

## Trabajo Fin de Grado

Análisis del comportamiento cerámico de arcillas carbonatadas y aluminicas: Variaciones composicionales y en las propiedades físicas con la temperatura de calcinación.

Analysis of the ceramic behaviour of carbonate-rich and aluminium-rich clays: Compositional variations and physical properties changes with firing.

### Autora

Alba Teresa Abizanda Buisán

### Directores

Blanca Bauluz Lázaro

Alfonso Yuste Oliete

Departamento de Ciencias de la Tierra

Facultad de Ciencias

Curso 2022/2023



## ÍNDICE

<b>Abstract</b> .....	1
<b>1. Introducción y objetivos</b> .....	1
<b>2. Contexto geológico</b> .....	2
<b>3. Metodología</b> .....	4
<b>3. 1. Preparación de las muestras objeto de estudio</b> .....	4
<b>3. 2. Difracción de rayos-X (DRX)</b> .....	4
<b>3. 3. Microscopía óptica de luz transmitida y reflejada</b> .....	5
<b>3. 4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)</b> .....	5
<b>3. 5. Propiedades físicas</b> .....	5
<b>3. 5. 1. Densidad, pérdida de peso y contracción lineal</b> .....	6
<b>3. 5. 2. Absorción de agua libre y forzada</b> .....	6
<b>3. 5. 3. Color</b> .....	6
<b>3. 5. 3. 1. Sistema Munsell</b> .....	6
<b>3. 5. 3. 2. Escala CIE L*a*b*</b> .....	6
<b>4. Resultados</b> .....	7
<b>4. 1. Difracción de rayos-X (DRX)</b> .....	7
<b>4. 2. Microscopía óptica de luz transmitida y reflejada</b> .....	8
<b>4. 3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)</b> .....	9
<b>4. 4. Propiedades físicas</b> .....	15
<b>4. 4. 1. Densidad, pérdida de peso y contracción lineal</b> .....	15
<b>4. 4. 2. Absorción de agua libre y forzada</b> .....	17
<b>4. 4. 3. Color</b> .....	17
<b>5. Discusión de resultados</b> .....	19
<b>6. Conclusiones</b> .....	23
<b>7. Bibliografía</b> .....	23





## Abstract

Clay minerals hold significant importance as raw materials due to their diverse applications and, consequently, economic interest. In this study, the behavior of two clays has been analyzed: one illitic–carbonate and the other illitic–kaolinite, mixed in different proportions, 80/20 and 50/50, when fired at temperatures of 900, 1000 and 1100°C. The aim has been to deduce the mineral transformations that occur during high-temperature calcination and assess its influence on certain relevant physical properties, such as density, weight loss, linear shrinkage, both free and forced water absorption and color. For this purpose, samples from each mixture, both in their raw and calcined states, were analyzed using X-ray diffraction and only the calcined samples were analyzed using optical microscopy and field emission scanning electron microscopy (FESEM), in addition to measuring physical properties. The raw samples primarily consist of quartz, illite and kaolinite, and to a lesser extent, feldspars and carbonates in varying proportions depending on the mixture. Calcination causes the disappearance of both illite and kaolinite as well as carbonates, being replaced by quartz, feldspars, diopside-wollastonite, gehlenite, and hematite. From 1000°C and up to 1100°C, primarily, a phase with a glassy appearance texture appears, replacing the matrix. The development of a vitreous matrix leads to a progressive homogenization of the mixtures as the temperature increases, transitioning from a heterogeneous heterometric texture at 900°C to a homogeneous homometric texture at 1100°C. Generally, the observed changes in physical properties are related to both mineralogical and textural alterations. The porosity of both mixtures decreases as the calcination temperature increases and the case of density and linear shrinkage is particularly remarkable, as each mixture displays contrasting behavior. Regarding color variations, it has been observed that both mixtures display a similar behavior as the firing temperature increases, which can be associated with the increase in the hematite content of the mixture.

## 1. Introducción y objetivos

El término arcilla se refiere al material natural, fundamentalmente de tamaño inferior a 2  $\mu\text{m}$ , que al mezclarlo con la cantidad apropiada de agua adquiere plasticidad y permite moldearlo, manteniendo su forma al endurecerse tras el secado o cocción. Contiene filosilicatos y otros minerales asociados como: cuarzo, feldespatos o calcita y fases no cristalinas que pueden impartir plasticidad a la arcilla como, por ejemplo, la materia orgánica (Galán y Aparicio, 2006; Guggenheim y Martin, 1995). Con el término *mineral de la arcilla* se hace referencia a los filosilicatos de tamaño de partícula inferior a 2  $\mu\text{m}$  presentes en la arcilla (Guggenheim y Martin, 1995).

Los filosilicatos 1:1, como la caolinita, presentan una estructura basada en el apilamiento sucesivo de una capa tetraédrica de tetraedros de silicio coordinado con oxígenos y una capa octaédrica de aluminio o magnesio coordinado con oxígenos y grupos OH a lo largo del eje cristalográfico *c*, con un espaciado basal de 7 Å. Los filosilicatos 2:1, como las micas o la illita, presentan una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas a lo largo del eje cristalográfico *c*, con un espaciado basal de 10 Å. En este caso, se produce una sustitución parcial de silicio por aluminio en la capa tetraédrica que permite la entrada de cationes como el  $\text{K}^+$  en el espacio entre láminas (Chamley, 1989).

Las arcillas son abundantes en la superficie de la Tierra y son materias primas muy utilizadas en el mundo industrial por sus numerosas y diversas aplicaciones, que van desde su uso como absorbentes hasta como materiales de construcción. Por ello, poseen un interés económico mayor que el de otros materiales geológicos, destacando en numerosas aplicaciones industriales por sus sobresalientes propiedades físicas y químicas (Christidis, 2013).

Enrique y Amorós (1985) clasificaron los productos cerámicos tradicionales atendiendo a los valores de porosidad en: productos porosos, si la absorción de agua está entre 10–20%, y productos no porosos (vitrificados o gresificados), si la absorción de agua es inferior al 10%. Según Dondi *et al.* (2014), las cerámicas se clasifican como: porosas, las que absorben más de un 10% en peso de agua; semi-porosas, las que absorben entre el 6–10% en peso de agua; semi-vitrificadas, las que absorben entre un 3–6% en agua; vitrificadas, las que presentan una capacidad de absorción entre el 0,5 y 3%; y altamente vitrificadas, las que tienen capacidad de absorción inferior al 0,5%.

El objetivo principal de este estudio es deducir las transformaciones minerales que tienen lugar durante el proceso de cocción a altas temperaturas de cerámicas fabricadas a partir de mezclas realizadas con diferentes proporciones de arcillas illítico-carbonatadas y arcillas illítico-caoliníferas y valorar cómo influyen estas transformaciones en algunas propiedades físicas de interés, tales como: densidad, pérdida de peso, contracción lineal, absorción de agua, tanto libre como forzada, y color.

Para conseguir este objetivo, se realizaron las siguientes actividades:

- 1.- Búsqueda bibliográfica.
- 2.- Caracterización por difracción de rayos-X (DRX) de las arcillas puras y las mezclas para determinar la mineralogía.
- 3.- Caracterización por DRX de los productos cerámicos para determinar las transformaciones minerales experimentadas durante la cocción.
- 4.- Análisis por microscopía óptica y por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) para caracterizar la textura micro y nanométrica, así como sus variaciones durante la cocción.
- 5.- Determinación de la densidad, pérdida de peso, contracción lineal, absorción de agua, tanto libre como forzada, y color de los materiales.

## 2. Contexto geológico

Las muestras utilizadas en este trabajo son de dos tipos y proceden de contextos distintos (Fig. 1A): una arcilla illítico-carbonatada (SM), procedente de la unidad Galocha-Ontiñena del tránsito Oligoceno-Mioceno en las inmediaciones de Fuentes de Ebro en el sector central de la Cuenca del Ebro (Fig. 1B), y otra illítico-caolinífera (JR), procedente de la Formación Escucha del Cretácico Inferior en la Cuenca del Maestrazgo, Cordillera Ibérica (Fig. 1C) (Almela *et al.*, 1977; Colomer *et al.*, 2006; Marqués *et al.*, 1991b).

La cuenca del Ebro (Fig. 1A), de donde procede la muestra illítico-carbonatada (SM), constituye la cuenca de antepaís de los Pirineos. Desde el punto de vista geodinámico, esta cuenca se generó por la flexión de la litosfera continental como consecuencia de la carga vertical ejercida por el orógeno pirenaico. Al igual que sucede en otras cuencas de antepaís, esta cuenca tiene una asimetría marcada. Durante la etapa de sedimentación inicial, la cuenca estaba abierta a transgresiones marinas. No obstante, como consecuencia de la inversión tectónica que sufrieron las cordilleras circundantes, Cordillera Ibérica y Cordillera Costero Catalana, posteriormente se convirtió en una cuenca endorreica. Durante esta etapa, la erosión proporcionó gran cantidad de materiales que formaron sistemas de abanicos aluviales y de playa-lake y, tras producirse la colmatación de la cuenca a finales del Mioceno-inicios del Plioceno, un “proto” río Ebro capturó la depresión, provocando que dejara de tener un carácter endorreico y pasara a desembocar en el mar Mediterráneo. Con el paso del tiempo, se ha ido generando toda una nueva red de drenaje y relieves (Gutiérrez-Elorza y Gutiérrez-Santolalla, 1998).

Dentro de la cuenca del Ebro, en la zona de Fuentes de Ebro, aflora la unidad Galocha-Ontiñena de materiales arcillosos que datan del Ageniense (tránsito Oligoceno-Mioceno). Dentro de esta unidad se

han diferenciado dos tramos, atendiendo a criterios cartográficos: un tramo inferior, formado por arcillas rojas y gris-verdosas con niveles de yeso nodular alabastrino ocasionales, y un tramo superior, constituido por arcillas rojas con niveles centimétricos de yesos y calizas. Las facies de estos dos tramos indican un cambio de ambiente, pasando de un ambiente lacustre marginal con influencia evaporítica a un ambiente de agua dulce (Marqués *et al.*, 1991b). Esta unidad aflora, principalmente, en las inmediaciones de Fuentes de Ebro y Pina de Ebro. La muestra SM se tomó en el tramo inferior de dicha unidad.

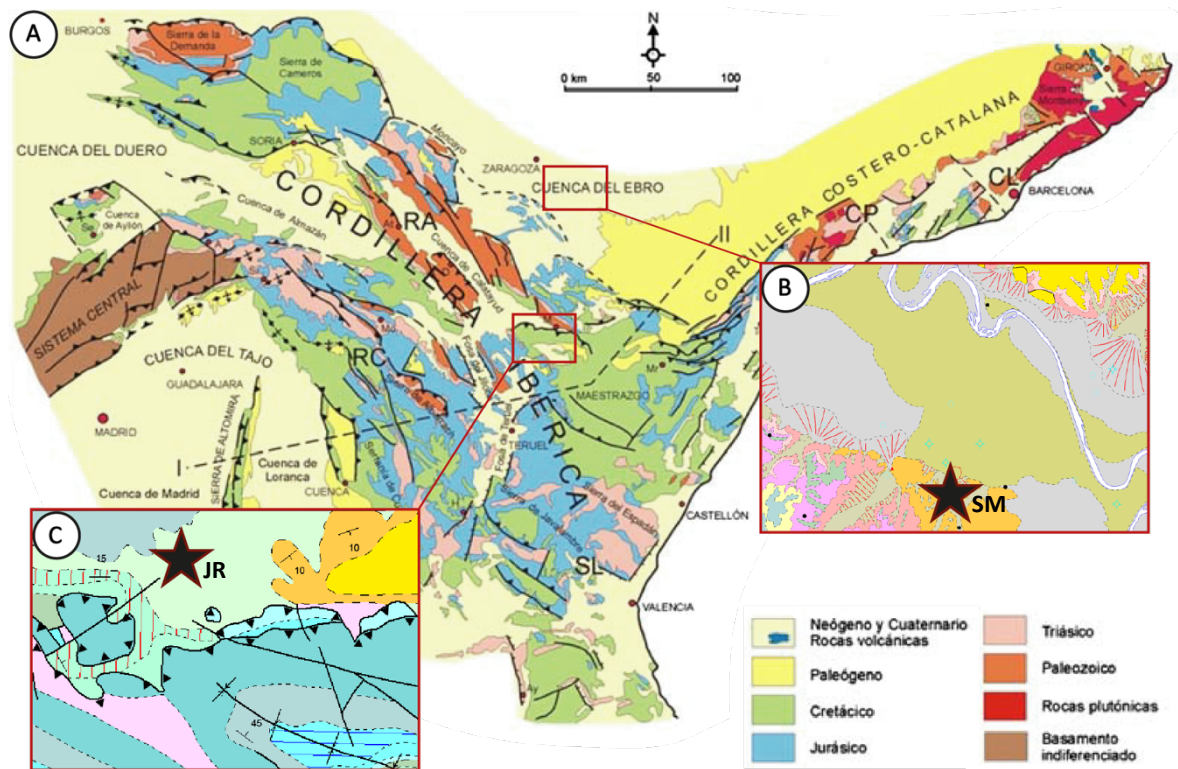


Figura 1. A) Mapa geológico de la Cordillera Ibérica (Modificado de Vera, 2004). B) Ampliación del mapa geológico de España 1:50000 (MAGNA) de la hoja 384 (Fuentes de Ebro) (Marqués *et al.*, 1991a), donde se indica la localización aproximada de la muestra SM (tonos naranjas, verdes y amarillos corresponden a materiales del Cenozoico y Cuaternario). C) Ampliación del mapa geológico de España 1:50000 (MAGNA) de la hoja 493 (Oliete) (Almela *et al.*, 1977), donde se indica la localización aproximada de la muestra JR (tonos azules corresponden al Jurásico, verdes al Cretácico y amarillos y naranjas al Cenozoico).

La Cordillera Ibérica (Fig. 1A), de donde procede la muestra illítico-caolinífera (JR), se caracteriza por ser una cuenca mesozoica intracontinental asociada a dos etapas de *rifting* principales en el Triásico y Cretácico que sufre una inversión tectónica posterior durante la Orogenia Alpina. Durante estas fases de *rifting* se produce una deformación irregular y, asociada a estos episodios extensionales, fundamentalmente a principios del Cretácico, se produce una fuerte compartimentación de la cuenca mayor con una clara generación de cuencas y subcuencas de menor orden y distinta entidad. La cuenca intracratónica del Maestrazgo es una de estas cuencas generadas durante la segunda etapa de *rifting* (Jurásico Superior–Cretácico Inferior) que se sitúa en la zona de conexión entre la Cordillera Ibérica y la Cordillera Costero Catalana (Meseguer *et al.*, 2009; Salas y Casas, 1993).

En la cuenca del Maestrazgo, generalmente, aflora la Formación Escucha. Esta formación es considerada la última unidad *sinrift* depositada durante el *rifting* del Cretácico que afectó a la Cordillera Ibérica (Rodríguez-López *et al.*, 2009). Tradicionalmente, esta formación se dividía en tres miembros

(Pardo *et al.*, 1991; Querol *et al.*, 1992). Sin embargo, actualmente se divide en dos sucesiones sedimentarias separadas por una superficie de discontinuidad regional (Rodríguez-López *et al.*, 2009). En la Formación Escucha es común encontrar depósitos ricos en arcillas illítico-caoliníferas de cocción blanca (Meseguer *et al.*, 2009). Aunque esta formación ha sido explotada tradicionalmente por los contenidos en carbón presentes en ella, en la actualidad se emplea, principalmente, para la extracción de arcillas. De hecho, la subcuenca de Oliete-Ariño, de donde procede la muestra JR, es una de las localizaciones con mayor actividad minera a escala regional (Jordán *et al.*, 2020; Maseda y Ortuño, 2022).

### 3. Metodología

A continuación, se detallan las técnicas metodológicas utilizadas para la obtención de los resultados y objetivos propuestos.

#### 3. 1. Preparación de las muestras objeto de estudio

Primero, se tomó una fracción representativa de cada muestra de arcilla, se trituró mediante una trituradora de mandíbulas. Posteriormente, se molió con un molino de aros y se tamizó con un tamiz de luz de malla de 500  $\mu\text{m}$  en seco.

Con las dos muestras de arcillas tamizadas, se realizaron dos mezclas con las siguientes proporciones: 80/20 y 50/50 (80% de arcilla illítico-carbonatada, SM, y 20% de illítico-caolinífera, JR; y 50% de arcilla illítico-carbonatada, SM, y 50% de arcilla illítico-caolinífera, JR), identificadas como 80SM20JR y 50SM50JR, respectivamente.

Con cada una de las mezclas, se fabricaron doce probetas por prensado de, aproximadamente, 50 x 7 mm en la empresa Euroarce. De cada mezcla, se cocieron en un horno Tecno-piro tres probetas por cada temperatura: a 900, 1000 y 1100°C, con una rampa de cocción de 200°C/hora, manteniendo el máximo de temperatura durante 2 horas.

Tabla 1: Siglas de las veinticuatro probetas elaboradas indicando su temperatura de calcinación.

Crudas			900°C			1000°C			1100°C		
80SM-1	80SM-2	80SM-3	80SM-4	80SM-5	80SM-6	80SM-7	80SM-8	80SM-9	80SM-10	80SM-11	80SM-12
50SM-1	50SM-2	50SM-3	50SM-4	50SM-5	50SM-6	50SM-7	50SM-8	50SM-9	50SM-10	50SM-11	50SM-12

#### 3. 2. Difracción de rayos-X (DRX)

La identificación de las fases minerales presentes en las muestras y su análisis semicuantitativo se realizó mediante DRX. Se analizó la composición mineralógica de la arcilla illítico-carbonatada (SM), la arcilla illítico-caolinífera (JR) y de las mezclas preparadas (80SM20JR y 50SM50JR). Además, se analizó la fracción arcilla (<2  $\mu\text{m}$ ) de las cuatro muestras y la composición mineralógica de las probetas cocidas a las diferentes temperaturas.

Para la preparación de las muestras totales, se partió de la muestra inicial. Primero, se realizó un cuarteo manual. Después, se tamizó con un tamiz de luz de malla de 53  $\mu\text{m}$  y un mortero de ágata hasta que toda la muestra tuviera una granulometría inferior a 53  $\mu\text{m}$ . Finalmente, se prepararon muestras desorientadas utilizando porta-muestras de aluminio.

Para el análisis de la fracción arcilla, se disgregaron las muestras trituradas y se preparó una suspensión con agua destilada que fue sometida a agitación mecánica durante 2 horas, aproximadamente. A continuación, se dejó en reposo para obtener la fracción <20  $\mu\text{m}$  por decantación aplicando la Ley de Stokes. A partir de esta fracción, se obtuvo la fracción <2  $\mu\text{m}$  utilizando una centrifugadora Hettich Universal 320 operando a 580 rpm durante 3'36". Por último, se prepararon agregados orientados

depositando la fracción <2  $\mu\text{m}$  en la superficie de un portamuestras de vidrio de manera homogénea y se dejó secar al aire. Cabe comentar que no se solvataron los agregados con etilenglicol, puesto que no se detectaron fases hinchables.

Para la obtención de los difractogramas, se utilizó un difractómetro de polvo Phillips 1710 con un voltaje de 40 kV, intensidad de corriente de 30 mA, radiación  $K_{\alpha}$  de Cu, rendija automática y monocromador de grafito en un intervalo de 3–60°  $2\theta$  para las muestras totales y de 3–30° para los agregados orientados. Para la obtención de los difractogramas se utilizó el software X Powder de Martín-Ramos (2006).

La identificación de las fases minerales a partir de la interpretación de los diagramas de rayos X se realizó comparando con bases de datos de referencia, como el International Centre for Diffraction Data (ICDD), y con las líneas de difracción de minerales de Berry (1974) y Brindley y Brown (1980). La semicuantificación de fases minerales se realizó con los poderes reflectantes recogidos en Schultz (1964), Biscaye (1965) y Smith y Johnson (2000).

### **3. 3. Microscopía óptica de luz transmitida y reflejada**

Se elaboraron un total de seis láminas delgadas de las mezclas 80SM20JR y 50SM50JR cocidas a diferentes temperaturas en el Servicio de preparación de rocas y materiales duros de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. Concretamente, se prepararon dos láminas delgadas de las probetas cocidas a 900°C (80SM-4 y 50SM-4), dos láminas delgadas de las probetas cocidas a 1000°C (80SM-7 y 50SM-7) y dos láminas delgadas de las probetas a 1100°C (80SM-10 y 50SM-10). Para su estudio, se utilizó un microscopio óptico Olympus BX41, tanto con luz transmitida como reflejada, con el objetivo de caracterizar las muestras mineralógica y texturalmente.

### **3. 4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)**

El empleo del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo permitió profundizar en la caracterización mineralógica y textural, a escala micro y nanométrica, de las láminas previamente analizadas por microscopía óptica (80SM-4, 80SM-7, 80SM-10, 50SM-4, 50SM-7 y 50SM-10) e identificar detalladamente las transformaciones mineralógicas y texturales producidas durante la cocción. Para ello, se utilizó un FESEM Carl Zeiss MERLIN, equipado con un detector Oxford de análisis de energía dispersiva (EDS) que pertenece al Servicio de microscopía electrónica de materiales de los SAI de la Universidad de Zaragoza.

Las láminas delgadas de las mezclas se recubrieron con carbono para que fueran conductoras de los electrones en el microscopio electrónico. Se tomaron imágenes composicionales de electrones retrodispersados (BSE) con dos detectores selectivos: angular (AsB), con un voltaje de 15 kV y corriente de sonda de 600 pA, y de energía (EsB), con un voltaje de 4 kV y una corriente de sonda de 1 nA. Además, se obtuvo la composición de las fases mediante análisis puntuales semicuantitativos con un detector de energía dispersada de rayos X (EDS).

### **3. 5. Propiedades físicas**

Con las probetas, se determinaron las siguientes propiedades: densidad, pérdida de peso, contracción lineal, absorción de agua, tanto libre como forzada y, por último, color.

Para la densidad se utilizaron las veinticuatro probetas (incluyendo las seis crudas), mientras que para la pérdida de peso y contracción lineal se emplearon las dieciocho probetas cocidas a las distintas temperaturas. Para la absorción libre y forzada de agua se utilizaron seis probetas: 80SM-6, 80SM-9, 80SM-12, 50SM-6, 50SM-9 y 50SM-12 y, para el color, ocho probetas: 80SM-1, 80SM-5, 80SM-8, 80SM-11, 50SM-1, 50SM-5, 50SM-8 y 50SM-11.



### 3. 5. 1. Densidad, pérdida de peso y contracción lineal

Todas las probetas, tanto crudas como cocidas a distintas temperaturas, fueron pesadas y medidas (altura y diámetro) con un calibre digital Starrett 799 para determinar el volumen y la contracción lineal.

La densidad ( $\rho$ ) se calculó a partir de las medidas de masa y del cálculo de volumen de las probetas con la siguiente expresión:

$$(1) \quad \left( V = \pi \cdot \left( \frac{D}{2} \right)^2 \cdot h \right)$$

$$(2) \quad \rho = \frac{m}{V}, \text{ siendo: } \begin{cases} m: \text{ masa de la probeta (g)} \\ V: \text{ volumen de la probeta cilíndrica (g/cm}^3) \end{cases}$$

La pérdida de peso (*weight loss, WL*) se ha calculado en tanto por cien a partir de la siguiente expresión:

$$(3) \quad WL (\%) = \left( \frac{M_1 - M_2}{M_1} \right) \times 100, \text{ siendo: } \begin{cases} M_1: \text{ masa de la probeta en crudo (g)} \\ M_2: \text{ masa de la probeta cocida (g)} \end{cases}$$

La contracción lineal (*linear shrinkage, LS*) se determinó en tanto por ciento mediante la siguiente expresión:

$$(4) \quad LS (\%) = \left( \frac{D_1 - D_2}{D_1} \right) \times 100, \text{ siendo: } \begin{cases} D_1: \text{ diámetro de la probeta en crudo (cm)} \\ D_2: \text{ diámetro de la probeta cocida (cm)} \end{cases}$$

### 3. 5. 2. Absorción de agua libre y forzada

La absorción libre (*absorption free, A<sub>f</sub>*) se realizó sumergiendo las probetas de ambas muestras en un recipiente con agua destilada abierto durante 4 horas. Se calculó en tanto por cien mediante la siguiente expresión:

$$(5) \quad A_f (\%) = \left( \frac{A - B}{B} \right) \times 100, \text{ siendo: } \begin{cases} A: \text{ masa de la probeta húmeda (g)} \\ B: \text{ masa de la probeta seca (g)} \end{cases}$$

Tras el ensayo de absorción libre, se realizó el ensayo de absorción forzada en condiciones de vacío (*forced absorption under vacuum, A<sub>v</sub>*) introduciendo las probetas en un desecador de vidrio con agua destilada durante 1 hora. El cálculo en tanto por cien viene dado por la siguiente expresión:

$$(6) \quad A_v (\%) = \left( \frac{A - B}{B} \right) \times 100, \text{ siendo: } \begin{cases} A: \text{ masa probeta húmeda tras 1h en vacío (g)} \\ B: \text{ masa probeta seca (g)} \end{cases}$$

### 3. 5. 3. Color

Para la determinación del color de las probetas, se utilizó un espectrofotómetro portátil X-Rite Ci6X, el cual proporciona resultados de color, tanto en el Sistema Munsell como en la escala CIE L\*a\*b\*.

#### 3. 5. 3. 1. Sistema Munsell

El Sistema Munsell expresa el color a través del tono (*hue*), claridad (*value*) y saturación (*chroma*). El *hue* es la cualidad por la que se distingue un color de otro, y el *value* es la que permite distinguir un color claro de uno oscuro (Munsell, 1905).

El color viene expresado por: una o dos letras y un valor de 0 a 10 (tono), un valor de 0 a 10 (claridad) y, separada por una barra oblicua, un valor de 0 a 10 (saturación). Por ejemplo, 4YR6/5.

#### 3. 5. 3. 2. Escala CIE L\*a\*b\*

La escala CIE L\*a\*b\* está basada en coordenadas espaciales x, y, z. La clasificación de los colores se puede expresar en términos de claridad o luminosidad, L\*, siendo el 0 blanco y el 100, negro.

Las coordenadas obtenidas con un espectrofotómetro se pueden representar en un gráfico basado en el círculo cromático (Fig. 2).

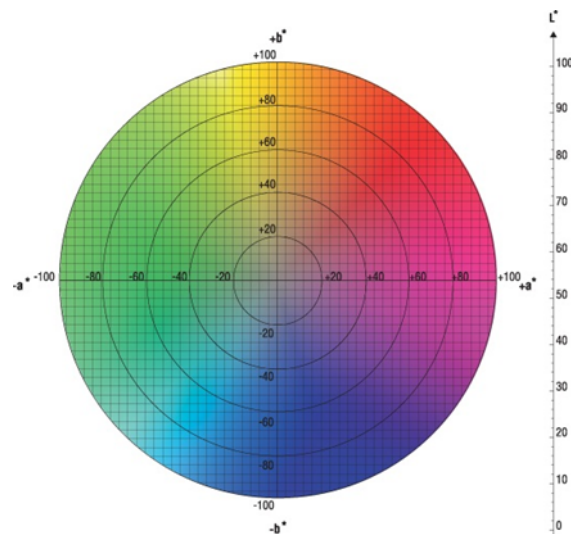


Figura 2. Gráfico de color de la escala CIE  $L^*a^*b^*$ , en el que  $a^*$  corresponde a coordenadas del eje horizontal  $x$ , siendo rojo valores positivos y verde valores negativos; y  $b^*$  corresponde a coordenadas del eje vertical, siendo amarillo valores positivos y azul valores negativos.

## 4. Resultados

### 4. 1. Difracción de rayos-X (DRX)

En la Figura 3 se muestran las fases minerales presentes y sus proporciones relativas en las dos mezclas crudas y cocidas a 900, 1000 y 1100°C.

En la mezcla 80SM20JR cruda se han podido identificar las siguientes fases minerales: illita (44%), cuarzo (22%), calcita y dolomita (18%), caolinita (10%), plagioclasa (<5%) y feldespato (<5%). La misma mezcla cocida a 900°C presenta, mayoritariamente, cuarzo (58%), plagioclasa (10%) y menores proporciones de illita (9%), anhidrita (7%), hematites (6%), dióxido + wollastonita (5%), feldespato potásico (<5%) y rutilo (<5%). A 1000°C, en comparación con la muestra calcinada a 900°C, disminuye levemente el porcentaje de cuarzo (51%) y aumenta el contenido en feldespato (21%), así como el de hematites (11%), la anhidrita no varía (6%), se identifica gehlenita (5%) y se mantiene la cantidad de dióxido + wollastonita (5%). A 1100°C, en comparación con la muestra calcinada a 1000°C, sigue disminuyendo el cuarzo (44%), el feldespato continúa aumentando (25%), la anhidrita (10%), dióxido + wollastonita (8%) y gehlenita (8%) también aumentan, y disminuye la de hematites (6%).

En la mezcla 50SM50JR cruda se ha identificado: illita (35%), caolinita (25%), cuarzo (22%), calcita + dolomita (10%) y plagioclasa + feldespato (8%). En la muestra cocida a 900°C, en comparación con la muestra sin cocer, se observa que aumenta la cantidad de cuarzo (62%), feldespato (13%), anhidrita (9%), gehlenita (6%), dióxido + wollastonita (5%) y hematites (5%). A 1000°C, en comparación con la muestra calcinada a 900°C, el cuarzo disminuye (56%), el feldespato aumenta (19%), el dióxido + wollastonita (6%), hematites (7%) y gehlenita (5%) no varían, y la anhidrita disminuye (7%). En esta muestra cocida a 1100°C, en comparación con la muestra calcinada a 1000°C, disminuye el cuarzo (52%) y feldespato (14%), aumenta hematites (10%), anhidrita (9%) y dióxido + wollastonita (8%), y gehlenita (6%).

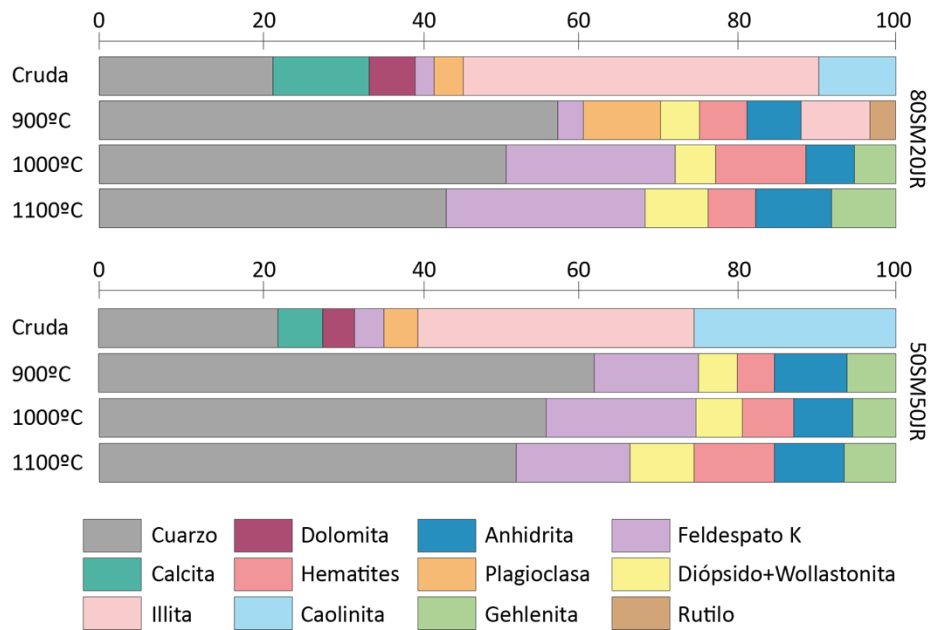


Figura 3. Esquema representativo de los porcentajes relativos de cada fase en las diferentes probetas de las dos mezclas. Los porcentajes se han calculado a partir de los poderes reflectantes para cada mineral.

#### 4. 2. Microscopía óptica de luz transmitida y reflejada

A continuación, se presentan unas imágenes representativas de microscopía óptica (Fig. 4).

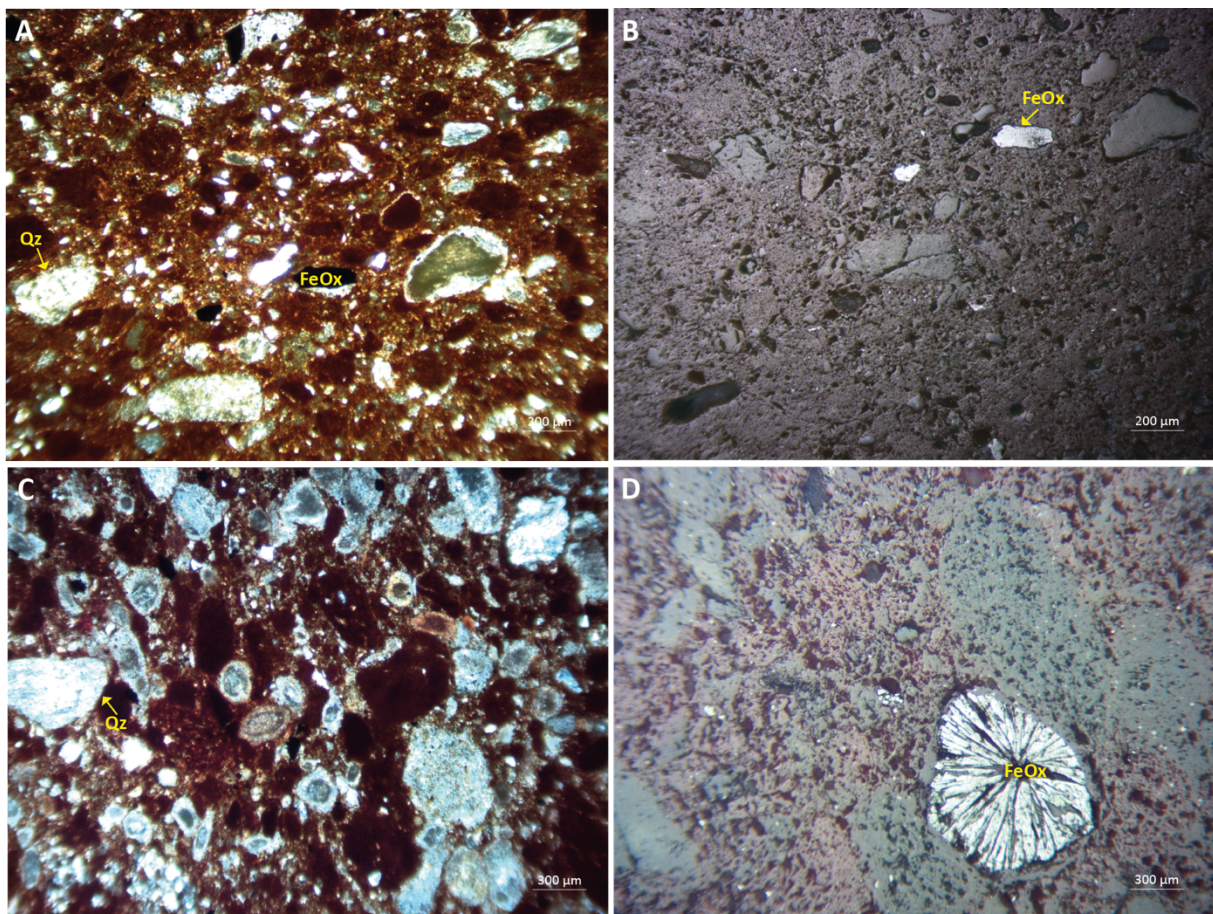


Figura 4. Imágenes al microscopio óptico de las muestras A) 80SM20JR cocida a 1000°C (luz transmitida), B) 80SM20JR cocida a 1000°C (luz reflejada), C) 50SM50JR cocida a 900°C (luz transmitida) y D) 50SM50JR cocida a 1000°C (luz reflejada). FeOx: óxidos de Fe; Qz: cuarzo.



En las imágenes de luz transmitida, tanto de la muestra 80SM20JR como de la 50SM50JR, se reconocen fragmentos de la roca original con tamaños en torno a 200  $\mu\text{m}$ . Se observa una matriz arcillosa ferruginosa de óxidos de hierro de grano muy fino que le confiere un tono rojizo (Fig. 4A y 4C), en la que no es posible identificar los minerales de la arcilla, ya que su tamaño es muy inferior a la resolución del microscopio óptico. Inmersos en esta matriz, solamente se distinguen con luz transmitida clastos de cuarzo redondeados y micas blancas y, con luz reflejada, óxidos de hierro.

Con luz reflejada se observa mejor el borde de los fragmentos o clastos, además de percibirse mejor cómo varía la porosidad (Fig. 4B y 4D). La porosidad en ambas mezclas parece disminuir con la temperatura. A menor temperatura los poros son irregulares, angulosos, de pequeño tamaño ( $<50 \mu\text{m}$ ) y relativamente abundantes, mientras que a mayores temperaturas los poros son más redondeados, subcirculares, ligeramente de mayor tamaño ( $<50 \mu\text{m}$ ) y menos abundantes. La imagen de la Figura 4D muestra un agregado fibroso-radial de óxido de Fe (o de oxihidróxido de Fe).

#### 4. 3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

La textura de la muestra 80SM20JR cocida a 900°C es heterométrica y presenta un aspecto de roca detrítica, como el de una arenisca. Generalmente, se observan cantos angulosos y alotriomorfos inmersos en una matriz de aspecto parcialmente fundido (Fig. 5).

En la Figura 5A, se observa albita con morfología bien definida y clastos de cuarzo que, en algunos casos, muestran un borde de reacción de una tonalidad más clara y composición de tipo illita (como se ha comprobado mediante análisis EDS en el FESEM). Aparte de illita, también se ha observado moscovita. Ocasionalmente, se observan granos idiomorfos con secciones romboidales con una composición de óxidos de magnesio de color oscuro con un borde blanco que presenta una composición de silicatos de calcio y magnesio, composición que correspondería a piroxeno de tipo diópsido. La anhidrita se presenta en forma de agregados de microcristales y los óxidos de hierro también se encuentran en algunos casos formando agregados (Fig. 5A). En la Figura 5B, aparte de los minerales citados anteriormente, también se observa un fragmento de feldespato potásico con un borde difuso.

La muestra 80SM20JR cocida a 900°C, por lo general, es porosa y, aparentemente, la porosidad no está interconectada, aunque no puede afirmarse sin una sección tridimensional.

Además de los minerales mencionados, también se observaron, con carácter ocasional, clorita, óxidos de titanio y, más raramente, apatito y barita. No se ha detectado mediante FESEM wollastonita, a pesar de que sí se identificó mediante difracción de rayos-X.

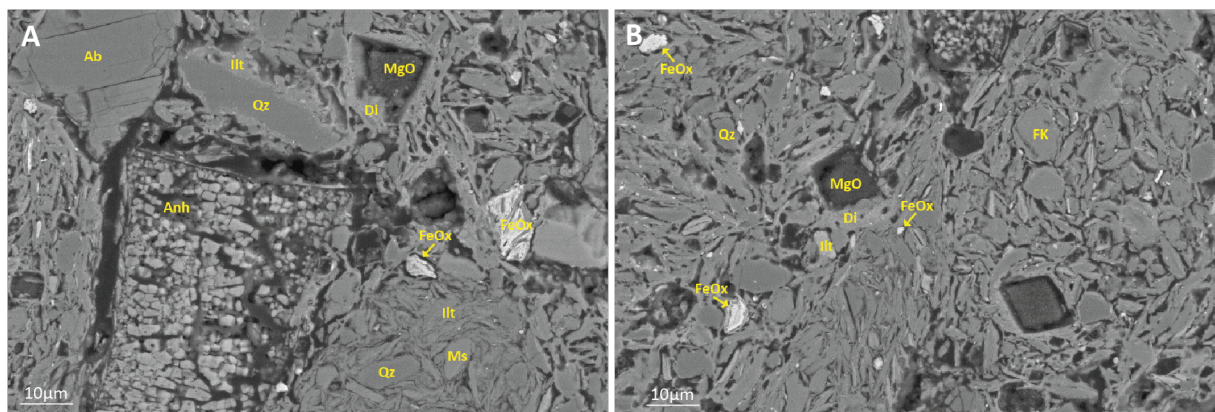


Figura 5. Imágenes de electrones retrodispersados de la muestra 80SM20JR cocidas a 900°C. A) Fragmento de un agregado de anhidrita (Anh) junto a clastos de albita (Ab), cuarzo (Qz) con borde difuso y agregados de óxidos de hierro (FeOx). Adicionalmente, se observan clastos de moscovita (Ms) y masas de composición de illita (Ill) que

conservan su morfología alargada. B) Óxidos de magnesio (MgO) con morfología romboidal y borde compuesto por diópsido (Di). También se observa un clasto de feldespato potásico (FK) con un borde difuso.

Tras ser calcinada a 1000°C, la mezcla 80SM20JR es porosa y la porosidad parece no estar interconectada. También presenta una textura heterométrica, aunque texturalmente ya muestra más efectos del proceso de cocción, dominando más una matriz fundida.

En general, se observan fragmentos subangulosos y alotriomorfos, mayoritariamente con bordes redondeados y difusos, inmersos en una matriz de apariencia fundida (Fig. 6). A esta temperatura, en la muestra se observan granos de cuarzo con borde difuso y borde de reacción que presenta composición de feldespato potásico, con una tonalidad más clara (Fig. 6A). Las morfologías de los filosilicatos son menos evidentes que en la probeta cocida a 900°C: los granos de composición illítica evidencian un mayor grado de fusión, no presentan morfologías características de filosilicatos (Fig. 6A). No obstante, se observan en algunos casos morfologías reconocibles características de filosilicatos y, ocasionalmente, la presencia de clastos alargados con composición de tipo moscovita (Fig. 6B). También se han observado agregados o masas de óxidos de hierro, óxidos de titanio y óxidos de calcio, estos últimos con un borde composicionalmente similar al diópsido (Fig. 6A).

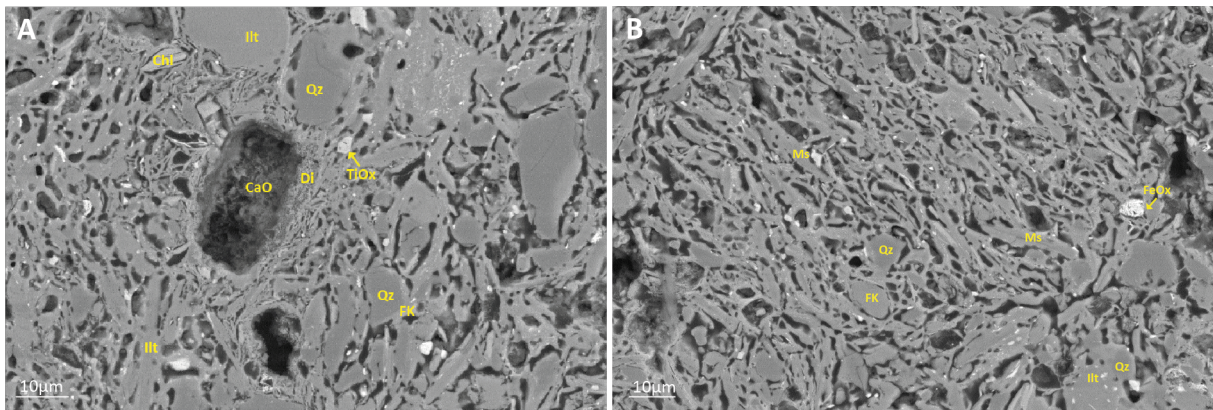


Figura 6. Imagen de electrones retrodispersados de la muestra 80SM20JR cocida a 1000°C. A) Agregado de óxido de calcio (CaO) con un borde de composición diópsido (Di), y clastos de cuarzo (Qz), óxidos de titanio (TiOx) y clorita (Chl), con morfología de filosilicato. La matriz es predominantemente illita (Ill). B) Clastos de feldespato potásico (FK) y cuarzo con bordes de reacción de illita. Adicionalmente, se observan morfologías alargadas de composición tipo moscovita (Ms) y agregados irregulares de óxidos de Fe (FeOx).

Con el FESEM se identificó: cuarzo, feldespato potásico, óxido de hierro (hematites), micas tipo moscovita–illita, clorita y óxidos de titanio. A pesar de haberse identificado mediante DRX, no se han observado al FESEM wollastonita, anhidrita y gehlenita.

La textura de la muestra 80SM20JR cocida a 1100°C es homométrica y presenta, mayoritariamente, una textura vítrea o de aspecto fundido. Cabe destacar que la porosidad parece no estar interconectada, siendo los poros de mayor tamaño que en la muestra cocida a 1000°C descrita previamente. Ocasionalmente, se observan cantos subangulosos y alotriomorfos, mayoritariamente con bordes redondeados y difusos, inmersos en algunas zonas de la matriz, que ahora predomina en la muestra. Los granos de cuarzo presentan bordes todavía más difusos que en las muestras cocidas a menor temperatura con bordes de reacción más extensos, de tonalidad clara (Fig. 7). En la Figura 7A se observan cristales de anhidrita de pequeño tamaño y óxidos de titanio de una tonalidad clara, y una masa de gran tamaño de composición illítica. En la Figura 7B, además de óxidos de titanio de tonalidad contrastablemente clara, se observa un clasto alargado de composición de tipo clorita, una masa poco nítida con composición de tipo diópsido y clastos alotriomorfos de feldespato potásico con bordes difusos. También se han observado con carácter minoritario micas tipo illita–moscovita y escasa



clorita. Por otro lado, algunas fases identificadas por DRX no se han observado al FESEM: wollastonita y gehlenita.

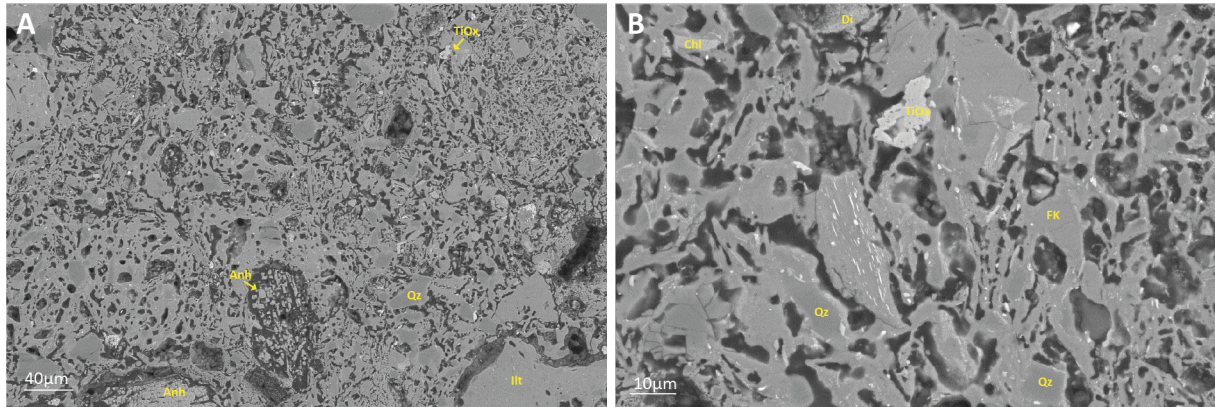


Figura 7. Imagen de electrones retrodispersados de la muestra 80SM20JR cocida a 1100°C. A) Fragmento de un agregado de cristales de anhidrita (Anh), clastos de cuarzo (Qz) y de óxidos de titanio (TiOx). Cabe destacar el reducido número de clastos y la progresiva homogeneización y conexión con la matriz de composición illítica (Ill). B) Imagen de mayor aumento donde se observan clastos de cuarzo y feldespato potásico (FK) con bordes de reacción, junto a otros clastos compuestos por óxidos de titanio, diópsido (Di) y clorita (Chl). Nótese la morfología alargada de este último.

En la muestra 50SM50JR calcinada a 900°C, la textura es heterométrica y mantiene la textura de la roca original, presentando un aspecto detrítico (Fig. 8). Por lo general, se observan minerales con borde difuso y la porosidad aparente es elevada. Los clastos de cuarzo predominan en la muestra cocida a 900°C y, en algunos casos, los granos de cuarzo presentan bordes difusos y de reacción (Fig. 8A) de composición principalmente illítica. En menor medida, se observan clastos de feldespato potásico, micas tipo moscovita–illita, clorita y óxidos de magnesio. La matriz ha sufrido una transformación parcial, observándose tanto matriz de composición illítica como material vítreo (Fig. 8A), es decir, material amorfo resultado de la fusión de fases que se han fundido y de composición aluminosilicatada, con menores proporciones de Ca, Fe, Mg, K y Na. Por lo general, a esta temperatura se observan masas con morfología alargada que recuerdan a filosilicatos y presentan composiciones de illita–moscovita e illita–clorita. Adicionalmente, y de forma ocasional, se observan fragmentos de celestina con inclusiones de barita, de un tono más claro (Fig. 8A). Generalmente, los óxidos de hierro presentan una tonalidad clara (aunque no tanto como la celestina o la barita), mientras que los óxidos de magnesio (color oscuro) suelen presentar un borde de composición tipo diópsido (Fig. 8A), o de tipo gehlenita (Fig. 8B), ambos de tonalidad más clara que el óxido de magnesio al que rodean. Estos óxidos de magnesio ocasionalmente presentan morfologías romboidales. También se observan clastos de óxidos de titanio.

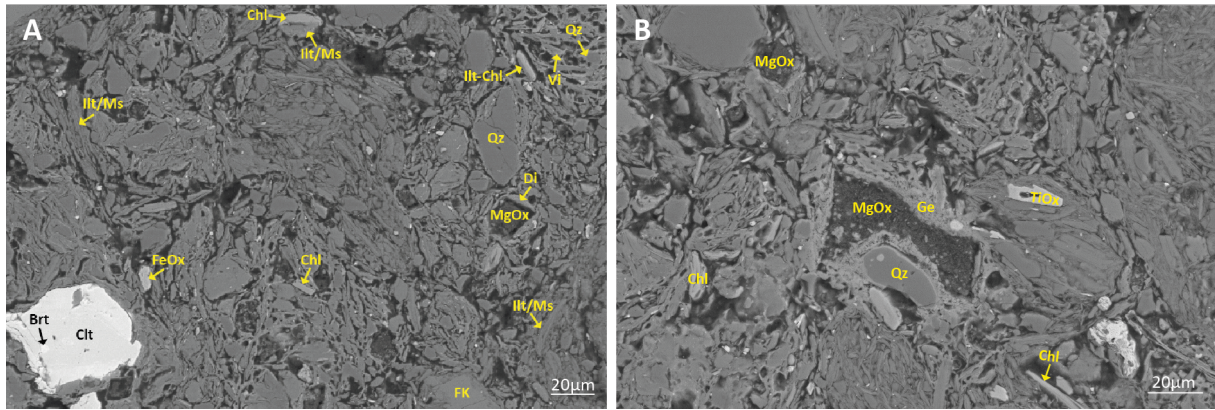


Figura 8. Imágenes de electrones retrodispersados de la muestra 50SM50JR cocida a 900°C. A) Fragmento de un clasto de celestina (Clt) con una inclusión de barita (Brt). También se observan clastos de cuarzo (Qz), feldespato potásico (FK), óxidos de Fe (FeOx), óxido de Mg (MgOx) con borde de tipo diópsido (Di) y clastos alargados de tipo illita (Ill), moscovita (Ms) y clorita (Chl). El término Vi hace referencia a la matriz con una composición vítrea. B) Fragmento de un óxido de magnesio con el borde de composición gehlenita (Ge), y otros clastos de diversas composiciones como cuarzo, óxidos de Ti (TiOx) y clorita.

La textura de la muestra 50SM50JR calcinada a 1000°C presenta características de una roca detrítica y una textura heterométrica. En general, se pueden observar clastos subangulosos y alotriomorfos, principalmente con bordes redondeados y difusos, inmersos en una matriz con aspecto fundido. Aunque algunos fragmentos presentan bordes angulosos, la mayoría presenta bordes redondeados (Fig. 9). En muchos casos, estos clastos parecen estar conectados, por lo que parece que se ha reducido la porosidad. La muestra sigue siendo relativamente porosa, aunque no se puede confirmar que la porosidad esté interconectada sin una sección tridimensional.

Como se aprecia en la Figura 9A, se observan óxidos de titanio y hierro tipo ilmenita y óxidos de hierro de tonalidad muy clara y de gran tamaño (hasta 200 µm). Se observan también clastos de feldespato potásico y cuarzos de entre 50–100 µm (estos últimos presentan en algunos casos bordes de reacción tipo illita), agregados de anhidrita y óxidos de magnesio. También se observan bordes de óxidos de magnesio e illita (Fig. 9B). La Figura 9B es una imagen de detalle de la parte inferior izquierda de la Figura 9A, en la que se observan perfectamente morfologías de filosilicatos (illita), clastos de cuarzo y feldespato potásico. Por otro lado, algunas fases identificadas por DRX no se han observado al FESEM: diópsido, wollastonita y gehlenita.

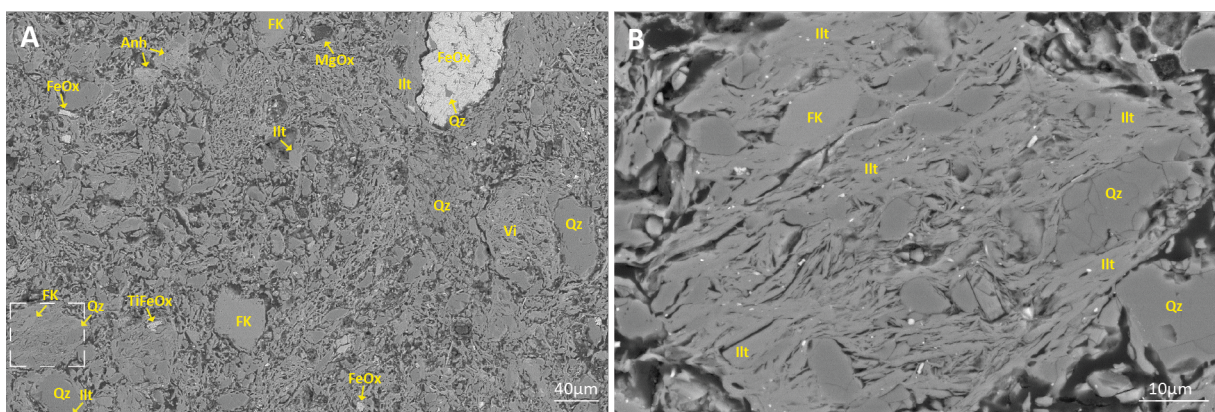


Figura 9. Imágenes de electrones retrodispersados de la muestra 50SM50JR cocida a 1000°C. A) Apariencia general de la muestra en la que se observan agregados de óxidos de Fe (FeOx) de distinto tamaño y composición: óxidos de Ti-Fe (TiFeOx), junto con clastos de cuarzo (Qz), feldespato potásico (FK), anhidrita (Anh) y óxidos de Mg (MgOx). La matriz es de composición illítica (Ill) o representa material vítreo (Vi). B) Imagen de detalle de la parte inferior



izquierda (recuadro) en la que se observa una especie de agregado compuesto por granos de cuarzo, feldespato potásico e illita (masa de composición illítica que conserva la morfología de filosilicato).

La textura de la muestra 50SM50JR sometida a una cocción de 1100°C es homométrica y, fundamentalmente, de aspecto fundido (Fig. 10). Se observan cantos subangulosos y alotriomorfos, principalmente con bordes redondeados y difusos inmersos en algunas zonas de la matriz, incluso llegando a ser, en ocasiones, indiferenciables de la misma. La conexión de los clastos con la matriz, predominante en la muestra, es indicativa de una disminución de la porosidad. Aunque la muestra conserva cierto grado de porosidad, sin una sección tridimensional no se puede asegurar que la porosidad esté interconectada. En comparación con las muestras cocidas a 900°C y 1000°C, los poros de esta muestra son irregulares, redondeados y de gran tamaño, pese a no ser muy abundantes (Fig. 10).

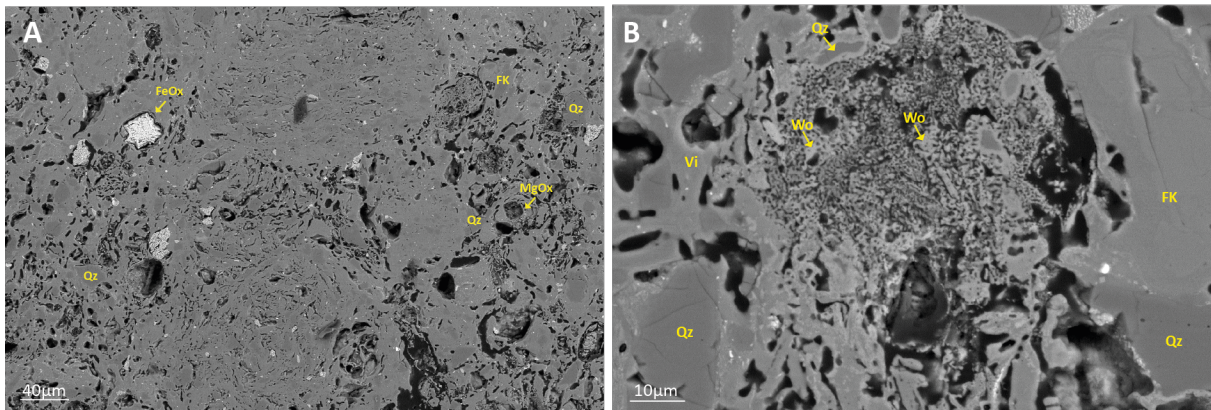


Figura 10. Imágenes de electrones retrodispersados de la muestra 50SM50JR cocida a 1100°C. A) Textura general de la muestra, en la que se observan secciones romboidales idiomorfas: óxidos de Fe (FeOx) y óxidos de Mg (MgOx), además de clastos de cuarzo (Qz) y feldespato potásico (FK). B) Agregado microcristalino de wollastonita (Wo) rodeado por una matriz vítrea (Vi). Adicionalmente, se observa, en algún caso, cuarzo y feldespato potásico con un fino borde de reacción.

A 1100°C, como se aprecia en la Figura 10A, se observan clastos subangulosos de tonalidad muy clara de óxidos de hierro, masas de cuarzo de pequeño tamaño redondeados y con el borde muy difuso, prácticamente inapreciable, al igual que en el caso del feldespato potásico, y óxidos de magnesio de secciones idiomorfas de tonalidad más oscura. También se observan clastos de composición de tipo feldespato, a veces en contacto con cuarzo de menor tamaño y tonalidad más oscura (Fig. 10B). Además, se han identificado zonas con composición de diópsido en algunas partes de la muestra y de wollastonita (Fig. 10B) en otras, de tonalidad clara, además de material vítreo y anhídrita. La gehlenita, identificada con DRX, no se ha podido identificar al FESEM.

Un aspecto que se ha observado en el FESEM ha sido la variación textural (Fig. 11) que han experimentado las muestras durante la cocción.



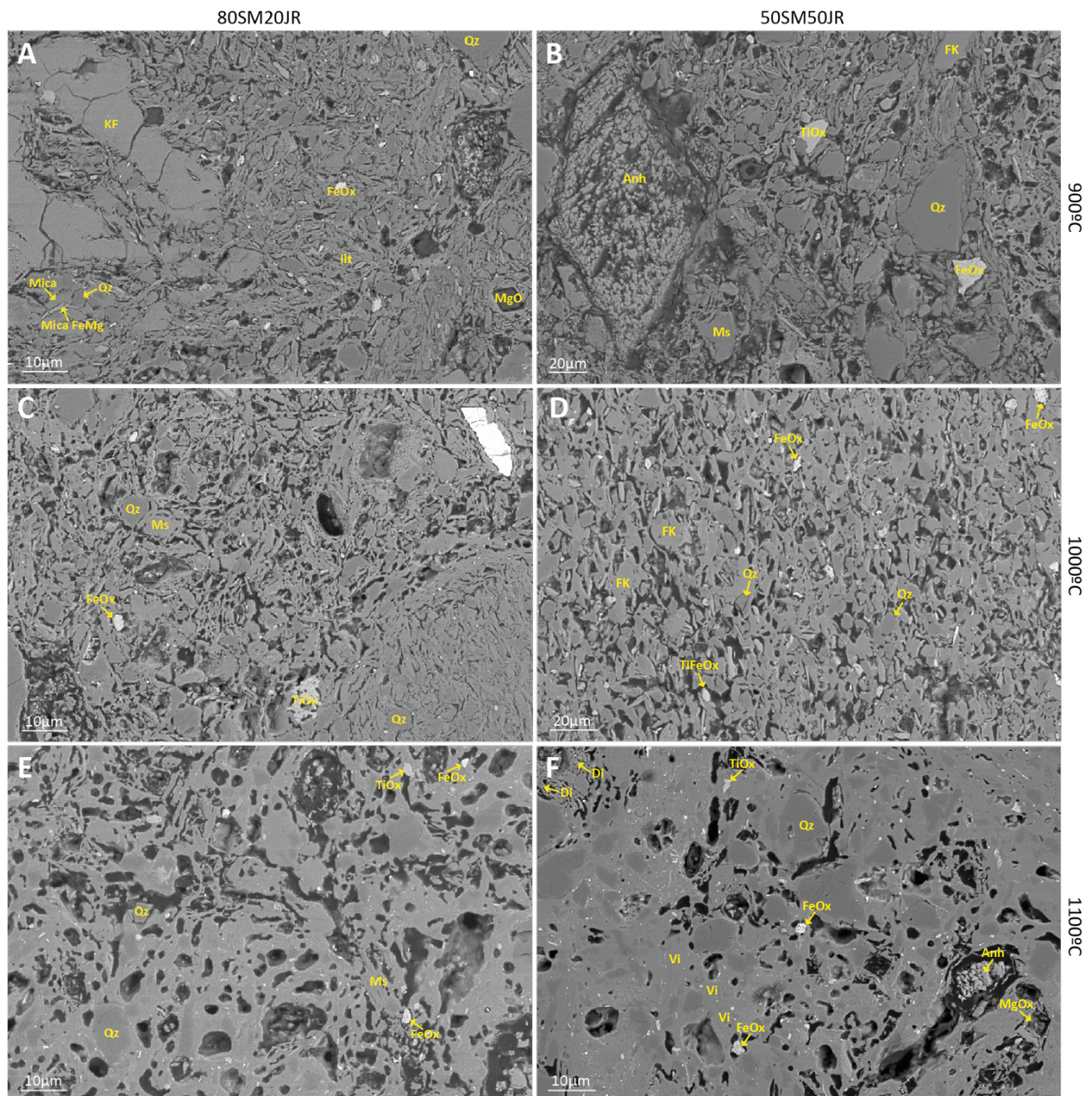


Figura 11. Comparación del aspecto textural entre las muestras 80SM20JR y 50SM50JR a las diferentes temperaturas de cocción al FESEM. A) 80SM20JR cocida a 900°C. B) 50SM50JR cocida a 900°C. C) 80SM20JR cocida a 1000°C. D) 50SM50JR cocida a 1000°C. E) 80SM20JR cocida a 1100°C y F) 50SM50JR cocida a 1100°C.

Tanto la muestra 80SM20JR como la 50SM50JR cocidas a 900°C presentan una textura semejante (Fig. 11A y 11B). Las muestras calcinadas a 1000°C (Fig. 11C y 11D) presentan una textura más homométrica y parece que han experimentado una transformación mayor tras el proceso de calcinación, en comparación con las calcinadas a 900°C. Los fragmentos de cuarzo y feldespato presentan bordes más difusos y las morfologías de filosilicatos son menos evidentes. Ambas mezclas cocidas a 1100°C presentan evidentes signos de fusión (o vitrificación). Sin embargo, la mezcla 80SM20JR presenta clastos con bordes de reacción más desarrollados (Fig. 7A y 7B), aunque no se aprecie en esta zona (Fig. 11E). Se consideraría que esta muestra ha experimentado una transformación mayor con la calcinación que la 50SM50JR (Fig. 11F). Por lo general, conforme se incrementa la temperatura, se produce el proceso de vitrificación de la matriz, resultando en una paulatina homogeneización de las muestras, especialmente visible a los 1100°C. No obstante, la muestra 50SM50JR, en comparación con la 80SM20JR, presenta una cantidad de clastos mayor todavía reconocibles, aunque con bordes de

reacción menos desarrollados y un desarrollo mayor de la matriz vítrea y de la porosidad de manera homogénea.

#### 4. 4. Propiedades físicas

A continuación, se muestran en la Tabla 2 y 3 los valores de diámetro, altura y masa de las probetas de ambas mezclas.

Tabla 2: Diámetro, altura y masa de las probetas de la mezcla 80SM20JR, indicando la temperatura de cocción. Adicionalmente, queda recogida la nomenclatura con la que se hará referencia a las probetas de cada mezcla de aquí en adelante.

Muestra	Cruda			900°C			1000°C			1100°C		
	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Masa (g)	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Masa (g)	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Masa (g)	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Masa (g)
SM80-1	5,02	0,73	29,57									
SM80-2	5,03	0,73	29,70									
SM80-3	5,03	0,73	29,70									
SM80-4	5,02	0,74	29,73	4,91	0,65	25,00						
SM80-5	5,03	0,73	29,79	4,91	0,65	25,00						
SM80-6	5,03	0,71	29,42	4,91	0,66	24,70						
SM80-7	5,03	0,72	29,65				4,93	0,71	24,80			
SM80-8	5,02	0,72	29,68				4,97	0,71	24,90			
SM80-9	5,02	0,71	29,63				4,98	0,70	24,90			
SM80-10	5,02	0,74	29,59							4,94	0,73	24,70
SM80-11	5,02	0,71	29,56							4,95	0,71	24,70
SM80-12	5,03	0,71	29,58							4,95	0,71	24,70

Como se observa en la Tabla 2, todas las probetas de la mezcla 80SM20JR experimentan una disminución de diámetro y altura con la temperatura de cocción, siendo más marcado en las probetas cocidas a 900°C. En cambio, la disminución de la masa es mayor en las probetas cocidas a 1100°C.

Tabla 3: Diámetro, altura y masa de las probetas de la mezcla 50SM50JR, indicando la temperatura de cocción.

Muestra	Cruda			900°C			1000°C			1100°C		
	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Masa (g)	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Masa (g)	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Masa (g)	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Masa (g)
SM50-1	5,02	0,71	29,63									
SM50-2	5,03	0,71	29,64									
SM50-3	5,02	0,72	29,55									
SM50-4	5,03	0,72	29,76	5,00	0,71	25,40						
SM50-5	5,02	0,73	29,67	5,00	0,72	25,30						
SM50-6	5,02	0,72	29,66	4,99	0,71	25,30						
SM50-7	5,02	0,71	29,61				4,95	0,69	25,20			
SM50-8	5,02	0,71	29,62				4,96	0,70	25,30			
SM50-9	5,02	0,71	29,63				4,96	0,70	25,30			
SM50-10	5,02	0,72	29,53							4,80	0,67	25,10
SM50-11	5,02	0,72	29,66							4,80	0,68	25,20
SM50-12	5,02	0,71	29,60							4,79	0,68	25,10

En el caso de las probetas con composición 50SM50JR (Tabla 3), tanto el diámetro y altura como la masa, son menores en las muestras cocidas a 1100°C que en las otras temperaturas (con respecto a las probetas crudas).

#### 4. 4. 1. Densidad, pérdida de peso y contracción lineal

A continuación, se muestran en la Tabla 4 y 5 los valores de densidad, pérdida de peso y contracción lineal de las probetas de ambas mezclas.

Tabla 4: Densidad, pérdida de peso y contracción lineal de las probetas de la mezcla 80SM20JR, indicando la temperatura de cocción.

Muestra 80SM20JR	Cruda		900°C		1000°C			1100°C		
	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Pérdida de peso (%)	Contracción lineal (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Pérdida de peso (%)	Contracción lineal (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Pérdida de peso (%)	Contracción lineal (%)
SM80-1	2,05									
SM80-2	2,05									
SM80-3	2,04									
SM80-4	2,04	2,02	15,81	2,21						
SM80-5	2,06	2,04	15,98	2,29						
SM80-6	2,08	1,97	15,98	2,27						
SM80-7	2,08				1,84	16,32	2,07			
SM80-8	2,08				1,80	16,27	0,96			
SM80-9	2,09				1,82	16,10	0,92			
SM80-10	2,02							1,75	16,59	1,55
SM80-11	2,09							1,81	16,58	1,41
SM80-12	2,09							1,81	16,50	1,45

Para las muestras 80SM20JR, las probetas que mayor cambio de densidad presentan son las cocidas a 1100°C y, a su vez, estas han sido las que mayor pérdida de peso han experimentado. Sin embargo, para la contracción lineal, las probetas que han experimentado una mayor contracción lineal han sido las cocidas a 900°C, en consonancia con los resultados de diámetro y altura (Tabla 2).

Tabla 5: Densidad, pérdida de peso y contracción lineal de las probetas de la mezcla 50SM50JR, indicando la temperatura de cocción.

Muestra 50SM50JR	Cruda		900°C		1000°C			1100°C		
	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Pérdida de peso (%)	Contracción lineal (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Pérdida de peso (%)	Contracción lineal (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Pérdida de peso (%)	Contracción lineal (%)
SM50-1	2,11									
SM50-2	2,11									
SM50-3	2,08									
SM50-4	2,09	1,82	14,55	0,50						
SM50-5	2,07	1,79	14,66	0,44						
SM50-6	2,09	1,81	14,67	0,48						
SM50-7	2,12				1,90	14,76	1,45			
SM50-8	2,10				1,87	14,65	1,25			
SM50-9	2,11				1,87	14,78	1,27			
SM50-10	2,08							2,08	15,10	4,38
SM50-11	2,08							2,04	15,14	4,54
SM50-12	2,09							2,06	15,14	4,56



En el caso de las muestras 50SM50JR (Tabla 5), las probetas que han experimentado mayor variación en la densidad son las que se han cocido a 900°C, ya que han sufrido una gran disminución. No obstante, esto no queda reflejado en una mayor pérdida de peso, dado que la mayor pérdida se ha registrado en las probetas cocidas a 1100°C, del mismo modo que sucede con la contracción lineal.

#### 4. 4. 2. Absorción de agua libre y forzada

A continuación, se muestran en la Tabla 6 y 7 los valores de absorción de agua libre y absorción de agua forzada de las probetas de ambas mezclas.

Tabla 6: Absorción de agua libre y absorción de agua forzada de las probetas de la mezcla 80SM20JR, indicando la temperatura de cocción.

	Temperatura (°C)	Absorción de agua libre (%)	Absorción de agua forzada (%)
80SM-6	900	15,70	16,18
80SM-9	1000	15,08	11,63
80SM-12	1100	11,13	12,35

En la Tabla 6, correspondiente a la mezcla 80SM20JR, se aprecia la progresiva disminución de la capacidad de absorción de agua libre con la temperatura. Se observa que la muestra cocida a 1100°C tiene una capacidad menor que las probetas cocidas a 900 y 1000°C. También se observa que la probeta cocida a 900°C absorbe mayor cantidad de agua en condiciones forzadas que las demás probetas cocidas a 1000 y 1100°C, siendo la probeta cocida a 1000°C la que presenta menor capacidad de absorción forzada de agua.

Tabla 7: Absorción de agua libre y absorción de agua forzada de las probetas de la mezcla 50SM50JR, indicando la temperatura de cocción.

	Temperatura (°C)	Absorción de agua libre (%)	Absorción de agua forzada (%)
50SM-6	900	16,00	16,40
50SM-9	1000	13,58	14,30
50SM-12	1100	6,53	7,25

En el caso de las muestras 50SM50JR, la absorción de agua libre y forzada disminuye conforme aumenta la temperatura. Destaca la baja porosidad de la muestra 50SM50JR cocida a 1100°C (Tabla 7), ya que desde un punto de vista industrial y de acuerdo con la clasificación de Dondi *et al.*, (2014), de entre todas las probetas cocidas a distintas temperaturas (Tabla 6 y 7), únicamente esta muestra se clasificaría como una muestra semi-porosa (absorción de agua entre un 6–10%), en lugar de porosa (>10%). Según la clasificación de Enrique y Amorós (1985), se consideraría un producto no poroso (gresificado o vitrificado), mientras que el resto de las probetas se clasificarían como porosas.

#### 4. 4. 3. Color

A continuación, se presentan los resultados de color (Fig. 12) obtenidos según el sistema Munsell (Fig. 12A) y los valores obtenidos con el espectrofotómetro portátil para la escala CIE L\*a\*b\* (Fig. 12B; Tabla 8 y 9).

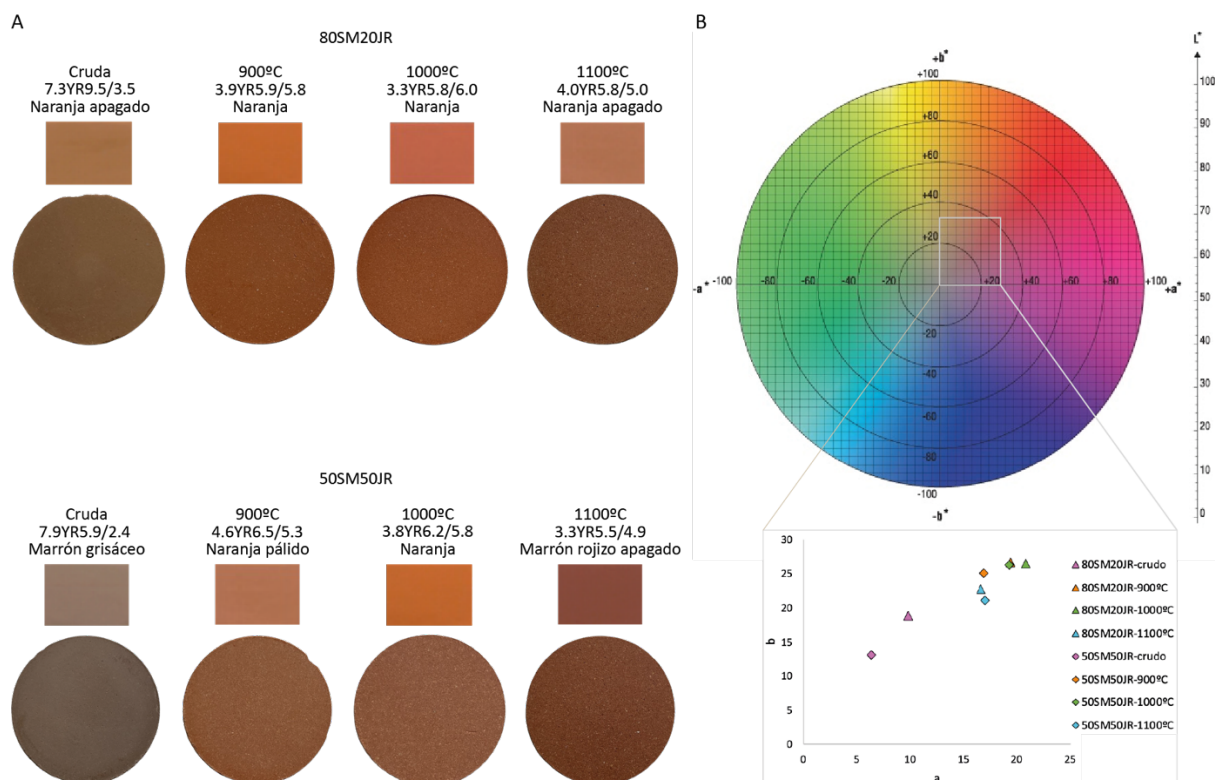


Figura 12. A) Valor y color en el sistema Munsell de las dos mezclas, tanto crudas como cocidas a las distintas temperaturas. B) Proyección de las coordenadas de las muestras 80SM20JR (triángulos) y 50SM50JR (rombos), en función de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ .

El color de la mezcla 80SM20JR cruda cambia de un naranja apagado a naranjas al alcanzar los 900 y 1000°C, y a los 1100°C vuelve a naranja apagado. En cambio, la mezcla 50SM50JR presenta un color marrón grisáceo en crudo, cambia a naranja a 900 y 1000°C, y a 1100°C adquiere un color marrón rojizo apagado.

Tabla 8: Valores obtenidos en escala CIE  $L^*a^*b^*$  para las probetas de la mezcla 80SM20JR.

80SM20JR	Cruda	900°C	1000°C	1100°C
$L^*$	60,38	60,10	59,00	59,03
$a^*$	9,79	19,41	20,81	16,63
$b^*$	18,86	26,74	26,56	22,77

En general, las muestras 80SM20JR cocidas sufren un gran cambio en la coloración, marcada en el eje  $a^*$ , con un alejamiento con respecto al eje 0. Este hecho no es tan observable para el eje  $b^*$ , ya que la variación, por lo general, es menor, aunque sigue siendo notablemente observable. El parámetro  $L^*$  es bastante constante en todas las muestras y similar a la muestra cruda (Fig. 12B).

Tabla 9: Valores obtenidos en escala CIE  $L^*a^*b^*$  para las probetas de la mezcla 50SM50JR.

50SM50JR	Cruda	900°C	1000°C	1100°C
$L^*$	60,12	65,75	62,97	55,59
$a^*$	6,37	16,89	19,27	17,05
$b^*$	13,12	25,08	26,35	21,07

Las muestras 50SM50JR cocidas experimentan una gran variación en los dos ejes  $a^*$  y  $b^*$  con respecto a la muestra cruda, siendo la que más se distancia de ambos ejes la muestra cocida a 1000°C, mientras que las que menos se distancian son, para el eje  $a^*$ , la cocida a 900°C y, para el eje  $b^*$ , la cocida a

1100°C. Los cambios en el parámetro L\* son significativos, aunque no tanto como los observados en los ejes (Fig. 12B).

## 5. Discusión de resultados

Los minerales de la arcilla identificados por DRX constituyen casi un 60% de la mineralogía base de las mezclas crudas (Fig. 3) y, de carácter minoritario, cuarzo, feldespatos (feldespato potásico y plagioclasas) y carbonatos. La composición mineralógica de ambas mezclas crudas es bastante similar, salvo por el contenido relativo de los minerales de la arcilla y carbonatos presentes en cada muestra (Fig. 3).

La cocción afecta, sobre todo, a los minerales de la arcilla y a los carbonatos de la mezcla 80SM20JR. A 900°C desaparece la caolinita y casi toda la illita. Se forma fundamentalmente cuarzo y, en menor medida, plagioclasa, feldespato potásico, hematites y rutilo (Fig. 3). Adicionalmente, la sílice (y parte del óxido de aluminio) resultante de esta transformación se unen a los óxidos de calcio o de calcio-magnesio producto de la calcinación de los carbonatos para formar dióxido-wollastonita. Conforme se incrementa la temperatura, la illita desaparece totalmente y aumenta, principalmente, el contenido en feldespato potásico, hematites, dióxido-wollastonita. Al mismo tiempo, el contenido en cuarzo disminuye desde cerca del 60% a 900°C hasta constituir un 40% a 1100°C. Finalmente, cabe destacar que con la cocción aparece anhidrita y gehlenita (Fig. 3).

Del mismo modo, la cocción afecta a los minerales de la arcilla y a los carbonatos de la mezcla 50SM50JR (Fig. 3). En este caso, a 900°C desaparecen los minerales de la arcilla (caolinita e illita) y los carbonatos (calcita y dolomita) y, al igual que sucedía en la otra mezcla, estos minerales forman principalmente cuarzo, feldespatos, hematites, gehlenita y dióxido-wollastonita. A diferencia de la otra mezcla, conforme aumenta la temperatura, no disminuye tanto el contenido en cuarzo ni aumenta el contenido de feldespato potásico, probablemente por no disponer del potasio necesario (menor cantidad de illita en la muestra cruda para el proceso de transformación). El cambio más visible en esta mezcla a 1100°C es el incremento de hematites y de dióxido-wollastonita, comparado con las otras temperaturas (Fig. 3). Por último, de la misma forma que en la mezcla 80SM20JR, aparece anhidrita con la cocción a las distintas temperaturas.

En general, la mezcla 80SM20JR se caracteriza por una progresiva vitrificación y homogeneización de la matriz conforme aumenta la temperatura de calcinación (Fig. 11A, 11C y 11E). No obstante, no se llega a alcanzar una homogeneización total de las muestras, sino que quedan relictos de minerales de las muestras crudas. Conforme se incrementa la temperatura, los minerales de la arcilla y los carbonatos son los primeros en desaparecer. La desestabilización de la illita y la caolinita da paso a que aumente la formación de cuarzo y feldespato, además de aportar la sílice necesaria para la formación de dióxido-wollastonita. La illita se ha identificado a 900°C por DRX (Fig. 3) y se ha observado al FESEM (Fig. 5). A 1000°C se observan clastos de composición illítica y, aparte de los minerales mencionados anteriormente, también comienza a formarse gehlenita a partir de la desestabilización de la illita. Con la cocción, los carbonatos se descomponen y dan lugar a la formación de dióxido-wollastonita y óxidos de calcio y de magnesio (Fig. 6), siendo constante su presencia en la mezcla calcinada a las diferentes temperaturas. A 1100°C, la mezcla presenta mayor homogeneización, los minerales cristalinos como el cuarzo parecen disminuir en proporción respecto a temperaturas menores y la anhidrita aumenta relativamente en la muestra (Fig. 3).

En el caso de la muestra 50SM50JR, esta presenta un paulatino proceso de homogeneización de la matriz y vitrificación con la temperatura de cocción, aunque se observan fragmentos de minerales relictos (Fig. 11B, 11D y 11F). Con el incremento de temperatura de calcinación desaparecen los

carbonatos, junto a la illita y la caolinita, transformándose tanto en feldespato y cuarzo como en dióxido-wollastonita o gehlenita. A 900°C se produce una transformación prácticamente total de la illita (salvo por algún relicto; Fig. 8A) junto con la de los carbonatos (morfologías romboidales; Fig. 8A), mientras que a 1000°C únicamente se observan clastos de composición illítica (ya no tienen estructura ni morfología, Fig. 9B). La mezcla es bastante homogénea a los 1100°C, salvo por algunos clastos de cuarzo, feldespato y óxidos de hierro, siendo estos los componentes principales (Fig. 3). En algunas zonas se ha identificado la matriz vítrea de composición aluminosilicatada con contenido variable de calcio, hierro, magnesio, potasio y sodio. Sin embargo, esta composición varía y aumenta el contenido de óxido de aluminio con el aumento de temperatura, a la vez que disminuye el contenido en calcio (análisis puntuales mediante EDS). El desarrollo de la matriz vítrea observado en esta mezcla, y no en la 80SM20JR, se correspondería con un mayor contenido de caolinita en la muestra cruda, ya que este mineral desaparece alrededor de los 800°C (Laita y Bauluz, 2018), favoreciendo un mejor desarrollo de la matriz. Autores como Medvedovski (2001) y Laita *et al.* (2021) han asociado el desarrollo de la matriz vítrea a una mayor resistencia de los clastos a la calcinación y a un mayor contenido en óxido de aluminio en la matriz.

Con respecto a las transformaciones mineralógicas, en ambas mezclas cocidas a 900 y 1000°C se han observado morfologías típicas de filosilicatos y composición de tipo illita (Fig. 5A, 5B, 6A, 6B, 8A, 8B y 11B) que, como se ha comentado previamente, no se identifican por DRX (salvo en la muestra 80SM20JR cocida a 900°C), como cabría esperar, ya que la temperatura de desestabilización de la illita está en torno a los 900–1000°C (Laita y Bauluz, 2018; Laita *et al.*, 2021). La illita habría perdido su estructura tras la pérdida de los grupos OH como resultado de la cocción, proceso conocido como deshidroxilación (Palacios *et al.*, 2012) desde temperaturas cercanas a los 450°C (Laita *et al.*, 2021). La presencia de estas morfologías tan notables podría indicar que todavía no se han producido totalmente las transformaciones minerales esperables para esta temperatura (Laita *et al.*, 2021). También podría tratarse de una vitrificación en estado sólido de estas fases de carácter pseudomórfico, puesto que se mantiene la morfología original de los cristales. Esto estaría en concordancia con la ausencia de dicho mineral en las probetas calcinadas analizadas mediante DRX.

Al FESEM se ha observado anhidrita en ambas mezclas (Fig. 11B), que podría proceder de la deshidratación del yeso y no de una neoformación durante el proceso de cocción (Bauluz *et al.*, 2004), aunque no se detectó la presencia de yeso en la muestra de partida mediante DRX, posiblemente por estar en proporciones inferiores al límite de detección de la técnica (Fig. 3). También se han observado zonas con una composición de óxidos de calcio u óxidos de magnesio rodeadas por un borde (Fig. 5A, 6A y 6B) de composición semejante al piroxeno tipo dióxido (silicato de calcio y magnesio). Pese a que el borde suele ser de composición de tipo dióxido, en algunos casos también se ha observado wollastonita (silicato de calcio; Fig. 10B) y gehlenita (silicato de calcio y aluminio; Fig. 8B). Al encontrarse por debajo de la resolución del microscopio, se explica el porqué de su abundancia en DRX y al FESEM no. Las secciones romboidales (Fig. 11A) evidencian la existencia de cristales previos de carbonatos (calcita o dolomita) que, por la calcinación, se desestabilizaron y formaron óxidos de calcio y/o magnesio y, posiblemente, silicatos de estos elementos (Bauluz *et al.*, 2004).

En base a las transformaciones minerales observadas con la calcinación de las muestras, el proceso de cocción parece estar marcado por dos tipos de reacciones: las de reemplazamiento del material previo por las nuevas fases cristalizadas (formación de dióxido, wollastonita o gehlenita a partir de las reacciones de carbonatos y arcillas) y las reacciones de nucleación y crecimiento de nuevos minerales (bordes de reacción, es decir, parcialmente fundidos). Esto parece estar en concordancia con los resultados obtenidos por Bauluz *et al.* (2004) con la cocción de arcillas carbonatadas.

En cuanto a las propiedades físicas, con el ensayo de absorción de agua se vio que las mezclas calcinadas a 900°C absorben un porcentaje mayor que las cocidas a 1000 y 1100°C (Fig. 13). Al FESEM se ha observado cómo disminuía la porosidad con la cocción y, en función de la mezcla, las probetas cocidas a una temperatura mayor presentan poros de mayor tamaño (Fig. 11, entre otras), aunque no queda reflejado en la porosidad total, ya que con la temperatura se desarrolla una mayor vitrificación de la matriz. Cabría esperar que la capacidad de absorción de agua descendiera con la temperatura, al aumentar el grado de vitrificación. Sin embargo, esto no se observa en los resultados del ensayo de absorción de agua forzada en la mezcla 80SM20JR, ya que calcinada a 1000°C presenta menor capacidad de absorción que a 1100°C. Es probable que se deba a la presencia de microfracturas, las cuales harían aumentar la porosidad y capacidad de absorción por encima de lo esperable (Fig. 11E). La mezcla 50SM50JR cocida a 1100°C se clasifica como muestra semi-porosa, según Dondi *et al.* (2014), y como producto no poroso, según Enrique y Amorós (1985), probablemente como consecuencia de la mineralogía previa en crudo (menor contenido en carbonatos e illita y más caolinita que la 80SM20JR), junto con las transformaciones mineralógicas y texturales que ha experimentado la mezcla con la calcinación (gran desarrollo de vitrificación y formación de nuevas fases que colaboran en la reducción de la porosidad).

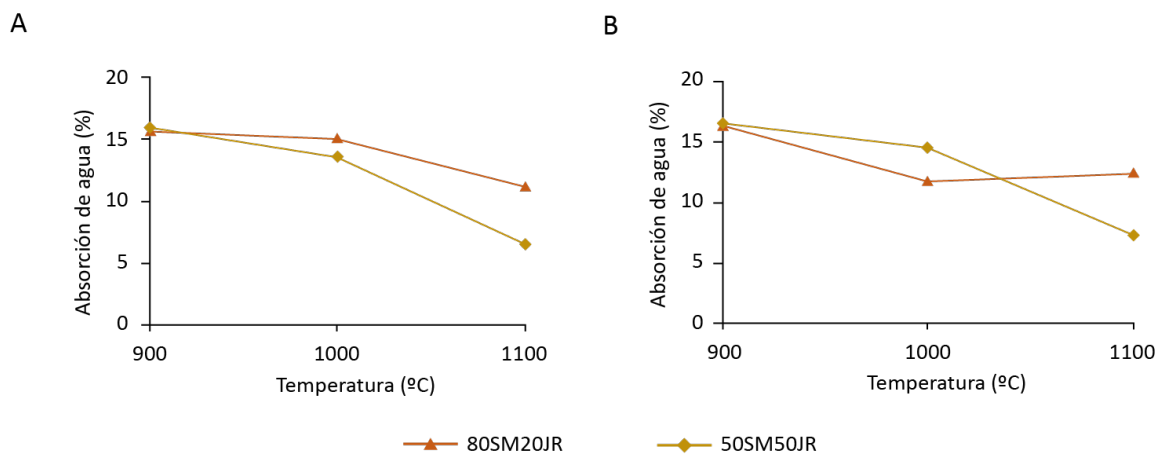


Figura 13. Representación de la variación experimentada por las probetas indicadas en la Tabla 6 y 7 a las diferentes temperaturas de cocción de: A) Absorción de agua libre. B) Absorción de agua forzada.

En la Figura 14A se observa cómo disminuye ligeramente la densidad en la muestra 80SM20JR al pasar de 900 a 1000 y 1100°C, y que la densidad de la muestra 50SM50JR aumenta progresivamente, a la vez que aumenta la temperatura hasta los 1100°C. Estas diferencias en la densidad podrían deberse a las diferencias mineralógicas presentes en las mezclas.

En el caso de la muestra 50SM50JR, el incremento de la densidad con el aumento de la temperatura de calcinación (Fig. 14A) coincide tanto con una disminución en la porosidad como en una mayor cantidad de minerales más densos en la mezcla (como es el caso de la hematites).

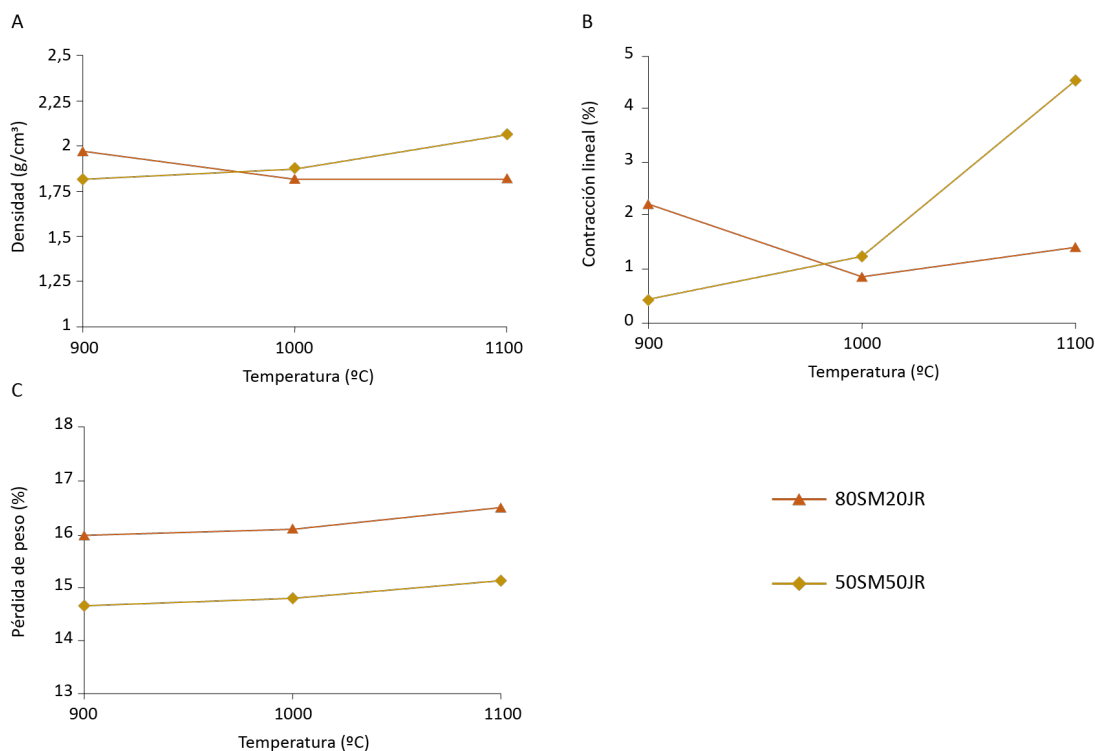


Figura 14. Representación de la variación experimentada por las probetas indicadas en la Tabla 3 y 4 a las diferentes temperaturas de cocción de: A) densidad, B) contracción lineal y C) pérdida de peso.

Los procesos de deshidroxilación de las arcillas y la pérdida de CO<sub>2</sub> de los carbonatos también genera un incremento de la densidad. Adicionalmente, estos incrementos de densidad han sido observados previamente y se han asociado al desarrollo de una fase vítrea (Medvedovski, 2001; Laita *et al.*, 2021). Sin embargo, en la mezcla 80SM20JR sucede lo contrario: la densidad disminuye con la cocción. Este fenómeno podría deberse a la presencia de hematites y rutilo (Fig. 3) a 900°C, ya que estos minerales presentan una densidad notablemente mayor, en comparación con la mineralogía general silicatada (cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa).

En el caso de la contracción lineal (Fig. 14B), sucede que para la mezcla 80SM20JR la contracción lineal es mayor a 900°C que a los 1000°C, pero luego aumenta ligeramente a los 1100°C, mientras que en la mezcla 50SM50JR la contracción lineal aumenta progresivamente de los 900 a los 1000°C, y más bruscamente al pasar de los 1000 a los 1100°C. Estos hechos son particularmente destacables por los trazos tan contrastados resultantes de representar las dos mezclas en un gráfico (Fig. 13B). Es posible que el aumento que experimenta la mezcla 50SM50JR se deba a la deshidroxilación (pérdida de los grupos OH) que sufren los filosilicatos al aumentar la temperatura. No obstante, el descenso que experimenta la mezcla 80SM20JR, tanto en la densidad como en la contracción lineal, podría deberse a la presencia de microfracturas difícilmente apreciables (Laita *et al.*, 2021).

Por otro lado, como se observa en la Figura 14C, a pesar de producirse un aumento en la densidad de manera dispar entre los dos tipos de mezclas, la pérdida de peso se produce de manera gradual en ambas con el aumento de temperatura. La mezcla 50SM50JR experimenta un aumento de densidad, una disminución de volumen y una pérdida de peso mayor. La explicación sería una variación menor de la masa de las probetas con respecto a la disminución del volumen con la cocción. Por tanto, aunque se produzca un aumento progresivo de pérdida de peso con la cocción, la disminución de volumen que experimenta (contracción lineal de hasta 4,5%; Tabla 3 y Fig. 13B) es mayor que la disminución de su masa (además de sumarse a los procesos de incremento de densidad, como la deshidroxilación de las arcillas y la pérdida de CO<sub>2</sub> de los carbonatos).



Los colores más anaranjados o rojizos que presentan las muestras cocidas (Fig. 12) podrían atribuirse a la presencia de hematites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; Semiz y Çelik, 2020), además de al tamaño de partícula y de su distribución en la muestra (Laita *et al.*, 2021).

En la muestra 80SM20JR cocida a 1000°C se detecta el mayor contenido de hematites, a la vez que adquiere la tonalidad más rojiza de las cuatro probetas (Fig. 12A). La variación a tonos más apagados observada en la muestra 80SM20JR cocida a 1100°C, comparada con la cocida a 1000°C, se debería, por tanto, a la disminución del contenido de hematites (Fig. 3). En el caso de la muestra 50SM50JR, el contenido de hematites mayor se encuentra en la probeta cocida a 1100°C. Probeta que, a su vez, adquiere la tonalidad más rojiza (Fig. 12A). En el sistema CIE  $L^*a^*b^*$  (Fig. 12B) se observa que las diferencias de color son más evidentes entre temperaturas (900, 1000 y 1100°C), más que entre mezclas (80SM20JR y 50SM50JR). Sin embargo, se observa cómo, por lo general en ambas, los valores más altos de  $a^*$  y de  $b^*$  se obtienen a 1000°C y decrece con el aumento de la temperatura a 1100°C. Esto se ha descrito previamente en materiales de origen arcilloso y se ha relacionado con un contenido mayor en arcillas que en hematites (Murad y Wagner, 1998; Laita *et al.*, 2021). No obstante, en ninguno de los casos se ha estudiado la cocción de una muestra a 900°C, por lo que no se puede asegurar que se trate de una característica común a todos los materiales arcillosos.

## 6. Conclusions

- 1.- Carbonates and clay minerals undergo destabilization through firing, resulting in the formation of other mineral phases such as quartz, feldspars, diopside-wollastonite, gehlenite, and hematite. However, remnants of illite are observed even at 1000°C, since equilibrium has not been reached in the mineral transformation reactions.
- 2.- As the firing increases, the samples become more homogeneous and assume a more vitreous appearance.
- 3.- The main mineral reactions observed during firing are divided into two mechanisms: replacement reactions of the previous material by the newly crystallized phases, and nucleation and growth reactions of new minerals.
- 4.- In both mixtures, porosity decreases with the firing due to a higher degree of fusion or vitrification.
- 5.- The variation in density and linear shrinkage is due to the development of a vitreous phase, the dehydroxylation of phyllosilicates, the loss of  $\text{CO}_2$  from carbonates, and the potential presence of microfractures.
- 6.- The color change with firing towards redder tones is directly related to the higher abundance of hematite at higher calcination temperatures.

## 7. Bibliografía

- Almela, A., Mansilla, H., Quintero, I. y Gómez, E. (1977). Mapa geológico y Memoria de la Hoja no 493 (Oliete). Mapa Geológico de España E. 1:50.000 (MAGNA), Segunda Serie, Primera edición. IGME, 46 p.
- Bauluz, B., Mayayo, M. J., Yuste, A., Fernandez-Nieto, C. y Gonzalez Lopez, J. M. (2004). TEM study of mineral transformations in fired carbonated clays: Relevance to brick making. *Clay Minerals*, 39(3), 333-344.
- Berry, L. G. (1974). Selected Powder Diffraction Data for Minerals: Data Book. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. 833 p.
- Biscaye, P. E. (1965). Mineralogy and Sedimentation of Recent Deep-Sea Clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans. *GSA Bulletin*, 76(7), 803-832.

- Brindley, G. W. y Brown, G. (Eds.) (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. 495 p.
- Chamley, H. (1989). *Clay Minerals*. En H. Chamley (Ed.), *Clay Sedimentology*. (3-20). Springer.
- Christidis, G. E. (2013). Chapter 4.1—Assessment of Industrial Clays. En F. Bergaya y G. Lagaly (Eds.), *Developments in Clay Science* (Vol. 5, 425-449). Elsevier.
- Colomer, V., Navarro, J. J., Hernández, A. y Ramírez J. I. (2006). Memoria de la Hoja No 412 (Pina de Ebro). Mapa Geológico de España E. 1:50000(MAGNA), Segunda Serie, Primera edición. IGME, 94 p.
- Dondi, M., Raimondo, M. y Zanelli, C. (2014). Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. *Applied Clay Science*, 96, 91-109.
- Enrique J.E. y Amorós, J.L. (1985). *Tecnología cerámica*. Vol. I. Introducción a la tecnología cerámica. Materias primas cerámicas. Instituto de Química Técnica. Univ. de Valencia. 155 p.
- Galán, E. y Aparicio, P. (2006). Materias primas para la industria cerámica. *Seminarios de la sociedad española de mineralogía*, 2, 31-49.
- Guggenheim, S. y Martin, R. T. (1995). Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays Clay Minerals*, 43(2), 255-256.
- Gutiérrez-Elorza, M. y Gutiérrez-Santolalla, F. (1998). Geomorphology of the Tertiary gypsum formations in the Ebro Depression (Spain). *Geoderma*, 87(1), 1-29.
- Jordan, M. M., Montero, M. A., García-Sánchez, E. y Martínez-Poveda, A. (2020). Firing behaviour of Tertiary, Cretaceous and Permo-Triassic clays from Castellon ceramic cluster (Spain). *Applied Clay Science*, 198, 105804.
- Laita, E. y Bauluz, B. (2018). Mineral and textural transformations in aluminium-rich clays during ceramic firing. *Applied Clay Science*, 152, 284-294.
- Laita, E., Bauluz, B., Mayayo, M. J. y Yuste, A. (2021). Mineral and textural transformations in mixtures of Al-rich and Al-K-rich clays with firing: Refractory potential of the fired products. *Ceramics International*, 47(10), 14527-14539.
- Marqués, L.A., Santos, J. A., Esnaola, J. M. y Gil, C. (1991a). Mapa geológico de la Hoja no 384 (Fuentes de Ebro). Mapa Geológico de España E. 1:50.000, Segunda Serie (MAGNA), Primera edición. IGME.
- Marqués, L.A., Santos, J. A., Esnaola, J. M., Gil, C., Crespo, E. y Martín, G. (1991b). Memoria de la Hoja no 384 (Fuentes de Ebro). Mapa Geológico de España E. 1:50.000 (MAGNA), Segunda Serie, Primera edición. IGME, 42 p.
- Martin-Ramos, J. Daniel (2006). X Powder. Programa para análisis cualitativo, cuantitativo y microtextural por difracción de rayos X. *Macla* 4-5, 35-44.
- Maseda, M. T. y Ortuño, M. G. (2022). *Panorama Minero 2018-2020*. IGME. 732 p.
- Medvedovski, E. (2001). Wear-resistant engineering ceramics. *Wear*, 249(9), 821-828.
- Mesguer, S., Sanfeliu, T. y Jordán, M. M. (2009). Classification and statistical analysis of mine spoils chemical composition from Oliete basin (Teruel, NE Spain). *Environmental Geology*, 56(7), 1461-1466.
- Munsell, A. H. (1905). On a scale of color-values and a new photometer. *Technology Quarterly and Proceedings of the Society of Arts*, 18, 60.
- Murad, E. y Wagner, U. (1998). Clays and clay minerals: The firing process. *Hyperfine Interactions*, 117(1), 337-356.



- Palacios, P. R., De Los Santos Valladares, L., Bustamante, A. y González, J. C. (2012). Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 78(3), 198-207.
- Pardo, G., Ardevol, L. y Villena, J. (1991). Mapa Geológico de España E 1:200.000, hoja nº40 (Daroca). IGME.
- Querol, X., Salas, R., Pardo, G. y Ardevol, L. (1992). Albian coal-bearing deposits of the Iberian Range in northeastern Spain. En J.P. Mc. Cabe y J.T. Panish (Eds.) *Controls and distribution and quality of Cretaceous Coals*. Geological Society of America, Special Paper, 267: 193-208.
- Rodríguez-López, J. P., Meléndez, N., Soria, A. R. y de Boer, P. L. (2009). Reinterpretación estratigráfica y sedimentológica de las formaciones Escucha y Utrillas de la Cordillera Ibérica. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 22(3-4), 163-219.
- Salas, R. y Casas, A. (1993). Mesozoic extensional tectonics, stratigraphy, and crustal evolution during the Alpine cycle of the eastern Iberian basin. *Tectonophysics*, 228(1), 33-55.
- Schultz, L. G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition of X-ray and chemical data for the Pierre Shales. U.S. Geological Survey. 1-31.
- Semiz, B. y Çelik, S. B. (2020). Mineralogical and geochemical characteristics of Belevi clay deposits at Denizli, SW Turkey: Industrial raw material potential. *Arabian Journal of Geosciences*, 13(8), 313.
- Smith, D. K. y Johnson G.G. (2000). Digitized database quantification, DDBQ, analysis of complex mixtures using fully digitized patterns, *Adv. X Ray Anal.* 42. 276–286.
- Vera, J.A. (Ed.) (2004). *Geología de España*. SGE-IGME. 850 p.