ARTICULOS CORTOS

ANALISIS DE ARCILLAS CERAMICAS DE GUADIX Y SUS TRANSFORMACIONES DURANTE LA COCCION HASTA 1.100°C

J. M. PALACIOS*, A. DE ANDRES**, G. GARCIA-RAMOS***, I. MUÑOZ**** y M. RAIGON***

* Instituto de Química Física «Rocasolano» (C.S.I.C.). Madrid.
** Instituto de Ciencias de Materiales, sede D (C.S.I.C.). Madrid.
*** Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.
**** Departamento de Geología. Facultad de Química. Universidad de Alcalá de Henares.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la composición de dos arcillas cerámicas de la zona de Guadix y su mezcla industrial, así como sus transformaciones en el proceso de calentamiento hasta 1.100°C. Dichos materiales se utilizan desde antiguo en alfarería y para la fabricación de materiales de construcción.

In this paper, the composition of two ceramic clays and their industrial mixture from Guadix, and their transformations in the firing process up to 1.100°C have been studied. Since antiquity, these clays are used in the manufacture of pottery and construction materials.

Dans cet article on étudie la composition de ceux argiles céramiques de Guadix et sa mélange industrielle autant que ses transformations dans les procès de rechaufassement jusqu'à 1.100°C. Les materiaux sont utilisé depuis longtemps en poterie et pour la fabrication de materiaux de construction.

In dieser Arbeit wird die Verfertigung von zwei Keramiscke Tonen der Guadix Zone und ihre industrielle Mischung studiert, sowie ihre Veränderungen in dem Erhitzen Prozess. Seit der Antiquität werden diese Materialen in der Töpferei und in der Anfertigung der Baumaterial benützen.

1. INTRODUCCION

Las arcillas de Guadix (Granada) se utilizan desde antiguo en la fabricación de materiales de construcción, alfarería y cerámica artística. En (1) se realizó un estudio sobre la caracterización de dichos materiales incluyendo algunas de sus propiedades físico-químicas y su ceramicidad. En el presente trabajo se estudia la composición de los mismos y sus transformaciones mineralógicas y morfológicas en el intervalo de temperatura de 700°-1.000°C mediante SEM-EDX y DRX.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras estudiadas han sido las siguientes: a) una muestra, designada Gu-4, procedente de uno de los cortes de la «formación Guadix» de material detrítico del Plioceno; b) una muestra, designada Gu-5, procedente de un afloramiento de margas y limos del Mioceno del borde de la depresión de Guadix al oeste del río Fardes; c) una muestra, designada Gu-6, obtenida mediante mezcla de 70% de Gu-4 y 30% de Gu-5 (2, 3).

Los estudios morfológicos y los análisis químicos se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) ISI DS-130 acoplado a un detector de Si/Li y a un procesador Kevex 8000 II para el análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX). Los análisis mineralógicos se efectuaron por difracción de rayos X sobre polvo cristalino (DRX) (4) en un difractómetro Kristalloflex 810.

Para el estudio de las transformaciones ocurridas por efecto de la temperatura de cocción se prepararon probetas cilíndricas que se calentaron en un horno eléctrico durante dos horas a las temperaturas seleccionadas, hasta 1.000°C. Después de un enfriamiento lento dichas muestras fueron utilizadas para los estudios morfológicos y mineralógicos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Caracterización de los materiales

Las figuras 1 a-c nos muestran que el aspecto microscópico de estas arcillas es completamente diferente. Mientras la Gu-4 está compuesta por partículas de tamaño relativamente grande con estructura laminar, la muestra Gu-5, sin embargo, aparece constituida por partículas más pequeñas de aspecto redondeado. La Gu-6, dada su composición intermedia, aparece lógicamente con un aspecto también intermedio aunque más cercano a la Gu-4.

Desde un punto de vista químico las muestras también aparecen claramente diferenciadas, como puede verse en la tabla I en donde se incluyen los resultados del análisis químico. La muestra Gu-4 es rica en sílice, alúmina y potasio, lo que demuestra su probable naturaleza ilítica; mientras que en la Gu-5 la gran abundancia de calcio por la presencia de carbonatos implica su evidente naturaleza calcárea. La muestra Gu-5, de nuevo, aparece con una composición intermedia más

(1) Original recibido el 7-11-88; aceptado el 30-11-88.

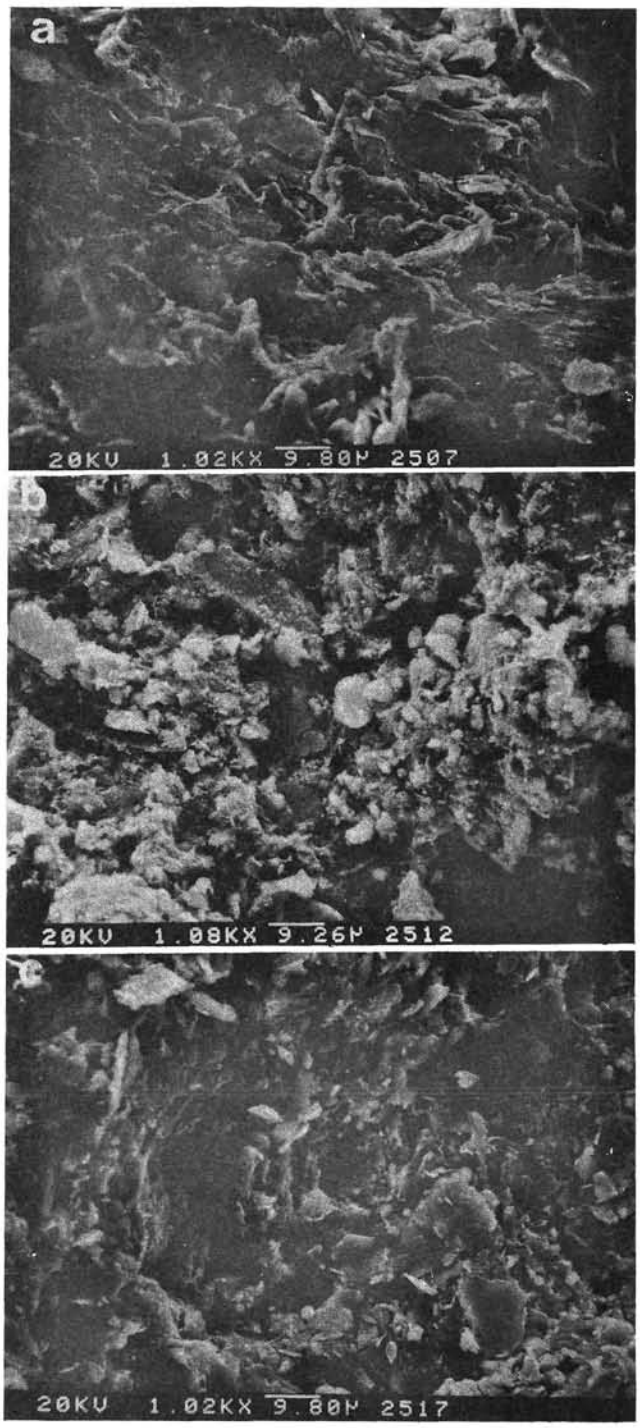

Fig. 1.—*a) Micrografía SEM de la muestra Gu-4.*
b) Micrografía SEM de la muestra Gu-5.
c) Micrografía SEM de la muestra Gu-6.

próxima a la Gu-4, tal y como corresponde a las proporciones de mezcla usadas en su preparación.

Los resultados del análisis mineralógico en la tabla II explican en gran medida las diferencias morfológicas y químicas comentadas anteriormente. Ambas muestras están compuestas por cuarzo, feldespatos, mica, ilita, caolinita, esmectita y minerales interestratificados, junto con óxidos de hierro. La gran diferencia mineralógica entre ellas radica en la presencia de calcita y dolomita que en la muestra Gu-4 resulta inapreciable y en cambio en la Gu-5 ambos minerales son muy abundantes.

3.2. Transformaciones durante la cocción

Al incrementarse la temperatura durante la cocción, las arcillas sufren progresivamente diversas transformaciones mineralógicas y morfológicas. En la tabla III aparecen los minerales más representativos existentes a cada temperatura.

A 700°C ambas muestras presentan una composición mineralógica análoga a la encontrada en sus respectivas muestras originales. Tan sólo es notable destacar la desaparición de la caolinita, la esmectita y los minerales interestratificados, debido a deshidroxilación y conversión en sustancias amorfas.

A 800°C en la muestra Gu-4 aparece la gehlenita ($Ca_2Al_2SiO_4$) formada probablemente por reacción de la alúmina y la sílice procedente de los minerales de la arcilla con la calcita o el CaO procedente de su descomposición (5). En la muestra Gu-5 resulta claramente visible el comienzo de la descomposición de la calcita en CaO.

A 900°C la mica, la ilita y los feldespatos comienzan a perder cristalinidad, aunque la proporción de minerales de alta temperatura de formación apenas se ve afectada en la muestra Gu-4. En la muestra calcárea Gu-5, sin embargo, aparece de forma clara la wollastonita ($CaSiO_3$) y la anortita ($SiO_2Al_2O_8Ca$).

En el intervalo 1.000-1.100°C, en la muestra Gu-4 desaparecen definitivamente los silicatos alumínico potásicos y se mantienen en las mismas proporciones la anortita y la gehlenita. Es destacable la presencia del cuarzo, única especie cristalina que resiste el proceso de cocción con mínimos cambios, el incremento de los óxidos de hierro y la aparición de la mullita. En la muestra Gu-5 aumenta notablemente la proporción de anortita y mullita, y la wollastonita, debido a la abundancia de calcio en esta muestra, llega a formar el pico más intenso del espectro de difracción, desplazando al cuarzo.

El incremento de temperatura produce notables transformaciones morfológicas. Las transformaciones de los minerales de la arcilla en la muestra Gu-4, apenas tienen efectos

TABLA I

COMPOSICION QUIMICA DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS POR EDX

Muestra	Porcentaje en peso referido a los óxidos							
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2
Gu-4	61,1	28,0	0,2	0,3	3,5	1,3	5,3	0,3
Gu-5	54,2	17,0	2,7	18,1	2,6	0,4	4,7	0,3
Gu-6	59,7	23,5	0,9	6,0	3,2	0,7	5,8	0,3

TABLA II

COMPOSICION MINERALOGICA OBTENIDA POR DRX DE LAS MUESTRAS CERAMICAS

Muestra	Q	Ca	Dol	F	M	O	K	I	E	MI
Gu-4	×	+	+	+++	++++	++	++	++	++	–
Gu-5	×	+++	+++	++	+++	+	++	++	+	++
Gu-6	×	+++	++	+++	++	+	++	++	++	–

Clave: Q=cuarzo; Ca=calcita; Dol=dolomita; F=feldespatos;M=mica;O=óxidos de hierro; K=caolinita; I=ilita; E=esmectita; MI=minerales interestratificados.

I/I_0: + (0,5-2%); ++ (2-10%); +++ (10-25%); ++++ (25-95%);× (la intensidad máxima).

TABLA III

COMPOSICION MINERALOGICA DE LAS MUESTRAS DESPUES DE UN CALENTAMIENTO HASTA LA TEMPERATURA INDICADA

Muestra	Temperatura (°C)	Q	Ca	F	M	O	I	W	A	G	Mu
Gu-4	700	×	–	++	+++	++	++	–	–	–	–
	800	×	–	++	+++	++	++	–	–	++	–
	900	×	–	++	++	++	–	–	–	++	–
	1.000	×	–	–	–	++	–	–	++	++	+
	1.100	×	–	–	–	+++	–	–	++	++	++
Gu-5	700	×	+++	–	++	–	++	–	–	–	–
	800	×	+++	–	+	–	++	–	–	–	–
	900	×	++	–	+	–	+	++++	++	–	++
	1.000	×	–	–	–	–	–	++++	++	–	++
	1.100	++++	–	–	–	–	–	×	+++	–	+++

Clave: Q=cuarzo; Ca=calcita; F=feldespatos; M=mica; O=óxidos de hierro; I=ilita; W=wollastonita; A=anortita; G=gehlenita; Mu=mullita.

morfológicos y, solamente, se produce una pequeña disminución de la porosidad por la formación de uniones interparticulares. A partir de 900°C, sin embargo, un gran número de partículas comienzan progresivamente a desaparecer, al agruparse en masas compactas con signos de vitrificación. A 1.100°C la vitrificación es casi total (fig. 2 a) apareciendo una superficie relativamente lisa con escasos pero grandes poros.

La muestra Gu-5 muestra un comportamiento completamente distinto, tal y como les ocurre a las arcillas calcáreas (6). A 800°C las partículas de carbonatos comienzan a desaparecer. La descomposición de la calcita y su posterior conversión en silicatos cálcicos y aluminocálcicos, desarrolla una estructura porosa prácticamente invariable en todo el rango de temperatura 900-1.100°C (fig. 2 b y 3 a y 3 b).

La muestra Gu-6, tal y como era de esperar teniendo en cuenta las proporciones de mezcla utilizadas en su preparación, durante la cocción desarrolla una estructura intermedia aunque más cercana a la Gu-4 (fig. 2 c).

Del estudio de los materiales naturales utilizados tradicionalmente por la alfarería de Guadix, se desprende que se emplean materiales de granulometría fina de dos tipos: a) detrítico, de origen fluvial (Plioceno) formado por cuarzo, feldespatos, micas, esmectitas y variables cantidades de óxidos de hierro (Gu-4); b) margas y limos (Mioceno) localizados en los bordes de la depresión de Guadix formados por análogos minerales pero con una gran abundancia de carbonatos en forma de calcita y dolomita (Gu-5).

Debido a su diferente composición ambas muestras presentan un comportamiento muy diferente durante la cocción. El material ilítico Gu-4 hasta 900°C muestra una pequeña disminución de la porosidad con la elevación de la temperatura, debido a la deshidratación y posterior deshidroxilación de los minerales de la arcilla, lo que origina la formación de uniones interparticulares. A partir de 900°C comienza la vitrificación y simultánea aparición de mullita. A 1.100°C la vitrificación es completa con una disminución global de la porosidad aunque se desarrollan poros de gran tamaño.

En el material calcáreo Gu-5 la descomposición de la calcita es claramente visible a partir de 800°C. A 900°C la desaparición de la calcita es total y, debido a la simultánea formación de silicatos cálcicos y aluminocálcicos, se crea una estructura muy porosa con tamaño de poro pequeño, que persiste casi invariablemente hasta 1.100°C.

En la mezcla industrial Gu-6, la disminución de la porosidad por vitrificación del componente Gu-4 es, en parte, contrarrestado por la contribución del componente Gu-5 manteniendo una estructura porosa. El resultado es un material fundamentalmente parecido al Gu-4, pero que en el rango de temperatura 900-1.000°C mantiene una porosidad mucho menos variable que éste.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración prestada por don Miguel Cabrerizo, Profesor de Cerámica de la Escuela de Artes y Oficios de Guadix y los Directores de los talleres alfareros de Guadix. Asimismo, agradecen la contribución de doña M. de Loreto Bajón, ayudante de Investigación del C.S.I.C.

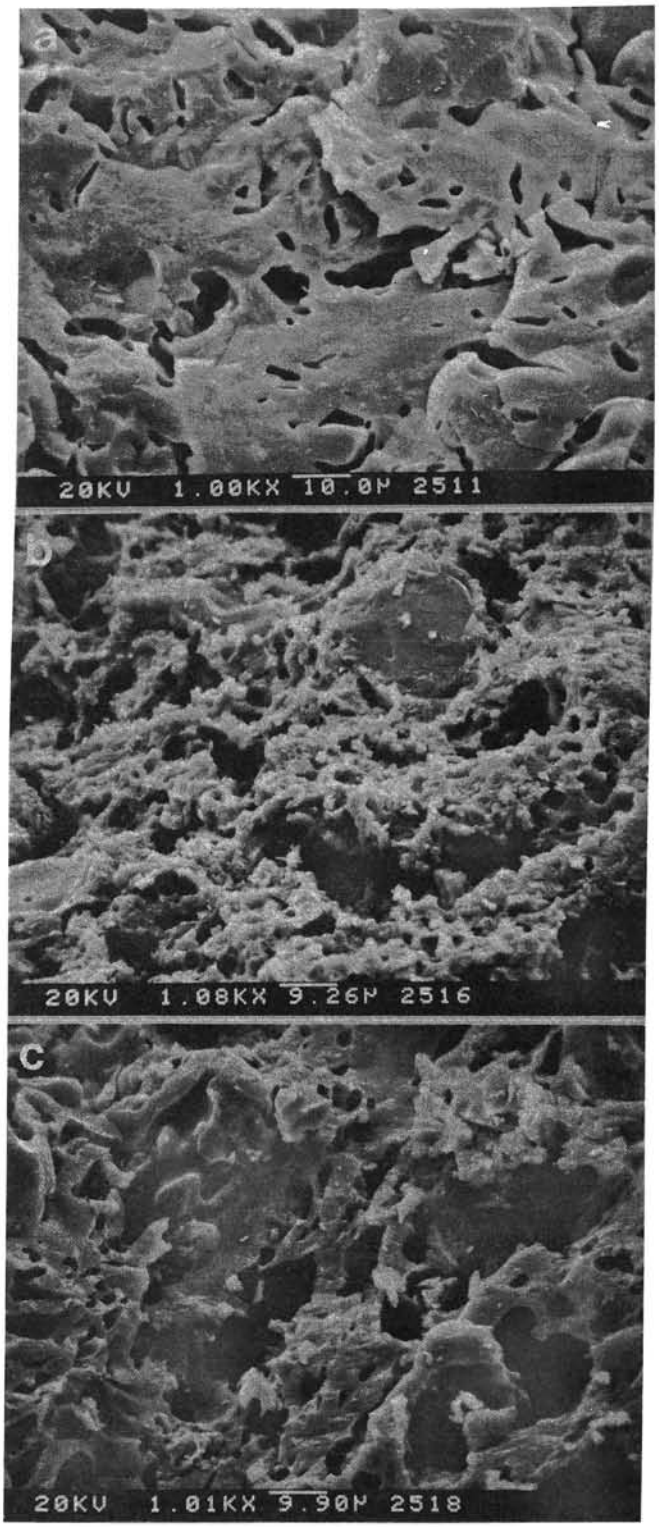

Fig.2.—*a) Micrografía SEM de la muestra Gu-4 tratada térmicamente a 1.100°C.*
b) Micrografía SEM de la muestra Gu-5 tratada térmicamente a 1.100°C.
c) Micrografía SEM de la muestra Gu-6 tratada térmicamente a 1.100°C.

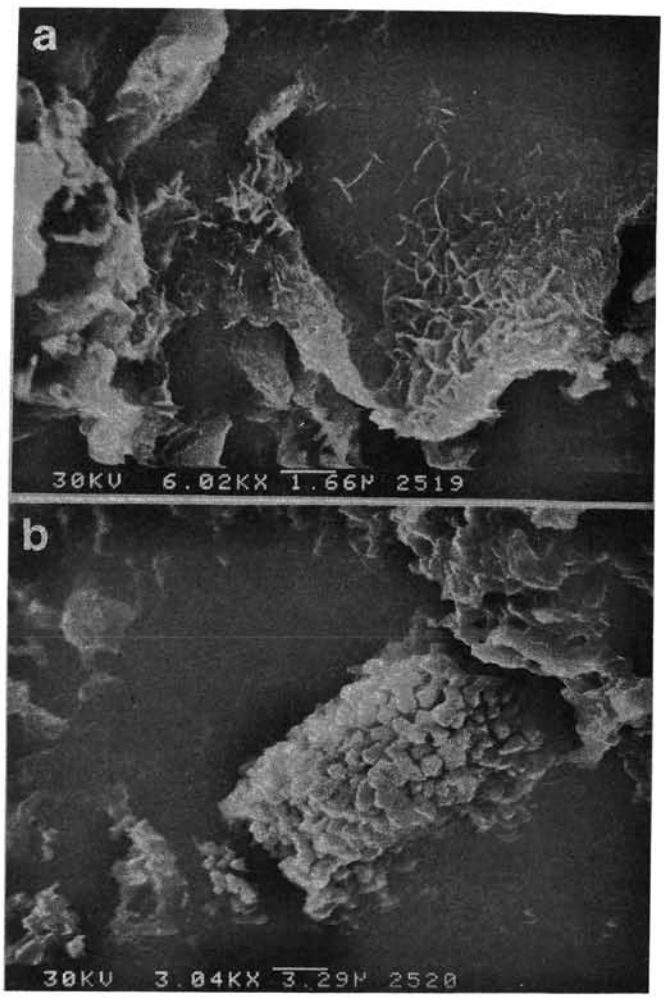

Fig. 3.—*Micrografía SEM de silicatos cálcicos en la muestra Gu-5.*
a) Tratada térmicamente a 900°C.
b) Tratada térmicamente a 1.100°C

BIBLIOGRAFIA

1. DE ANDRÉS GÓMEZ DE BARREDA, A.; MENÉNDEZ APARICIO, P.; GARCÍA RAMOS, G.; RAIGÓN PICHARDO, M.; PALACIOS, J. M., y SÁNCHEZ SOTO, P.: El centro alfarero de Guadix (Granada) y sus arcillas cerámicas. III Jornadas Luso-Españolas de Cerámica y Vidrio. Mayo 1988. Leiria (Portugal).
2. SEBASTIÁN PARDO, E.; RODRÍGUEZ GALLEGO, M., y LÓPEZ AGUAYO, F.: Mineralogía de los sedimentos Mioceno-Pleistoceno de la depresión de Guadix-Baza (Granada). I. Origen de los minerales de la arcilla. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 2 (1981), 279-292.
3. LÓPEZ AGUAYO, F.; SEBASTIÁN, E.; HUERTAS, F., y LINARES, J.: Mineralogy and genesis of the bentonites of the 'Fardes Formation', middle subjetic, Granada province, Spain. *Min. Petrogr. Acta,* 29A (1985), 303-311.
4. BRINDLEY, B. W., y BROWN, G.: Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. *Min. Soc.* 5 London (1980).
5. GONZÁLEZ GARCÍA, F.; GARCÍA RAMOS, G.; ROMERO ACOSTA, V., y GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, M.: Arcillas empleadas en la fabricación del azulejo artístico de Sevilla. Propiedades y transformaciones por cocción. I. Materiales que contienen carbonato de calcio. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 27 (1988), 215-223.
6. TITE, M. S., y MANIATIS, Y.: Scanning electron microscopy of fired calcareous clays. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 74 (1975), 19-22.