

# Posibilidades cerámicas de las pizarras Paleozoicas de Almuradiel (Ciudad Real)

*Ceramic possibility of Paleozoic shales from Almuradiel (Ciudad Real)*

J. Parras (\*), C. Sánchez (\*\*), F.J. Luque (\*\*\*), M. Rodas (\*\*\*), y A. Acosta (\*\*)

(\*) Dpto. Ingeniería Geológica y Minera. E.U.P.A. Univ. Castilla-La Mancha. Pza. Manuel Meca, s/n. 13400-Almadén (Ciudad Real).

(\*\*) Lab. Mineralogía Aplicada. Fac.CC.Químicas. Univ. Castilla-La Mancha. Campus Universitario, s/n. (13071-Ciudad Real).

(\*\*\*) Dpto. Cristalografía-Mineralogía. Fac.CC.Geológicas. U.C.M. (28040-Madrid)

## ABSTRACT

Raw materials used in the manufacturing of white stoneware mainly consist of illitic and kaolinitic clays, containing <1.5% of iron oxides. Quartzitic sands and feldspars are commonly added to improve their physico-chemical properties. This paper deals with the ceramic applications of altered shales (illitic and pyrophyllitic clays) and with the influence of different additives on their ceramic characteristics.

**Key words:** clays, ceramic raw materials, paleozoic shales, stoneware

Geogaceta, 18 (1995), 153-156

ISSN: 0213683X

## Introducción

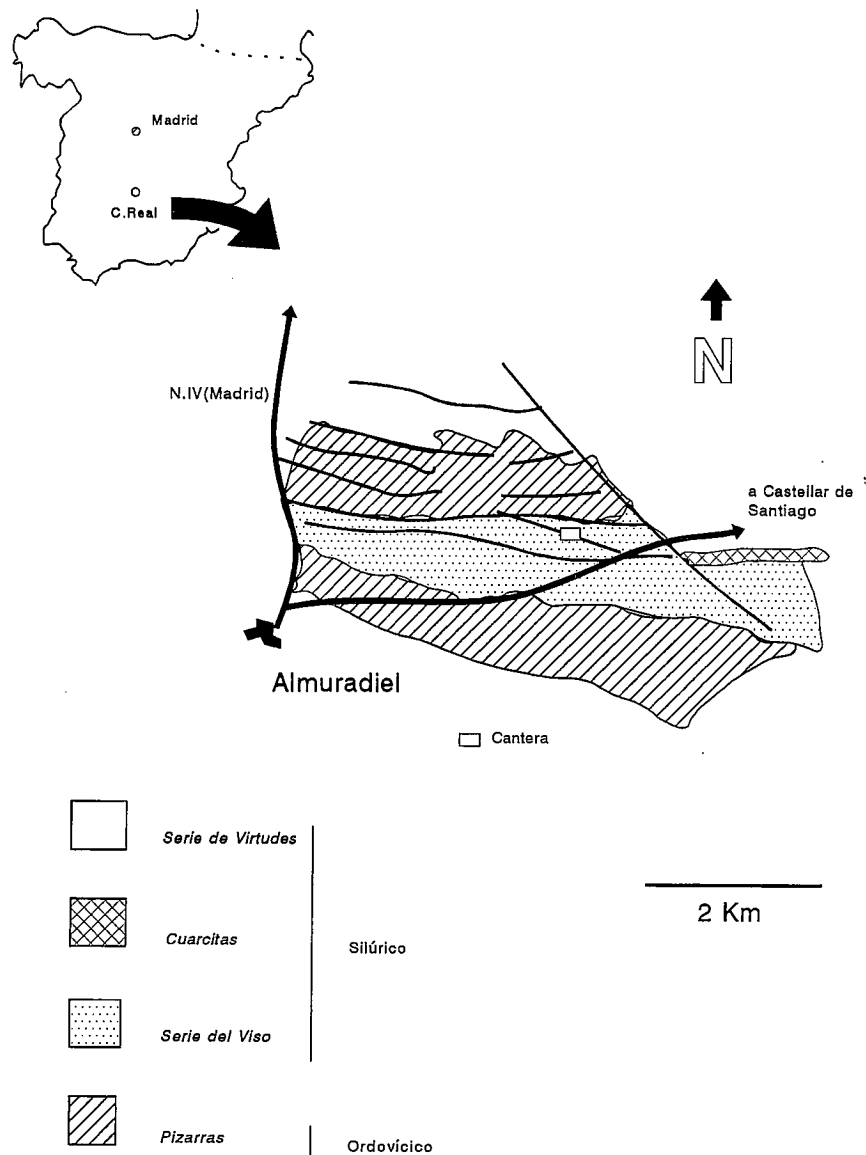
El presente estudio ha consistido en la caracterización mineralógica y química de las arcillas, así como su caracterización cerámica, para determinar su posible utilización como materia prima en la fabricación de gres.

Estos materiales corresponden a arcillas de alteración de pizarras paleozoicas, que afloran en una cantera explotada de forma intermitente, localizada a unos 3 Km al E de la localidad de Almuradiel (Ciudad Real) (Fig.1). Estas arcillas forman parte de una secuencia paleozoica constituida por una alternancia de cuarcitas y pizarras de edad Ordovícico-Silúrico, coronada de forma discordante por sedimentos pliocuaternarios.

La pizarra alterada presenta una potencia aproximada de unos 10 m, mostrando coloraciones claras (blanco, gris), tacto suave y frecuentes vetas de color rojizo de espesor centimétrico, debidas a la concentración de óxidos de hierro. De forma esporádica se observan eflorescencias de sales y concentraciones nodulares de alunita (Parras *et al*, 1992).

Fig.1.- Localización geográfica y geológica (según Galán,1972).

Fig.1.- Geographical and geological location (after Galán,1972).



**Materiales y métodos**

Se ha seleccionado una muestra representativa de la cantera para su caracterización mediante las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X (Philips PW-1710, radiación CuK $\alpha$ ) para el análisis mineralógico, tanto de la fracción total como de la fracción <2  $\mu$ m, así como el estudio de las fases de alta temperatura.
- Fluorescencia de rayos X (Philips 1404/10) para la determinación de los óxidos mayoritarios.
- Análisis granulométrico (Micromeritics-Sedigraph 5100 ET) con un rango de medida de 0.15-60  $\mu$ m.
- Determinación del límite líquido (LL), límite plástico (LP) e índice de plasticidad (IP).
- Ensayos de cocción, realizados sobre probetas prensadas con una presión de carga de 300 Kg/cm<sup>2</sup>.

El rango de temperatura varía de 900-1250°C. La cocción de las probetas se ha realizado en horno eléctrico programable. Dichos ensayos han consistido en la determinación, a distintas temperaturas, de los siguientes parámetros: contracción lineal (CL), absorción de agua (AA), densidad aparente (DA) y porosidad abierta (PA). El ciclo de cocción se ha realizado con una velocidad de calentamiento de 200°C/h y un tiempo de estancia a temperatura máxima de 2 horas.

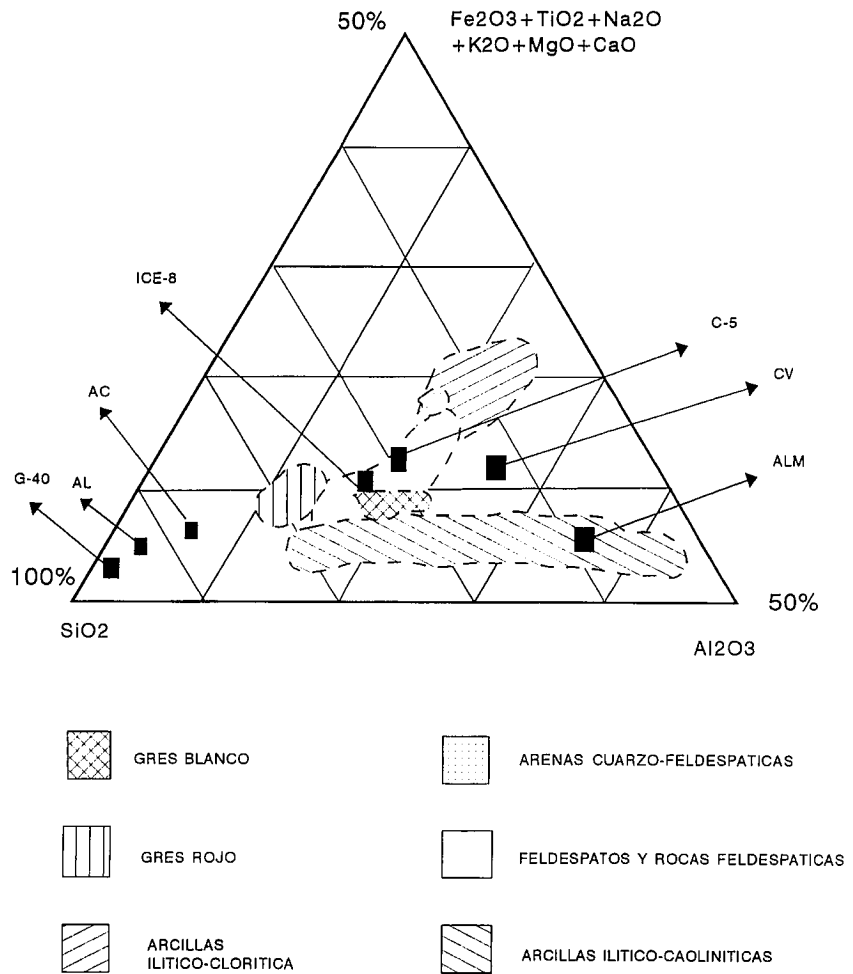
Se han añadido distintas sustancias a la muestra natural, con el fin de modificar algunas de sus propiedades, sometiéndolas al mismo ciclo de cocción. Los aditivos constituyen el 20% de las mezclas: A1 (muestra natural mas arena AL), B1 (mas arena AC), C1 (más cuarzo G-40), D1 (mas cenizas volantes), E1 (mas feldespato C-5) y F1 (mas feldespato comercial ICE-8).

**Resultados y discusión**

La composición mineralógica de la muestra estudiada (Tabla 1) está constituida esencialmente por minerales de la arcilla (mica 62%; pirofilita 34%; caolinita e interstratificado illita/esmectita <5%); como accesorio se ha detectado la presencia de cuarzo (<5%).

La composición química de este material (Tabla 1) presenta un alto contenido en SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (53.1 y 32.7%), bajos contenidos en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> (1.7 y 1.2 %), mientras que la suma de óxidos alcalinos no alcanza el 5%.

Según Fabbri & Fiori (1985), la materia



**Fig.2.- Diagrama composicional de las materias primas empleadas en la fabricación de gres (Fabbri y Fiori, 1985). ALM: muestra natural estudiada; AL y AC: arenas; G-40:cuarzo comercial; C-5, ICE-8: feldspato comercial; CV: cenizas volantes.**

**Fig.2.- Compositional diagram of raw materials used in the manufacturing of stoneware tiles (Fabbri & Fiori, 1985). ALM: studied raw material; AL & AC: sands; G-4: industrial quartz; C-5 & ICE-8: industrial feldspar; CV: fly ash.**

prima utilizada para la fabricación de gres rojo, corresponde a arcillas íltico-cloríticas, con alto contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6-8%). Para la fabricación de gres blanco se utilizan arcillas íltico-caolíníticas con un contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <1.5%. Junto con estas arcillas suelen emplearse arenas y feldspatos como materia prima complementaria. Frecuentemente, en la industria cerámica se utilizan rocas ricas en feldspatos, en lugar de feldspatos puros, debido a su bajo coste y a su contenido en cuarzo; del mismo modo, se utilizan arenas cuarzofeldespáticas en lugar de arenas ricas en cuarzo.

A partir del diagrama triangular de la figura 2 (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-suma del resto de óxidos mayoritarios) en el que se representan los campos composicionales de las materias primas usadas en la fabricación de gres, se deduce el campo teórico utilizado en la industria cerámica, para la producción de gres blanco y rojo. El campo correspondiente al gres blanco se divide en gres blan-

co potásico y sódico, según sea la naturaleza del agente fundente. En dicho diagrama (Fig.2) se han unido los dos campos a fin de simplificarlo.

Si se representa la composición química de la muestra estudiada (Fig.2), ésta quedaría incluida dentro del campo de las arcillas utilizadas en la formulación de gres blanco (campo de las arcillas íltico-caolíníticas), aunque en realidad se trata de una arcilla de naturaleza íltico-pirofilitica.

Los feldspatos empleados se sitúan dentro del campo de las rocas feldespáticas, mientras que el cuarzo comercial, así como las arenas, quedarían localizadas próximas al vértice de la SiO<sub>2</sub> (Fig.2).

El análisis granulométrico, tanto de la muestra natural como con aditivos (tabla 1) resulta en términos generales muy similar, siendo la fracción predominante la comprendida entre 2-20 $\mu$ m (tamaño limo fino-medio), con una proporción superior al 90%, excepto para las muestras A1 y B1,

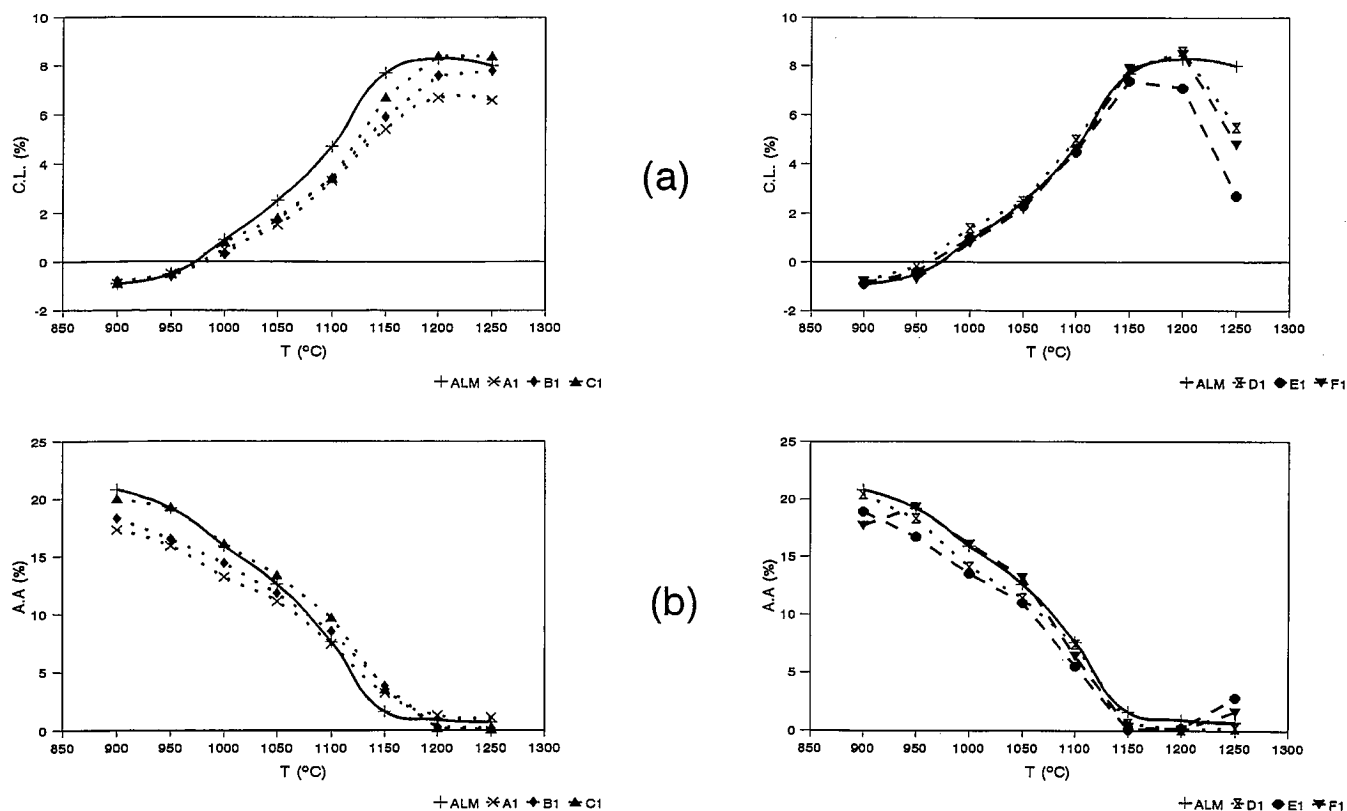
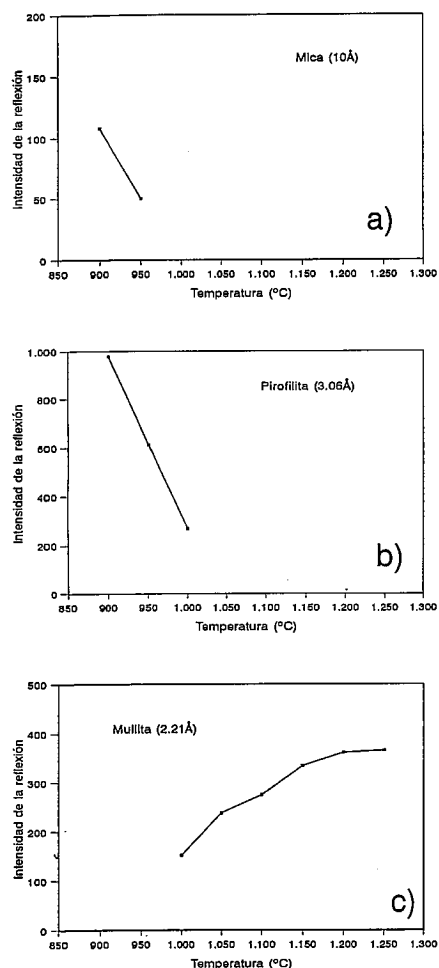


Fig. 3. - Ensayos de cocción: a) Diagrama Contracción lineal-Temperatura. b) Diagrama Absorción de agua-Temperatura.

Fig. 3.- Firing Test: a) Linear shrinkage-Temperature Diagram. b) Water absorption-Temperature Diagram.



que son ligeramente inferiores (87-88%), presentando un porcentaje mayor en la fracción >20µm (10%).

Los valores de plasticidad obtenidos (Tabla 1) para la muestra natural, ponen de manifiesto que se trata de un material plástico. Sin embargo, al adicionarle los distintos desgrasantes se han apreciado variaciones de la plasticidad, aunque por lo general poco significativas. Esto es debido a que la granulometría de los aditivos utilizados es similar a la de la muestra natural, lo que hace que no se modifique sustancialmente esta propiedad.

Al someter la muestra al ciclo de cocción, a medida que aumenta la temperatura, aumenta la contracción lineal (CL) y disminuye la absorción de agua (AA), como resultado de la formación de una fase vítrea que actúa reduciendo la porosidad de la pieza cerámica. Si la temperatura de vitrificación (temperatura a la cual la AA es nula, o prácticamente nula) resulta elevada se puede rebajar utilizando feldespato como fun-

dente.

En la muestra estudiada, la temperatura de vitrificación se alcanza a 1200°C. A esta misma temperatura el valor de contracción lineal (CL) llega a 8.3% (Tabla 2).

Para disminuir este valor de CL se han utilizado como aditivos: arenas AL y AC, cuarzo comercial y cenizas volantes. Los mejores resultados los proporcionan la arena AL (Tabla 2; Fig.3) ya que presenta una menor contracción a la temperatura de 1200°C; mientras que la arena AC, aunque reduce la contracción lineal, lo hace en menor proporción. Esto resulta evidente al observar su posición en el diagrama de la Fig. 2, donde se aprecia que este aditivo presenta un menor contenido en SiO<sub>2</sub>. La adición de cuarzo y cenizas volantes (muestras C1 y D1) no modifican este parámetro (Tabla 2; Fig.3) como consecuencia de la fina granulometría de estos aditivos.

Por otra parte, para rebajar la temperatura de vitrificación se han empleado dos fundentes (C-5, ICE-8) de los cuales el C-5 (muestra E1) es el que presenta un mejor comportamiento, reduciendo la temperatura de vitrificación a 1150°C. A esta temperatura, los valores de CL y AA son sensiblemente infe-

Fig.4.- Evolución de las fases de alta temperatura con la temperatura de cocción. a) Mica b) Pirofilita c) Mullita

Fig.4.- Evolution of high temperature phases with firing temperature: a) Mica b) Pyrophyllite c) Mullite

a) Composición mineralógica (%)	b) Composición Química (%)		c) Análisis Granulométrico			d) Ensayo de Plasticidad				
			Muestra	2 µm	2-20 µm	>20 µm	L.L.	L.P.	L.P.	
Mica	62	SiO <sub>2</sub>	53.1	ALM	1	95	4	45.8	24.4	21.4
Pirofilita	34	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.7	A1	3	87	10	48.5	26.5	22.0
Carrolinita	<5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	B1	2	88	10	47.5	28.0	19.5
1/Esmc	<5	K <sub>2</sub> O	3.4	C1	1	98	1	51.0	29.4	21.6
Cuarzo	<5	Na <sub>2</sub> O	0.6	D1	4	96	0	49.0	29.3	19.7
		MgO	0.5	E1	0	96	4	50.0	23.5	26.5
		CaO	0.3	F1	0	100	0	49.8	28.5	21.3
		TiO <sub>2</sub>	1.2							
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1							
		PPC	6.9							

Tabla 1.- a) Composición mineralógica. b) Composición química. c) Análisis granulométrico. d) Ensayos de plasticidad.

Table 1.- a) Mineralogical composition. b) Chemical composition. c) Particle size analysis. d) Plasticity test.

a) CONTRACCION LINEAL (CL)							Temperatura (°C)	b) ABSORCION DE AGUA (AA)						
ALM	A1	B1	C1	D1	E1	F1		ALM	A1	B1	C1	D1	E1	F1
-0.9	-0.9	-0.8	-0.9	-0.8	-0.9	-0.8	900	20.8	17.3	18.3	20.0	20.4	18.9	17.7
-0.5	-0.5	-0.6	-0.5	-0.2	-0.4	-0.7	950	19.2	15.9	16.5	19.3	18.3	16.7	19.3
0.9	0.5	0.3	0.8	1.4	1.0	0.8	1000	15.9	13.2	14.4	16.1	14.1	13.5	16.1
2.5	1.5	1.7	1.8	2.5	2.3	2.2	1050	12.6	11.1	11.8	13.4	11.4	11.0	13.2
4.7	3.3	3.4	3.4	5.0	4.5	4.6	1100	7.6	7.4	8.5	9.7	7.4	5.5	6.4
7.7	5.4	5.9	6.7	7.9	7.4	7.9	1150	1.6	3.2	3.8	3.5	0.6	0.1	0.3
8.3	6.7	7.6	8.4	8.6	7.1	8.5	1200	0.9	1.3	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1
8.0	6.6	7.8	8.4	5.5	2.7	4.8	1250	0.7	1.1	0.2	0.1	0.2	2.8	1.6

Tabla 2.- Ensayos de cocción: a) Contracción lineal. b) Absorción de agua.

Table 2.- Firing test: a) Linear shrinkage. b) Water absorption.

a) DENSIDAD APARENTE (DA)							Temperatura (°C)	b) POROSIDAD ABIERTA (PA)						
ALM	A1	B1	C1	D1	E1	F1		ALM	A1	B1	C1	D1	E1	F1
1.5	1.5	1.6	1.5	1.4	1.8	1.6	900	31.3	26.1	29.9	30.1	28.5	33.5	28.7
1.5	1.6	1.7	1.6	1.5	1.7	1.7	950	29.6	25.3	28.0	31.7	26.8	29.3	32.7
1.7	1.9	1.8	1.7	1.7	1.8	1.8	1000	26.7	25.0	26.0	27.9	23.6	24.9	28.2
1.8	1.9	1.9	1.8	1.8	2.0	1.7	1050	23.1	21.7	22.3	24.3	20.6	21.8	22.9
2.3	2.2	2.1	2.0	2.0	2.1	2.1	1100	17.4	16.3	17.4	18.1	15.2	11.7	13.3
2.3	2.4	2.2	2.2	2.1	2.3	2.3	1150	3.8	7.8	8.3	7.7	1.2	0.3	0.8
2.4	2.5	2.4	2.3	2.3	2.4	2.5	1200	2.2	3.3	0.8	0.5	0.2	0.4	0.3
2.3	2.5	2.4	2.3	2.0	1.9	2.0	1250	1.6	2.8	0.5	0.2	0.3	5.1	3.2

Tabla 3.- Ensayos de cocción: a) Densidad aparente. b) Porosidad abierta.

Table 3.- Firing test: a) Bulk density. b) Open porosity.

riores a los de la muestra natural. Las deformaciones de la pieza cerámica, que se observan por el cambio de pendiente en las curvas (Tabla 2; Fig.3) con respecto a las muestras E1 y F1, son debidas a un exceso en la proporción de fundente empleado.

Los valores de densidad aparente (DA) y porosidad abierta (PA) (Tabla 3), al igual que los de CL y AA, aumentan al incrementar la temperatura y generarse la fase vítrea, dando lugar a una densificación de la pieza cerámica. El inicio de este proceso de densificación se hace patente a partir de 1050°C. En-

tre 1150 y 1250°C, los valores de DA se mantienen más o menos constantes, excepto para las muestras E1 y F1, en las que a 1250°C se observa una disminución de la DA y por consiguiente un aumento notable de la porosidad abierta.

La tendencia evolutiva de las distintas fases minerales en función de la temperatura se muestra en la figura 4, donde se ha escogido la intensidad de una determinada reflexión, en la cual no existe interferencias con las reflexiones de otros minerales (10Å para la mica, 3.06Å para pirofilita y 2.21Å para la mullita).

El estudio de las fases de alta temperatura pone de manifiesto por una parte, que la mica permanece como tal hasta 950°C, mientras que la pirofilita permanece hasta 1050°C. Udagawa (1955) propone que a una temperatura de 600°C se produce una reorganización estructural de la mica, dando lugar a la formación de mica anhidra (formada por cadenas en zig-zag de octaedros compartiendo caras y tetraedros de SiO<sub>2</sub> distorsionados), la cual persiste hasta 1000°C. A partir de 1050°C las cadenas octaédricas se reorganizan (compartiendo las aristas) y tanto la mica como la pirofilita se transforman en mullita, que representa la única fase cristalina existente a partir de esta temperatura, conservándose hasta la temperatura máxima de cocción (1250°C). Se ha observado la presencia de cuarzo hasta 950°C tan solo como indicio. Simultáneamente a la generación de mullita se forma una fase vítrea que se detecta en difracción de rayos X por un aumento del fondo.

### Conclusiones

Los resultados mineralógicos y químicos obtenidos, así como las características cerámicas que presentan, ponen de manifiesto que estos materiales son adecuados para la fabricación de gres blanco.

Algunas de sus propiedades (CL, AA) pueden ser modificadas con la adición de determinadas sustancias, que mejoran, tanto la contracción lineal como la temperatura de vitrificación. De los desgrasantes utilizados, los mejores resultados obtenidos han sido con la arena AL (muestra A1) presentando, a la temperatura de vitrificación (1200°C), la menor contracción lineal (6.7%).

De los fundentes empleados, el que muestra valores más adecuados es el C5 (muestra E1), ya que además de rebajar la temperatura de vitrificación a 1150°C, presenta menor contracción lineal (7.4%). La proporción de fundente utilizado sería en todo caso inferior al 20%, para no producir una excesiva deformación de la pieza cerámica.

### Referencias

Fabbri B.; Fiori C. (1985). *Miner. Petrogr. Acta*. Vol. 29-A, pp 535-545.  
 Galan Huertos E. (1972). *Soc. Esp. Ceram. Vidrio*.  
 Parras J.; Sanchez C.; Acosta A. (1992). *Actas 3er Congreso Geológico de España*. T. III, pp: 263-267.  
 Udagawa S. (1955). *J. Japan. Ceram. Assoc.* 63, pp 517-523.