



**Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid**

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN
Curso 2021-2022**

**CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE
PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS MAGNÉSICAS
DEL SECTOR ESQUIVIAS (CUENCA DEL TAJO)**

**CHARACTERIZATION AND STUDY OF
PROPERTIES OF MAGNESIUM CLAYS FROM
THE ESQUIVIAS SECTOR (TAJO BASIN)**

LUCIA PEÑA NUÑEZ

TUTOR DEL TRABAJO: EMILIA GARCÍA ROMERO



**Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid**

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN
Curso 2021-2022**

**CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE PROPIEDADES DE
LAS ARCILLAS MAGNÉSICAS DEL SECTOR
ESQUIVIAS (CUENCA DEL TAJO)**

**CHARACTERIZATION AND STUDY OF PROPERTIES OF
MAGNESIUM CLAYS FROM THE ESQUIVIAS SECTOR
(TAJO BASIN)**

LUCIA PEÑA NUÑEZ

TUTOR DEL TRABAJO: EMILIA GARCÍA ROMERO

Fdo.:

Fdo.: Lucia Peña Nuñez



Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

DECLARACIÓN DE NO PLAGIO

Lucia Peña Nuñez con NIF 03137342 G, estudiante de Máster Exploración de hidrocarburos y recursos minerales en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid en el curso 2021 -2022, como autor/a del trabajo de fin de máster titulado CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS MAGNÉSICAS DEL SECTOR ESQUIVIAS (CUENCA DEL TAJO) y presentado para la obtención del título correspondiente, cuyo/s tutor/es es/son: Dña. Emilia García Romero

DECLARO QUE: El trabajo de fin de máster que presento está elaborado por mí y es original. No copio, ni utilizo ideas, formulaciones, citas integrales e ilustraciones de cualquier obra, artículo, memoria, o documento (en versión impresa o electrónica), sin mencionar de forma clara y estricta su origen, tanto en el cuerpo del texto como en la bibliografía. Así mismo declaro que los datos son veraces y que no he hecho uso de información no autorizada de cualquier fuente escrita de otra persona o de cualquier otra fuente. De igual manera, soy plenamente consciente de que el hecho de no respetar estos extremos es objeto de sanciones universitarias y/o de otro orden.

En Madrid, a 30 de Mayo de 2022

Fdo.: Lucia Peña Nuñez

Quisiera agradecer a varias personas la ayuda que me han prestado en la realización de este Trabajo Fin de Master. Entre ellas, en primer lugar, a mi tutora por todo lo que me ha enseñado y lo que me ha transmitido durante este tiempo:

A Emilia García Romero por su inestimable ayuda y enseñanzas, por estar siempre dispuesta a dedicarme su tiempo y su conocimiento, pero sobre todo por su infinita paciencia y adaptarse a cualquier dificultad con la mejor de las sonrisas. He aprendido mucho de ti y espero seguir aprendiendo, de todo corazón muchas gracias.

A Luis Villa Iglesias, mi jefe y el precursor de esta nueva etapa en mi formación. Gracias por animarme a realizar el Master, por todas las facilidades y apoyo recibido, por la comprensión en los momentos difíciles donde se hacía cuesta arriba compaginar estudios y trabajo, pero ante todo por la confianza que siempre has tenido depositada en mí. Muchas gracias.

A mis compañeros del Departamento de Geología y de Minas por el apoyo, comprensión y ánimos recibidos.

A mi familia por no dejarme tirar nunca la toalla y por confiar más ellos en mí que yo misma. Sin vosotros no habría conseguido nada, sois mi pilar más importante, os quiero mucho truchos.

A mis amigos por animarme y aguantar esos monólogos sobre la importancia de la geología, la minería y el “maravilloso mundo de las arcillas”, a veces soy intensa, pero sé que nunca olvidareis eso de “una roca da muchas cosas”. Muchas gracias, sois los mejores.

Contenido

RESUMEN	II
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. ANTECEDENTES.	3
2.1. Marco geológico.....	3
2.2. Generalidades y estructuras de las arcillas magnéticas.....	7
2.2.1. Arcillas magnéticas.....	11
2.2.2. Propiedades de las arcillas y aplicaciones.....	13
2.2.3. Aplicaciones.....	17
3. MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS.	20
3.1. Materiales.	20
3.2. Métodos.	21
3.2.1. Difracción de Rayos -X (DRX).....	21
3.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	24
3.2.3. Análisis Químicos puntuales mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (AEM-TEM).	24
3.2.4. Análisis químicos de roca total.....	24
3.2.5. Superficie específica (BET)	25
4. RESULTADOS	26
4.1. Descripción del sondeo (testificación)	26
4.2. Mineralogía	29
4.3. Cristaloquímica.....	33
4.3.1. Análisis químicos de roca total.....	33
4.3.2. Análisis químicos puntuales.	33
4.4. Características microtexturales.....	36
4.5. Superficie específica.....	38
5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	40
6. CONCLUSIONES	43
7. BIBLIOGRAFIA.....	44

RESUMEN

En este trabajo se han estudiado las arcillas magnéticas de la Cuenca del Tajo. Se ha realizado la caracterización mineralógica y el estudio de sus propiedades. En ese sector de la cuenca del Tajo se concentran unos depósitos de arcillas especiales (bentonitas) con unas propiedades muy características que las hacen muy importantes desde el punto de vista económico.

Para ello se ha contado con la colaboración de una de las empresas mineras más importantes del país, MINERSA, en concreto con una de sus filiales, Sepiol.S.A., que se dedica a la extracción de estas arcillas especiales en la zona de Esquivias, en la Concesión de Explotación Parla-Borox.

Se ha llevado a cabo el estudio de un sondeo en el que se seleccionaron 9 muestras representativas de las distintas litologías, junto con tres muestras tomadas en el frente de explotación de los niveles de arcillas que se extraen por esta empresa, siendo analizadas mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

La empresa, además del acceso a los sondeos, suministró datos de propiedades de superficie y análisis químicos de roca total, y Dña. Emilia García-Romero suministro datos químicos obtenidos mediante análisis puntuales realizados con microscopía electrónica de transmisión, con los que se calcularon las fórmulas estructurales de las arcillas que se explotan por la empresa, así mismo se han comparado los datos obtenidos con los que aparecen en la bibliografía.

En el estudio del sondeo se han distinguido dos tramos bien diferenciados, uno superior detrítico y otro inferior, correspondiente a los niveles en explotación, formado por esmectitas trioctaédricas muy puras (saponitas) con una elevada superficie específica. Esta superficie específica es la que justifica los usos a los que se destinan estas arcillas.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Este Trabajo Fin de Master tiene como objetivo realizar una caracterización y estudiar las propiedades de las arcillas magnésicas que se encuentran localizadas en la zona Sur del municipio de Esquivias (Toledo) dentro de la Cuenca del Tajo y que presentan un gran valor económico en el ámbito industrial.

Las arcillas magnésicas (sepiolita y bentonitas magnésicas) son un grupo de minerales industriales que presentan una gran importancia económica a nivel mundial, ya que se trata de unos recursos muy limitados que se encuentran restringidos fundamentalmente a algunas cuencas sedimentarias.

El mercado de las arcillas magnésicas es muy amplio, siendo esenciales en muchos sectores industriales, principalmente como absorbentes, pero también son usadas en varias aplicaciones, como aglutinantes, ingeniería civil, lodos de perforación, tratamiento de aguas, fundición de arenas, peletización de hierro, además son muy importantes en nutrición animal, en procesos de catálisis como cargas de soportes o extensores, entre otros muchos usos. En la actualidad, las características de estas arcillas han incrementado sus usos en campos tan novedosos como el de nanocompuestos o bionanocompuestos, preparaciones farmacéuticas y medicamentos, entre otros. Debido a sus propiedades físico-químicas, principalmente a sus propiedades superficiales y a la posibilidad de combinarse con diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos dando lugar a compuestos mixtos, por todo ello estas arcillas presentan una gran importancia económica (García Romero et al., 2019).

Numerosos estudios que se han llevado a cabo en las últimas décadas se han centrado en las esmectitas modificadas de forma orgánica e inorgánica para sus aplicaciones en las tecnologías de remediación ambiental, principalmente en medios acuáticos contaminados, entre otros. Las aplicaciones industriales de estas arcillas y las diferentes propiedades que presentan se deben a su mineralogía, ya que son rocas compuestas principalmente por esmectitas (bentonitas), o bien por sepiolita, por lo tanto, se trata de filosilicatos, con una estructura muy característica.

Son minerales arcillosos y, como tales, presentan un tamaño de partícula muy pequeño (micrométrico de ancho y nanométrico de alto en el caso de las esmectitas, o de largo de fibra en el caso de la sepiolita), por ende, presentan un área superficial específica extremadamente alta. Su baja carga laminar y su alta capacidad de intercambio catiónico (CEC) les da la capacidad de reaccionar con reactivos polares inorgánico y orgánicos, principalmente agua, dando lugar a hinchamiento, propiedades reológicas y de hidratación al igual que una alta plasticidad. Este grupo de arcillas presenta una gran

variabilidad composicional y estructural, albergando tanto filosilicatos laminares del grupo de las esmectitas, más concretamente saponita-estevensita, como modulados sepiolita-palygorskita.

En España una de las zonas donde aparecen grandes concentraciones de estas arcillas especiales es en la Cuenca del Tajo (García-Romero et al., 2019). Actualmente los yacimientos más importantes, tanto de sepiolita como de bentonitas, donde se localizan las mayores producciones, están localizados en las provincias de Madrid y Toledo. Esta cuenca presenta unas características singulares. Se trata de depósitos de origen autigénico ya que se han generado en ambientes lacustres salinos alcalinos.

Estos depósitos están siendo explotados actualmente por distintas empresas mineras entre las que se encuentran Sepiol.S.A. perteneciente al grupo MINERSA. Se trata de una empresa dedicada exclusivamente a la explotación de arcillas especiales a nivel nacional e internacional que posee diversas concesiones de explotación en la Cuenca del Tajo, entre las que se encuentra la Concesión de Explotación denominada Parla-Borox, en la que se va a centrar este estudio.

Esta Concesión de Explotación se encuentra al Sur del municipio de Esquivias (Toledo). Se ha tenido acceso para la obtención de las muestras en las que se ha centrado este trabajo, por relación laboral. Para la empresa es importante tener una buena caracterización mineral del depósito y tener un mayor conocimiento sobre las propiedades de estas arcillas, ya que como se ha introducido, el uso de las bentonitas es muy variado y sus aplicaciones numerosas, por lo que es muy valiosa para Sepiol.S.A. la obtención actualizada de datos para la planificación del avance del frente de explotación, así como poder gestionar de forma adecuada la distribución y asignación de los diferentes usos del material que se vaya extrayendo en un futuro.

2. ANTECEDENTES.

2.1. Marco geológico.

La Cuenca del Tajo se encuentra en el centro de la Península Ibérica, ocupando un área de aproximadamente 10.000 km². Tiene un origen tectónico, se generó durante las últimas etapas de la evolución alpina (De Vicente et al., 2011). La delimitación de esta cuenca es al Noroeste y Oeste el Sistema Central y al Sur los Montes de Toledo, ambos formados por rocas ígneas y metamórficas de edad varisca. Al Este y Noreste por la Cordillera Ibérica, generada durante el Ciclo Alpino, compuesta básicamente por sedimentos detríticos y calcáreos de edad Mesozoica y Terciaria (Figura 2.1.).

Esta cuenca presenta un sustrato asimétrico, teniendo una mayor profundidad en el Norte que en el Sur. Además, sufrió la reactivación de fracturas del zócalo contemporáneas a la etapa de sedimentación, lo que generó una subsidencia diferencial en bloques que afectó a la variación de la potencia de los sedimentos. Se divide en dos sub-cuencas: la Cuenca de Madrid al Oeste, y la Cuenca de Loranca, o “Depresión Intermedia” al Este (Figura 2.1.). El origen de estas sub-cuencas se debe a la separación que genera la Sierra de Altomira, que comenzó a desarrollarse al final del Paleógeno (Calvo et al., 1989).

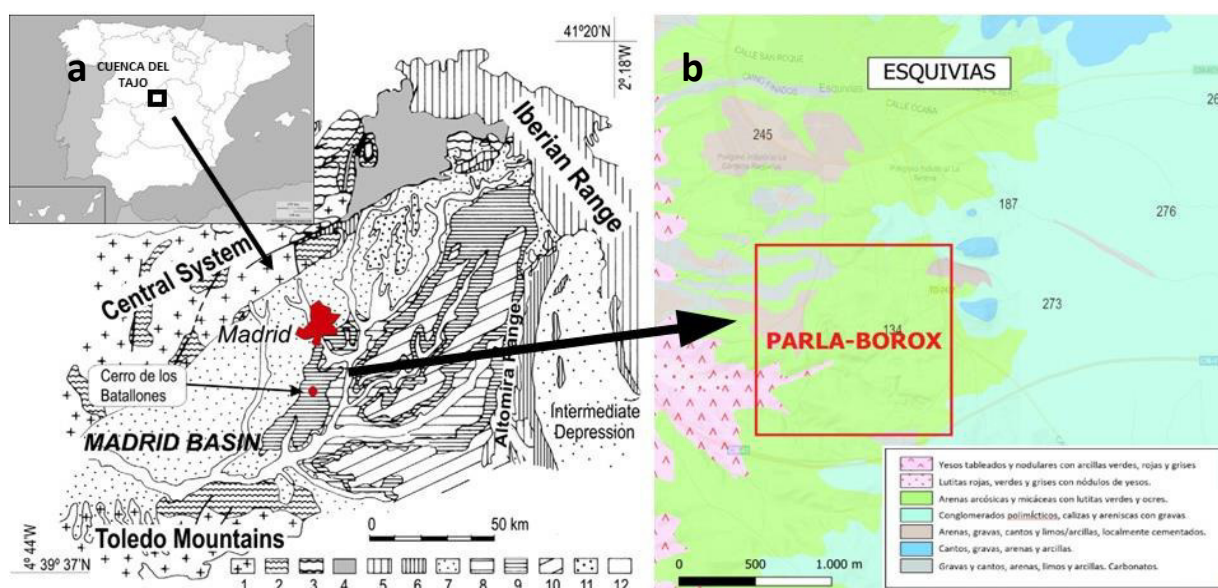


Figura 2.1. a). Esquema geológico de la Cuenca del Tajo. 1: Basamento varisco. 2: Granitos y granitoides. 3: Rocas metamórficas de alto grado. 4: Rocas metamórficas de medio y bajo grado. 5: Rocas carbonatadas cretácicas y jurásicas. 6: Cenozoico. 7: Materiales arcóscicos nógenos. 8: Mioceno. Unidad Inferior. 9: Mioceno. Unidad Intermedia. 10: Mioceno. Unidad Superior. 11: Plioceno. 12: Sedimentos recientes. Modificada de Calvo et al. 1989. **b)** Esquema geológico y situación de la zona de estudio dentro de la Concesión Minera Parla – Borox en el municipio de Esquivias (Toledo).

Este estudio se ha centrado en la Cuenca de Madrid donde una de sus principales características es la gran variedad de facies existentes y la complejidad de los cambios laterales de facies. La variedad de facies que se encuentran se debe a la variedad litológica de las diferentes áreas fuentes, a la comentada subsidencia diferencial de los

bloques que componen el sustrato, así como a la autigénesis de minerales en la propia cuenca de sedimentación

Se trata de una cuenca de naturaleza endorreica, rellena en su mayor parte por sedimentos de carácter continental de edad terciaria, esencialmente miocenos. Corresponde a depósitos de abanicos aluviales que tienen su origen en los macizos montañosos que la bordean y que, mediante facies de transición complejas de naturaleza detrítico-arcillosa, pasan a sedimentos de origen lacustre y naturaleza químico-evaporítica, hacia el centro de la cuenca.

La disposición de los materiales que conforman la cuenca se ha descrito y organizado en función de sus edades:

- **Los materiales cretácicos** se encuentran principalmente en los sectores Norte y Este de la cuenca formando la base sobre la que se apoyan los sedimentos terciarios.
- **Los materiales paleógenos** se encuentran en las zonas próximas a los bordes. Se trata de sedimentos de carácter terrígeno (Portero y Olive, 1987).
- **Los depósitos miocenos** son los que ocupan mayor superficie. En la zona Norte y Noroeste se apoyan sobre los materiales cretácicos. Sin embargo, en la zona Sur, Oeste y parte del Norte, estos materiales descansan directamente sobre el zócalo de la cuenca de origen metamórfico. Estos depósitos forman parte de un complejo sistema de abanicos aluviales alimentados por la alteración de los materiales que componen los sistemas montañosos periféricos, distribuyéndose de forma concéntrica hacia la cuenca. La distribución de las facies que componen estos abanicos consiste en facies detríticas groseras en las zonas proximales, pasando de forma transicional a facies lutíticas en las zonas distales. A medida que se avanza hacia el centro de la cuenca, aparecen niveles evaporíticos intercalados hasta llegar a ser el centro de cuenca un núcleo salino, constituido por sulfatos y cloruros en un ambiente deposicional de lago salino o sebkha (Junco y Calvo, 1987).
- **Los materiales del Plioceno** se disponen de forma discordante sobre los materiales del mioceno, encontrándose en los sectores Noreste, Centro y Sur de la cuenca. (Junco y Calvo, 1987).

Los que representan una distribución mayor son los materiales miocenos, habiéndose distinguido tres unidades litoestratigráficas en función de las características litológicas y deposicionales, denominándose **Unidad Inferior, Intermedia y Superior**. Estas tres unidades coinciden con tres mega-secuencias, cada una de ellas con polaridad positiva, presentando en conjunto una tendencia progradante hacia el centro de la cuenca (Mejías *et al.*, 1982, 1983; Alberdi Alonso *et al.*, 1983; Junco y Calvo, 1983).

La Unidad Inferior corresponde a los primeros depósitos miocenos. Su límite inferior se presenta en forma de discordancia angular y erosiva en las zonas marginales de la cuenca (Alonso-Zarza *et al.*, 1993). El límite superior queda definido por una discordancia con la unidad suprayacente (Unidad Intermedia).

Dentro de la Unidad Inferior se distinguen tres tipos de litofacies: Formaciones Detríticas, que se corresponden con varios sistemas de abanicos aluviales, de distintas características sedimentológicas y mineralógicas en función del área de aporte. Formaciones Intermedias de naturaleza arcillosa, esencialmente arcillas de naturaleza illítica, relacionan las facies detríticas del borde de la cuenca con las partes centrales de la misma, depositadas en una llanura fangosa bajo lámina de agua y Formaciones Centrales de naturaleza Evaporítica, representadas por un conjunto de sedimentos evaporíticos que forman los últimos depósitos del sistema de facies descrito. Estos depósitos corresponden a un medio de lago salino somero estable y a sabhkas.

Estas facies presentan una asociación muy compleja de fases sulfatadas, carbonatos y cloruros habiendo sido descritos depósitos de anhidrita, glauberita, thenardita, polihalita halita, dolomita y magnesita (Ordóñez *et al.*, 1977; García Del Cura *et al.*, 1979, 1986; Alonso-Zarza *et al.*, 2004), los cuales constituyen las explotaciones de sales sódicas más importantes en España. A techo de esta unidad es posible observar una discontinuidad estratigráfica en las zonas centrales de la cuenca debido a la presencia de una superficie paleokárstica en materiales yesíferos (Rodríguez-Aranda *et al.*, 2002).

Sobre la Unidad Inferior, y de forma discordante, se encuentra la denominada **Unidad Intermedia** que, en líneas generales, presenta unas características similares a las de la Unidad Inferior. Su base queda definida por una ruptura sedimentaria que se pone de manifiesto por la penetración de depósitos detríticos de esta unidad sobre materiales lacustres del techo de la Unidad Inferior. Esta unidad también presenta un modelo concéntrico de facies, formada por dos subunidades; una principalmente de carácter aluvial en la base que pasa progresivamente a otra de carácter lacustre a techo.

La subunidad, de carácter aluvial, forma un cinturón discontinuo a lo largo de los márgenes de la cuenca. En los bordes N y S dominan los depósitos arcócos que pasan a arcosas finas, paleosuelos carbonaticos y arcillas, principalmente magnésicas. En los márgenes N y NE los depósitos son fundamentalmente gravas que pasan en zonas distales a lutitas rojas con niveles edáficos (Alonso-Zarza *et al.*, 1992a).

La subunidad de carácter lacustre también varía a lo largo de la cuenca. En las zonas S y E hay yesos seleníticos, lenticulares y detríticos, de ambientes lacustres someros de baja salinidad. Hacia el N los depósitos lacustres son principalmente carbonatos

dolomíticos. En el NE los depósitos son carbonatos de agua dulce. En la secuencia superior, los depósitos lacustres son esencialmente carbonatos de agua dulce, quedando los ambientes más evaporíticos restringidos a las zonas S y E de la cuenca. A techo de la Unidad hay una expansión de carbonatos lacustres, generalmente someros (Calvo et al., 1989), sobre los que se desarrolló un importante sistema paleokárstico (Cañaveras et al., 1996).

Dentro de la Unidad Intermedia se encuentran las facies más arcillosas de toda la cuenca, definiéndose la formación arcillosa denominada "Arcillas Verdes" (Brell et al., 1985; Doval et al., 1985a, b; García-Romero et al., 1990; Pozo et al., 1996). Esta formación está constituida casi íntegramente por filosilicatos, junto a la presencia de pequeñas cantidades de cuarzo y feldespatos. Estos filosilicatos, de un marcado carácter trioctaédrico, son en su gran mayoría esmectitas, más concretamente saponitas de un elevado grado de pureza. Dentro de esta formación aparecen, de manera habitual, intercalaciones de una formación denominada como "Arcillas Rosas". Esta formación está descrita como formada por filosilicatos de composición estevensítica (de Santiago Buey et al., 1998, 2000) o bien kerolítica-estevensítica (Martin de Vidales et al., 1991; Pozo y Casas, 1999).

Asimismo, en las facies arcóscicas de la Unidad Intermedia se encuentran tramos que dan lugar a depósitos económicamente interesantes de sepiolita, pudiendo tener cierto contenido en palygorskita (Leguey et al., 1985; Pozo et al., 1985, Cuevas et al., 2010), representando unas de las mayores explotaciones de este mineral a nivel mundial. El origen de estos depósitos es variado, encontrándose la sepiolita de Vicálvaro y la de Cabañas de la Sagra en facies distales de abanicos aluviales (Calvo et al., 1986; Leguey et al., 1989; Cuevas et al., 2010, Galán y Pozo, 2011), la de Magán y Esquivias en facies de mudflat y la de Cerro de los Batallones en facies palustres (García-Romero et al., 1990; Pozo et al., 2016). Asociados a estos tramos, así como a niveles carbonatados, a lo largo de toda la cuenca es posible observar niveles de rocas silíceas (Bustillo y Capitán, 1990).

Recientemente García-Romero y Suárez (2022) han publicado una nueva interpretación genética de los depósitos de las Arcillas Verdes y Rosas cuenca del Tajo, en base, fundamentalmente, a datos de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Afirman que estas arcillas se han generado por procesos de meteorización de los materiales del área fuente (micas y cloritas del Sistema Central). Diferencian diferentes grados de evolución desde los términos más detríticos (Arcillas Verdes) en los que las predominan los componentes detríticos parcialmente transformados, mientras que las Arcillas Rosas representan las etapas más evolucionadas en el proceso de

transformación en el que tienen lugar la neoformación de saponitas de baja carga y sepiolitas. La alternancia de los niveles de Arcillas Verdes y Rosas, según estas autoras, estuvo relacionada con los cambios climáticos con alternancia de períodos húmedos y otros más secos.

A techo, se sitúa la **Unidad Superior**, de naturaleza detrítico-carbonatada. El límite inferior de esta unidad está marcado por una discordancia erosiva de carácter regional, originada durante la instalación de los depósitos detríticos correspondientes a la red fluvial de la base del Pontiense, consistentes en niveles de arcillas, arenas y conglomerados.

El tramo superior, predominante de esta unidad, lo constituyen las denominadas calizas del Páramo, formadas por bancos masivos de calizas de potencia métrica, y en ocasiones karstificadas, de naturaleza tobácea, correspondientes a un medio de depósito claramente lacustre. Al final de la secuencia se sitúan los depósitos aluviales cuaternarios, constituidos esencialmente por arenas y gravas de naturaleza polimíctica, con predominio de los cantos de cuarcita, alcanzando grandes potencias en los cauces de los ríos que cortan la Cuenca y siendo el principal constituyente de las terrazas cuaternarias que jalonan los escarpes que bordean los valles de dichos ríos.

2.2. Generalidades y estructuras de las arcillas magnéticas.

Las arcillas son materiales naturales constituidos por filosilicatos con un tamaño de partícula inferior a las 2 μm y unas propiedades físico – químicas características. Desde un punto de vista económico engloba a un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas, así como distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones.

Las arcillas son filosilicatos, por lo tanto, estructuralmente, están formadas por el apilamiento de capas tetraédricas y octaédricas. Las capas tetraédricas están formadas por grupos tetraédricos de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Los tetraedros se unen entre sí, compartiendo 3 de los 4 oxígenos, los oxígenos compartidos se denominados “oxígenos basales”. Constituyen, así una red plana de extensión infinita, con una fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, la cual es la unidad fundamental de los filosilicatos (Figura 2.2.a). En esta red planar, los tetraedros se unen formando hexágonos, de tal manera que los oxígenos no compartidos (“oxígenos apicales”) se encuentran orientados según una misma dirección. Sin embargo, la composición de los tetraedros no siempre es la ideal, ya que el silicio tetraédrico, en ocasiones, puede estar sustituido en parte por Al^{3+} o Fe^{3+} , generando un déficit de carga variable.

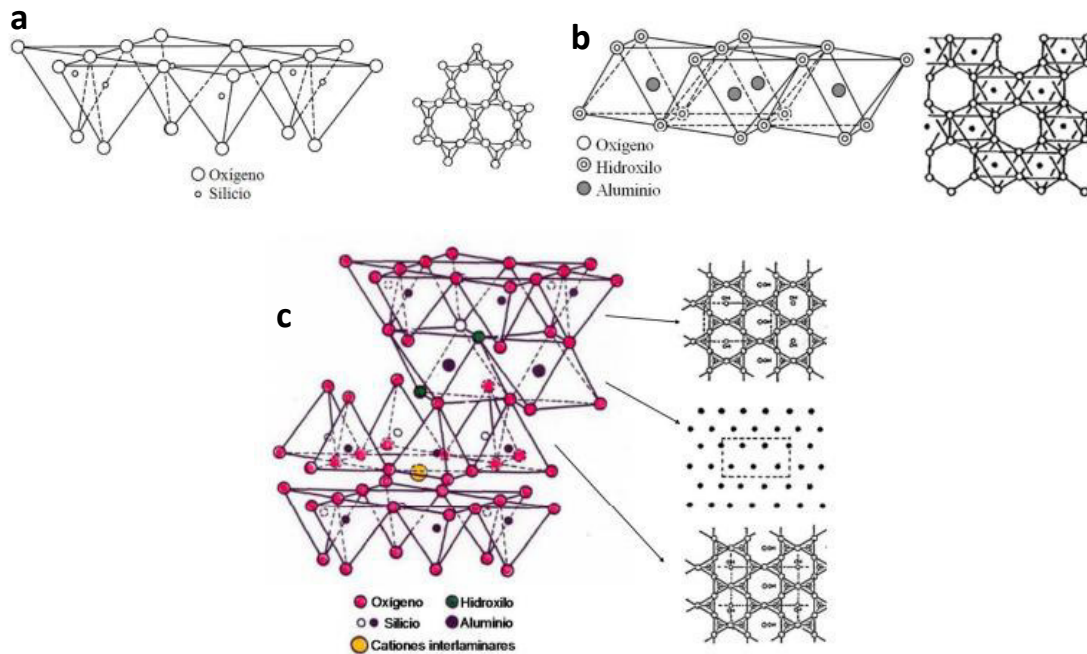


Figura 2.2. **a)** Esquema de una capa tetraédrica. A la izquierda, representación de forma paralela al eje c. A la derecha, representación sobre el plano (001). **b)** Esquema de una capa octaédrica. A la izquierda, representación de forma paralela al eje c. A la derecha, representación sobre el plano (001). **c)** Esquema de una lámina 2:1 formada por la combinación de dos capas tetraédricas y una capa octaédrica. A la izquierda, representación de forma paralela al eje c. A la derecha, proyección idealizada de la capa tetraédrica sobre el plano (001) y distribución de los cationes octaédricos. En línea discontinua, la celda unidad. (Modificado de Grim, 1953).

Las capas octaédricas están formadas por aniones OH^- que se localizan en los vértices de los octaedros y por diferentes cationes en el centro de los mismos (Figura 2.2.b). Normalmente, los huecos octaédricos se encuentran ocupados por cationes tanto divalentes como el Mg^{2+} o trivalentes como el Al^{3+} , aunque pueden estar ocupados también por cationes de Fe^{2+} y Fe^{3+} y, más raramente, por otros cationes tales como Li^+ , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o Ti^{4+} . En función del grado de ocupación de las posiciones octaédricas, los filosilicatos se dividen en trioctaédricos o dioctaédricos. En el primer caso todas las posiciones están ocupadas, predominantemente por Mg^{2+} , y en el segundo sólo dos tercios de las posiciones octaédricas están ocupadas, predominantemente por Al^{3+} .

Estas dos capas previamente descritas se unen compartiendo los oxígenos apicales de las capas tetraédricas, de tal manera que los grupos OH^- quedan en el centro de los hexágonos formados por los oxígenos apicales (Figura 2.2.c). La unión de las capas tetraédrica y octaédrica da lugar a las láminas que constituyen la unidad estructural de todos los filosilicatos.

La clasificación de filosilicatos propuesta por el comité de nomenclatura de la AIPEA (Association Internationale pour l'Étude des Argiles) (Guggenheim et al., 2006) clasifica los filosilicatos en función del tipo de lámina en 1:1 y 1:2. Los filosilicatos de tipo 1:1 (también denominados T:O) son aquellos en los que se unen una capa tetraédrica y una

octaédrica quedando un plano continuo de grupos OH⁻ en la superficie no compartida de la capa octaédrica. Las láminas se unen por fuerzas de Van der Waals. Cuando en la superficie opuesta de la capa octaédrica se une otra capa tetraédrica de la misma manera, tenemos filosilicatos de tipo 2:1, o T:O:T. Dentro de los filosilicatos tipo 2:1 hay un tipo especial, las cloritas, anteriormente considerados como de tipo 2:1:1 o T:O:T:O, las cuales presentan en su espaciado interlaminaar otra capa octaédrica para compensar la carga de la lámina (Bailey, 1980).

En los filosilicatos laminares de tipo 2:1, las capas pueden presentar una carga eléctrica debido a 1) sustituciones isomórficas de unos cationes por otros de carga diferente, tanto en posición tetraédrica como octaédrica, y 2) vacantes en la capa octaédrica. Se trata de déficit de carga que es neutralizada por la entrada de cationes en el espacio interlaminaar. Los cationes interlaminaares pueden ser de diferentes tipos, pudiendo estar hidratados como en el caso de las esmectitas y las vermiculitas, no hidratados como en el caso de las micas, o bien tratarse de una capa octaédrica completa, como en el caso de las cloritas. Los cationes interlaminaares más frecuentes son alcalinos (Na⁺ y K⁺) y alcalinotérreos (Mg²⁺ y Ca²⁺).

La sepiolita y la palygorskita también son filosilicatos, pese a las diferencias estructurales con el resto de minerales de este grupo. La estructura de estos minerales es de tipo 2:1 si bien presentan una modulación de la capa octaédrica que es discontinua en la dirección del eje b dando lugar a una estructura con canales paralelos al eje c (Figura 2.3). El plano formado por los oxígenos basales es continuo, mientras que los oxígenos apicales sufren inversiones periódicas, dándose éstas cada 8 posiciones octaédricas (tres cadenas tetraédricas) en el caso de la sepiolita y cada 5 posiciones octaédricas (dos cadenas tetraédricas) en el caso de la palygorskita. Estas inversiones periódicas dan lugar a una discontinuidad de la capa octaédrica, generando canales internos paralelos al eje c que condicionan el hábito fibroso.

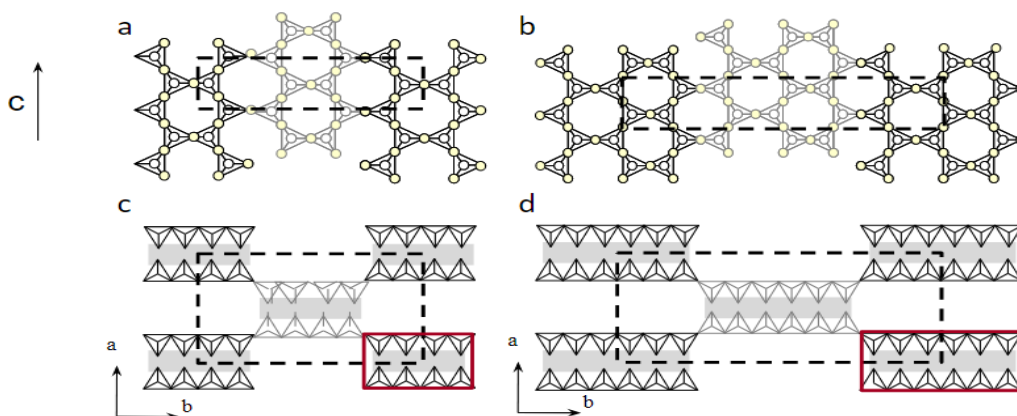


Figura. 2.3 Esquema de las estructuras de palygorskita y sepiolita. **a) y b)** Representación de su estructura sobre el plano (100); **c) y d)** Representación de su estructura sobre el plano (001). La capa octaédrica está representada en color gris (Suárez y García-Romero, 2011).

Según las recomendaciones de la AIPEA (Guggenheim et al., 2006), la clasificación estructural de estos minerales se hace siguiendo los siguientes criterios:

- En primer lugar, se diferencian en función de si su estructura es laminar o modulada.
- Ambos tipos de filosilicatos sean laminares o modulados, se clasifican a su vez en función de la ocupación de la capa octaédrica, otorgándole esta misma un carácter di- o trioctaédrico.
- Los filosilicatos laminares se clasifican en función del número de capas tetraédricas que presentan en su estructura, pudiendo ser de tipo 1:1 o de tipo 2:1.
- Finalmente, los filosilicatos de tipo 2:1 se clasifican, a su vez, en función de la carga de su lámina, así como del tipo de material interlaminares presente.

En la Tabla 2.1 se muestra de manera esquemática la clasificación de los filosilicatos en función de los criterios previamente descritos. Esta clasificación muestra, de manera simplificada, la recomendada por la AIPEA (Guggenheim et al., 2006).

Tipo de láminas	Ocupación octaédrica		GRUPOS y especies			
Estructura planar						
1:1	Diocetaédrica		CAOLIN (Caolinita, Nacrita, Dickita, Halloysita)			
	Trioctaédrica		SERPENTINA (Lizardita, Berthierina, Amesita)			
2:1	Carga de la lámina (Material interlaminares)	0	Diocetaédrica	PIROFILITA		
			Trioctaédrica	TALCO		
		0.2-0.6 (Cationes de cambio hidratados)	Diocetaédrica	Beidellita, Montmorillonita, Nontronita	ESMECTITA	
			Trioctaédrica	Saponita, Estevensita		
		0.6-0.9 (Cationes de cambio hidratados)	Diocetaédrica	VERMICULITA		
			Trioctaédrica			
		0.6-0.85 (Cationes no hidratados)	Diocetaédrica	ILLITAS	MICAS con interlámina deficiente	
			Trioctaédrica	Wonesita		
		0.85-1 (Cationes no hidratados)	Diocetaédrica	Moscovita, Paragonita	MICAS verdaderas	
			Trioctaédrica	Flogopita, Lepidolita		
		1.8-2 (Cationes no hidratados)	Diocetaédrica	Margarita, Chernykhita	MICAS frágiles	
			Trioctaédrica	Clintonita, Kinoshitalita		
Variable	Diocetaédrica	Donbasita	CLORITAS			
	Trioctaédrica	Clinocloro, Chamosita, Pennantita				
Estructura modulada						
2:1	Diocetaédrica		Palygorskita			
	Trioctaédrica		Sepiolita			

Tabla 2.1 Clasificación simplificada de los filosilicatos (modificada de Guggenheim et al., 2006)

2.2.1. Arcillas magnésicas.

Arcillas magnésicas es prácticamente sinónimo de arcillas trioctaédricas. Las arcillas magnésicas, en las cuales se centra este estudio, pertenecen tanto al grupo de las esmectitas como a la serie sepiolita-palygorskita.

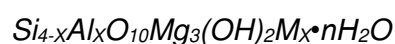
Todas las arcillas presentan una superficie específica muy alta debido a su pequeño tamaño de partícula y a su morfología laminar. Las arcillas moduladas, además de su pequeño tamaño de partícula y su morfología fibrosa tienen túneles en su interior y canales en superficie, lo que hace que, igualmente, tengan una superficie específica extremadamente alta.

- **Esmectitas Trioctaédricas.**

Las esmectitas son filosilicatos laminares de tipo 2:1 y con la característica de que la lámina no es eléctricamente neutra, sino que presenta una carga negativa de entre 0.2 y 0.6 para una fórmula estructural con 11 cargas negativas, es decir por media celda unidad. Esta carga se debe a sustituciones isomórficas que pueden tener su origen tanto en la capa tetraédrica como en la capa octaédrica. La carga laminar negativa resultante de estas sustituciones isomórficas se compensa, principalmente, con la entrada en la interlámina de cationes como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . Los cationes interlaminares tienen la capacidad de hidratarse. Tienen mayor avidez por el agua que por las láminas entre las que se encuentran, por lo que las fuerzas de unión entre las láminas son muy débiles. Esto, además, hace que dichos cationes interlaminares sean fácilmente intercambiables por otros, en función de las condiciones del medio. La naturaleza del catión interlaminar influye notablemente en las propiedades de las esmectitas (Christidis, 2006a). Dentro de las esmectitas trioctaédricas podemos diferenciar saponitas (cuando el origen de la carga es fundamentalmente tetraédrico) y estevensita (cuando el origen de la carga es fundamentalmente octaédrico) (Newman y Brown, 1987).

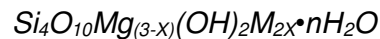
Otra de las características más destacables de las esmectitas, de forma general, es que se trata de “arcillas hinchables”, es decir, aumentan de volumen con la hidratación. Esto es debido a que el contenido en agua de hidratación de los cationes interlaminares es variable, dependiendo del catión interlaminar y del medio en el que se encuentren. Pueden tener una, dos o más capas de moléculas de agua, aumentando paralelamente su espaciado interplanar y pudiendo llegar a delaminarse completamente. Su espaciado reticular normalmente varía entre 12 y 14 Å, dependiendo, como se ha dicho, del catión interlaminar y el estado de hidratación.

La saponita es la esmectita trioctaédrica más importante debido a su abundancia. Es una esmectita trioctaédrica con carga tetraédrica cuya fórmula estructural ideal es:



donde M representa los cationes de la interlámina, (cationes interlaminares o cationes de cambio). El subíndice de M (cationes interlaminares) es X siempre que se trate de un catión alcalino, mientras que si se trata de un catión alcalinotérreo es X/2, valor de X puede oscilar entre 0.2 y 0.6.

La esmectita trioctaédrica en la que la carga está originada por sustituciones isomórficas en la capa octaédrica es la estevensita. El origen de la carga en dicha capa es consecuencia de que parte de las posiciones ocupadas por Mg^{2+} están vacantes. Según las características descritas, la fórmula estructural ideal es como sigue:

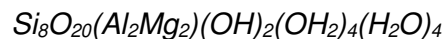


donde M representa los cationes de la interlámina. El valor de X puede oscilar entre 0.1 y 0.3. El subíndice de M es 2X siempre que se trate de un catión alcalino, mientras que si se trata de un catión alcalinotérreo es X.

- **Sepiolita-Palygorskita.**

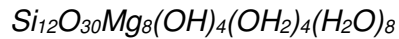
La sepiolita y la palygorskita son filosilicatos de tipo 2:1 con una estructura modulada causada por la inversión periódica de los oxígenos apicales. Estas inversiones periódicas se dan cada 8 posiciones octaédricas en la sepiolita y cada 5 posiciones octaédricas en la palygorskita. En la clasificación de los filosilicatos modulares, se considera que la palygorskita tiene un carácter dioctaédrico (20% de las posiciones octaédricas vacantes) y la sepiolita un carácter trioctaédrico (100% de posiciones octaédricas ocupadas), lo cual viene condicionado porque la primera tiene como cationes octaédricos tanto Al^{3+} como Mg^{2+} , mientras que la segunda únicamente tiene como catión octaédrico Mg^{2+} . Ambos minerales representan los dos extremos de una serie polisomática completa (Suárez y García-Romero, 2011).

La palygorskita, tal y como se ha dicho anteriormente, representa el extremo más dioctaédrico de los filosilicatos modulares, y presenta una fórmula estructural ideal como la que sigue:



La palygorskita presenta unos contenidos en MgO que pueden variar enormemente, comprendidos entre 2.33 y 22.9% (Suárez y García-Romero, 2011), estando inversamente relacionado con el contenido en Al_2O_3 . Esto hace que se pueda diferenciar entre diferentes tipos de palygorskita (Suárez et al., 2006, 2007): palygorskita de tipo I o palygorskita ideal, palygorskita de tipo II (palygorskita ordinaria), palygorskita de tipo III o palygorskita magnésica. Posteriormente se añadió a esta clasificación un cuarto tipo, la palygorskita alumínica (Suárez y García-Romero 2011).

La sepiolita representa el extremo trioctaédrico de los filosilicatos modulados en el cual todas las posiciones octaédricas están ocupadas por Mg^{2+} , con una fórmula estructural ideal:



En muchas ocasiones la sepiolita y la palygorskita presentan composiciones químicas próximas, sin que exista un límite composicional entre ellas, tal y como se puede observar en diversos estudios (García-Romero y Suárez, 2009 y 2010). La continuidad composicional es debida a la existencia de una serie polisomática continua entre ambos minerales, representando los términos puros sepiolita y palygorskita los extremos de dicha serie (Suárez y García-Romero, 2011, 2013), lo cual explicaría hechos ampliamente observados como la habitual coexistencia de ambos minerales en la naturaleza. De acuerdo con esta teoría, la estructura modulada de estos filosilicatos está formada por polisomas de uno u otro mineral (Figura 2.4) en diferentes proporciones. La proporción en peso que representan estos polisomas, así como el orden en su distribución, determinan que, utilizando técnicas de difracción de rayos X, difracte como sepiolita, como palygorskita o ambos minerales, a pesar de que pueda tratarse de términos intermedios.

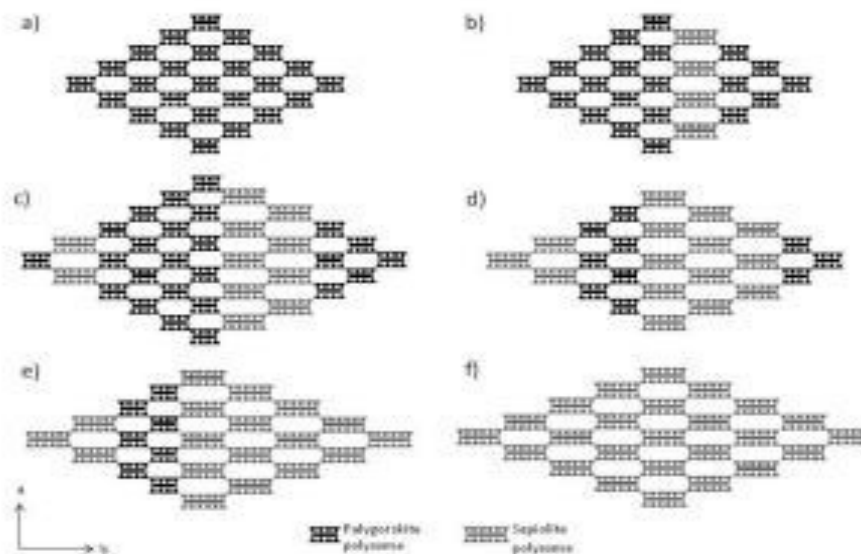


Figura 2.4 Esquema estructural de la serie polisomática continua de sepiolita-palygorskita: **a)** palygorskita; **b)** palygorskita con una pequeña proporción de polisomas de sepiolita; **c)** palygorskita con polisomas de sepiolita; **d)** sepiolita con polisomas de palygorskita; **e)** sepiolita con una pequeña proporción de polisomas de palygorskita; **f)** sepiolita. (Suárez y García-Romero, 2013).

2.2.2. Propiedades de las arcillas y aplicaciones

Las innumerables e importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales se basan en sus propiedades físico-químicas como son superficie específica, capacidad de intercambio catiónico, capacidad de absorción, hidratación e hinchamiento y plasticidad; estas propiedades derivan, según Murray (2006) de:

- Ser filosilicatos de tipo 2:1
 - Tamaño de partículas extremadamente pequeñas (menores a 2 μm)
 - Alta carga de la lámina
 - Capacidad de cambio de cationes de media a alta
 - Alta superficie específica
 - Alta capacidad de absorción
 - Permeabilidad muy baja
 - Capacidad de hinchamiento de media a alta
 - Alta viscosidad y plasticidad
 - Tixotropía
- **Superficie específica.**

Se llama superficie específica al área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes por unidad de masa, expresada en m^2/g . La existencia del espacio interlaminar en el caso de las esmectitas y de los túneles y canales en el caso de los minerales fibrosos, junto con el pequeño tamaño de sus partículas, hace que tengan una superficie específica muy alta. Como consecuencia, de esta propiedad se deriva una de sus principales aplicaciones: la capacidad de absorción y de adsorción. La absorción se da cuando únicamente se produce un proceso físico (como la retención por capilaridad), mientras que la adsorción se da cuando tiene lugar un proceso físico-químico entre las arcillas, el adsorbente, y el material adsorbido, el adsorbato.

Los valores de superficie específica que presentan las arcillas magnéticas son muy altos, estando comprendidos los de la saponita entre 4 m^2/g (Kooli y Jones, 1997) y 139 m^2/g (Suárez et al., 2001), los de la estevensita entre 240 m^2/g (Martin de Vidales et al., 1991) y 392 m^2/g (de Santiago Buey et al., 2000), los de la palygorskita entre 49 m^2/g (Rusmin et al., 2016) y 268 m^2/g (Rusek et al., 2009) y los de la sepiolita entre 77 m^2/g y 399 m^2/g (Suárez y García-Romero, 2012).

- **Capacidad de cambio de cationes.**

Esta propiedad se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede absorber a un determinado pH. Se origina por la existencia de cargas negativas en la interlámina de las arcillas, estas cargas se compensan con la entrada de los distintos iones existentes en soluciones acuosas ya que están débilmente ligados y pueden ser cambiados con facilidad.

Este déficit de cargas puede ser debido por:

- Sustituciones isomorfas dentro de la estructura.
 - Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
 - Disociación de los grupos hidroxilo accesibles.
 - Estos dos últimos motivos varían en función del pH y la actividad iónica siendo menos habituales.
- **Capacidad de hinchamiento.**

Una de las propiedades más distintivas de las esmectitas es su capacidad de hinchamiento originada por la separación de las láminas debido a la absorción de agua en el espacio interlaminar.

Este fenómeno depende del balance entre la atracción electrostática catión-lamina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el Na^+ , las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si, por el contrario, tienen Ca^{2+} o Mg^{2+} como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

- **Plasticidad y viscosidad.**

Estas dos propiedades de las arcillas, al igual que las anteriores, son consecuencia de su morfología laminar, el pequeño tamaño de partícula que presentan y la capacidad que muestran a la hora de intercalar agua entre sus partículas.

El agua forma una envuelta sobre las partículas laminares de esmectita produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de las partículas entre sí. En este caso la capacidad de hinchamiento también es importante. La plasticidad de las esmectitas se expresa y se mide mediante la determinación de los índices de Atterberg, los cuales dependen de la granulometría, comportamiento, naturaleza y tipo de la arcilla en cuestión.

El índice de plasticidad es la diferencia que existe entre el límite líquido y el límite plástico, como sucede con otros factores, cuanto mayor sea el índice de plasticidad, menor será la permeabilidad de la arcilla.

La variabilidad de estos límites puede ser muy grande incluso para el mismo mineral, ya que dependen del catión de cambio, así como del tamaño de la partícula y el grado de cristalinidad, siendo inversamente proporcionales.

- **Tixotropía.**

Consiste en la pérdida de resistencia de un coloide al amasarlo, reduciéndose la consistencia entre las partículas, convirtiéndose en un verdadero líquido, y su posterior recuperación con el tiempo, volviendo a presentar su comportamiento sólido. Esta propiedad solo la presentan las arcillas que tienen un índice de plasticidad próximo al límite líquido, por el contrario, si el límite está próximo al índice plástico no se comportan de esta manera.

- **Tratamiento de activación.**

Para mejorar las propiedades de las arcillas o incluso generar nuevas propiedades que le generen un mayor rendimiento para la aplicación industrial, las arcillas pueden ser sometidas a diferentes tratamientos de activación, dando lugar a productos de tercera generación. Los tratamientos más usados son la activación ácida, activación básica y pilarización.

La activación ácida consiste en añadir a los minerales de la arcilla una disolución de ácido clorhídrico o sulfúrico, generando una disolución de algunas impurezas, así como el reemplazo de algunos iones y una modificación de la estructura de los minerales de la arcilla. En el caso de las esmectitas, las láminas se abren, aumentando, como consecuencia la superficie específica, la porosidad, la capacidad de cambio de cationes y la actividad catalítica (Vicente Rodríguez et al., 1996)

La pilarización es una de las modificaciones más habituales de las esmectitas, consistiendo en la introducción de un policatión muy voluminoso en el espacio interlaminaar, pasando a un óxido estable después de un proceso de calcinación. Este óxido se denomina "pilar" puesto que genera un aumento notable en el espaciado basal y la superficie específica de las esmectitas. Además, este óxido tiene una serie de grupos funcionales que les otorgan unas determinadas propiedades catalíticas.

La activación por tratamiento sódico consiste en el reemplazamiento de los cationes interlaminares por Na^+ , ya que son los que confieren un mayor grado de hinchamiento, aumentando el grado de dispersión y mejorando las propiedades coloidales. La sustitución de los cationes de la interlámina por cationes orgánicos de cadena larga genera organoarcillas, que se transforman y pasan a ser hidrófobas en vez de hidrófilas y organofilas, aumentando así su afinidad por las moléculas orgánicas neutras de carácter hidrófobo, lo cual permite su absorción (Lagaly, 1995; Xu et al., 1997).

2.2.3. Aplicaciones

Como ya se comentó en el apartado de Introducción, las arcillas magnéticas tienen un gran interés económico debido al papel fundamental que tienen dentro de la gran variedad de aplicaciones industriales en las que se utilizan. Se incluyen entre las denominadas como arcillas especiales, las cuales se dividen en caolines y arcillas caoliníferas y bentonitas, sepiolita y palygorskita.

El uso de las **bentonitas** abarca diferentes y multitud de campos industriales. Las aplicaciones más importantes según autores como Eisenhour y Brown (2009) son la peletización de menas de hierro, la realización de moldes de fundición y como lodos de perforación de pozos petrolíferos. Otras aplicaciones importantes en las que se usan son en ingeniería, filtración, decoloración y clarificación, como peletizantes de alimentos animales, camas de animales, portadoras de pesticidas y absorbentes de aceites y grasas, pinturas, cosmética, lubricantes, aditivos de cemento y morteros, catalizadores, purificación de aguas y muchos más. En la actualidad, las características de estas arcillas han incrementado sus usos en campos tan novedosos como el de nanocompuestos o bionanocompuestos, preparaciones farmacéuticas y medicamentos.

En el campo de peletización las bentonitas se usan por su elevada capacidad aglutinante y capacidad de eliminar el exceso de agua en los productos a tratar.

Las bentonitas se usan también como ligante en la fabricación de alimentos peletizados para animales, sirviendo como soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y otros aditivos haciendo que permanezcan durante más tiempo en el intestino de los animales para un mayor grado de absorción, pero al mismo tiempo sirven como captador de toxinas presentes en el organismo de los animales y faciliten su excreción. Se usan en la alimentación de pollos, cerdos pavos, cabras y ganado vacuno, fundamentalmente (García-Romero, et al., 2006).

Otro de los usos frecuentes de las bentonitas es en la realización de moldes de fundición o arenas de moldeo por su capacidad de conferir a las mezclas un carácter plástico y cohesivo, facilitando el moldeo y dando una resistencia suficiente para mantener la forma adquirida una vez retirado el molde.

En el uso de lodos de perforación, generalmente se usan bentonitas sódicas ya que se necesita el uso de un material que sea altamente tixotrópico y con una alta viscosidad. Los lodos de perforación juegan un papel muy importante, se encargan de mantener limpio el pozo y extraer el ripio, reducen la fricción de las brocas de perforación con el borde del sondeo mediante lubricación y estabilizan las paredes del sondeo e impiden la entrada de fluidos como gas o petróleo en las rocas permeables adyacentes.

En construcción se usan como muros diafragmas utilizando una dispersión de bentonita tixotrópica como revestimiento de la pared impidiendo la pérdida o entrada de agua en los materiales colindantes. Posteriormente esta dispersión de bentonita se reemplaza por cemento dando por finalizada la construcción.

Se usan como material de sellado debido a su alta superficie específica, su gran capacidad de hinchamiento, buena lubricidad, alta impermeabilidad y baja compresibilidad. Han sido utilizadas en vertederos convencionales mezclando los suelos cercanos con bentonitas para evitar la filtración de lixiviados o gases. Hoy día este uso es potenciado en combinación con geotextiles y geomembranas mejorando aún más la impermeabilización de los suelos.

La utilización como decolorantes y clarificantes se debe a la elevada superficie específica y su alta capacidad de absorción y adsorción y a su capacidad de cambio de cationes. Estas propiedades se ven potenciadas cuando las bentonitas han sido sometidas a un tratamiento de activación ácido. Las bentonitas cálcicas principalmente son las más importantes para el tratamiento de aceites vegetales como minerales (Christidis et al., 1997; Christidis y Kosiari, 2003). Las bentonitas sódicas sin embargo han sido usadas históricamente como clarificante de vinos y zumos, con el fin de absorber las proteínas en suspensión y otros coloides orgánicos para su posterior eliminación mediante floculación.

En el campo de la agricultura son importantes, principalmente, por su uso como aditivos fertilizantes alcanzando así las concentraciones óptimas de los elementos que los componen. En los fertilizantes líquidos las bentonitas actúan como agente estabilizador mejorando la capacidad de suspensión de los fertilizantes. Dentro de este campo, también se utilizan en plaguicidas, herbicidas y pesticidas para controlar la distribución efectiva, evitar problemas de volatilidad y concentraciones que supongan problemas de salud (González-Pradas et al., 1999; Fernández-Pérez et al., 2004).

En pinturas se utilizan principalmente como agentes espesantes por sus propiedades coloidales y dispersantes (Jones, 1983)

En la industria farmacéutica se usan las bentonitas fundamentalmente como productos adsorbentes, estabilizantes, espesantes, aglutinantes, gelificantes y modificadores de la viscosidad ya que se tratan de productos que no son tóxicos ni irritantes y no pueden ser absorbidos por el cuerpo humano (Carretero y Pozo, 2009).

En la catálisis se utilizan como catalizadores o como soporte de catalizadores (Mata et al., 2007), por su elevada superficie específica y su tipo de centros activos. Se utilizan

principalmente en la desulfuración de gasolina, el cracking de petróleo, la isomerización de terpenos y purificación e hidrogenación de grasas comestibles.

En cosmética, se usan como aditivo por su capacidad de hinchamiento, su tixotropía, su alta capacidad de cambio catiónico, así como por sus propiedades gelificantes (Murray, 2006a).

En cuanto a las aplicaciones de la **sepiolita y palygorskita**, han sido numerosos los autores que las han sintetizado como Galán (1996), Murray (2006b) y Álvarez et al. (2011). Estos autores han establecido la clasificación en función del tipo de producto en serie de generaciones, un total de hasta 6 generaciones, dependiendo del grado de tratamiento de estos minerales y las aplicaciones que tienen para dicho grado.

Los materiales de primera generación son los únicamente han pasado por un proceso físico como el de trituración convencional, molienda y tamizado. Son productos mecánicamente resistentes, químicamente inertes, se emplean como absorbentes y soportes de diferente índole, aglutinantes de alimentos para el consumo animal y como filtradores de aceites y combustibles.

La segunda generación de productos son los que se obtienen en un proceso de micronización. Este tipo de producto se puede utilizar como carga en goma, láminas impermeabilizantes y aislantes del sonido, estabilizadores de emulsiones bituminosas no iónicas, aditivos reológicos en productos de pinturas y en revestimientos, entre otros.

Los productos de tercera generación son los sometidos a un tratamiento orgánico en la superficie en función de la polaridad del sistema. Se usan en pinturas, como tapaporos, revestimientos de asfaltos solventes, tintas, adhesivos. La palygorskita modificada orgánicamente se utiliza además como absorbente selectivo de contaminantes orgánicos en el tratamiento de aguas.

La cuarta generación está marcada por la combinación sinérgica de estos materiales junto con aditivos, para mejora las capacidades de adsorción y reológicas. Se usan en la construcción, como adhesivos.

Los productos de quinta generación son los sometidos a una modificación química de la estructura, potenciando una serie de propiedades físico-químicas. Se usan como carga y soporte de catalizadores.

Por último, los productos de sexta generación son los nanocompuestos, basados principalmente en sepiolita. Se caracterizan por tener mejores propiedades mecánicas y térmicas. Las industrias donde más se usan es la automovilística, la industria de los retardantes de llamas y como materiales barrera en el sellado.

3. MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS.

En el desarrollo de este trabajo se ha realizado la caracterización mineralógica y estudio de las propiedades de las arcillas magnéticas procedentes del yacimiento del sector Esquivias-Borox, en donde tiene derechos mineros la empresa MINERSA.

En este sector los materiales arcillosos con interés económico corresponden a esmectitas trioctaédricas (saponita y estevensita) y en ocasiones algo de sepiolita, distribuyéndose en dos capas. Cada una de estas capas representa unidades magnéticas que están separadas entre sí por episodios detríticos.

El objetivo principal es establecer criterios composicionales y/o texturales de estas esmectitas que justifiquen el excepcional comportamiento físico-químico que les proporciona la gran variabilidad en las distintas aplicaciones industriales y, por lo tanto, sean tan interesantes. Además, se han estudiado parte de la zona detrítica a techo de estas capas, para obtener más conocimiento sobre los materiales del área fuente que hacen que los yacimientos de esta zona sean excepcionales.

3.1. Materiales.

Las muestras estudiadas en este trabajo han sido cedidas por parte de la empresa MINERSA. 9 de ellas fueron tomadas de un sondeo realizado en 2019 y las otras 3 fueron extraídas del frente activo de la Concesión de Explotación Parla-Borox que se encuentra en el Término Municipal de Esquivias (Figura 3.1). Por ello, las muestras han sido nombradas como PB, las correspondientes al sondeo son de la PB1 a la PB9 y las que se tomaron en la cantera son PB10, PB11 y PB12.

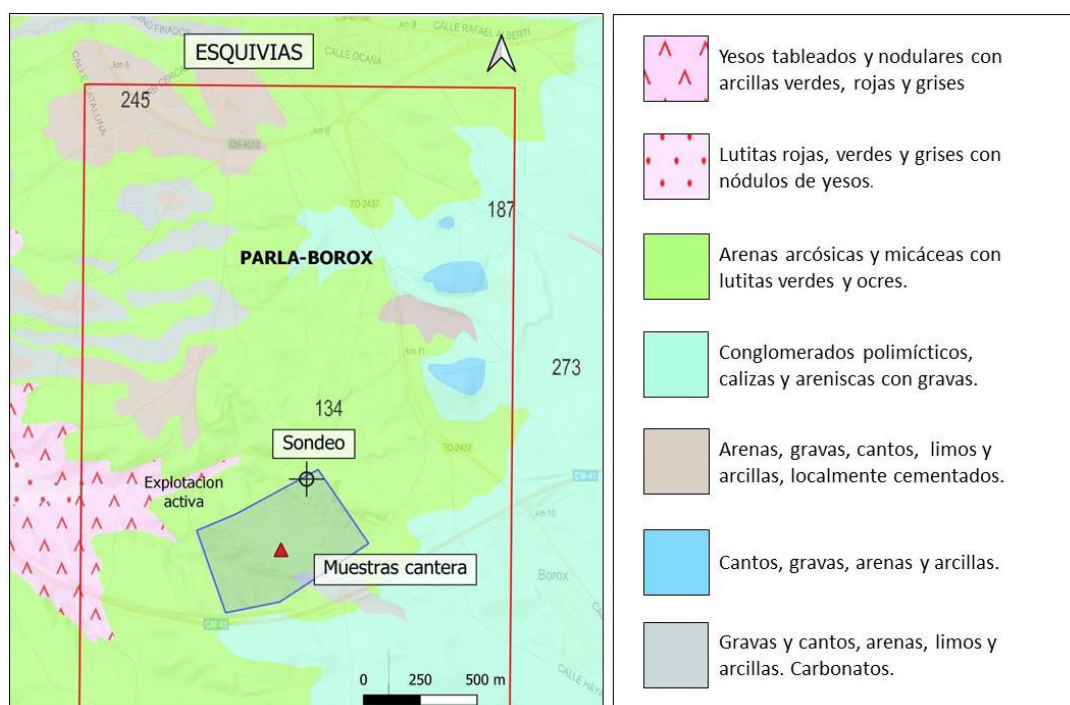


Figura 3.1: Mapa de situación de la Concesión de Explotación Parla-Borox

La empresa cedió el log de la testificación realizado por el Departamento de Geología descrito de acuerdo a las necesidades y características establecidas por la empresa para la clasificación de estos materiales de cara al trabajo de explotación y selecciones de los mismos para las distintas aplicaciones en las que se centra la empresa.

Gracias a esta información las muestras cogidas del sondeo fueron seleccionadas de las partes más representativas de las distintas litologías del yacimiento (arenas micáceas, limos, arcillas y arcillas especiales) para su caracterización, así como de las otras tres muestras correspondientes al frente SE activo de la explotación. Fueron cogidas limpiando el corte para poder obtener muestras frescas in situ.

Además del material cogido en campo, se han recopilado datos bibliográficos de distintas publicaciones científicas, datos de analíticas procedentes del laboratorio de MINERSA (superficie específica y geoquímica de elementos mayores) y datos de análisis puntuales mediante microscopía electrónica de transmisión cedidos por Emilia García-Romero.

3.2. Métodos.

Se han utilizado diversas técnicas analíticas para llevar a cabo el estudio de las muestras. Para la caracterización mineralógica se ha trabajado con difracción de Rayos-X (DRX). La microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha utilizado para estudiar la textura y morfología de las partículas, y la microscopía electrónica de transmisión para realizar análisis químicos puntuales de partículas aisladas mediante AEM (Analytical Electron Microscopy). Ciertas propiedades físico-químicas, como la superficie específica, fueron estudiadas mediante la adsorción-desorción de nitrógeno.

La preparación de las muestras y los estudios de difracción de Rayos X se realizaron en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, los estudios realizados por microscopía electrónica en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (Luis Bru).

3.2.1. Difracción de Rayos -X (DRX).

Una de las técnicas más importante para el estudio mineralógico de todas las muestras ha sido la difracción de Rayos-X, empleándose tanto para la caracterización como para la semicuantificación de las fases minerales identificadas.

El difractómetro utilizado para el estudio de las muestras fue un Bruker D-8 Advance provisto de un monocromador de grafito, empleando radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418$ nm) y trabajando a 30 mA y 40 kV. Este estudio se realizó con barridos entre 2° y 65° de 2 θ ,

con un paso angular de 0.05° y un tiempo de adquisición de 1 s por punto. Todos los difractogramas obtenidos se estudiaron utilizando el *software* EVA de Bruker.

Las muestras fueron secadas en una estufa a 50°C durante 24 horas aproximadamente, una vez libres de humedad fueron cuarteadas hasta obtener una cantidad suficiente. Posteriormente fueron estudiadas tanto en polvo desorientado de roca total (Figura 3.2) siguiendo la rutina clásica de estudio de minerales arcillosos, es decir, se estudiaron las fracciones de tamaño inferiores a $20\ \mu\text{m}$ y a $2\ \mu\text{m}$, realizando la separación de la fracción inferior a $2\ \mu\text{m}$ y preparando con dicha fracción agregados orientados, sobre los cuales se llevaron a cabo los tratamientos correspondientes. El estudio de polvo desorientado de roca total se realizó con muestras molidas de forma manual utilizando un mortero de ágata.

La obtención de las fracciones, inferior a $20\ \mu\text{m}$ e inferior a $2\ \mu\text{m}$, necesarias para generar los distintos agregados orientados (AO), se hizo mediante decantación siguiendo la Ley de Stokes a partir de una dispersión en medio acuoso. Para ello se preparó una suspensión mediante agitación (Figura 3.2b). Una vez conseguida la suspensión estable, es decir sin signos de floculación tras 5 minutos de reposo, se prepararon 3 AOs de cada muestra, para ello se pipetearon unas gotas, tomadas de los 10 cm superiores de la suspensión que es donde se concentra la fracción inferior a $20\ \mu\text{m}$ y se depositaron en un vidrio plano. Con esta rutina se facilita la orientación de los minerales con morfología laminar y así se potencian sus reflexiones 00l. La misma rutina se repitió tras dejar decantar las suspensiones durante 8 horas en tubo de ensayo (Figura 3.2c), de esta manera se obtuvieron las fracciones de tamaños menores de $2\ \mu\text{m}$. Para observar si estas muestras tienen o no minerales hinchables, uno de los tres AO preparados de cada muestra se solvató con etilén-glicol a una temperatura de 60°C durante 8 horas en estufa, (AO+EG), otro de los agregados se calcinó a 550°C durante dos horas en una mufla (AO + 500°C), el tercer AO se rodó sin ningún tratamiento (Figura 3.2d).



Figura 3.2. Preparación de las muestras. **a)** metodología para polvo con mortero de ágata. **b)** preparación de las suspensiones con agitadores. **c)** preparación de fracción $< 2\mu$. **d)** agregados orientados

La comparación de los tres difractogramas permite diferenciar los minerales de la arcilla, teniéndose en cuenta el espaciado de la reflexión principal (reflexión basal), el desplazamiento de reflexiones (hinchamiento) en el tratamiento con etilenglicol y el desplazamiento o desaparición de reflexiones cuando se trata térmicamente a 550°C .

El proceso de semicuantificación de las fases minerales identificadas se llevó a cabo según el método de los poderes reflectantes (Martin Pozas, 1975) (Tablas 3.1 y 3.2). De acuerdo al método, en los difractogramas de polvo desorientados se realizó la semicuantificación de los filosilicatos de forma conjunta frente al resto de minerales. La semicuantificación de cada uno de los filosilicatos (esmectita, illita, sepiolita, palygorskita, caolinita,) se realizó en los difractogramas obtenidos de los agregados orientados solvatados con etilén-glicol.

MINERAL	PODER REFLECTANTE	RELEXIÓN EN Å
Filosilicatos	0,1	4,45
Cuarzo	1,5	4,26
	2	3,33
Calcita	1	3,03
Fto. Potásico	1	3,24
Plagioclasa	1	3,19

Tabla 3.1. Poderes reflectantes y reflexiones características para la cuantificación de los minerales presentes en los diagramas de polvo

MINERAL	PODER REFLECTANTE	RELEXIÓN EN Å
Caolinita	2	7-7,2
Illita	1	10
	0,65	5
Clorita	2	7
	0,80	4,7
Esmectita	4	16,95-17
Sepiolita	1	12

Tabla 3.2. Poderes reflectantes y reflexiones características para la cuantificación de los minerales presentes en agregados orientados solvatados con etilén-glicol

3.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que se estudian. Se empleó un equipo JEOL JSM-6335F (Field Emission Scanning Electron Microscope). Se trabajó con una tensión de 10-15 kV, a una distancia de trabajo de 15 mm y utilizando SEI (Secondary Electron Imaging).

La preparación de las muestras se realizó mediante un secado en estufa y sobre fracturas frescas para obtener superficies limpias que no hubiesen sido expuestas previamente y así evitar la alteración en sus propiedades texturales. Se fijaron sobre un portamuestras y se metalizaron con oro para crear superficies conductoras con una metalizadora K 550 Sputter Coater a 25 mA, vaporizando una película de oro sobre la superficie de la muestra durante 1 minuto.

3.2.3. Análisis Químicos puntuales mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (AEM-TEM).

El microscopio electrónico de transmisión se usó para la realización de análisis químicos puntuales (Analytical Electron Microscopy (AEM)), sobre las partículas de minerales arcillas y así obtener sus fórmulas estructurales.

La microscopía electrónica de transmisión se realizó utilizando equipos JEOL JEM – 1400 con un voltaje de aceleración de 40 a 120 kV. El microscopio incorpora un espectrómetro Tipo SDD (Silicon Drift Detector) así como el software para análisis cuantitativos. La preparación de la muestra se realiza mediante una dispersión del material en *n*-butanol, depositándose una gota de la dispersión sobre una rejilla de Cu que previamente ha sido cubierta con una membrana de butirato acetato de celulosa. El *n*-butanol utilizado en la suspensión se evapora rápidamente, quedando las partículas de la muestra distribuidas sobre la superficie de la rejilla. De esta manera la muestra es transparente al haz de electrones y se puede proceder a realizar el análisis químico puntual en las partículas de interés.

3.2.4. Análisis químicos de roca total.

Se han utilizado análisis químicos de elementos mayores de roca total cedidos por la empresa MINERSA. Los elementos principales se analizaron mediante plasma acoplado inductivamente (ICP) por fusión de metaborato/tetraborato de litio. El contenido en FeO se midió por tritación y el contenido en Flúor se midió por fusión de metaborato/tetraborato de litio.

3.2.5. Superficie específica (BET)

Se obtiene la superficie específica mediante un análisis de adsorción – desorción de nitrógeno. Esta técnica es comúnmente empleada en estudio de las propiedades físico-químicas de los minerales de la arcilla, para determinar las propiedades texturales de los materiales.

En esta técnica la muestra contenida en un tubo al vacío se enfría a temperatura criogénica y luego es expuesta a un gas de análisis en una serie de presiones controlada de manera precisa. Con cada incremento de presión, el número de moléculas absorbidas en la superficie aumenta. La presión a la cual ocurre el equilibrio de adsorción se registra y se aplica la ley de gases universales para determinar la cantidad de gas adsorbido. El análisis de las isotermas de adsorción y desorción proporciona información acerca de las características superficiales del material.

La obtención de las isotermas se realizó utilizando un equipo automático Micromeritics ASAP 2010. Una cantidad de muestra de aproximadamente 0.3 g, previamente molida de forma manual con un mortero de ágata, fue desgasificada en el propio aparato, primero a temperatura ambiente durante 2 h y posteriormente a 110°C durante 4 h, hasta alcanzar una presión residual de $\leq 2 \mu\text{m}$ de Hg. Una vez desgasificada, la muestra se pesó nuevamente para obtener el peso de referencia y se obtuvieron las correspondientes isotermas de adsorción – desorción de N₂ a -196°C sumergiendo el portamuestras en N₂ líquido. Las isotermas se obtuvieron siguiendo una tabla previamente fijada de 40 puntos de presión relativa P/P₀, revisando la reproducibilidad de las mismas de forma posterior.

El tratamiento de los datos fue realizado con el software ASAP 2010 V3.00. Utilizando dicho software, se obtuvo la superficie específica de las muestras mediante la aplicación del método BET (Brunauer et al., 1938). La distribución de los mesoporos se obtuvo mediante la aplicación del método BJH (Barrett et al., 1951). La estimación de la microporosidad se realizó mediante la obtención de la recta-t.

4. RESULTADOS

4.1. Descripción del sondeo (testificación)

El sondeo que aparece en la Tabla 4.1, se encuentra en una zona próxima a la cantera y fue realizado para la investigación de la continuación del yacimiento. Fue testificado de acuerdo con las necesidades de MINERSA, donde se presta más atención a las zonas de interés económico. El emboquille del sondeo se encuentra en la cota 624.69 y tiene una profundidad de 20 metros.

Se pueden distinguir hasta 5 tramos de diferentes litologías. El primer tramo de 0,00 a 3,90 m de profundidad es de naturaleza predominantemente margosa con algunas hiladas de arenas y limos. El segundo tramo va de 3,90 a 9,70 m, está compuesto en su mayoría por niveles de arenas verdes micáceas con alguna pasada de arcillas y/o limos verdosos, donde se cogió la primera muestra PB1, y dos niveles de calizas. El tercer tramo va desde 9,70 hasta 13,60 m, se observa como el componente mayoritario son las arcillas verdes, aun con algo de arena micácea y otros dos niveles de caliza, en este tramo se cogieron las muestras PB2, PB3 y PB4.

El cuarto tramo de 13,60 a 18,40 es el correspondiente a los niveles de interés económico, compuesto por arcillas magnéticas donde se reconocen tres niveles, dos de ellos de arcillas de color rosa y entremedias de estos dos niveles se encuentran las Arcillas Verdes. Las muestras que se cogieron son de la PB5 en el primer nivel de Arcillas Rosas, la PB6 en el nivel de Arcillas Verdes y la PB7 y PB8 en el segundo nivel Rosa, estos tramos son los mismos niveles de la explotación donde se cogieron las muestras in situ PB10, PB11 y PB12. Se puede observar tanto en visu como analizando los resultados de los difractogramas que se tratan de arcillas esmectíticas puras.

Y por último está el quinto tramo de 18,40 a 20 m, se trata de otro nivel más detrítico compuesto por arcillas, limos y la parte basal arenas micáceas, donde se cogió la muestra PB9.

En la parte derecha del log aparecen los resultados de los DRX que se hicieron a las muestras, en primer lugar, se encuentra la cuantificación de los filosilicatos de la roca total y las tres últimas columnas correspondientes a los detríticos. Las columnas de las fracciones finas ($<20\mu$ y $<2\mu$) representan la cuantificación de los AOs de las arcillas magnéticas recalculadas de los filosilicatos de la roca total.

4.2. Mineralogía

La mineralogía total y de las fracciones finas (<20 μ y <2 μ) se muestra en las y Tablas 4.2 y 4.3. Como puede verse, en el sondeo estudiado se distinguen dos tramos bien diferenciados. El tramo superior (muestras PB1 a PB3) de carácter detrítico, constituido por cuarzo (5 a 33 %), feldespatos (35 a 40 %) calcita (12 a 20 %), donde los filosilicatos no superan el 33 % de la muestra (18 a 33 %), y un tramo basal compuesto exclusivamente por filosilicatos (muestras PB4 a PB12), a excepción de un nivel (muestra PB9) incluido en el, que presenta características similares a las del tramo superior detrítico.

	Roca total			
	Cuarzo	Filosilicatos	Feldespatos	Calcita
PB 1	33	35	19	13
PB 2	5	41	33	20
PB 3	31	40	18	12
PB 4		100		
PB 5		100		
PB 6		100		
PB 7		100		
PB 8		100		
PB 9	35	29	36	
PB 10		100		
PB 11		100		
PB 12		100		

Tabla 4.2: Cuantificación de roca total

	< 20 μ				< 2 μ		
	Esmectita	Illita/Mica	Caolinita	Sepiolita	Esmectita	Illita/Mica	Sepiolita
PB 1	92	6	2				
PB 2	91	6	3		95	5	Ind
PB 3	91	7	2		95	5	Ind
PB 4	95	5	Ind		100	Ind	
PB 5	100	Ind.			100	Ind.	
PB 6	95	5			100	0	
PB 7	100						
PB 8	100						
PB 9	95	5	Ind		95	5	Ind
PB 10	100	Ind					
PB 11	98	2			98	2	
PB 12	90		Ind	10	90	Ind	10

Tabla 4.3: Cuantificación de lo filosilicatos en AO. Ind.: Indicios

Los filosilicatos, en todos los casos (tanto tramo basal como tramo superior), son mayoritariamente esmectíticos (Tabla 4.3), ya que la esmectita presenta porcentajes superiores al 90 % de los filosilicatos en todos los casos. En los niveles más detríticos, junto a las esmectitas aparecen pequeñas cantidades, siempre inferiores al 10 %, de mica/illita y caolinita. En los niveles en los que los filosilicatos alcanzan el 100 %, estos son esmectitas puras. No se observan variaciones significativas en las diferentes fracciones estudiadas ($<20\mu$ y $<2\mu$). Se puede afirmar que los tramos arcillosos corresponden a bentonitas de elevada pureza. La muestra PB12, además de las esmectitas contiene sepiolita. En las muestras más detríticas (PB1, PB2, PB3 y PB9) aparece una reflexión en el difractograma de agregado orientado tratado térmicamente a 11.8 \AA que no aparecía ni en el difractograma secado al aire, ni en el solvatado con etilenglicol, lo que indica la presencia de pequeñas cantidades de un interestratificado al azar clorita/esmectita.

A pesar de que las esmectitas son los filosilicatos mayoritarios en todos los casos, estas son de naturaleza diferente, como indica el valor de la reflexión (060). Los minerales de la arcilla de las muestras detríticas del tramo superior, así como la muestra PB9, siempre tienen valores de 1.50 \AA , lo que indica que se tratan de minerales dioctaédricos, tanto micas dioctaédricas, de composición próxima a la moscovita, como esmectitas dioctaédricas (de la serie beidelita/montmorillonita), sin embargo la reflexión (060) de las muestras de esmectita pura (muestras PB4 a PB12, excepto PB9) presentan valores entre 1.52 y 1.153 \AA , lo que indica que se trata de esmectitas trioctaédricas (de la serie saponita/estevensita).

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran ejemplos de los difractogramas representativos de la mineralogía descrita, tanto de la mineralogía total como de las fracciones finas.

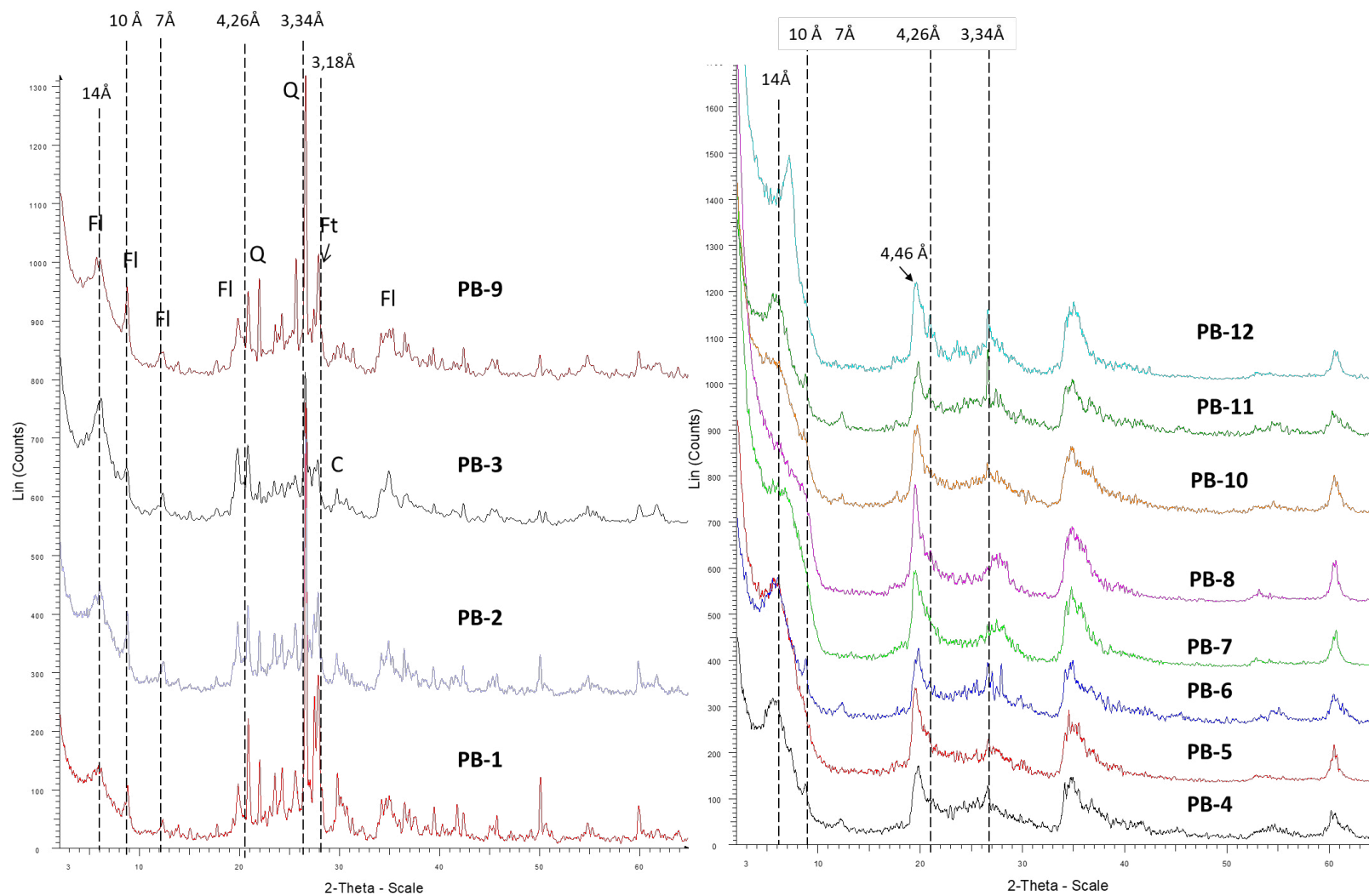


Figura 4.1: Difractogramas de polvo de roca total de todas las muestras cogidas: a) representa los difractogramas de las muestras que se encuentran en la zona más detrítica del depósito. b) difractograma de las muestras que se sitúan en la zona arcillosa del yacimiento.

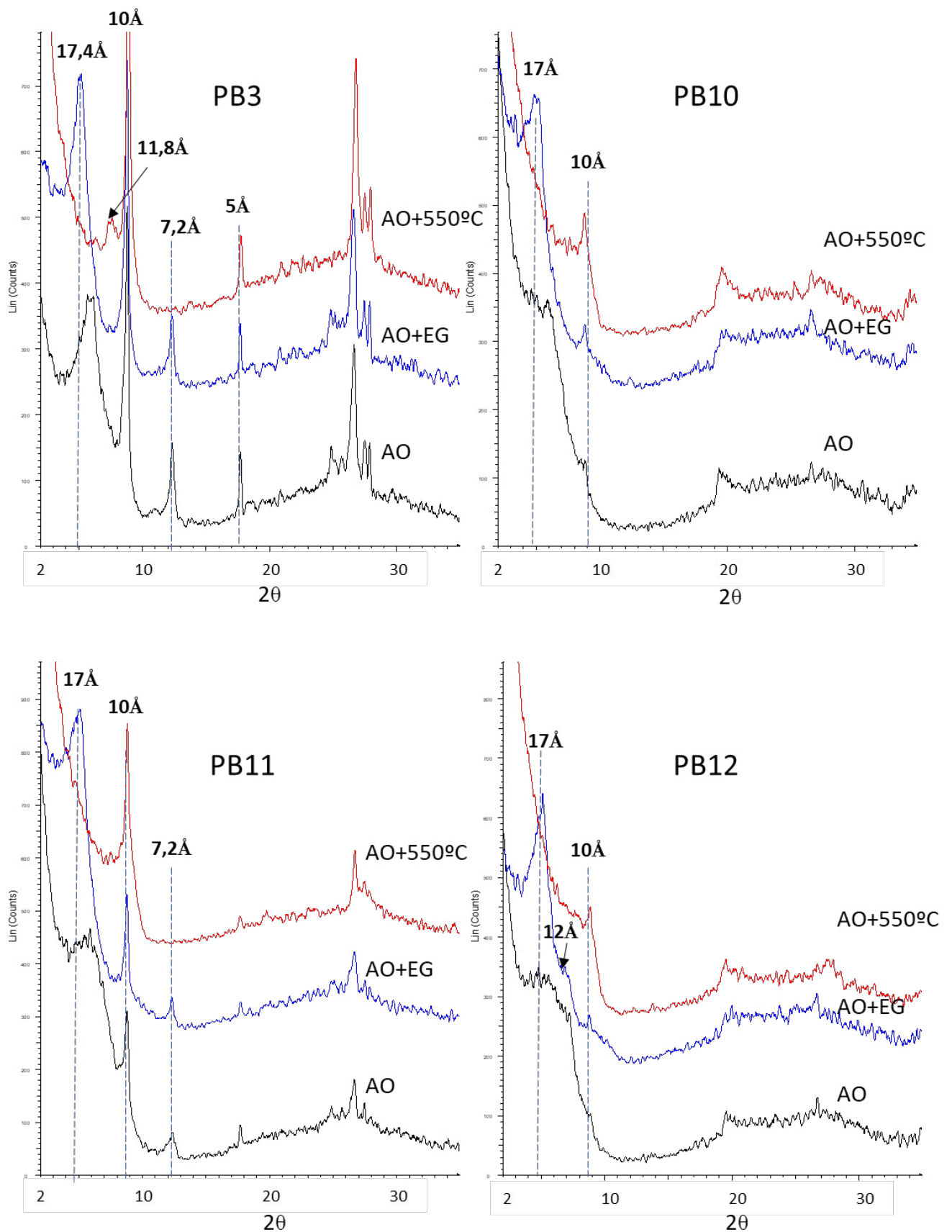


Figura 4.2: Difractograma de los AOs de la fracción arcilla de las muestras más representativas tanto de la parte detrítica como es la muestra PB3 como de los dos niveles de arcillas rosas (PB10 y PB12) y del nivel de arcillas verdes PB11, que se encuentra entre los dos niveles de arcillas rosas,

4.3. Cristaloquímica

4.3.1. Análisis químicos de roca total

En la Tabla 4.4 aparecen los análisis químicos de roca total cedido por la empresa, realizado en muestras del mismo nivel. Como puede apreciarse todos los análisis son muy similares, se trata de muestras muy ricas en MgO, con valores entre 21.5 y 25.5 %, seguidas de Al₂O₃ con un porcentaje menor entre 1 y 5 %, el resto de óxidos presentes en estas muestras (Fe₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO, P₂O₅) están por debajo de 1%. El elevado porcentaje de MgO es indicativo de que se trata de esmectitas trioctaédricas

Z	HOLE ID	FROM (m)	TO (m)	AQ (Elementos mayoritarios) ACTLABS											PC 1000 °C (%)
				SiO ₂ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)		
620,80	ESQ_62	13,35	14,00	50,67	22,50	4,36	1,59	0,61	0,13	0,78	0,21	0,02	0,12	17,88	
620,80	ESQ_62	16,50	16,85	52,81	24,61	1,71	0,51	0,35	0,08	0,34	0,08	0,01	0,01	18,10	
620,80	ESQ_62	16,85	17,78	52,34	23,85	1,16	0,50	0,66	0,08	0,22	0,06	0,01	<0,01	19,96	
620,80	ESQ_61	13,90	14,55	51,45	21,67	5,40	1,98	0,73	0,12	0,95	0,26	0,02	0,06	17,39	
620,80	ESQ_61	17,20	18,20	54,33	25,41	1,47	0,45	0,65	0,07	0,37	0,08	0,01	0,02	17,43	

Tabla 4.4. Análisis químico de roca total.

4.3.2. Análisis químicos puntuales.

Se han ajustado fórmulas estructurales a partir de los datos de análisis químicos puntuales realizados con microscopía electrónica de transmisión (Tabla 4.5) de tres muestras seleccionadas (PB10, PB11 y PB12). Las muestras se seleccionaron por corresponder a los niveles que se encuentran en explotación y que, por tanto, son interesantes desde el punto de vista industrial.

Como puede verse en la Tabla 4.5. los datos químicos presentan una amplia variación composicional, con desviaciones estándar muy elevadas. El catión mayoritario, como es lógico, puesto que se trata de silicatos, siempre es el Si, con valores que oscilan entre 48.8 y 68.22 %, y desviaciones estándar de 3.5, 7.2 y 3,8 respectivamente para las muestras PB10, PB11 y PB12. Los cationes octaédricos, también presentan porcentajes muy variables. El Mg varía entre 9.91 y 33.65 %, el Al entre 0 y 30.39% y Fe entre 0.73 y 18.18. Ca y K son muy minoritarios y Ti aparece sólo en algunas muestras, en porcentajes muy pequeños. En general, puede decirse que se trata de muestras muy ricas en Mg, principalmente la muestra PB12 lo que, lógicamente, concuerda con los análisis químicos de roca total.

Las fórmulas estructurales obtenidas, ajustadas para 22 cargas negativas (O₁₀(OH₂₀)) se incluyen en las Tabla 4.6. Las fórmulas medias son:

PB10: (Si_{7.49}Al_{0.51}) (Mg_{5.13}Al_{0.36}Fe³⁺_{0.26}Ti_{0.01}) Ca_{1.13} K_{0.09} O₁₀(OH₂₀): Saponita

PB11: (Si_{7.27}Al_{0.73}) (Mg_{4.02}Al_{0.90}Fe³⁺_{0.51}Ti_{0.02}) Ca_{1.07} K_{0.27} O₁₀(OH₂₀): Saponita

PB12: (Si_{7.86}Al_{0.14}Fe³⁺_{0.05}) (Mg_{5.44}Al_{0.07}Fe³⁺_{0.23}) Ca_{0.03} K_{0.05} O₁₀(OH₂₀): Estevensita

	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Ti	Suma
PB10 1	25,39	11,05	56,52	0,71	2,26	4,08		100,01
PB10 2	27,93	7,54	60,19	0,8	0,99	2,54		99,99
PB10 3	23,42	12,61	59,71	0,9	0,76	2,6		100
PB10 4	19,29	12,04	54,98	2,81	0,58	9,12	1,18	100
PB10 5	28,35	5,08	63,11	0,47	0,88	2,1		99,99
PB10 6	29,94	5,52	60,94	0,62	0,76	2,21		99,99
PB10 7	26,51	5,89	62,55	0,39	1,13	3,53		100
PB10 8	29,18	2,64	65,46		1,01	1,71		100
PB10 9	31,74	1,85	65,07		1,35			100,01
PB10 10	29,37	4,79	62,36	0,31	0,91	2,25		99,99
PB10 11	30,71	3,82	62,21	0,26	0,8	2,2		100
PB10 12	29,99	4,08	62,56	0,3	0,82	2,24		99,99
PB10 13	31,64	2,84	62,85	0,18	1,06	1,44		100,01
PB10 14	30,92	4,55	59,65		0,97	3,91		100
Media (n: 17)	28,17	6,02	61,3	0,55	1,02	2,85		100
Stdv.	3,5	3,5	2,93	0,74	0,4	1,99		0,01
PB11 1	30,52	3,56	61,33	1,26	0,7	2,24		99,61
PB11 2	31	2,65	62,64	0,92	0,53	2,26		100
PB11 3	21,9	9,65	58,12	2,46	0,61	6,75	0,5	99,99
PB11 4	18,82	16,37	57,51	2,47	0,6	4,07	0,17	100,01
PB11 5	6,55	30,39	57,64	1,95		3,46		99,99
PB11 6	13,09	20,71	54,9	2,49		8	0,79	99,98
PB11 7	9,91	19,16	59,93	2,28		8,72		100
PB11 8	19,28	9,28	62,66	1,48	1,03	6,28		100,01
PB11 9	19,55	8,63	61,71	1,44	0,97	7,69		99,99
PB11 10	20,45	11,21	59,13	1,72	0,98	6,51		100
PB11 11	16,8	12,33	52,5	5,24	0,53	11,18	1,42	100
PB11 12	18,41	12,51	54,2	4,01		9,98	0,89	100
PB11 14	30	6,41	60,61	0,36		2,62		100
PB11 15	32,73	2,65	62,13	0,26	0,44	1,8		100,01
PB11 16	23,08	11,57	56,38	1,16		7,81		100
PB11 17	30,34	5,79	60,44	0,24	0,64	2,55		100
PB11 18	23,56	11,37	59,41	1,03	0,78	3,86		100,01
PB11 19	29,28	6,85	60,02	0,05	1,09	2,71		100
PB11 20	20,4	12,05	61,4	0,94	0,75	4,45		99,99
Media (n: 19)	21,88	11,22	59,09	1,67	0,51	5,42	0,2	99,98
Stdv.	7,42	6,84	2,94	1,31	0,21	2,9	0,47	0,09
PB12 1	19,08	6,82	48,8	4,03		18,18	3,09	100
PB12 2	29,68	0,54	68,22		0,44	1,12		100
PB12 3	30,15	1,3	66,83	0,19	0,43	1,09		99,99
PB12 4	32,58	0,83	65,58		0,28	0,73		100
PB12 5	32,77	2,29	63,68	0,2	0,08	0,78		99,8
PB12 6	33,41	0,87	64,60			1,12		100
PB12 7	33,65	1,45	63,28		0,32	1,31		100,01
PB12 8	29,22	1,03	67,78		0,54	1,43		100
PB12 9	31,56	1,31	66,01		0,36	0,75		99,99
PB12 10	26,82		64,40			8,78		100
PB12 11	30,01	0,53	67,78		0,51	1,16		99,99
PB12 12	31,12	0,7	67,37			0,81		100
PB12 13	31,08	0,99	66,86		0,29	0,77		99,99
Media (n:13)	30,09	1,44	64,71	0,34	0,25	2,93	0,24	99,98
Stdev.	3,81	1,73	5,05	2,21	0,14	5,07		0,06

Tabla 4.5. Análisis Químicos Puntuales. N: número de muestras. Stdv. Desviación estandar

	C. Tetra.				C. Octa.				C. Lamina		CT	CO	CT+CO	CI	Balance
	Si	Al IV	Fe	St	Al VI	Fe3+	Mg	Ti	So	Ca					
PB10 1	6,99	1,01	8	0,6	0,38	4,68		5,66	0,3	0,11	-1,01	0,3	-0,71	0,71	0
PB10 2	7,37	0,63	8	0,46	0,23	5,09		5,78	0,13	0,13	-0,63	0,25	-0,38	0,39	0,01
PB10 3	7,26	0,74	8	1,07	0,24	4,24		5,55	0,1	0,14	-0,74	0,41	-0,33	0,34	0,01
PB10 4	6,93	1,07	8	0,72	0,87	3,63	0,11	5,33	0,08	0,45	-1,07	0,58	-0,49	0,61	0,12
PB10 5	7,67	0,33	8	0,4	0,19	5,13		5,72	0,11	0,07	-0,33	0,03	-0,3	0,29	-0,01
PB10 6	7,45	0,55	8	0,25	0,2	5,46		5,91	0,1	0,1	-0,55	0,27	-0,28	0,3	0,02
PB10 7	7,62	0,38	8	0,47	0,32	4,82		5,61	0,15	0,06	-0,38	0,01	-0,37	0,36	-0,01
PB10 8	7,91	0,09	8	0,29	0,16	5,26		5,71	0,13		-0,09	-0,13	-0,22	0,26	0,04
PB10 9	7,86	0,14	8	0,12		5,71		5,83	0,17		-0,14	-0,22	-0,36	0,34	-0,02
PB10 10	7,59	0,41	8	0,28	0,21	5,33		5,82	0,12	0,05	-0,41	0,13	-0,28	0,29	0,01
PB10 11	7,58	0,42	8	0,13	0,2	5,58		5,91	0,1	0,04	-0,42	0,15	-0,27	0,24	-0,03
PB10 12	7,62	0,38	8	0,21	0,21	5,44		5,86	0,11	0,05	-0,38	0,14	-0,24	0,27	0,03
PB10 13	7,65	0,35	8	0,06	0,13	5,74		5,93	0,14	0,03	-0,35	0,05	-0,3	0,31	0,01
PB10 14	7,34	0,66	8		0,36	5,67		6,03	0,13		-0,66	0,42	-0,24	0,26	0,02
Media (n: 17)	7,49	0,51	8	0,36	0,26	5,13	0,01	5,76	0,13	0,09	-0,51	0,17	-0,34	0,36	0,01
Stdv.	0,29	0,29	0	0,28	0,19	0,61		0,18	0,05	0,12	0,29	0,22	0,13	0,14	0,04

	C Tetra.				C. Octa.				C.Lámina		CT	CO	CT+CO	CI	Balance
	Si	Al IV	Fe	St	Al VI	Fe3+	Mg	Ti	So	Ca					
PB11 1	7,54	0,46	8	0,06	0,21	5,59		5,86	0,09	0,2	-0,46	-0,01	-0,47	0,47	0
PB11 2	7,66	0,34	8	0,04	0,21	5,65		5,9	0,07	0,14	-0,34	0,05	-0,29	0,28	-0,01
PB11 3	7,24	0,76	8	0,66	0,63	4,07	0,05	5,41	0,08	0,39	-0,76	0,26	-0,5	0,55	0,05
PB11 4	7,07	0,93	8	1,44	0,38	3,45	0,02	5,29	0,08	0,39	-0,93	0,46	-0,47	0,55	0,08
PB11 5	6,89	1,11	8	3,17	0,31	1,17		4,65		0,3	-1,11	0,78	-0,33	0,3	-0,03
PB11 6	6,79	1,21	8	1,81	0,75	2,42	0,07	5,05		0,39	-1,21	0,87	-0,34	0,39	0,05
PB11 7	7,33	0,67	8	2,09	0,8	1,81		4,7		0,36	-0,67	0,29	-0,38	0,36	-0,02
PB11 8	7,68	0,32	8	1,02	0,58	3,52		5,12	0,13	0,23	-0,32	-0,16	-0,48	0,49	0,01
PB11 9	7,61	0,39	8	0,86	0,71	3,59		5,16	0,13	0,23	-0,39	-0,11	-0,5	0,49	-0,01
PB11 10	7,31	0,69	8	0,94	0,61	3,77		5,32	0,13	0,27	-0,69	0,19	-0,5	0,53	0,03
PB11 11	6,77	1,23	8	0,65	1,09	3,23	0,14	5,11	0,07	0,86	-1,23	0,38	-0,85	1	0,15
PB11 12	6,89	1,11	8	0,76	0,95	3,49	0,09	5,29		0,65	-1,11	0,56	-0,55	0,65	0,1
PB11 14	7,39	0,61	8	0,31	0,24	5,45		6		0,06	-0,61	0,55	-0,06	0,06	0
PB11 15	7,58	0,42	8	-0,04	0,16	5,95		6,07	0,06	0,04	-0,42	0,26	-0,16	0,16	0
PB11 16	7	1	8	0,69	0,73	4,27		5,69		0,18	-1	0,8	-0,2	0,18	-0,02
PB11 17	7,39	0,61	8	0,22	0,23	5,53		5,98	0,08	0,04	-0,61	0,41	-0,2	0,2	0
PB11 18	7,27	0,73	8	0,91	0,35	4,3		5,56	0,1	0,16	-0,73	0,38	-0,35	0,36	0,01
PB11 19	7,33	0,67	8	0,32	0,25	5,33		5,9	0,14	0,01	-0,67	0,37	-0,3	0,29	-0,01
PB11 20	7,47	0,53	8	1,2	0,41	3,7		5,31	0,1	0,15	-0,53	0,23	-0,3	0,35	0,05
Media (n: 17)	7,27	0,73	8	0,9	0,51	4,02	0,02	5,44	0,07	0,27	-0,73	0,35	-0,38	0,4	0,02
Stdv.	0,29	0,29	0	0,8	0,28	1,34	0,05	0,43	0,03	0,21	0,29	0,29	0,18	0,21	0,05

	C. Tetra.				C. Octa.				C. Lamina		CT	CO	CT+CO	CI	Balance	
	Si	Al IV	Fe	St	Al VI	Fe3+	Mg	Ti	So	Ca						K
PB12 1	6,47	1,07	0,5	8		1,36	3,77	0,31	5,44		0,68	-1,53	1,17	-0,36	0,68	0,32
PB12 2	8,18			8	0,08	0,1	5,31		5,49			0,72	-0,84	-0,12	0	-0,12
PB12 3	8,05			8	0,18	0,1	5,41		5,69	0,06	0,03	0,2	-0,34	-0,14	0,15	0,01
PB12 4	7,91	0,09		8	0,03	0,07	5,86		5,96	0,04		-0,09	0,02	-0,07	0,08	0,01
PB12 5	7,72	0,28		8	0,05	0,07	5,92		6,04			-0,28	0,2	-0,08	0	-0,08
PB12 6	7,82	0,12	0,1	8		0,04	6,03		6,07			-0,18	0,18	0	0	0
PB12 7	7,69	0,21	0,1	8		0,02	6,09		6,11	0,04		-0,31	0,24	-0,07	0,08	0,01
PB12 8	8,14			8	0,15	0,13	5,23		5,51	0,07		0,56	-0,7	-0,14	0,14	0
PB12 9	7,95	0,05		8	0,14	0,07	5,67		5,88	0,05		-0,05	-0,03	-0,08	0,1	0,02
PB12 10	7,93		0,1	8		0,74	4,92		5,66			-0,07	0,06	-0,01	0	-0,01
PB12 11	8,14			8	0,08	0,11	5,38		5,57	0,07		0,56	-0,67	-0,11	0,14	0,03
PB12 12	8,09			8	0,1	0,07	5,57		5,74			0,36	-0,35	0,01	0	0,01
PB12 13	8,04			8	0,14	0,07	5,57		5,78			0,16	-0,23	-0,07	0	-0,07
Media (n: 17)	7,86	0,14	0,1	8	0,07	0,23	5,44	0,02	5,76	0,03	0,05	0	-0,1	-0,1	0,11	0,01
Stdv	0,45	0,38		0	0,05	0,39	0,6		0,23	0,01	0,46	0,57	0,53	0,09	0,18	0,1

Tabla 4.6. Fórmulas estructurales muestra PB10, PB11, PB12 calculadas a partir de análisis químicos puntuales realizados con microscopía electrónica de transmisión. Fórmulas ajustadas para 22 cargas negativas. C. Tetra.: Cationes tetraédricos. C. Octa.: Cationes octaédricos. C. Lamina: Cationes interlaminares. St: Suma de cationes tetraédricos. So: Suma de cationes octaédricos. CT: Carga tetraédrica. CO: Carga Octaédrica. CI Carga de la lámina. Stdv.: Desviación estándar. n: número de muestras.

Como puede verse las tres muestras son esmectitas con carga laminar (CL) muy baja (CL PB10: 0.36, CL PB11: 0.4, y CL PB12: 0.1) (Tabla 4.6.). Todas ellas son trioctaédricas, puesto que el número de cationes octaédrico ($\sum O$) en todos los casos es próximo a 6 ($\sum O$ PB10: 5.76; $\sum O$ PB11: 5.44; $\sum O$ PB12: 5.76). Estos datos coinciden con los calculados a partir de la reflexión (060). La carga es mayoritariamente tetraédrica en las muestras PB10 y PPB11, por lo que se trata de saponitas. Sin embargo, la muestra PB12 tiene carga predominantemente octaédrica, por lo que se trata de una estevensita.

4.4. Características microtexturales

Con microscopía electrónica de barrido han estudiado las características texturales de tres muestras representativas: PB2, PB10 y PB12. En general, las imágenes de las Arcillas Verdes (muestra PB2) reflejan un origen detrítico. Están formadas por partículas laminares con bordes abiertos de tamaños muy diferentes, desde milimétricos hasta tamaños inferiores a 2μ dispuestas de forma desordenada con contactos borde-borde (Figura 4.3.), lo que indica su naturaleza micácea o clorítica. Las superficies de las partículas de menor tamaño están recubiertas por partículas de la misma naturaleza, pero de menor tamaño, es decir tamaño arcilla (Figura 4.3. b y c). Los restos de minerales detríticos diferentes a los laminares son escasos, sólo se han observado

granos de feldespato (Figura 4.3. d) y, o plaquitas más grandes de micas alteradas y/o cloritas (Figura 4.3. a). Estas grandes partículas laminas tienen los bordes abiertos.

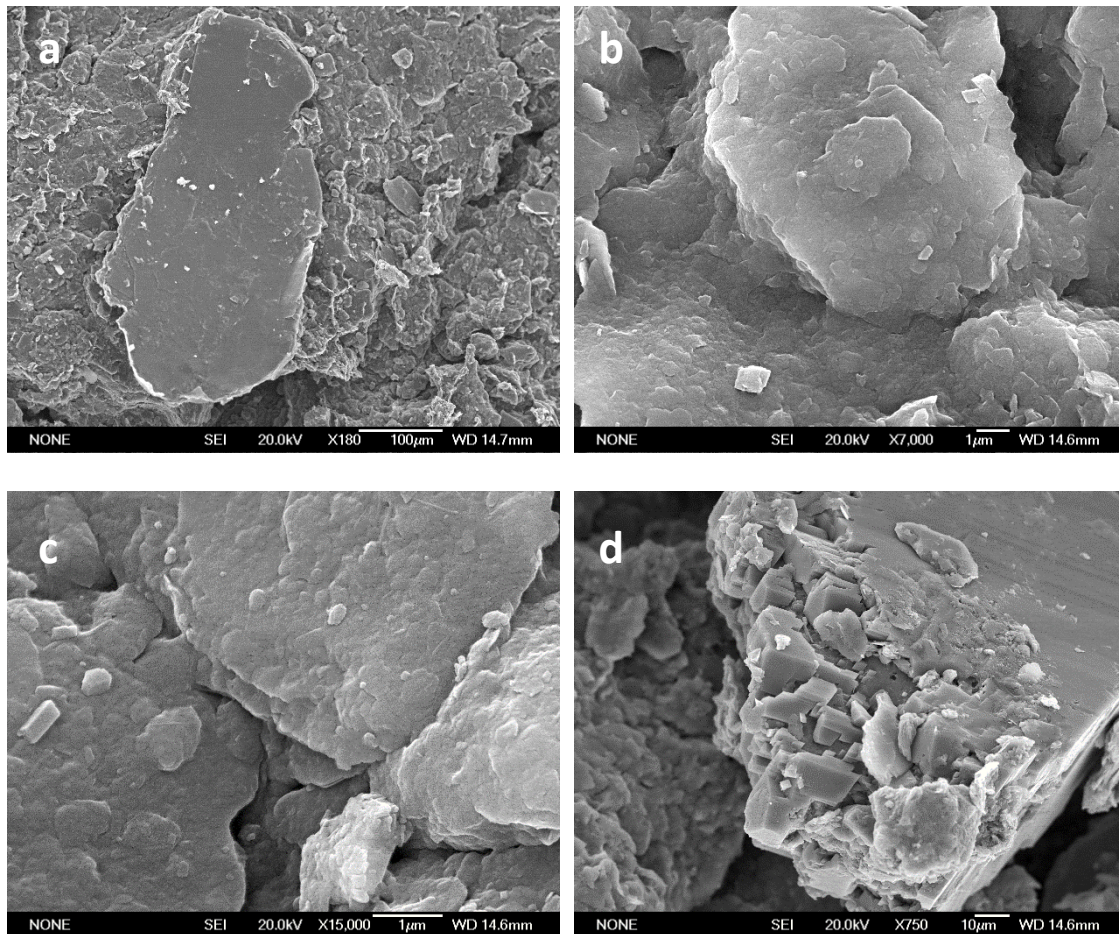


Figura 4.3. Fotos SEM. Muestra PB2. Se observa el carácter detrítico en todas las imágenes. **a)** Aspecto general. Se observa como la muestra está formada por pequeñas plaquitas con diferentes tamaños, desde milimétricos a inferiores a 2μ (tamaño arcilla). **b y c)** dos imágenes con mayor detalle en las que se aprecian partículas laminares cuya superficie está recubierta por láminas de tamaño mucho menor. **d)** detalle de un grano de feldespato disolviéndose.

Las Arcillas Rosas (Muestras PB10 y PB12) tienen una microtextura diferente a las anteriores (Figura 4.3). Muestran una microtextura muy abierta, formada por partículas de muy pequeño tamaño (inferior a 2μ) con bordes rizados o alabeados, unidas con contactos borde-borde o borde-cara, dando lugar a una distribución muy abierta de partículas separadas por grandes poros pseudopoligonales de diferentes tamaños y formas que dan como resultado una microtextura en “copos de maíz” y “panal de abeja”.

En general, y de forma ocasional, las partículas de esmectita de las muestras de Arcillas Rosas tienen fibras en sus extremos que corresponden al crecimiento de fibras de sepiolita. En otras ocasiones, como ocurre en la muestra PB12 (Figura 4.4.) las fibras de sepiolita, además de en los bordes de las partículas, crecen rellenando poros o bien a favor de superficies (Figura 4.4. e).

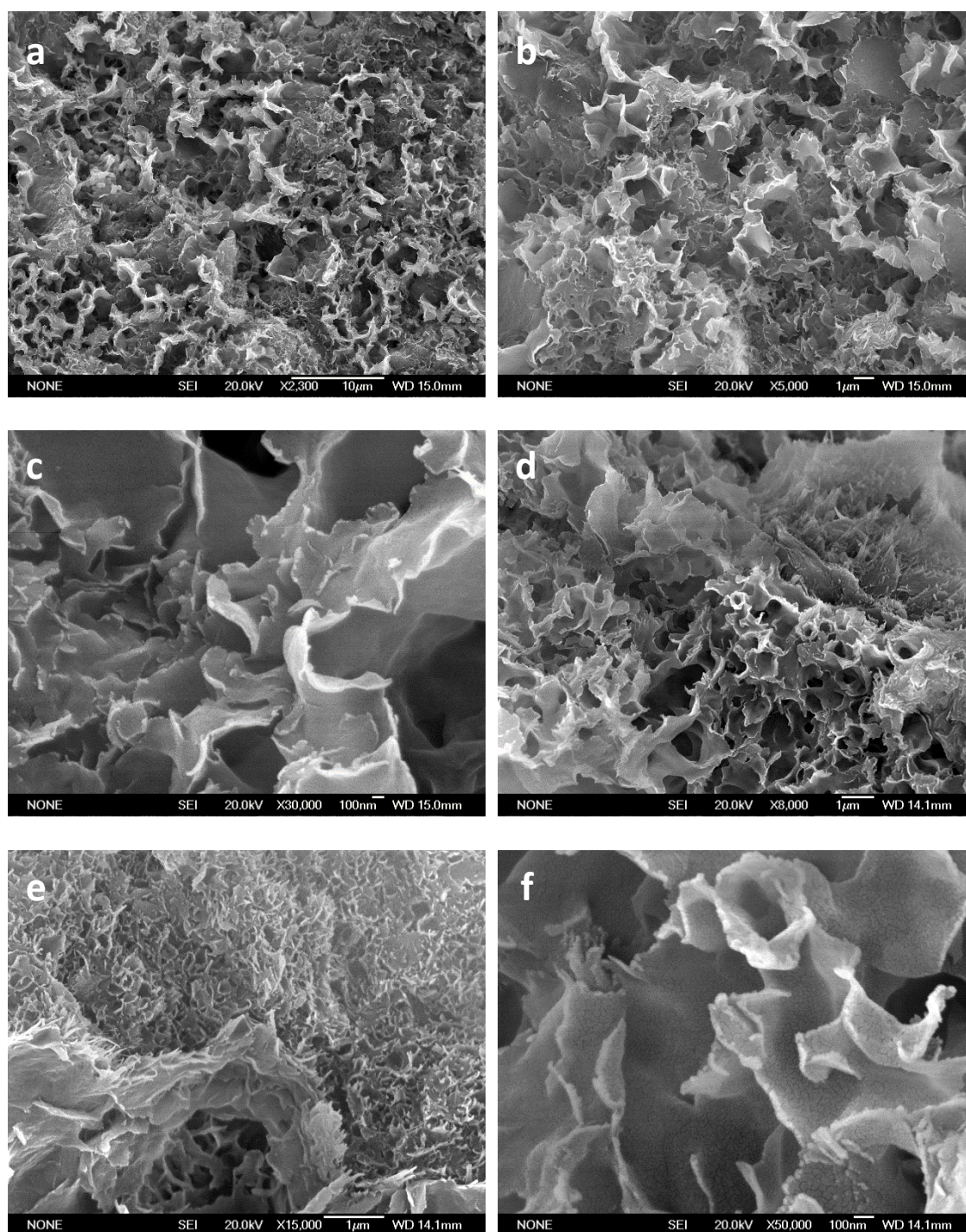


Figura 4.4. Fotos SEM. Muestra PB2. Se observa el carácter autigénico. **a, b, c)** Muestra PB10, **d, e, f)** Muestra PB12. En todas las imágenes se observa la textura muy abierta, formada por láminas alabeadas con contactos borde-borde o borde-cara dando lugar a una textura de tipo “copos de maíz” y “panal de abeja”. En la imagen f se observan las fibras de sepiolita creciendo relleno una superficie. Las imágenes c y f, son detalles a mayor aumento de las láminas en las que se pueden apreciar claramente los bordes rizados, consecuencia del crecimiento incipiente de fibras.

4.5. Superficie específica.

En cuanto a la superficie específica se observa en la Tabla 4.7. que los valores oscilan entre 175 m²/g y 302 m²/g, (obtenida por el Laboratorio de I+D de la empresa explotadora del Grupo MINERSA, Sepiol.S.A.), estos datos indican que se trata de unas

arcillas con una gran capacidad de adsorción y de absorción, que junto al volumen de poros medio con valores entre 0,24 y 0,42 cm³/g, hace que tengan un gran interés en aplicaciones como industriales.

Analizando los datos obtenidos en los números trabajos a los que se hizo referencia en el apartado 2.2.2. Propiedades y aplicaciones de las arcillas magnésicas, se puede observar que los niveles de arcillas explotados por Sepiol.S.A. corresponde a los materiales de rango alto que se recopilan en dichos trabajos, y por lo que su importancia a nivel industrial es mayor ya que presentan unas propiedades físico-químicas de gran importancia y por ello presentan un gran valor añadido en el mercado.

Z	HOLE ID	FROM (m)	TO (m)	SSABET (m ² /g)	Vol.Poro p/p 0=0,99 (cm ³ /g)
622,56	ESQ_107	13,95	14,40	259,00	0,32
622,56	ESQ_107	16,85	17,25	268,00	0,37
622,56	ESQ_107	17,25	17,85	286,00	0,35
622,56	ESQ_107	18,45	18,75	265,00	0,42
622,56	ESQ_107	19,10	19,50	175,00	0,24
623,40	ESQ_117	16,95	17,25	282,00	0,40
623,40	ESQ_117	17,25	17,90	302,00	0,34
623,40	ESQ_117	17,90	18,60	300,00	0,34
623,40	ESQ_117	18,60	19,20	268,00	0,35

Tabla 4.7. Análisis de superficie específica realizados en el Laboratorio de I+D de Sepiol.S.A., de los mismos niveles de arcillas rosas de sondeos cercanos al sondeo de estudio.

5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Como se ha indicado en el capítulo de Resultados, en el sondeo estudiado se distinguen dos tramos bien diferenciados, (donde los filosilicatos no superan el 33 % de la muestra), mientras que el tramo basal (8 metros inferiores) está formado por arcillas muy puras (Tablas 4.2. y 4.3). Además, y a pesar de que el filosilicato mayoritario en la fracción arcilla siempre es la esmectita, sin embargo, en los niveles más detríticos las esmectitas son mayoritariamente dioctaédricas y además aparecen proporciones menores de mica/illita y caolinita, así como indicios de un interestratificado al azar esmectita/clorita (reflexión 11.8 Å en el AO tratado térmicamente). Sin embargo, los tramos más arcillosos (a muro) están formados exclusivamente por arcillas magnésicas (esmectitas trioctaédricas y sepiolita).

Estos resultados coinciden con los encontrados por García-Romero et al. (2022), en un trabajo sobre la génesis de las arcillas magnésicas de la Cuenca del Tajo. Dichas autoras afirman que estas arcillas son el resultado de una suma de procesos que comienzan con la meteorización de los filosilicatos primarios en el área fuente (micas dioctaédricas y cloritas) abundantes en el Sistema Central, las cuales se transforman en la cuenca de sedimentación, cambiando progresivamente su microtextura y cristalografía, hasta los productos finales compuestos por esmectitas trioctaédricas (saponitas) y sepiolita. En el proceso hay un progresivo empobrecimiento en Al, Fe, y K, y un enriquecimiento en Mg y Si. Las Arcillas Verdes, mayoritarias en los niveles más detríticos estudiados en este trabajo, corresponden al estado de transformación a esmectitas donde aún predominan los componentes detríticos, con fases intermedias entre los minerales primarios (micas y cloritas) y los productos finales (saponita de muy baja carga y sepiolita), mientras que las Arcillas Rosas, correspondientes a los niveles más arcillosos, representan los estadios más evolucionados en la transformación mineral en la que la tiene lugar la neoformación de esmectitas trioctaédricas en un ambiente enriquecido en Si y Mg. La alternancia de los niveles de Arcillas Verdes y Rosas, según dichas autoras, debe estar relacionada con cambios climáticos con alternancia de periodos húmedos y áridos que producen variación en el aporte de los componentes detríticos al lago, con la progradación o retrogradación de las facies más proximales sobre las más distales. Los períodos más húmedos conducen a una mayor hidrólisis y movilización de minerales desde el área fuente hasta la cuenca, originando las Arcillas Verdes, mientras que las Arcillas Rosadas representan facies más distales, y podrían estar relacionadas con períodos más áridos, con menos aportes detríticos, con altas concentraciones en Si y Mg que podrían dar lugar a Mg-esmectitas por transformación y neoformación

En este trabajo las fórmulas estructurales se han calculado únicamente para los niveles que se encuentran actualmente en explotación por la empresa MINERSA, (niveles arcillosos) (Tabla 4.5. y 4.6.). Datos similares, obtenidos en muestras de estas mismas unidades, así como de los niveles más detríticos se pueden encontrar en trabajos publicado por varios autores (Cuevas et al. 1992; 2003; 2010; Pozo & Calvo, 2015; Pozo & Casas, 1999; Pozo & Galán, 2015; García-Romero et al. 2019; García-Romero & Suárez, 2022; Pozo et al., 1999). Las fórmulas obtenidas coinciden perfectamente con las calculadas por los citados autores. Todos los autores coinciden en que las esmectitas de los niveles de Arcillas Verdes son saponita, mientras que las Arcillas Rosas son saponitas, estevensita, o kerolita-estevensitas.

García-Romero et al., (2021) afirman que, para obtener fórmulas estructurales fiables, los análisis hay que realizarlos en muestras homoiónicas, es decir, muestras en las que se ha cambiado el catión de cambio por uno conocido. Esto es especialmente importante cuando se trata de sedimentos muy magnésicos, ya que en esos casos el Mg puede entrar en el espacio interlaminar como catión de cambio, sin embargo, al ajustar la fórmula estructural todo el Mg hay que asignarlo a la posición octaédrica, de esta manera las fórmulas resultantes son erróneas, no tienen cationes de cambio y tienen una carga laminar muy baja, pudiendo confundirse incluso con talco. De la misma forma, la posición de la carga quedaría mal asignada, pudiendo confundirse esmectitas de carga tetraédrica (saponita), con esmectitas de carga octaédrica (estevensita). Según estos autores, las estevensitas, kerolitas, o interestratificados kerolita/estevensita, que han sido ampliamente descritas en la Cuenca del Tajo, son realmente saponitas.

El estudio de las propiedades, en este trabajo, también se ha centrado en los tramos que se encuentran actualmente en explotación por parte de la empresa MINERSA, ya que son quienes han suministrado los datos de superficie específica. Como puede apreciarse (Tabla 4.7.) estas muestras tienen una superficie específica extremadamente alta, comprendida entre 175 y 303 m²/g, y unos valores de microporo entre 22 y 40 m²/g. Estas superficies específicas, tan elevadas, son las responsables de las excelentes propiedades que tienen estos materiales y por las cuales son explotados. Suárez et al. (2022) en un estudio comparativo sobre un elevado número de muestras de diferentes yacimientos de diferentes áreas del mundo encuentran valores de superficies específicas comprendidos entre 25 y 278 m²/g, y de microporo entre 6 y 76 m²/g. Los valores más altos de superficie específica que encuentran estos autores, con diferencia, son los que presentan las Arcillas Rosas de la Cuenca del Tajo, muy parecidos a los encontrados en este trabajo, si bien los proporcionados por la empresa MINERSA son incluso superiores, probablemente las muestras, con los valores más altos contengan sepiolita. Suárez et al., (2022), indican que el valor de la superficie específica está

relacionado con el tamaño de cristal en la dirección de apilamiento (001), es decir, cuanto menor sea el número de láminas que se apilen para generar una partícula mayor será la superficie específica. La microporosidad también se relaciona con el tamaño de cristal, la cantidad de defectos estructurales de las partículas, y la disposición de los cristales para formar partículas, en los cuales los agregados subparalelos son los que forman los micro y meso-poros. Afirman que las esmectitas contienen poros que abarcan desde los más pequeños o microporos, relacionados con su estructura cristalina (espacio interlamina) hasta los macroporos, pasando por los mesoporos. La distribución de poros varía entre las muestras de diferentes áreas geológicas.

Las imágenes de microscopia electrónica explican la alta superficie específica de la Arcillas Rosas. Se aprecia claramente que las Arcillas Rosas están formadas por partículas muy pequeñas, siempre inferiores a 2μ dispuestas con contactos borde-borde o borde-cara que dan lugar a una textura muy abierta, con una cantidad de poros de todos los tamaños, a diferencia de las Arcillas Verdes, en las que las partículas se disponen cara cara, dando lugar a unas texturas mucho más compactas, con muy baja porosidad.

La alta superficie específica de las Arcillas Rosas de Cuenca del Tajo hace que tengan unas propiedades excepcionales para los usos como absorbentes, para alimentación animal y captación de micotoxinas, ingeniería civil, cosmética, pero sobre todo se cómo decolorantes y clarificantes, que es a los usos a los que se dedican.

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización mineralógica y del estudio de las propiedades del sondeo estudiado se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- Se distinguen dos tramos bien diferenciados:
 - los 12 metros superiores del sondeo son de carácter detrítico, donde cuarzo y feldspatos son los componentes mayoritarios, mientras que los filosilicatos no superan el 33 %.
 - Los 8 metros inferiores son arcillas de gran pureza.
- En los tramos más detríticos, a techo, los minerales son mayoritariamente heredados, Han sufrido únicamente procesos de degradación y transformación de los minerales del área fuente, mientras que en los tramos de arcillas puras los procesos de neoformación de esmectitas han sido mayoritarios.
- Los filosilicatos mayoritarios, en la fracción arcilla, siempre son esmectitas.
- En los tramos más detríticos, en la fracción arcilla, además de esmectitas hay menores cantidades de illita y caolinita, mientras que en los tramos arcillosos los únicos filosilicatos presentes son esmectitas.
- Según los valores de la reflexión (060) las esmectitas de los niveles detríticos son dioctaédricas (serie bidellita-montmorillonita), sin embargo, las esmectitas de los tramos basales son trioctaédricas (de la serie saponita-estevensita).
- Los datos químicos corroboran los datos indicados por la reflexión (060), Indican que las esmectitas de los niveles más arcillosos son esmectitas trioctaédricas (saponita y estevensita).
- Los datos obtenidos en este trabajo concuerdan con los datos obtenidos por los autores que han estudiado sedimentos similares, como se ha podido constatar con el estudio de la bibliografía.
- Las arcillas de los niveles más puros, que se encuentran en explotación tienen unos valores de superficie específica excepcionalmente elevados (entre 175 y 303 m²/g), así como de microporo (entre 22 y 40 m²/g),
- La superficie específica tan elevada que presentan estas muestras justifica el uso a que se destinan por la empresa que las explota, de alto valor económico.
- La superficie específica tan elevada se justifica con el estudio de su textura con microscopía electrónica de barrido, donde se pone de manifiesto la textura extremadamente abierta y porosa de las Arcillas Rosas, formadas por partículas muy pequeñas, siempre inferiores a 2μ, dispuestas con contactos borde-borde o borde-cara a diferencia de las Arcillas Verdes, con texturas mucho más compactas, con muy baja porosidad.

7. BIBLIOGRAFIA

- Alberdi Alonso, M.T., Hoyos Gómez, M., Junco Aguado, F., López Martínez, N., Morales, J., Sesé, C., y Soria, D. (1983): Biostratigraphie et evolution sedimentaire du Neogene continental de l'aire de Madrid. Pp. 15–18 in: Interim Colloquium on Mediterranean Neogene Continental Paleoenvironments and Paleoclimatic Evolution, R.C.M.N.S. Montpellier
- Alonso-Zarza, A.M., Calvo, J.P., García del Cura, M.A. (1992): Palustrine sedimentation and associated features—grainification and pseudomicrokarst— in the Middle Miocene (intermediate unit) of the Madrid Basin, Spain. *Sedimentary Geology*, 76, 43–61.
- Alonso-Zarza, A.M., Calvo, J.P., García Del Cura, M.A. (1993): Paleogeomorphological controls on the distribution and sedimentary styles of alluvial systems, Neogene of the NE of the Madrid Basin (Central Spain). In M. Marzo y C. Puigdefábregas (Ed.), *Alluvial Sedimentation. Special Publication of the International Association of Sedimentologists*, 17, (pp. 277–292). Blackwell, Oxford.
- Alonso-Zarza, A.M., Calvo, J.P., Silva, P.G., Torres, T. (2004): Cuenca del Tajo. In J.A. Vera, (Ed.). *Geología de España* (pp. 556–561). SGE-IGME, Madrid.
- Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A., y Aparicio, P. (2011): Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. *Development in Clay Science*, 3, 281–298.
- Bailey, S.W. (1980). Summary of recommendations of AIPEA nomenclatura committee on clay minerals. *American Mineralogist*, 65, 1–7.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. (1951): The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373–380.
- Brell, J.M., Doval, M., Caramés, M. (1985): Clay mineral distribution in the evaporitic Miocene sediments of the Tajo Basin, Spain. *Mineralogica et Petrographica Acta*, 29, 267–276.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309–319.
- Bustillo, M.A., & Capitán, J. (1990): Secuencias ópalo-arcillosas en zonas de borde de lago (Vicálvaro, Cuenca del Tajo). *Boletín Geológico y Minero*, 101(6), 108–120.
- Calvo, J.P., Alonso-Zarza, A.M., García del Cura, M.A. (1986): Depositional sedimentary controls on sepiolite occurrences in Paracuellos del Jarama, Madrid Basin. *Geogactea*, 1, 25–28.
- Calvo, J.P., Alonso-Zarza, A.M., García del Cura, M.A. (1989), Models of marginal lacustrine sedimentation in response to varied source areas in the Madrid Basin (Central Spain). *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*. 70, 199–214.
- Calvo, J.P., Jones, B.J., Bustillo, M.A., Fort, R., Alonso-Zarza, A.M., Kendall, C. (1995). Sedimentology and geochemistry of carbonates from lacustrine sequences in the Madrid Basin, Central Spain. *Chem. Geol.*, 123, 173–191.
- Calvo, J.P., Ordóñez, A., García Del Cura, M.A., Hoyos, M., Alonso-Zarza, A.M., Sanz-Rubio, E., Rodríguez-Aranda, J.P. (1989): Sedimentología de los complejos lacustres miocenos de la Cuenca de Madrid. *Acta Geológica Hispánica*, 24, 281–298.
- Cañaveras, J.C., Calvo, J.P., Hoyos, M., Ordóñez, S. (1996): Paleomorphologic feautres of an intra-Vallesian paleokarst, Tertiary Madrid Basin: significance of paleokarstic surfaces in continental basin análisis. In P.F. Friend y C.J. Dabrio, (Ed.). *Tertiary Basins*

- of Spain. *The Stratigraphic Record of Crustal Kinematics* (pp. 278–284). Cambridge University Press.
- Carretero, M.I., & Pozo, M. (2009): Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. *Applied Clay Science*, 46, 73–80.
- Christidis; G.E. (2006a): Layer charge of smectites: linking crystal structure with physical properties. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 62(a1), s63–s63.
- Christidis, G.E., & Kosiari, S. (2003): Decolorization of vegetable oils: a study of the mechanism of adsorption of X-carotene by an acid-activated bentonite from Cyprus. *Clays and Clay Minerals*, 51, 327–333.
- Christidis, G.E., Scott, P.W., Dunham, A.C. (1997): Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science*, 12, 329–347.
- Cuevas, J., F. Barrenechea, J., García-Romero, E., Leguey, S., Luque, J. (2010): Field Trip Guide and Abstracts of the sepiolite symposium. 2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays. 65 pp.
- Cuevas, J., De La Villa, R.V., Ramírez, S., Petit, S., Meunier, A., Leguey, S., (2003). *Clays and Clay Minerals*. 51, 457–472.
- Cuevas, J., Medina, J.A., Leguey, S., 1992. Saponitic clays from the Madrid basin: Accessory-minerals influence in hydrothermal reactivity. *Applied Clay Science*. 7, 185–199.
- De Santiago Buey, C., Suárez Barrios, M., García-Romero, E., Domínguez Díaz, M.C., Doval Montoya, M. (1998). Electron microscopic study of the illite– smectite transformation in the bentonites from Cerro del Aguila (Toledo, Spain). *Clay Minerals*, 33, 501–510.
- De Santiago Buey, C., Suárez Barrios, M., García-Romero, E., Doval Montoya, M. (2000). Mg-rich smectite “precursor” phase in the Tagus Basin, Spain. *Clays and Clay Minerals*, 48, 366–373.
- De Vicente, G., Cloething, S., Van Wees, J.D., Cunha, P.P. (2011). Tectonic classification of Cenozoic Iberian foreland basins. *Tectonophysics*, 502, 38–61.
- Doval, M., García Santiago, P., Domínguez Díaz, M.C., Brell, J.M. (1985a): Mineralogía de las arcillas de las facies evaporíticas de la Cuenca del Tajo. *Trabajos de Geología*, 15, 267–274.
- Doval, M., Domínguez Díaz, M.C., Brell, J.M., García-Romero, E. (1985b): Mineralogía y sedimentología de las facies distales del borde norte de la cuenca del Tajo. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 8, 257– 269.
- Eisenhour, D.D. & Brown, R.K. (2009): Bentonite and Its Impact on Modern Life. *Elements*, 5, 83–88.
- Fernández-Pérez, M., Flores-Céspedes, F., González-Pradas, E., Villafranca- Sánchez, M., Perez-Garcia, S., Garrido-Herrera, F.J. (2004): Use of activated bentonites in controlled-release formulations of atrazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3888–3893.
- Galan, E. (1996): Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. *Clay Minerals*, 31, 443–453.
- Galán, E. & Pozo, M. (2011). Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings. In E. Galán y A.

- Singer (Ed.), *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials*. *Developments in Clay Science* (pp. 125–173). Elsevier.
- García Del Cura, M.A., Ordóñez, S., López-Aguayo, F. (1979). Estudio petrográfico de la “Unidad Salina” de la Cuenca del Tajo. *Estudios Geológicos*, 35, 325–339.
- García-Romero, E., Brell, J.M., Doval, M., Navarro, J.V. (1990). Caracterización mineralógica y estratigráfica de las formaciones neógenas del borde sur de la Cuenca del Tajo (Comarca de la Sagra). *Boletín Geológico y Minero*, 101, 945–956.
- García-Romero, E., Lorenzo, A., García-Vicente, A., Morales, J., García-Rivas, J., Suárez, M., 2021. On the structural formula of smectites: a review and new data on the influence of exchangeable cations. *Journal of Applied Crystallography*. 54, 251–262.
- García-Romero, E. & Suárez, M. (2008). Sobre la Composición Química de Sepiolita y Palygorskita. *Macla*, 9, 111–112.
- García-Romero, E. & Suárez, M. (2010). On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 58, 1–20.
- García-Romero, E.; Suárez, M. Aranibal, M. (2006). Arcilla Chacko en alimentación animal. *Macla*. 6, 201-204.
- García-Romero, E., Manchado, E.M., Suárez, M., García-Rivas, J. (2019). Spanish bentonites: A review and new data of their geology, mineralogy, and crystal-chemistry. *Minerals*, <https://doi:10.3390/min9110696>
- García-Romero, E. & Suárez, M. (2022). HRTEM evidences of Tajo Basin mineralogical complexity: Crystal chemistry and genetic relationship. *Applied Clay Science*. 224, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106515>
- González-Pradas, E., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., Martínez Lopez, F., Flores-Céspedes, F. (1999). Use of bentonites and humic acids as modifying agents in alginate-based controlled-release formulations of imidacloprid. *Pesticide Science*, 55, 546–552.
- Grim, R.E. (1953). *Clay Mineralogy*. P. in.: 1st edition. McGraw-Hill, New York, 384 pp.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T., Stanjek, H. (2006). Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Minerals*, 41, 863–877.
- Jones, B.F. (1983). Occurrence of clay minerals in surficial deposits of southwestern Nevada. *Sciences Géologiques. Mémoire*, 72, 81–92.
- Junco Aguado, F. & Calvo, J.P. (1983). Cuenca de Madrid. In J.A. Comba, (Ed.). *Libro Jubilar de J.M. Ríos. Geología de España* (pp. 534–543). IGME, Madrid.
- Kooli, F. & Jones, W. (1997). Characterization and Catalytic Properties of a Saponite Clay Modified by Acid Activation. *Clay Minerals*, 32, 633–643.
- Lagaly, G. (1995). Surface and interlayer reactions. In G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick y R.A., Eggleton, (Ed.) *Proceedings of the 10th International Clay Conference* (pp. 137–144). CSIRO Publishing, Melbourne, Australia.
- Leguey, S., Pozo, M., Medina, J.A. (1985). Polygenesis of sepiolite and palygorskite in a fluvio-lacustrine environment in the Neogene Basin of Madrid. *Mineralogica Petrografica Acta*, 29A, 287–301.

- Leguey, S., Pozo, M., Medina, J.A. (1989). Paleosuelos de sepiolita en el Neógeno de la cuenca de Madrid. *Estudios Geológicos*, 45, 279–291.
- Martin de Vidales, J.L., Pozo, M., Alia, J.M., Garcia-Navarro, F., Rull, F. (1991). Kerolite-stevensite mixed-layers from the Madrid Basin, central Spain. *Clay Minerals*, 26, 329.
- Martín Pozas, J.M. (1975). Analisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. In J. Saja, (Ed.). *Método de Debye-Scherrer*. ICE Universidad de Valladolid.
- Mata, G., Trujillano, R., Vicente, M.A., Belver, C., Fernández-García, M., Korili, S.A., Gil, A. (2007). Chromium–saponite clay catalysts: Preparation, characterization and catalytic performance in propene oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 327, 1–12.
- Mejías, A.G., Leguey, S., Ordóñez, S. (1982). Interpretación tectonosedimentaria de la génesis de fibrosos de la arcilla en series detríticas continentales (Cuencas de Madrid y del Duero). España. pp. 427–439 in: *Quinto Congreso Latinoamericano de Geología, Actas, II*. Argentina.
- Murray, H.H. (2006a). Bentonite Applications. In H.H. Murray (Ed.). *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. *Developments in Clay Science* (pp. 111–130). Elsevier.
- Murray, H.H. (2006b). Palygorskite and Sepiolite Applications. In H.H. Murray, (Ed.). *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. *Developments in Clay Science*. (pp. 131–140). Elsevier.
- Murray, H.H. (2006c). Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. In H.H. Murray (Ed.). *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. *Developments in Clay Science* (pp. 7–31). Elsevier.
- Newman, A.C.D. & Brown, G. (1987). The chemical constitution of clays. In A.C.D. Newman, (Ed.). *Chemistry of Clays and Clay Minerals* (pp. 1– 128) London. Monograph No. 6, Mineralogical Society and Longman.
- Ordóñez, S., López-Aguayo, F., García Del Cura, M.A. (1977). Contribución al conocimiento de la mineralogía del yacimiento de sales de Villarrubia de Santiago (Toledo). *Estudios Geológicos*, 33, 161–171.
- Portero, J.M. & Olivé, A. (1983). El Terciario del borde meridional del Guadarrama y Somosierra. In J.A. Comba (Ed.) *Libro Jubilar de J.M. Ríos*. *Geología de España*. (pp. 527–543) IGME, Madrid.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Galán, E. (2016). Approach to the trace element geochemistry of non-marine sepiolite deposits: Influence of the sedimentary environment (Madrid Basin, Spain). *Applied Clay Science*, 131, 27–43.
- Pozo, M., Casas, J., 1999. Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals*. 34, 395–418.
- Pozo, M., Casas, J., Martín De Vidales, J.L., Medina, J.A., Martín Rubí, J.A., 1999. Características texturales y composicionales en depósitos de arcillas magnésicas de la (Cuenca de Madrid. I) Kerolitas (sector de Esquivias y Pinto). *Boletín Geológico y Minero* 110–111, 77–102.
- Pozo, M., Calvo, J.P., 2015. Madrid Basin (Spain): A natural lab for the formation and evolution of magnesian clay minerals. 229–282. In: Pozo, M., Galan, E. (Eds.),

- Magnesian Clays. Characterization, Origin and Applications. AIPEA Educational Series, Puib. N° 2. Digilabs. Bari, Italy, 380 pp.
- Pozo, M., Galán, E., 2015. Magnesian Clay deposits: mineralogy and origin. 175–228. In: Pozo, M., Galán, E. (Eds.), Magnesian Clays. Characterization, Origin and Applications. AIPEA Educational Series, Pub. N° 2. Digilabs. Bari, Italy, 380 pp.
- Pozo, M., Medina, J.A., Leguey, S. (1985). Mineralogénesis de palygorskita en la zona central de la Cuenca de Madrid. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 8, 271–283.
- Pozo, M., Moreno, A., Casas, J., Martín Rubí, J.A. (1996). Estudio geoquímico de litofacies con arcillas magnéticas en depósitos lacustres-palustres de la Cuenca de Madrid. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 19, 71–83.
- Rodríguez-Aranda, J.P., Calvo, J.P., Sanz-Montero, M.E. (2002). Lower Miocene gypsum palaeokarst in the Madrid Basin (central Spain): dissolution diagenesis, morphological relics and karst end-products. *Sedimentology*, 49, 1385–1400.
- Rusek, P., Hubicki, Z., Wójcik, G., Debczak, A. (2009). Application of the FTIR/ PAS and DRS Methods for Studying Heavy Metal Ions Sorption on the Inorganic Sorbents. *Acta Physica Polonica A*, 116, 407–409.
- Rusmin, R., Sarkar, B., Biswas, B., Churchman, J., Liu, Y., Naidu, R. (2016). Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Applied Clay Science*, 134, 95–102.
- Suárez, M., De Santiago Buey, C., García-Romero, E., Martín Pozas, J.M. (2001). Textural and structural modifications of saponite from Cerro del Aguila by acid treatment. *Clay Minerals*, 36, 483–488
- Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez del Río, M. (2006). Aproximación a la composición química de la palygorskita a partir de los datos de difracción de Rayos-X. *Macla*, 6, 467–470.
- Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez del Río, M., Martinetto, P., Dooryhée, E. (2007). The effect of the octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell. *Clay Minerals*, 42, 287
- Suarez, M.; Lorenzo A.; García-Vicente. A.; Morales. J.; García-Rivas, J.; García-Romero, E. (2022). New data on the microporosity of bentonites. *Engineering Geology*, 296. 106439.
- Suárez, M. & García-Romero, E. (2011). Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite. In E. Galán y A. Singer (Ed.), *Developments in Palygorskite- Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials Developments Clay Science*, (pp. 33–65). Elsevier.
- Suárez, M. & García-Romero, E. (2012). Variability of the surface properties of sepiolite. *Applied Clay Science*, 67–68, 72–82.
- Suárez, M. & García-Romero, E. (2013). Sepiolite–Palygorskite: A Continuous Polysomatic Series. *Clays and Clay Minerals*, 61, 461–472.
- Vicente Rodríguez, M. A., Suárez, M., López, J. C., Bañares, M. A. (1996). Characterization, surface area and porosity analyses of the solids obtained by acid leaching of a saponite. *Langmuir*, 12, 566–572.
- Xu, S., Sheng, G., Boyd, S.A. (1997). Use of organo-clays in pollution abatement. *Advances in Agronomy*, 59, 25–62.