de cocción prácticamente lineal hasta 950°C. Por otra parte, a partir de los datos de gresificación, se establece su utilidad en la preparación de pavimentos gresificados (~1.200°C), pero en este último caso la cocción no debe sobrepasar de los 1.250°C.

Las transformaciones por cocción seguidas mediante difracción de rayos X indican la formación de mullita y abundante fase vítrea, desapareciendo el cuarzo progresivamente y no detectándose cristobalita.

AGRADECIMIENTO

Al Ldo. en Química y Farmacia D. Fausto Amor Bouzas, por su gentileza y colaboración en la realización del presente trabajo.

5. BIBLIOGRAFIA

1. ALVAREZ ESTRADA, D. A. y ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J.: Ahorro de energía por el empleo de nuevas composiciones cerámicas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 19 (1980), 1, 17-23.
2. GONZALEZ PEÑA, J. M^a: Materias primas cálcicas y magnésicas utilizadas fundamentalmente para pastas de cocción rápida. Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio. Ed. Soc. Esp. de Cerámica y Vidrio, Madrid, 1986, págs. 66-80.
3. PALMONARI, C. y TENAGLIA, A.: Manufacture of Heavy-Clay Products with the Addition of Residual Sludges from other Ceramic Industries. *Miner. Petrog. Acta*, 29-A (1985), 547-562.
4. ISAKOVSKI, S. y KOVACEVIC, S.: *Ziegelind. Int.*, 36 (1983), 9, 452-455.
5. NOVO FERNÁNDEZ, R., DÍEZ GASCÓN, J. y GÓMEZ LAA, G.: Aspectos morfológicos de conglomerantes con cenizas volantes. II Congreso Geológico de España, 283-287. Granada, 27-31 junio 1988.
6. GONZÁLEZ QUESADA, R., MESA, J. M., SÁNCHEZ SOTO, P. J. y GARCÍA RAMOS, G.: Mineralogía de las pizarras carboníferas de interés cerámico de S.M. Occidental. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 7 (1983), 211-223.
7. GONZÁLEZ CAÑIBANO, J.: Pruebas de laboratorio con los estériles de menudos del carbón para la fabricación de productos cerámicos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 21 (1986), 243-248.

8. MOYA, J. S., MORALES, F. y GARCÍA VERDUCH, A.: Utilización cerámica de los barros rojos de las plantas de alúmina. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 26 (1987), 1, 21-29.
9. NIEDBALSKA, A. y SZYMANSKI, A.: Proposal of Turaszow clay deposit and waste flue-dust composite processing on ceramic raw materials and bodies. The Third Polish Conference on Clays and Clay Minerals, 50-50 a, Varsovia, 6-8 septiembre (1988).
10. AMOR BOUZAS, F. y MURAI SOLÉ, A.: Esquema económico sobre el beneficio de minerales metálicos de precio medio. Experiencias que afectan favorablemente al proceso. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 2 (1981), 2, 169-188.
11. POYATO FERRERA, J., PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L., MESA LÓPEZ-COLMENAR, J. M. y GONZÁLEZ GARCÍA, F.: Estudio de materiales caoliníficos de S.M. occidental. IV. Estudio mineralógico y genético de los yacimientos de Almonaster (Huelva), Cazalla de la Sierra (Sevilla) y Conquista (Córdoba), originadas por alteración de rocas intrusivas. *Anal. Edaf. y Agrobiol.*, 39 (1980), 5-6, 761-772.
12. GALÁN, E. y ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J.: El caolín en España. Características, identificación y ensayos cerámicos. Ed. Soc. Esp. Ceram. y Vidr., Madrid (1974).
13. BENNET, H., EARDLEY, R. P., HAWLEY, W. G. y THWAITES, I.: Routine Control Analysis of High-Silica and Aluminosilicate Materials. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 61 (1962), 10, 636-666.
14. Normas U.N.E. núms. 61004, 61032, 61033, 61034, 61039 y 61040.
15. ESCARDINO BENLLOCH, A., AMORÓS ALBARO, J. L. y ENRIQUE NAVARRO, J. E.: Estudio de pastas de gres para pavimentos. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 20 (1981), 1, 17-24.
16. NORRIS, A. W., TAYLOR, D. y THORPE, I.: Range Curves. An Experimental Method for the Study of Vitreous Pottery Bodies. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 78 (1979), 5, 102-108.
17. MOYA, J. S., VALLE, F. J., SERNA, C. J. e IGLESIAS, J. E.: Evolución estructural de la mullita obtenida a partir de kanditas con la temperatura. Primer Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios, 473-485. Torremolinos (málaga), 7-11 junio (1982).
18. MACKENZIE, R. C.: *Differential Thermal Analysis*. Vol. I. Academic Press, London (1970), págs. 273 y ss.
19. GARCÍA RAMOS, G.: Datos no publicados.
20. KONOPICKY, K.: La constitution des matériaux réfractaires silico-alumineux et les facteur dont elle dépend. *Silic. Ind.*, 27 (1962), 1, 7-16.
21. CHAKRABORTY, A. K. y GHOSH, D. K.: Reexamination of the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (1978), 3-4, 170-173.