

ARCILLAS CERAMICAS DE NAVARRA

Yacimientos de Pueyo, Caparroso, Castejón y Olite

J.M. SANCHEZ MONGE

I. SANCHEZ-CARPINTERO

I. RASINES LINARES

J. IÑIGUEZ HERRERO

Facultad de Ciencias. Universidad de Navarra.

Instituto de Química Orgánica Elhuyar. C.S.I.C.

Sección de Mineralogía. Pamplona. C.S.I.C.

RESUMEN

78/4/0092A

Se han estudiado veintidós muestras de arcillas sedimentarias correspondientes a yacimientos terciarios (Oligoceno) ubicados en Navarra (Pueyo, Caparroso, Castejón y Olite). Los materiales estudiados poseen buenas propiedades cerámicas.

SUMMARY

Twenty two samples of sedimentary clays have been studied. They correspond to tertiary (Oligocene) depositse located in Navarra (Pueyo, Caparroso, Castejón y Olite). The materials studied have good ceramic properties.

RESUME

Vingt-deux échantillons d'argiles sédimentaires correspondantes à des gisements terciaries (Oligoceno) situés en Navarra (Pueyo, Caparroso, Castejón et Olite) ont été étudiés. Les matériaux étudiés ont des propriétés céramiques bonnes.

ZUSAMMENFASSUNG

Es kamen 24 Tonproben zur Untersuchung, die sedimentären Lagerstätten des Tertiärs (Oligozän) der Provinz Navarra ent-stammten. Als Fundorte wurden Pueyo, Caparroso, Castejón und Olite angegeben. Das untersuchte Material besitzt gute keramische Eigenschaften,

1. INTRODUCCION

Dentro del plan de estudio sistemático de los materiales cerámicos de Navarra iniciado por los autores (1), el presente trabajo se centra sobre diversas series de arcillas de interés cerámico, procedentes de canteras en explotación situadas en el área meridional de Navarra (Terciario continental de la Ribera).

Se han tratado un total de veintidós muestras, de canteras próximas a Castejón, Caparroso, Olite y Pueyo. Los resultados obtenidos completan los de la publicación citada, en la que se estudiaban los yacimientos de Tudela.

2. MATERIAL Y METODOS

Se han tomado muestras significativas, de cortes en explotación actual o reciente, de los niveles que, bien por su frecuencia, bien por su peculiaridad, ofrecen un mayor interés desde el punto de vista de su valor como material cerámico.

Se describen a continuación las características principales de las series seleccionadas:

Corte nº1.- Km. 31,500 de la Carretera Pamplona-Zaragoza, en el término municipal de Pueyo.

Techo 1.- 2 m. Arcilla gris, muy compacta (PUE-1), (PUE-4);

Techo 2.- 0,30 - 0,40 m. Arcilla roja, pátina gris, blanda. Fractura fácil en lascas por poseer abundantes microplanos de estratificación (PUE-5), (PUE-2).

Techo 3.- 2 m. Arcilla roja, masiva, compacta. (PUE-6), (PUE-3).

Techo 4.- 2,20 - 2,40 m. visibles. Arcilla roja, menos compacta que la del nivel 3. Fractura concoide y aspecto nodular. (PUE-7).

Corte nº2.- A 300 m: aproximadamente, al norte de Caparroso. La serie aparece bien estratificada en bancos horizontales, sin microestructuras. Solo se explotan actualmente los niveles en los que se ha tomado muestra.

Techo 1.- 2 m. Arcilla gris blanquecina, muy porosa y meteorizada (CAP-4).

Techo 2.- 0,40 m. Marga arenosa gris.

Techo 3.- 2 m. Arcilla rojiza, pátina marrón (CAP-2).

Techo 4.- 0,40 m. Arenisca margosa gris.

Techo 5.- 0,70 - 0,80 m. Arcilla roja, pátina marrón, muy compacta (CAP-2).

Muro 6.- 0,60 - 0,50 m. visibles. Arcilla muy dura y compacta, gris y amarillenta, pátina marrón (CAP-1).

Corte nº3.- A 300 m. al Oeste de la carretera de peaje del Puente de Castejón.

Techo 1.- 8. m. Arcilla roja y gris, alternando en niveles finos de 0,10 - 0,30 m. y con microestratificación acusada (CAST-1).

Techo 2.- 0,40 - 0,60 m. Arcilla roja de tono más claro que el nivel anterior.

Techo 3.- 4 m. Arcilla gris, pátina marrón, con estratificación cruzada (CAST-2).

Techo 4.- 1 m. Arcilla roja (CAST-3).

Techo 5.- 3 m. Arcilla pardo-rojiza, con intercalaciones frecuentes de yeso (CAST-4).

Muro 6.- 3 m. visibles. Arcilla rojiza, semejante a la del nivel 5, con intercalaciones esporádicas de yeso (CAST-5).

Corte nº4.- Cantera abandonada, en La Roza (Camino del Puente de Castejón).

Techo 1.- 1 m. Arcilla sabulosa, marrón-rojiza (CAST-6).

Muro 2.- 4 m. visibles. Arcilla roja (CAST-7).

Corte nº5.- Cruce de la carretera Tafalla-Peralta con la desviación hacia Olite. Esta cantera se encuentra en el flanco norte de un suave anticlinal de dirección ONO-ESE, de materiales del Oligoceno Inferior, cubierta por una terraza fluvial con cantos de naturaleza calcárea y matriz de arena gruesa.

Techo 1.- 5 - 6 m. Arcilla marrón-rojiza, untuosa y compacta. Estratificación masiva, atravesada por una red irregular de diaclasas, subparalelas a la estratificación, rellenas de yeso fibroso (OLI-1 en el techo y OLI-2 en la base).

Techo 2.- 0,40 - 0,50 m. Arcilla similar a la del nivel 1. (OLI-3).

Muro 4.- 4 m. visibles. Arcilla amarillenta con un cierto contenido en granos de cuarzo (OLI-4).

Para la caracterización de los materiales recogidos se ha realizado: análisis mecánico, determinación del contenido en carbonatos (método Bernard), análisis químico de la fracción de arcilla (2), análisis térmico diferencial (3), (4) y gravimétrico (5) y difracción de rayos X de agregados orientados con glicerina, a temperatura ambiente y después de tratamiento a 550°C (6). Se han determinado, también, los siguientes datos: coeficiente de plasticidad según Riecke, diagramas de Bourry, porosidad, contracción por calcinación a 900°C, densidad y resistencia a la compresión (7), (8), (9). Las distintas determinaciones se han llevado a cabo en el Departamento de Edafología de la Universidad de Navarra, la Sección de Mineralogía del C.S.I.C. de Pamplona y el Laboratorio de Edificación de la Escuela de Arquitectura de la misma Universidad.

Los diagramas ATD se obtuvieron en un termoanálizador Aminco 4-445/A con velocidad de calentamiento de 120 min⁻¹ y termopares de cromel-alumel. Las muestras de arcilla, de 90 mg., se diluyeron con 135 mg. de alúmina y se colocaron directamente, bien compactas, en el pozo del bloque de inconel. Como sustancia de referen-

cia se empleó una mezcla, en la misma proporción, de caolín y alúmina previamente calcinados a 1.000°C.

Las curvas ATG se registraron en una termobalanza Dupont 950, con una velocidad de calentamiento de 100°C min⁻¹. Y, en fin, los datos de difracción de rayos X se obtuvieron con radiación Cu, K_α en un difractógrafo PHILIPS PW 1.352/00, a 40 KV y 20 mA., empleando diafragmas de divergencia y receptor del 1º y 0,1 mm. respectivamente y constante de tiempo de 8 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. COMPOSICION QUIMICA Y MINERALOGICA

a) **Pueyo.** (Corte nº1). El porcentaje de carbonatos en las muestras de esta serie es elevado (Tabla I), en casi todas superior al 30 por 100, alcanzándose el 56 por 100 en la muestra PUE-4 correspondiente al techo de la serie. Sin embargo dentro de este mismo nivel, con una separación lateral de diez metros, se determina un porcentaje normal (PUE-1) del 34 por 100, por lo que se estima que la mayor proporción en carbonatos de la primera se debe a algún proceso de enriquecimiento local, sin valor significativo.

El análisis de la fracción arcilla (Tabla II) revela una pérdida de agua, por calentamiento a 105°C, muy pequeña (del 2 por 100 como máximo) o prácticamente nula (PUE-6); a su vez la pérdida por calcinación es siempre inferior al 8 por 100. El contenido en K₂O supera el 3 por 100, salvo en PUE-1, en la que resulta ligeramente inferior. En consonancia con estos datos la ilita estará presente en todas las muestras del corte, si bien acompañada por otros minerales de arcilla. Efectivamente, el porcentaje de MgO puede considerarse normal para la existencia de ilita, pero el contenido en K₂O revela que no se trata de ilita pura, ya que los valores obtenidos resultan notablemente bajos. Debe pensarse, por tanto, en otro u otros minerales, que en principio podrían ser clorita o vermiculita (Tabla II).

Las relaciones SiO₂/Al₂O₃ y SiO₂/R₂O₃ resultan bastante elevadas, oscilando las primeras entre 4 y 9 (excepto PUE-3 y PUE-6, muy altas); estas relaciones no son significativas dada la existencia de cuarzo abundante, detectada en los diagramas de difracción de rayos X. De acuerdo con esto, cabe señalar que los porcentajes de Al₂O₃ oscilan entre 15 - 25 por 100, destacando PUE-3 y PUE-6 (8,59 por 100 y 4,84 por 100 respectivamente) a las que se atribuye la existencia de montmorillonita, lo que también explica su elevada capacidad de cambio. Además, la cantidad de cuarzo es mayor en estas dos muestras. Tales consideraciones, basadas únicamente en los datos obtenidos en el análisis químico, se ponen de manifiesto en los diagramas de análisis térmico gravimétrico (ATG), que muestran una pérdida de peso a 200°C muy pequeña, seguida de una segunda pérdida de 4 - 6 por 100 entre 400°C y 600°C, típica de ilita y pérdidas totales más bien bajas (entre 7 y 8 por 100) que se atribuyen a la presencia, significativa o abundante, de otros minerales (Fig. 1). Asimismo la gráfica correspondiente a la muestra PUE-6, con una pérdida mayor a temperatura baja, confirma la presencia de montmorillonita.

En todos los diagramas de difracción de rayos X se aprecia un contenido alto en ilita (espaciados 10, 1Å; 4,78Å y 3,60Å, con intensidades relativas máximas) acompañada

TABLA I
DATOS DE ENSAYOS TECNICOS

	PUE-1	PUE-2	PUE-3	PUE-4	PUE-5	PUE-6	PUE-7
Contenido en carbonatos (1)	34,11	21,02	42,06	56,10	27,40	34,15	38,27
Análisis mecánico (1)							
Arena gruesa	—	—	0,33	0,34	0,01	4,65	—
Arena fina	0,96	0,01	6,15	31,47	7,57	31,53	0,15
Limo	30,25	22,83	42,43	19,13	32,31	14,57	44,94
Arcilla	68,77	77,15	51,08	49,05	60,10	49,25	54,91
Plasticidad							
Límite de adherencia	20,28	25,77	19,73	14,55	18,59	13,82	23,06
Límite de arrollamiento	13,34	18,00	15,66	11,24	14,36	11,52	15,25
Índice de Riecke	5,94	7,27	4,07	3,31	4,23	2,30	7,81
Resistencia a la compresión Kg/cm ²	No ha roto	181	219	(2)	278	(2)	241
Rotura a flexión Kg/cm ³	No rompe a 125	11	65	(2)	31	(2)	41
Densidad real g/cm ³	2,75	2,67	2,90	—	2,83	—	2,77
Densidad aparente g/cm ³	1,78	1,85	1,54	1,48	1,62	1,41	1,71
Porosidad total (1)	35	31	47	—	43	—	38

	OLI-1	OLI-2	OLI-3	OLI-4	CAP-1	CAP-2	CAP-3	CAP-4
Contenido en Carbonatos (1)	26,00	28,00	26,00	29,60	23,80	18,02	18,02	47,00
Análisis mecánico (1)								
Arena gruesa	0,13	0,41	0,07	0,07	—	—	—	0,02
Arena fina	3,85	1,37	2,06	2,57	1,34	0,49	0,38	1,27
Limo	18,97	22,24	30,16	23,38	31,19	41,47	48,94	39,54
Arcilla	77,04	75,97	67,71	73,98	67,47	48,03	50,67	59,17
Plasticidad								
Límite de adherencia	18,90	18,71	18,00	18,63	20,83	22,04	24,78	23,17
Límite de arrollamiento	15,05	15,03	14,44	14,40	18,28	18,98	11,82	17,41
Índice de Riecke	3,85	3,67	3,56	1,28	2,55	3,06	12,96	5,76
Resistencia a la compresión Kg/cm ²	438	284	153	212	284	250	366	144
Rotura a la flexión Kg/cm ³	125	36	18	60	5	53	78	66
Densidad real gr/cm ³	2,64	2,69	2,77	2,79	2,79	2,78	2,69	2,81
Densidad aparente gr/cm ³	1,85	1,80	1,81	1,69	1,73	1,72	1,76	1,71
Porosidad total (1)	30	33	34	39	40	38	34	39

	CAST-1	CAST-2	CAST-3	CAST-4	CAST-5	CAST-6	CAST-7
Contenido en Carbonatos (1)	28,90	6,50	23,40	8,00	11,50	13,50	25,00
Análisis mecánico (1)							
Arena gruesa	0,01	0,03	0,03	—	0,06	0,01	—
Arena fina	10,09	1,78	0,73	1,34	4,14	0,23	13,86
Limo	43,44	45,90	50,80	48,92	46,32	58,26	56,43
Arcilla	46,45	52,28	48,44	49,73	49,48	41,50	29,71
Plasticidad							
Límite de adherencia	20,96	22,69	25,96	29,98	22,26	27,65	21,90
Límite de arrollamiento	8,83	17,44	19,37	22,36	17,94	23,04	19,56
Índice de Riecke	5,86	5,24	6,58	7,61	4,32	4,61	2,34
Resistencia a la compresión Kg/cm ²	228	275	166	266	213	347	294
Rotura a la flexión Kg/cm ³	49	99	25	78	15	25	67
Densidad real g/cm ³	2,74	2,73	2,74	2,68	2,65	2,55	2,71
Densidad aparente g/cm ³	1,665	1,66	1,72	1,70	2,36	1,77	1,56
Porosidad total (1)	39	39	37	36	11	30	42

(1) Referidos a cien partes en peso de muestra.

(2) No es posible determinarla por deshacerse después del cocido.

TABLA II

DATOS DE ANALISIS QUIMICO Y CAPACIDAD DE CAMBIO DE LA FRACCION ARCILLA

	PUE-1	PUE-2	PUE-3	PUE-4	PUE-5	PUE-6	PUE-7
SiO ₂	59,64	51,71	71,13	65,39	65,71	74,34	61,40
Al ₂ O ₃	22,23	24,73	8,59	15,66	11,29	4,84	17,22
Fe ₂ O ₃	2,43	6,10	5,82	5,02	7,50	6,12	5,41
TiO ₂	0,35	0,37	0,50	0,46	0,61	0,51	0,55
CaO	1,40	1,34	0,73	0,79	0,74	0,93	1,36
MgO	3,02	2,40	1,58	2,26	1,59	1,34	1,95
K ₂ O	2,35	4,02	4,41	3,75	4,30	5,31	3,81
Na ₂ O	0,57	1,40	1,53	1,92	1,55	2,08	1,02
Pérdida por calcinación.	7,97	7,92	5,68	4,72	6,67	4,48	7,25
TOTAL	99,96	99,99	99,97	99,97	99,96	99,95	99,97
H ₂ O (105°C)	2,09	2,14	1,80	0,70	1,61	0,30	2,05
SiO ₂ /R ₂ O ₃	4,50	3,07	9,83	6,00	6,81	15,37	5,36
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,71	3,58	14,75	7,20	9,91	30,75	6,37
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	99,00	21,5	29,5	36,00	21,80	30,75	34,00
Capacidad de cambio (meq/100 g)	25,22	24,75	25,70	29,58	26,67	22,31	23,76

	CAP-1	CAP-2	CAP-3	CAP-4	OLI-1	OLI-2	OLI-3	OLI-4
SiO ₂	53,45	58,46	56,32	60,43	55,02	58,17	53,99	51,94
Al ₂ O ₃	19,42	20,54	21,19	15,37	20,43	17,45	20,02	20,45
Fe ₂ O ₃	7,33	5,77	7,56	4,89	6,46	7,53	6,27	7,79
TiO ₂	0,78	0,66	0,64	0,55	0,55	0,58	0,53	0,54
CaO	0,77	0	0	2,16	1,41	1,45	1,37	0
MgO	2,76	2,40	2,05	2,57	3,05	2,07	2,94	3,68
K ₂ O	4,14	3,78	2,98	3,00	3,66	3,74	3,63	4,25
Na ₂ O	0,70	0,69	0,23	0,34	0,93	0,76	0,69	0,83
Pérdida por calcinación.	10,64	7,70	9,00	10,66	8,45	8,21	10,53	10,51
TOTAL	99,99	100,00	99,97	99,97	99,96	99,96	99,97	99,99
H ₂ O (105°C)	3,41	2,52	2,01	3,81	2,39	1,90	4,86	2,45
SiO ₂ /R ₂ O ₃	3,87	4,04	3,72	5,55	3,79	4,36	3,87	3,44
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,68	4,85	4,65	6,66	4,55	5,65	4,68	4,30
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	22,25	24,25	18,60	33,33	22,75	19,20	22,25	17,20
Capacidad de cambio (meq/100 g)	37,10	58,68	66,93	32,83	21,80	22,80	25,22	24,90

	CAST-1	CAST-2	CAST-3	CAST-4	CAST-5	CAST-6	CAST-7
SiO ₂	76,32	57,87	51,27	55,56	52,08	50,06	65,55
Al ₂ O ₃	4,12	22,07	23,46	22,98	23,29	25,68	11,46
Fe ₂ O ₃	5,31	6,31	8,17	6,40	7,22	5,69	8,38
TiO ₂	0,99	0,69	0,67	0,67	0,76	0,65	1,01
CaO	1,64	0	0	0	0	0,70	0,82
MgO	1,77	2,03	3,23	2,59	2,82	2,52	1,78
K ₂ O	3,50	3,86	3,77	3,84	4,50	3,87	3,93
Na ₂ O	0,55	1,21	0,78	1,12	0,98	0,55	0,75
Pérdida por calcinación.	5,79	5,92	8,63	6,93	8,32	10,24	6,28
TOTAL	99,99	99,96	99,98	99,99	99,97	99,96	99,96
H ₂ O (105°C)	1,64	1,08	2,38	1,58	2,09	2,84	1,01
SiO ₂ /R ₂ O ₃	18,14	3,84	3,03	3,54	3,31	2,96	6,81
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	31,75	4,57	3,69	4,18	3,91	3,32	9,91
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	42,33	24,00	17,00	23,00	21,50	27,67	21,80
Capacidad de cambio (meq/100g).	33,95	20,37	30,55	46,56	34,92	32,01	31,04

por clorita y vermiculita escasas. Además y dado el descanso que en su intensidad relativa experimenta el pico de 7,18 Å al calentar la muestra a 550°C, es posible la existencia de caolinita (PUE-2 y PUE-3), si bien la permanencia de los espaciados de clorita en tales condiciones térmicas impide asegurarlo, mientras que en PUE-4, PUE-5, PUE-6 y PUE-7 la probabilidad para caolinita es mayor, dada la intensidad correspondiente a 7,18 Å. En cuanto a otros minerales, puede decirse que todas las muestras de la serie (excepto PUE-1) contienen montmorillonita en proporciones muy variables siendo únicamente significativa en PUE-3 y PUE-6.

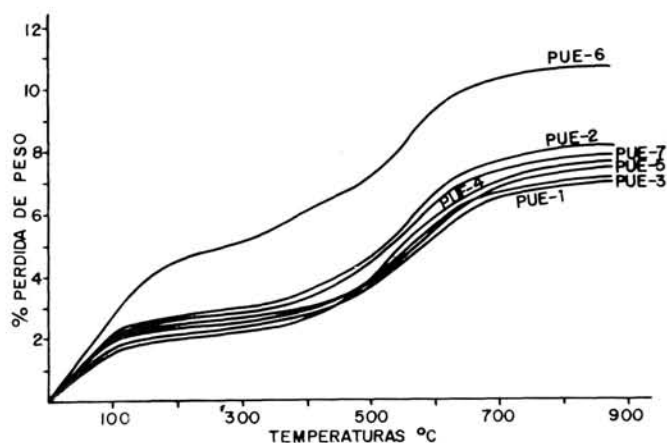


Fig. 1: Curvas ATG de la fracción arcilla, de la serie de Pueyo.

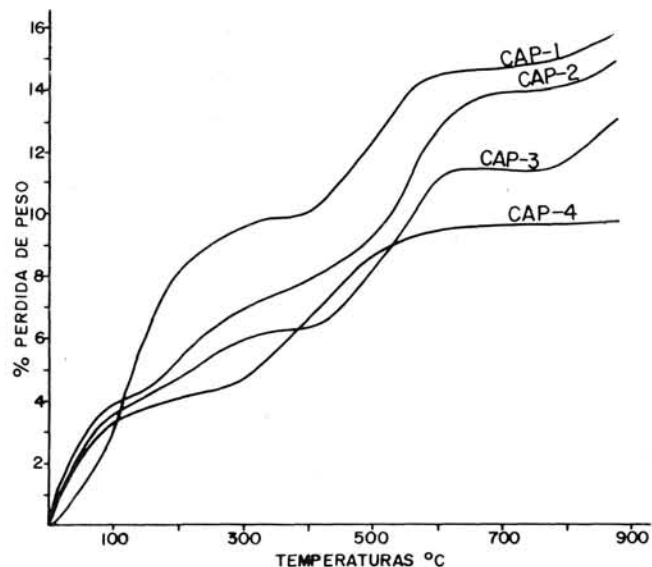


Fig. 2: Curvas ATG de la fracción arcilla, de la serie de Caparoso.

En los diagramas de análisis térmico diferencial se observa un primer endotérmico doble a 150°C aproximadamente, debido a la coexistencia de illita y montmorillonita (PUE-3, PUE-4, PUE-5, PUE-6 y PUE-7) y de illita y vermiculita en las otras dos. A 550°C aparece otro endotérmico, característico de illita, más o menos modificado, bien en su profundidad, por la presencia de caolinita (PUE-2, PUE-3, PUE-4, PUE-5, PUE-6 y PUE-7) que lo intensifica, bien en su simetría por la existencia de pseudoclorita y montmorillonita, dando un pico abierto, redondeado y asimétrico (fig. 5).

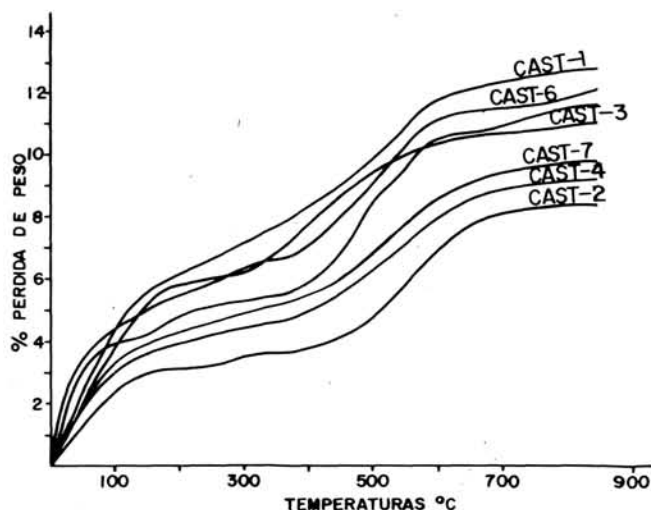


Fig. 3: Curvas ATG de la fracción arcilla, de la serie de Castejón.

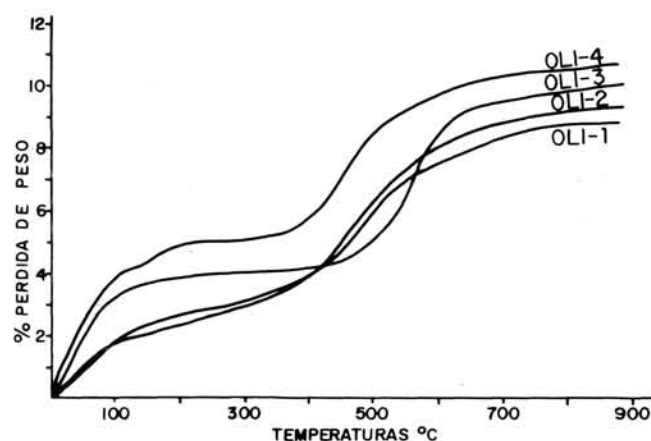


Fig. 4: Curvas ATG de la fracción arcilla, de la serie de Olite.

La presencia de un exotérmico a 350°C en todas las muestras se debe a materia orgánica firmemente incorporada, que disminuye, sin llegar a desaparecer totalmente, al tratar las muestras repetidas veces con agua oxigenada (destaca en PUE-6 la intensidad de este efecto). A 400-450°C se señala una inflexión, más o menos acusada según las muestras, de carácter exotérmico, que puede ser atribuida a formas de hierro amorfas, pues desaparece totalmente en las curvas obtenidas en muestras tratadas con reactivo de Tamm.

b) **Caparoso** (Corte n°2). El porcentaje de carbonatos en esta serie resulta inferior al 24 por 100. Sólo se exceptúa CAP-1, con un 47 por 100, que no se estima significativa por corresponder al techo visible del corte.

En la Tabla I, de resultados analíticos procedentes de la fracción arcilla, se expresan unas pérdidas de agua por calentamiento pequeñas (varían entre 2 y 4), mientras que la pérdida por calcinación oscila entre 7,70 en CAP-2 y 10,66 en CAP-1. Al variar el contenido en K₂O entre 2,98 y 4,14 cabe suponer que el mineral más significativo sea illita, acompañada de otros minerales arcillosos en proporciones menores. También la proporción de MgO (2,05 - 2,76 por 100) está de acuerdo con la existencia de illita.

El cuarzo, relativamente abundante, enmascara el significado de las relaciones SiO₂/Al₂O₃ y SiO₂/R₂O₃. De otra parte, pueden considerarse normales los porcentajes

de Al_2O_3 (entre 15 y 22 por 100), habida cuenta de que además de illita se encuentran otros minerales.

Las capacidades de cambio, altas en CAST-2 y CAST-3 y superiores a las que se encontrarían con illita pura en CAST-1 y CAST-4, pueden justificarse por la presencia de montmorillonita, claramente identificada por otra parte en los diagramas de difracción de rayos X. Estos evidencian el carácter mayoritario de illita en todas las muestras, así como la existencia de montmorillonita (muy escasa en CAP-1), pseudoclorita (CAP-1), vermiculita (CAP-3) y caolinita (CAP-1, CAP-2 CAP-3).

Los diagramas de ATG (fig. 2) muestran una pérdida de peso del 4 por 100 a 150-200°C, excepto en CAP-4, que alcanza a 200-300°C un valor muy próximo al 10 por 100. En el intervalo de 300°C a 550-600°C la pérdida de peso es variable, con totales del 7 por 100 en CAP-1, 11 por 100 en CAP-2, 13-14 por 100 en CAP-3 y 14-15 por 100 en CAP-4. Todas las curvas pueden atribuirse a illita, si bien quedan modificadas en el primer tramo por la proporción variable de montmorillonita, que resulta mínima en CAP-1 (también acusada por la intensidad relativa del espaciado de 18 Å) y máxima en CAP-3 y CAP-4.

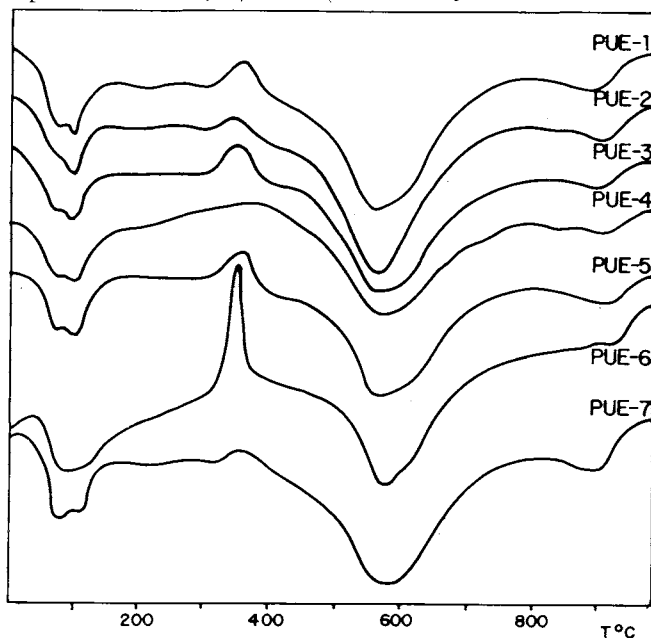


Fig. 5: Diagramas ATD de la fracción arcilla. Pueyo.

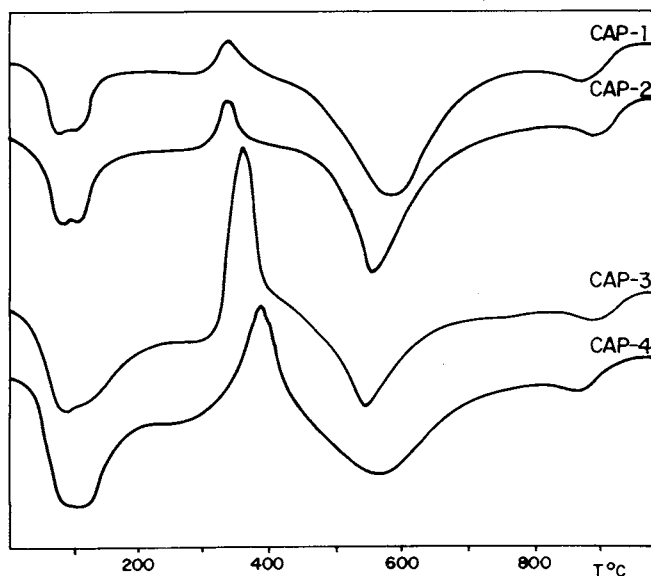


Fig. 6: Diagramas ATD de la fracción arcilla. Caparrosó.

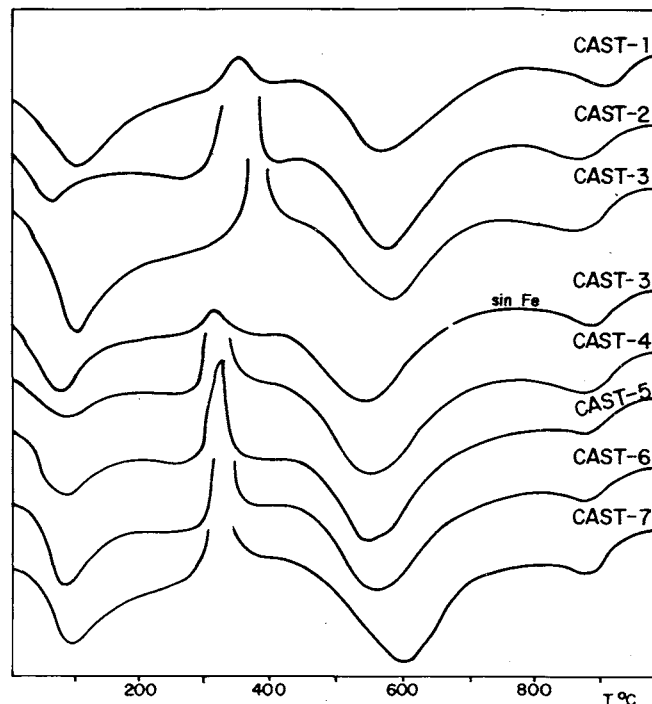


Fig. 7: Diagramas ATD de la fracción arcilla. Castejón.

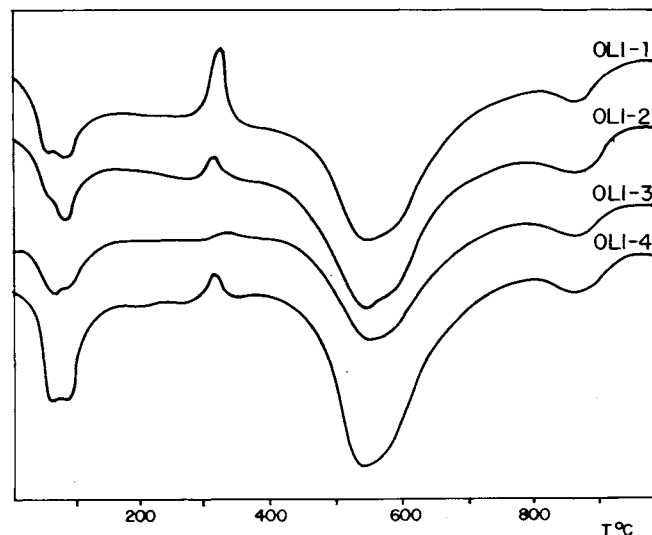


Fig. 8: Diagramas ATD de la fracción arcilla. Olite.

Finalmente, los diagramas de ATD confirman que en toda la serie coexisten illita y motmorillonita (endotérmico doble, a 150°C) junto con cáolinita, en CAP-2 y CAP-3 (mayor profundidad del segundo endotérmico, a 550°C) o con pseudoclorita en CAP-1 (fig. 6).

También se aprecia en CAP-1 y CAP-2 un exotérmico a 350°C debido a materia orgánica, a la que se suman en CAP-3 y CAP-4 formas de hierro amorfas. De este modo se amplía la intensidad del efecto y se desplaza a temperaturas algo más altas.

c) Castejón. (Cortes nº3 y nº 4). A pesar de que ambos cortes se hallan muy próximos la explotación del segundo, la Roza, se ha abandonado.

El porcentaje de carbonatos resulta elevado en unos niveles (CAST-1 y CAST-3) y medio, o incluso bajo, en otros (6,50 en CAST-2 y 8 por 100 en CAST-4).

Como parece habitual en estas arcillas terriciales, además de ilita (10, 1 Å; 4,98 Å; 3,36 Å; 2,51 Å; 2,00 Å) presente en todas las muestras como mineral más abundante, se encuentra un cortejo mineralógico similar al de las restantes series estudiadas en este trabajo y en el anterior (1). Existe montmorillonita en todas las muestras, aunque en muy escasa cantidad, a excepción de CAST-1, en la que la intensidad relativa al reflejo a $18\text{\AA}$ es notable, así como la pérdida de peso a 550°C , que aumenta hasta 13 por 100 aproximadamente. En esta muestra, además, se observa un contenido bajo en Al_2O_3 y alta capacidad de cambio. Ambos se justifican por la presencia del citado mineral; asimismo, las curvas ATD manifiestan un desplazamiento hacia temperaturas más altas del endotérmico a 600°C , atribuible a montmorillonita.

En los diagramas de difracción de rayos X de todas las muestras aparecen los reflejos típicos de caolinita, clorita y vermiculita. La existencia de estos minerales se confirma también en las curvas de análisis térmico (figs. 3 y 7). Los análisis químicos correspondientes aparecen en la Tabla II.

El efecto exotérmico a $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$ acusa claramente la presencia de materia orgánica y formas de hierro amorfas. En una de las curvas, la que corresponde a la muestra CAST-3 tratada con agua oxigenada, la intensidad del exotérmico disminuye de modo sensible sin llegar a desaparecer totalmente.

d) **Olite.** Los análisis químicos de estas muestras, prácticamente idénticos a los de la serie de Caparroso, muestran solo capacidades de cambio inferiores, entre 21,80 y 25,82 m.e.q./100 g.; y un porcentaje de carbonatos algo más elevado, del 26 al 30 por 100.

De los diagramas de difracción de rayos X se deduce que ilita sea el material predominante en todas las muestras de esta serie, a juzgar por las intensidades máximas relativas de los reflejos correspondientes a los espaciados de 10,1; 4,98 y $3,36\text{\AA}$. También puede asegurarse la presencia de vermiculita y clorita, ambas con espaciado basal de $14,4\text{\AA}$. En efecto, de una parte la intensidad relativa del reflejo de $10\text{\AA}$ aumenta al calentar a 300°C , como consecuencia del colapsamiento que sufre el pico de $14,4\text{\AA}$ de vermiculita; y, de otra parte, este pico no colapsa totalmente en estas condiciones térmicas, confirmando la presencia de clorita. El reflejo de $7,18\text{\AA}$ puede deberse a caolinita, pero, al coincidir la clorita y vermiculita y no colapsar totalmente a 550°C , aunque disminuya su intensidad relativa, solo puede afirmarse que es posible su existencia. Unicamente el reflejo de $7,18\text{\AA}$ en OLI-2 colapsa a 550°C . Por último en OLI-1 aparece un reflejo muy poco intenso que puede atribuirse a montmorillonita, $18\text{\AA}$, posiblemente presente en una proporción mínima. El cuarzo, como es habitual en estas series, está siempre presente, con abundancia variable.

Los análisis químicos indican que el contenido en K_2O , entre 3,65 y 4,25 por 100, es inferior al que resultaría de la existencia de ilita exclusivamente y sugiere que ésta se encuentra acompañada por otros minerales. Lo mismo ocurre con el porcentaje de MgO (2,07 a 3,68). La proporción relativa de Al_2O_3 oscila entre 17,45 y 10,45 por 100, inexpresiva si se tiene en cuenta la frecuencia del cuarzo. Las capacidades de cambio arrojan valores coincidentes con la presencia de ilita como mineral de arcilla cuantitativamente dominante.

En cuanto a las pérdidas de agua por calentamiento y calcinación, ambas permiten suponer la existencia de ilita y los demás minerales determinados anteriormente.

También las curvas de ATG corresponden a ilita, pues presentan pérdidas, en el intervalo $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$, comprendidas entre el 2 por 100 (OLI-2) y el 5 por 100 (OLI-4); y una segunda pérdida, del orden del 5 por 100, que se inicia claramente a $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$ y alcanza prácticamente la constancia de peso a partir de $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$. Sólo se exceptúa la muestra OLI-3, en la cual la presencia más abundante de clorita modifica el hábito de la curva y añade una ligera pérdida de peso, del 1 por 100, en las proximidades de 900°C . No obstante, por lo que se refiere al primer tramo de las gráficas OLI-3 y OLI-4 (fig.4), la vermiculita, presente en mayor cantidad, aumenta algo la pérdida de peso.

Sólo resta confirmar la indentificación mineralógica en las curvas resultantes del análisis térmico diferencial (fig.8). En todas se aprecia un endotérmico doble entre $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$, como consecuencia de la coexistencia de ilita y vermiculita, mientras que el segundo pico endotérmico, algo más acusado en algunas y más abierto en otras, puede reflejar la presencia de caolinita y pseudoclorita en proporciones variables.

Del mismo modo que el resto de las series, las curvas ATD revelan la presencia de materia orgánica y formas amorfas de hierro.

3.2. ENSAYOS TECNICOS

Los datos obtenidos en los ensayos técnicos realizados con las muestras brutas aparecen en la Tabla I y en las figuras 9, 10, 11 y 12.

a) Composición textural

En la serie de Pueyo el porcentaje de fracción arena es muy variable: bajo (PUE-3, PUE-5), prácticamente nulo (PUE-1, PUE-2, PUE-7) o excesivamente alto (PUE-4, PUE-6); sin embargo, el contenido en fracción de arcilla no refleja estas irregularidades, pues oscila entre 50 y 75 por 100 y resulta, por tanto, elevado y homogéneo, con la excepción de PUE-4, con un 22 por 100 solamente.

Asimismo, tanto en la serie de Caparroso como en las de Castejón y Olite, el porcentaje de arena es bajo o muy bajo y las proporciones de arcilla oscilan entre 77 por 100 (OLI-1) la más elevada y 41 por 100 (CAST-6) la más baja.

b) Plasticidad

La naturaleza íltica del mineral de arcilla predominante y los contenidos en arcilla, medianos o moderados en general, explican que el índice de Riecke alcance, en casi todas las muestras estudiadas, valores muy bajos, entre 3 y 8. Solo se exceptúa CAP-3, con 12,96. En términos generales, por tanto, puede concluirse que se trata de muestras de plasticidad escasa.

c) Contracción por calcinación

La pérdida de peso por calcinación a 900°C , referida a muestra seca a 100°C oscila, en la serie de Pueyo entre 21,9 por 100 (PUE-1) y 28,4 por 100 (PUE-4); en la de Olite son prácticamente constantes los porcentajes (entre 19,1 por 100 y 21,9 por 100); en Caparroso, la variación es algo mayor, desde 12,8 por 100 (CAP-4) hasta 21,2 por 100 (CAP-1); por último en las muestras de Castejón los valores extremos son 10,4 por 100 (CAST-2) y

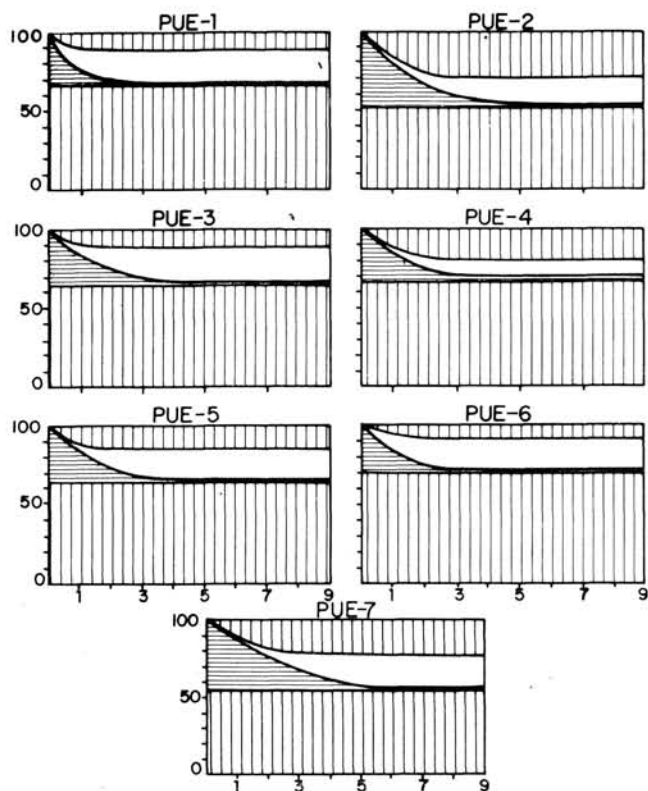


Fig. 9: Diagramas de secado a 50°C de las muestras de la serie de Pueyo.

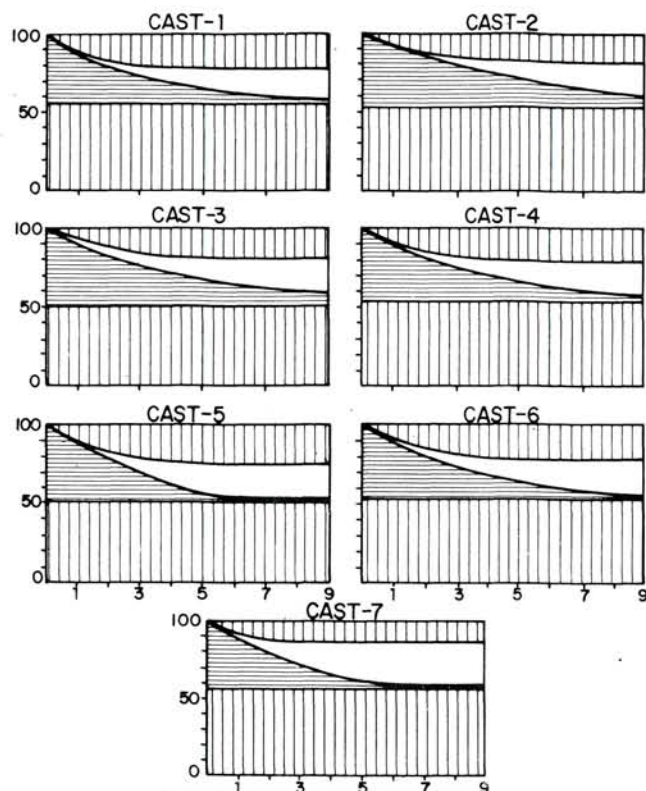


Fig. 11: Diagramas de secado a 50°C de las muestras de la serie de Castejón.

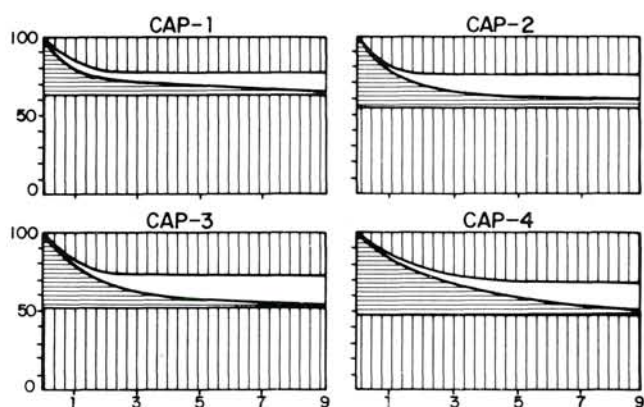


Fig. 10: Diagramas de secado a 50°C de las muestras de la serie de Caparrosa.

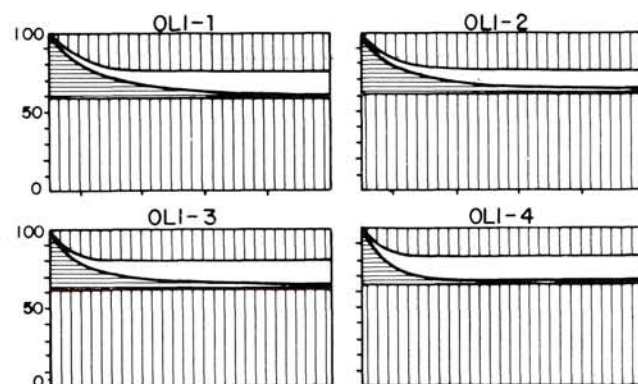


Fig. 12: Diagramas de secado a 50°C de las muestras de la serie de Olite.

17,1 por 100 (CAST-6), es decir, de una homogeneidad marcada.

La contracción de volumen por calcinación a 900°C, también referida a muestra seca a 100°C, es variable. En PUE-4, de 15,1 por 100; en PUE-2 es muy elevada; en Olite, valores comprendidos entre 5,5, y 11,9 por 100; en Castejón, prácticamente nula en CAST-7 y muy alta en CAST-5; mientras que en Caparrosa la variación resulta menor, de 10,6 por 100 en CAP-1 al 5,3 por 100 en CAP-2. En todas las probetas excepto en CAP-3 con dilatación fuerte entre 700°C y 800°, se observa dilatación entre 300°C y 700°C, seguida de fuerte contracción entre 700 y 900°C.

La densidad aparente de las probetas calcinadas a 900°C oscila entre 1,41 y 1,85 g/cm³ en Pueyo; 1,69 y 1,85 g/cm³ en Olite; 1,71 y 1,76 g/cm³ en Caparrosa; y 1,56 y 2,36 g/cm³ en Castejón. A su vez, la densidad real varía en todas las muestras entre 2,55 y 2,90 g/cm³. Por último, las porosidades extremas según se indica en la Tabla I, es-

tán comprendidas entre 30 y 47 por 100 (excepto CAST-5 con un 11 por 100).

d) Resistencia mecánica

La resistencia mecánica a la compresión de probetas calcinadas a 900°C asciende en todas las muestras a más de 210 Kg/cm², excepto en PUE-2 (181 Kg/cm²), correspondiendo los valores más elevados a las muestras CAST-7 y PUE-5 con 194 y 278 Kg/cm² respectivamente.

La rotura a flexión muestra valores comprendidos entre 11 y 65 Kg/cm² en Pueyo, entre 15 y 99 Kg/cm² en Castejón, 18 y 125 Kg/cm² en Olite y 5 y 78 Kg/cm² en Caparrosa.

4. CONCLUSION

Todos los yacimientos estudiados están constituidos por materiales con buenas propiedades cerámicas. Se trata de arcillas predominantemente ílticas con proporciones ge-

ralmente bajas y variables de clorita, vermiculita, caolinita y montmorillonita y con porcentajes medios a altos de carbonato cálcico y finamente dividido, que no produce nódulos o manchas en los productos cocidos.

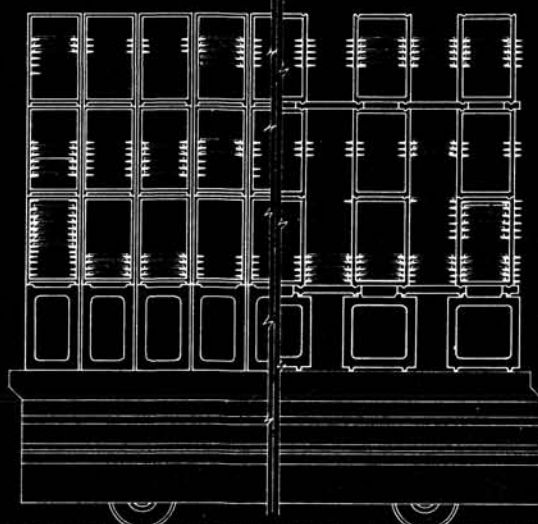
BIBLIOGRAFIA

1. I. SANCHEZ-CARPINTERO, J. IÑIGUEZ HERRERO e I. RASINES: Arcillas cerámicas de Navarra. Yacimientos de Tudela. Bol. de la Soc. Espa. de Ceram. y Vidrio. Vol 15, núm. 1 pp. 19-25. Madrid-1975.
2. I.A. VOINOVICH: L'analyse des silicates. París, 1962
3. R.C. MACKENZIE: The Differential Thermal Analysis. Londres, 1970.
4. R.C. MACKENZIE: The Differential Thermal Investigation of Clays. Londres, 1957.
5. S. CAILLERE y S. HENIN: Mineralogie des argiles. París, 1963.
6. G. BROWN: The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. Londres, 1961.
7. V. ALEIXANDRE y A. GARCIA VERDUCH: Relaciones entre algunas propiedades físicas, químicas y técnicas de las arcillas. An. Edaf. 9 (1950), 537; 10 (1951), 207; 10 (1951), 327.
8. Norma UNE 7006, Inst. Nac. Rac. Trabajo. Madrid.
9. Norma. UNE 7016, Inst. Nac. Rac. Trabajo. Madrid.

SIRMA

IBERICA S.A

gama completa
de elementos refractarios
para la fabricación
de cerámica industrial.



SIRMA

IBERICA S.A

REFRACTARIOS

INDUSTRIALES

Poligono industrial Aquiberia.
Km. 599,5 car. Madrid . Barcelona
(93) 6530851 . 6530095 . 6530105 . 6530198
Telex 51358 SIRM - E
CASTELLBISBAL (Barcelona) Apdo. Correos 5040
Barcelona, 7

Delegación Castellón: C/ Enmedio, 9 y 11 - 7º
T. (964) 214033 CASTELLON