

ESTUDIO DEL YACIMIENTO DE  
HALOISITA DEL MONTE MAAZZA

FRANCISCO GIRELA VILCHEZ  
1961



Biblioteca Universitaria de Granada



01295910



Faint, illegible text at the top of the page.

Faint, illegible text in the middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.

\*\*\*\*\*  
BIBLIOTECA  
GIRELA - REJON  
\*\*\*\*\*



Excmo. Sr.:

96.

Para juzgar la tesis doctoral presentada por el Licenciado D. Francisco Girela Vilechez, sobre "Estudio del Yacimiento de Haloisita del Monte Maazza (Marruecos)", tengo el honor de proponer a V.E.M. el siguiente tribunal, acordado en Junta de Facultad:

PRESIDENTE: D. Angel Hoyos de Castro;

VOCALES: D. Fermín Capitán García, D. José Ma Fontboté Mussolas, D. Francisco González García (catedrático de la Universidad de Sevilla) y SECRETARIO, D. Juan de Dios López González.

SUPLENTE:

PRESIDENTE, D. José Ma Clavera Armenteros; y VOCAL, D. José Borreros Velilla.

Dios guarde a V.E.M. muchos años.  
Granada, 25 de mayo de 1961.  
EL DECANO,

Excmo. Sr. Rector Magnífico de esta Universidad.



T 2-9

UNIVERSIDAD DE GRANADA	
FACULTAD DE CIENCIAS	
Ent. da	N.º 161.
	Fecha 6 MAY. 1961

R. 18882

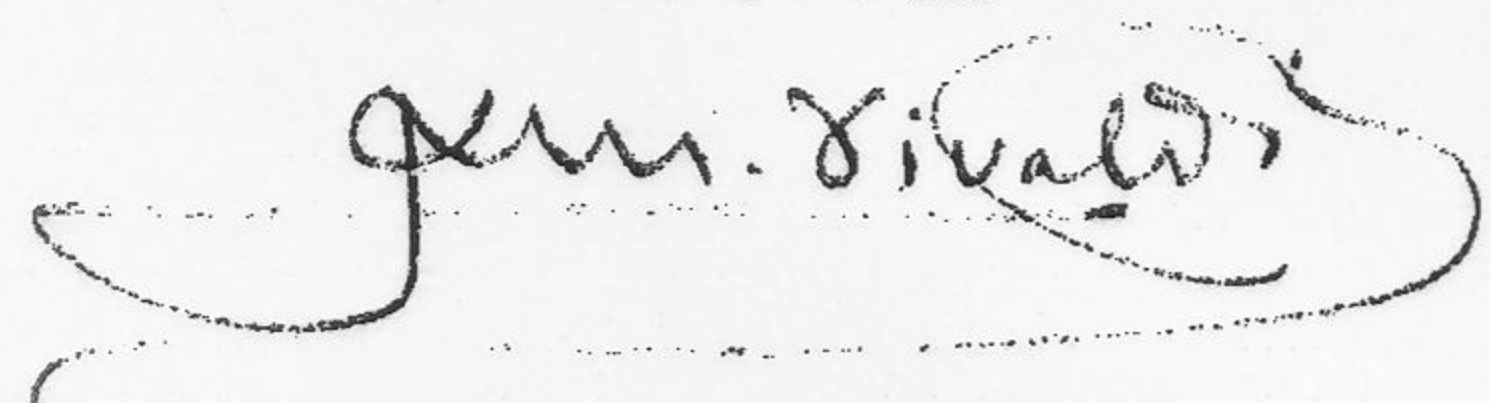
LIBRARY	
613415992	
1535393K	

ESTUDIO DEL YACIMIENTO DE HALOISITA  
DEL MONTE MAAZZA (MARRUECOS).

Con una contribucion a la técnica de ATD  
 y el Analisis Mineralogico Cuantitativo  
 de arcillas.

Visado en Granada el  
 dia 1 de mayo de 1961

El Director



Fdo. Juan L. Martin Vivaldi

MEMORIA presentada para aspirar  
 al grado de DOCTOR EN CIENCIAS

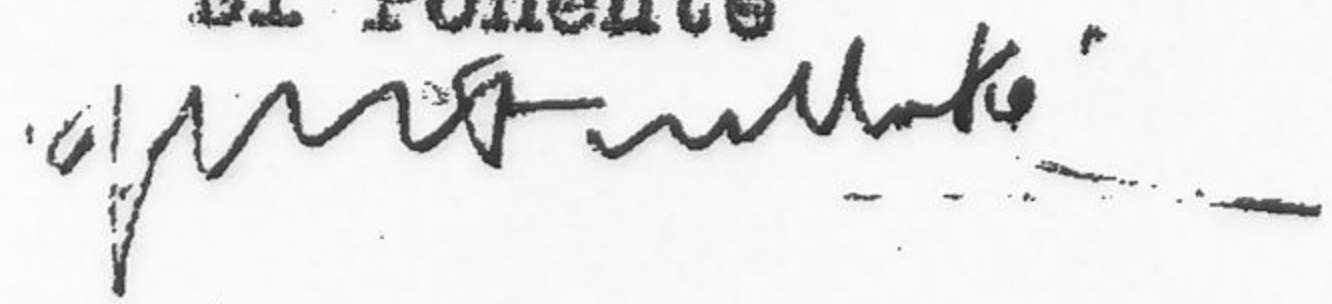
por

FRANCISCO GIRELA VILCHEZ

Granada Mayo de 1961

Visado en Granada el  
 dia 1 de mayo de 1961

El Ponente



Fdo. J. M. Fontboté



\*\*\*\*\*  
BIBLIOTECA  
GIRELA - REJON  
\*\*\*\*\*

A mi esposa y mis cuatro hijos



Conste mi más profundo agradecimiento y afecto a mi Maestro, el Dr. D. Juan Luis Martin Vivaldi, quien con su sabia y continuada labor de dirección y su siempre acertado consejo ha hecho posible la realizacion de este trabajo.

Asimismo quiero hacer constar mi agradecimiento al Prof. Dr.D. J.M. Fontboté por su muy acertada labor de supervision, y a la Estacion Experimental del Zaidin del Instituto Nacional de Edafologia del C.S.I.C. en cuyos laboratorios se realizó este trabajo.

\*\*\*\*\*  
BIBLIOTECA  
GIRELA - REJON  
\*\*\*\*\*



Introducción y agradecimientos.....	6
.....	7
.....	7
.....	35
MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.	
.....	40
.....	45
MATERIALES Y MÉTODOS DE ANÁLISIS EXPERIMENTAL	

**I N D I C E**

.....	59
.....	68
.....	82
.....	84
.....	86
.....	98
.....	111
.....	117
.....	124
.....	128
.....	133
.....	136
.....	141
.....	153
.....	159
.....	160
.....	162



I N D I C E

\*\*\*\*\*  
BIBLIOTECA  
GIRELA - REJON  
\*\*\*\*\*

Pgnas.

Advertencias y Abreviaturas.....	6
<b>I.- INTRODUCCION.</b>	
1.- Objeto del trabajo.....	7
2.- Antecedentes acerca de la Haloisita.....	9
3.- Algunas consideraciones geológicas y litológicas de la region.....	36
<b>II.- MATERIAL Y METODOS EXPERIMENTALES.</b>	
1.- Descripción del yacimiento y muestras estudiadas..	40
2.- Métodos experimentales.....	46
<b>III.- CONSTRUCCION DE UN APARATO DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.</b>	
1.- Descripción del aparato.....	59
2.- Calibrado y Normalización.....	68
3.- Determinación cuantitativa a partir de mezclas artificiales.	82
<b>IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.</b>	
1.- Analisis Mecanico.....	84
2.- Difracción de Rayos X.....	86
3.- Analisis Termico Diferencial.....	98
4.- Analisis Termogravimetrico.....	111
5.- Analisis Quimico.....	117
6.- Capacidad de Cambio de Cationes.....	124
7.- Superficie Especifica.....	126
8.- Microscopio Electronico.....	133
9.- Otras determinaciones complementarias.....	136
10.- Consideraciones generales sobre la composición mineralógica cuantitativa.....	141
<b>V.- CONCLUSIONES.....</b>	<b>153</b>
<b>VI.- AGRADECIMIENTO.....</b>	<b>159</b>
<b>VII.- APENDICES.....</b>	<b>160</b>
<b>VIII.- BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>162</b>



ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA.

A pesar de la propuesta de Nomenclatura que se cita en el apartado correspondiente, al no estar aquella sometida aún a la Comisión de Nomenclatura de C.I.P.E.A. y de la A.I.M., no se emplea en el texto. Por razones lógicas aceptamos entretanto las denominaciones de Estahalsita para el mineral de fórmula  $28SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , y Halaisita para el de fórmula  $28SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ , según las propuestas de Hubert, Guillere y Henin y Hackens.

No conviene el nombre halaisita designa a los minerales del grupo sin distinción, de acuerdo con la propuesta de MacFay.

Las Tablas y Figuras van numeradas de tal modo que una indicación tal como 2-j-III, significa figura o tabla 2, del apartado j del capítulo III.

**I.- INTRODUCCION**

Las Figuras ----- las curvas originales de  $\Delta$  y  $\delta$  se recalculan en  $\delta$  de partida.

La muestra N° 1 de la serie de Hubert no aparece en ninguna de las determinaciones cuantitativas por haberse agotado.

- Alm..... Almita
- A.O..... Análisis óptico
- A.T.D..... Análisis térmico diferencial
- A.T.G..... Análisis termogravimétrico
- C.C.C..... Capacidad de cambio de cationes
- G..... Espaciales reticulares en A.
- H.G..... Hvilangliol
- G. ó Hb... Gibsita
- Hg..... Estahalsita
- Hg..... Halaisita (estahilita)
- I..... Intensidad de las líneas de difracción de rayos X.
- M..... Montmorillonita
- X..... Rayos X
- Sep..... Sepiolita



ADVERTENCIAS Y ABREVIATURAS.

A pesar de la propuesta de Nomenclatura que se cita en el apartado correspondiente, al no estar aquella sometida aún a la Comisión de Nomenclatura de C.I.P.E.A. y de la A.I.M., no se emplea en el texto. Por razones lógicas aceptamos entretanto las denominaciones de Metahaloisita para el mineral de fórmula  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y Haloisita para el de fórmula  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , según las propuestas de Mehmel, Caillere y Henin y Mackenzie.

En ocasiones el nombre haloisita designa a los minerales del grupo sin distinción, de acuerdo con la propuesta de MacEwan.

Las Tablas y Figuras van numeradas de tal modo que una indicación tal como 2-3-III, significa figura o tabla 2, del apartado 3 del capítulo III.

Las figuras 2-4-IV y 3-4-IV no contienen las curvas originales de ATG sino las recalculadas en % de pérdida.

La muestra Nº 1 de la serie de Maazza no aparece en ninguna de las determinaciones cuantitativas por haberse agotado.

Alu.....	Alunita
A.O.....	Agregado orientado
A.T.D.....	Análisis térmico diferencial
A.T.G.....	Análisis termogravimétrico
C.C.C.....	Capacidad de cambio de cationes
d.....	Espaciados reticulares en Å.
E.G.....	Etilenglicol
G. ó Gib...	Gibbsite
Ha <sub>2</sub> .....	Metahaloisita
Ha <sub>4</sub> .....	Haloisita (endellita)
I.....	Intensidad de las líneas de difracción de rayos X.
Mo.....	Montmorillonita
R-X.....	Rayos X
Sep.....	Sepiolita



I. INTRODUCCION

1.- Objeto del trabajo.- El presente trabajo consta de dos partes: la primera dedicada al estudio de la técnica de Analisis Térmico Diferencial (ATD) y la segunda al de la mineralogía del yacimiento de haloisita del Monte Maaza. El contenido, a primera vista heterogeneo, se justifica teniendo en cuenta las siguientes consideraciones.

La primera parte tiene como origen el que el autor, adscrito a la desaparecida Sección de Química Física en la Estación Experimental del Zaidin, se encargase de la instalación de un aparato de ATD de registro no automatico y posteriormente adscrito a la Sección de Mineralogía de Arcillas, instalase otro automatico que viene funcionando desde 1955, pero cuya instalación ha ido mejorandose progresivamente. Con dicho equipo se han efectuado ya numerosos trabajos de investigación pura, tanto para la propia Sección como en colaboración con otras Secciones y Centros habiendose aplicado a solucionar tambien problemas tecnicos sobre arcillas planteados por la industria.

Su descripción no ha sido aún publicada con detalles. Por ello tanto esta como su mas reciente calibrado y normalización, y su potencialidad para realizar analisis mineralogico cuantitativo, son tratados en la presente Memoria.

La segunda parte tiene como origen los trabajos que la Sección de Química Física y posteriormente la de Mineralogía de Arcillas realizaron y realizan sobre los yacimientos de bentonitas desde 1948. El material del yacimiento que nos ocupa se supuso formado principalmente por montmorillonita. Posteriormente el Dr.



Martin Vivaldi, a quien se le facilitaron las muestras estudiadas por el Dr. Gutierrez Rios, realizó un estudio al microscopio electrónico en el Instituto de Optica del C.S.I.C. en colaboración con el Dr. Mañas, pudiendo comprobar el habito característico de los cristales de haloisita en todas las muestras. Estudios posteriores del Dr. Martin Vivaldi utilizando otras técnicas (rayos X y ATD) y microscopio electrónico le permitieron confirmar los hechos anteriores así como llegar a la conclusión de que no se trataba de un depósito monomineralico sino bastante complejo, aunque con metahaloisita como componente fundamental.

Se me recomendó entonces que emplease dichos materiales para comprobar la potencialidad del aparato de ATD instalado ya que se trataba de una mezcla compleja de minerales de capas 2: 1 y 1:1 junto a hidróxidos. Los resultados de ATD cualitativos y cuantitativos debieron ser contrastados con otros métodos y así nos encontramos sumidos de lleno en el estudio mineralógico del yacimiento.

Los resultados de que se disponia en 1958, aunque cualitativos, eran interesantes y nos animaron a presentar una nota en las Jornadas Internacionales para estudios de Arcillas en Bruselas, especialmente por tratarse del problema tan debatido acerca de la genética del mineral haloisita. Aquellos primeros resultados publicados bajo el titulo: "A study of the halloysite from Maazza (North Morocco)", se incluyen en la presente memoria. Posteriormente hemos sabido que el Dr. Jannette, del Servicio de la Carta Geológica de Marruecos, llegaba a conclusiones parecidas. Actualmente seguimos en relación con él y esperamos visitar en breve la formación. Entretanto nos envia muestras estableciendose una colaboracion para esclarecer el origen de tan interesante formación.



El presente trabajo, por consiguiente, representa por una parte una contribucion a la tecnica del A.T.D. y por otra al estudio de la Mineralogia de las formaciones arcillosas, en este caso de las procedentes de alteracion de materiales volcanicos, en cuanto a la formacion de haloisita. Las determinaciones realizadas representan ademas una aportacion al conocimiento de las propiedades fisico-quimicas de los minerales del grupo de la haloisita y es a su vez una contribucion general al analisis mineralogico cuantitativo de arcillas.

## 2.- Antecedentes acerca de la Haloisita.-

Nomenclatura.- El nombre de haloisita fué dado por Berthier ( 1 ) en 1826, a un material encontrado en las arcillas carboníferas de Angleur, cercanas a Lieja (Belgica), en un distrito de antiguas minas de hierro y cinc. El nombre se escogió en honor de Omalio d'Halloy que habia observado años antes éste mineral.

Antes de la aplicacion de las técnicas de difraccion de rayos X, se dió el nombre de haloisita a diversos minerales. Dana ( 2 ) en 1892 catalogó hasta 16 diferentes minerales bajo la denominacion de haloisita. En 1934 Ross y Kerr ( 3 ) apuntan la exis-



tencia de dos diferentes haloisitas, una blanca o de color claro, porosa, quebradiza y ligera, otra no porosa, densa y semejante a la porcelana.

Hofmann, Endell y Wilm (4) indican que estos dos tipos son diferenciables por el hecho de que uno está más hidratado que el otro.

Mehmel (5) y Correns (6) distinguen dos formas de haloisita de idéntica composición química que la caolinita salvo en lo que se refiere a la hidratación, siendo la haloisita deshidratada la más semejante, aunque no idéntica a la caolinita. La transformación de la forma más hidratada a la menos no es reversible, teniendo lugar dicha transformación a temperaturas próximas a 60°C. La forma deshidratada da un espaciado a  $7 \frac{2}{3} \text{ \AA}$ , como la caolinita, mientras que la forma hidratada lo da a  $10 \frac{2}{3} \text{ \AA}$ .

Mehmel (5) en 1935 da el nombre haloisita a la forma de alta hidratación, reservando para la forma menos hidratada el de meta-haloisita. En 1938 Hendricks, (7) sugiere los nombres "haloisita hidratada" y "haloisita", para la forma más y menos hidratada respectivamente. Alexander, Faust y Hendricks (8) en 1943 proponen el nombre "endellita" para la forma más hidratada y el de haloisita para la de menor contenido en agua. Estos autores suponen fuese haloisita el mineral encontrado por Berthier, si bien en 1947, McCewen (9) apunta lo fuese el de alto contenido en agua.

Parece prácticamente imposible determinar que forma corresponde al mineral descrito por Berthier debido a que la localidad original no es actualmente accesible y a que la deshidratación puede tener lugar a la temperatura ambiente siempre que transcurra un tiempo suficientemente largo.

Otras nomenclaturas han sido sugeridas por diversos autores.



Las diversas propuestas de nomenclatura han sido resumidas por Faust (10). La tabla 1-2-I da este resumen. Se incluyen otras denominaciones posteriores tomadas de un trabajo de Mackenzie (11).

La idea de MacEwan parece completamente lógica y útil, es decir, llamar haloisita al término general y nombres tales como "haloisita hidratada", "haloisita deshidratada", "parcialmente hidratada", "glicerol-haloisita" etc. para las formas particulares ya que realmente se trata de complejos mineral-líquido, que puede ser agua o un líquido orgánico, por ejemplo. Esto es especialmente importante dado que también se han encontrado complejos con sales por Garret y Walker (12), que dan espaciados de  $10 \text{ \AA}$  y mayores.

En el Congreso Internacional de Ciencia del Suelo de Amsterdam en 1950 tuvo lugar una reunión a fin de discutir el problema de la nomenclatura de los minerales de la arcilla con particular referencia al problema de las haloisitas, aceptándose el punto de vista de MacEwan, es decir "haloisita" para todas las formas de este mineral, utilizando, cuando sea necesario una designación adicional tal como "hidratada", "parcialmente hidratada", "deshidratada" "haloisita  $7 \frac{2}{3} \text{ \AA}$ " etc.

El problema, con todo, no quedó resuelto pues Faust en 1955 (10) defiende de nuevo la nomenclatura de Alexander y colaboradores, basándose en que el nombre "endellita" es usado por gran cantidad de mineralogistas en USA y por geólogos economistas. En Alemania es también muy usado el nombre endellita, siendo utilizado por el Prof. Strunz en sus tablas mineralógicas. Se funda además Faust en el hecho de que los primeros que caracterizaron las dos



T A B L A 1-2-I

Todos los autores (1826-1934)	Halosisita (conocida como una sola especie)	
Ross y Kerr (1934)	Halosisita	no conocida
Hofmann, Endell y Wilm (1934)	Caolinita	Halosisita
Mehmel (1935)	Metahalosisita	Halosisita
Hendricks (1938)	Halosisita	Halosisita hidrat.
Alexander, Faust, Hendricks etc. (1943)	Halosisita	Endellita.
	Halosisita (usado como nombre del grupo)	
MacEwan (1947)	Metahalosisita	Halosisita hidrat.  (Tambien Halosisita parcialm. hidrat.)
	Halosisita (sin nombres especificos para las diversas formas)	
Brindley y otros (1951)		
Faust (1955)	Halosisita	Endellita
Brown (1955)	Halosisita	
Caillere y Henin	Metahalosisita	Halosisita
Brindley (1955)	Halosisita deshid.	Halosisita hidrat
Strunz (1957)	Halosisita	Endellita
Fran-Kamenetsky (1958)	Metahalosisita	Hidrohalosisita (endellita)
	Canditas	
Mackenzie (1957)	Metahalosisita	Halosisita



variedades de haloisita fueron Ross y Kerr, aceptando el nombre haloisita de modo restringido para el mineral con  $2 \text{H}_2\text{O}$ . Además Hoffmann que fué el primero que descubrió y describió el mineral hidratado está de acuerdo en el empleo del nombre "endellitita" para el mismo. (II)

Es claro que Ross y Kerr consideraron el mineral con  $4 \text{H}_2\text{O}$  como un mineral de fórmula  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con agua adsorbida. Por consiguiente el nombre de haloisita se lo dieron a un producto artificial. Esta proposición debe ser rechazada por no corresponder a un mineral natural.

Los primeros en reconocer que la forma con  $4\text{H}_2\text{O}$  es cristalográficamente diferente del producto de su deshidratación son Hoffmann, Endell y Wilm, y ellos precisamente llaman haloisita al de fórmula  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Mehmel es el primero que confirma la tesis de Hoffmann, Endell y Wilm, y que el mineral deshidratado no es caolinita, llamándolo metahaloisita al producto de la deshidratación, no al mineral natural con  $2\text{H}_2\text{O}$ .

Luego en resumen tenemos los siguientes hechos:

- 1º) El mineral de Berthier es un silicato tipo haloisita (Comprobado por Ross y Kerr).
- 2º) Del trabajo de Berthier se deduce claramente que el mineral al que da el nombre de haloisita, es el de  $4\text{H}_2\text{O}$ .
- 3º) Que los primeros que distinguen la haloisita deshidratada como especie mineral son Hoffmann, Endell y Wilm, y la denominan Haloisita.

(II) El tema de la Nomenclatura fué propuesto a discusión por Mackenzie (11) para la Reunión de Nomenclatura de CIPEA en Copenhague (agosto 1960), aunque no fué tratado, quedando pendiente para una próxima Reunión en Praga en 1961.



42) Que el primero que afirmo que la forma deshidratada no era caolinita fué Mehmel (no el mineral natural deshidratado).

Parece pues, claro que el nombre haloisita debería ser empleado para el mineral de Berthier y de Hoffmann, Endell y Wilm, es decir para el de  $4H_2O$ .

Mientras que no existe ninguna denominación para el mineral natural con  $2H_2O$  (no el producto de su deshidratación).

Como por otra parte, los primeros en diferenciar claramente la especie con  $4H_2O$  fueron Hoffmann, Endell y Wilm, cualquiera de los nombres endellita o haloisita deberían ser validos para el mineral con  $4H_2O$ .

Sin embargo como el nombre haloisita se ha empleado, al parecer indistintamente para el mineral hidratado y deshidratado y como por otra parte existe una serie de especies con un tipo estructural característico, cabría la solución de describir todos los minerales de este tipo con la denominación de "Tipo Haloisita", según la sugerencia de MacEwan, y denominar Endellita a la especie mineralógica límite con cuatro moléculas de agua.

Tal vez sería útil el llamar Mehmelita al mineral con  $2H_2O$  ya que fué Mehmel el primero que diferenció el producto deshidratado como diferente de caolinita.

De este modo tendríamos:

Denominación general	- Haloisita
Mineral con $4H_2O$	▼ Endellita
Mineral con $2H_2O$	- Mehmelita



Cuando se tratase de un término lejano a 4 ó lejano a 2 sería útil llamarles indicando su contenido en agua diciendo por ejemplo: Endellita. 3'5 ó Mehmelita. 2'3

Estructura y forma.- La Haloisita es uno de los minerales del grupo de la Caolinita (tipo de red 1:1). La capa compleja de la caolinita, está formada por la unión de una capa tetraédrica de sílice con otra octaédrica de gibsita.

El primero que en líneas generales sugirió la estructura de la caolinita fué Pauling (13). Gruner en 1932 (14) fué el primero en dar un análisis detallado de la estructura de la caolinita encontrando para las dimensiones de la celdilla unidad las siguientes:  $a = 5'14$ ,  $b = 8'90$ ,  $c = 14'51 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100^\circ 12'$ , lo cual requiere dos capas de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  por celdilla. Ross y Kerr (15) y Gruner (14) aceptan la simetría monoclinica. Brindley y Robinson (16) en 1946 y Brindley en 1951 (17) modifican las dimensiones de la celdilla unidad, pero no la secuencia de los planos, a fin de explicar los diagramas de difracción de rayos X que contienen más reflexiones que las que cabía esperar según las ideas de Gruner. La celdilla según estos autores sería triclinica con las siguientes dimensiones:  $a = 5'14$ ,  $b = 8'93$ , pero  $c = 7'37 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91^\circ 8'$ ,  $\beta = 104'52-105^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , con lo que la celdilla tiene una sola capa  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

El periodo de identidad según  $c$  de esta red no varia al hacerlo el contenido de humedad del mineral, probablemente a causa de la atracción entre los iones O y OH, al situarse estos adyacentes a los iones O de la unidad estructural inmediata, quedando unidos fuertemente por puentes de H. Aunque este plano entre los grupos de láminas debe ser un plano de exfoliación, ésta no es tan pronun-



ciada como en otros minerales de la arcilla, donde los planos adyacentes vienen limitados por oxígenos y sin posibilidad de dicho enlace por puente de H.

La estructura de la endellita, tal como fué sugerida por Hendricks (7) es muy semejante a la descrita. Pero como su fórmula es  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se diferencia de la caolinita por poseer cuatro moléculas de agua en lugar de dos. Aunque pierde fácilmente dos de ellas pasando a la forma  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Metahaloisita) de fórmula análoga a la caolinita, su comportamiento es algo diferente al ser endellita rehidratable en especiales condiciones (18), (19), (20). La cantidad de agua en la endellita según Brindley (21) no es fija sino que oscila entre 3'5 y 4 moléculas, en tanto que en la metahaloisita está comprendida entre  $2 \frac{1}{3}$  y  $2 \frac{2}{3}$  de acuerdo con los análisis de haloisitas coleccionados por MacEwan (9) y los de metahaloisitas dados por Ross y Kerr (3). Ambas formas dan diagramas de rayos X semejantes, caracterizados por unas pocas líneas y numerosas bandas. En la metahaloisita las líneas <sup>de menor ángulo</sup> corresponden a un espaciado basal de  $7'2 \text{ \AA}$  mientras que la endellita presenta un espaciado basal del orden de  $10'1 \text{ \AA}$ . La diferencia de  $2'9 \text{ \AA}$  en las reflexiones basales para ambas formas corresponde según Hendricks (7), al espesor de una capa de moléculas de agua.

Además del espaciado, las intensidades de las reflexiones basales en endellita, están de acuerdo con la existencia de una capa de moléculas de agua entre láminas tipo caolinita. Hendricks y Jefferson (22) proponen posteriormente una distribución regular de esta capa de agua aunque Brindley (21) opina que los datos de difracción son insuficientes para saber si efectivamente hay esta situación de orden o las moléculas de agua tienen una disposición más al azar.



Otras estructuras fueron sugeridas por Mehmel (5) y por Edelman y Favejee (23). Para Mehmel la red de endellita está formada por capas alternadas de  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  y  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  según el eje  $c$ , no existiendo valencias principales entre las capas. Por condensación de dos grupos OH entre dos capas contiguas con pérdida de  $\text{H}_2\text{O}$ , se produce la estructura de la metahaloesita, semejante a la de la caolinita.

Edelman y Favejee sugieren que los tetraedros de sílice están alternativamente invertidos, con sustitución de OH por O para equilibrar las cargas. La celdilla unidad tendría por fórmula  $\text{Al}_2(\text{OH})_5 \cdot \text{OSi}_2\text{O}_3\text{OH}$  o bien  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Una molécula más de  $\text{H}_2\text{O}$  se encontraría libre entre las capas basales. El paso a metahaloesita tendría lugar por pérdida de ésta molécula de agua y unión de un grupo OH de la capa  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  con otro de la capa de sílice de la unidad inmediata.

Estas estructuras han sido criticadas por Alexander y colaboradores (8) en el sentido de que no están de acuerdo con las intensidades de las reflexiones basales y que, por otra parte, no explican la muy fácil deshidratación de este mineral a una forma compuesta por laminas tipo caolinita.

Aparte de las pocas reflexiones basales, esencialmente (001) y (002) para la metahaloesita y haloesita deshidratada y (001) y (003) para la endellita, las fotografías de difracción de ellas muestran bandas cuya forma e intensidad sugieren un efecto de difracción bidimensional como indicaron Brindley, Robinson y MacEwan (24), que fué confirmado cuantitativamente por medidas muy precisas y detalladas de intensidad hechas por Brindley y Robinson (25) para el caso de la metahaloesita.



Parece existir una relación de fases completamente al azar entre las radiaciones difractadas por las diferentes láminas, con exclusión de las reflexiones basales que no son afectadas por desplazamiento de las láminas en su propio plano.

No es esencial que el desplazamiento relativo de las láminas según los ejes a y b sea enteramente al azar. Con toda probabilidad el desplazamiento solo será una fracción de las dimensiones de la celdilla unidad, tal como  $ma_0/6$  y  $nb_0/6$ . Los resultados experimentales solo requieren que los desplazamientos según a y b sean al azar uno con respecto al otro.

Estudios detallados de los minerales del caolin por Brindley y Robinson (26), (27), muestran la existencia de formas intermedias entre la caolinita y la metahalosita, denominadas "fire clay". Las fotografías de difracción de rayos X contienen menos reflexiones que las de la caolinita, con celdilla pseudomonoclinica de iguales dimensiones a la de aquella pero con  $\alpha = 90^\circ$ .

Las reflexiones observadas, con excepción de una, la (020), tienen un índice k múltiplo de 3 que sugiere una estructura altamente desordenada pero solo según el eje b, con desplazamiento de las láminas al azar con valores múltiplos de  $b_0/3$ .

Puesto que el ángulo  $\beta$  es el mismo de la caolinita, las láminas están dispuestas regularmente según el eje a. En estas formas intermedias, la estructura no es triclinica como en la caolinita, posiblemente debido a alguna distribución al azar de los átomos de Al en las posiciones octaédricas.

La reflexión antes mencionada (020) no debería aparecer por ser  $k = 2$  y ser una estructura desordenada al azar, sin embargo aparece en forma de banda como la (02) de la halosita, es decir como



difracción bidimensional resultado de la regularidad dentro de las capas tipo caolinita.

Comparando los diagramas de rayos X de caolinita, "fireclay" y metahalosita, Brindley y Robinson (27) indican la existencia muy probable de una serie continua.

Por una parte, en la mayoría de los casos, las láminas en la caolinita están dispuestas con toda regularidad en tanto que la metahalosita presenta sus láminas desplazadas al azar según los ejes a y b. Las "fireclays" ocupan una posición intermedia, con desplazamientos según el eje b, solamente.

La existencia de minerales de transición entre caolinita y "fireclay" depende de la frecuencia de los desplazamientos de las láminas según b, frecuencia que no es posible expresar numéricamente.

De igual forma, aunque con menos probabilidad, debe existir una serie continua entre las "fireclays" y la metahalosita.

Algunas "fireclays" son difícilmente diferenciables de la metahalosita a causa probablemente del tamaño extremadamente pequeño de sus cristales.

La falta de orientación de la halosita por sedimentación la cual solo es posible según hacen observar Brindley, Robinson y Goodyear bajo la acción de grandes presiones (28), parece indicar que su morfología es diferente a la de la caolinita.

Bates, Hildebrand y Swineford en 1950 (29) confirmaron este supuesto a partir de las microfotografías electrónicas que ponen de manifiesto la existencia de cristales tubulares que se conservan al deshidratar la endellita. Dada la existencia de tales formas tubulares, sugieren que la endellita consiste en tubos, envol-



viendo unos a otros, Cada tubo está formado por láminas tipo caolinita, con el eje c casi perpendicular al plano tangente al tubo en ese punto. El tubo tiene su eje paralelo a los ejes a ó b. En la deshidratación, pasando a la forma haloisita  $2H_2O$ , los tubos por lo general se parten o se desenrollan parcialmente.

La existencia de tales formas ha sido atribuida por Bates y colaboradores a la curvatura de las láminas resultante de las condiciones impuestas por el hecho de que las dimensiones del eje, a, en el plano de los oxígenos, es de  $5.14 \text{ \AA}$  y en el de los OH de  $5.06 \text{ \AA}$  y las según el eje b son, respectivamente,  $8.95$  y  $8.62 \text{ \AA}$ . El radio de curvatura observado es de  $75 \text{ \AA}$ , similar, aunque no idéntico, al calculado por Bates.

Identificación por Rayos X.- Las reflexiones de la caolinita en comparación con las de los otros minerales de la serie son muy definidas y abundantes, ahora bien si los cristales de caolinita son pequeños (del orden de 1 a 0.1 micra) entonces las líneas se ensanchan, las mas débiles tienden a desaparecer y las adyacentes entre si se fundan en una sola. Sin embargo sigue como característica de ella el que las líneas a  $4.46$  (020) y  $3.57$  (002) permanecen inalteradas, así como dos grupos de líneas con espaciados " $2.55, 2.52, 2.49$ " y " $2.37, 2.33, 2.28$ "  $\text{ \AA}$  respectivamente.

Una "fireclay" típica muestra la desaparición de dichos triplete observados en la caolinita, que son reemplazados por un par de líneas de intensidad media. Las líneas a  $4.46$  y  $3.57 \text{ \AA}$  son reemplazadas por una banda, débil, con un máximo a  $4.46 \text{ \AA}$  que disminuye de intensidad gradualmente hasta un espaciado de  $3.57 \text{ \AA}$

son también interesantes las diferencias en la región entre (020) y (002). En la caolinita bien cristalizada es fácil diferen-



ciar las reflexiones  $(11\bar{1})$  y  $(\bar{1}\bar{1}1)$ , de espaciados respectivos,  $4'17$  y  $4'12 \text{ \AA}$ , no observándose bandas en esta región y siendo el fondo completamente claro. (Fig. 1-2-I). Sin embargo en una "fireclay" éste doblete desaparece y comienza a aparecer una débil banda a ambos lados de la reflexión  $(020)$ . Finalmente al desaparecer completamente las reflexiones  $(020)$  y  $(\bar{1}\bar{1}0)$ , la banda comienza a ser completamente uniforme desvaneciéndose gradualmente desde la región de pequeños a grandes ángulos. Frecuentemente quedan débiles líneas superpuestas a las bandas, lo que indica que las láminas no están totalmente dispuestas al azar según el eje b. La observación de estas líneas débiles se consiguió reduciendo al máximo el fondo utilizando una haz de rayos X estrictamente monocromático.

La metahalosita es fácilmente diferenciable de la caolinita y de las "fireclays". Las reflexiones basales  $(001)$  y  $(002)$  son generalmente más anchas que las correspondientes a la caolinita y muchas "fireclays". La banda  $(02)$  es característica, y de intensidad superior incluso a la de las reflexiones basales.

La línea  $(001)$  de la metahalosita determinada microfotométricamente corresponde a un espaciado entre  $7'4$  y  $7'5 \text{ \AA}$ , que pasa a  $7'2$  por tratamiento térmico durante  $1/2$  a  $1$  hora a  $400^\circ\text{C}$ , como han puesto de manifiesto Brindley y Goodyear (21).

Si la metahalosita se presenta en pequeña proporción en mezclas, como componente secundario, se hace difícil su identificación por lo que el método más adecuado para su determinación se obtiene por formación del complejo con etilenglicol, obteniéndose entonces un espaciado de aproximadamente  $11 \text{ \AA}$  según MacEwan



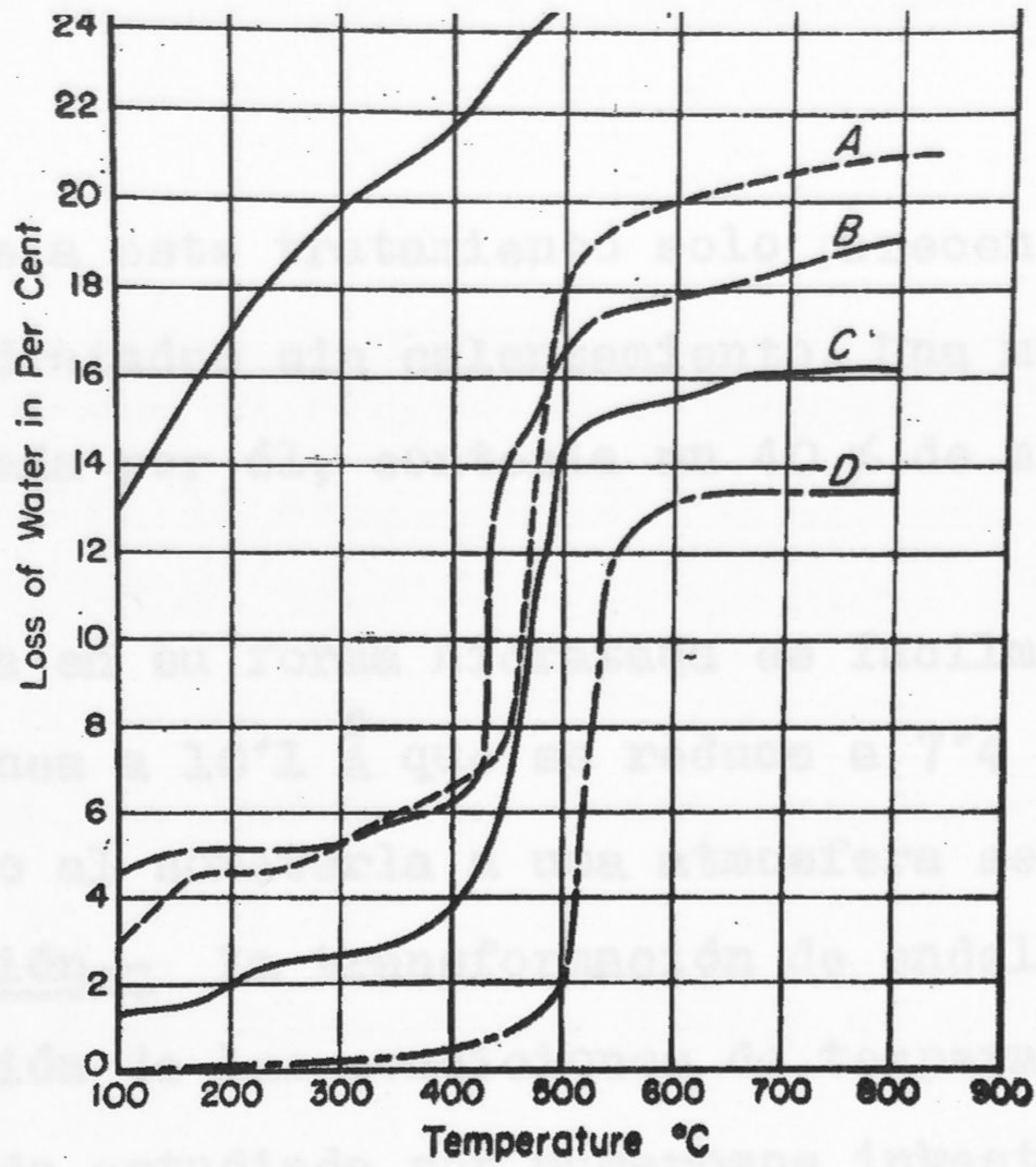


FIG. 67. Dehydration curves, from Ross and Kerr.<sup>7,8</sup> (A) Halloysite, Liège, Belgium; (B) halloysite, Adams County, Ohio; (C) halloysite, Hickory, North Carolina; (D) kaolinite, Ione, California; (E) allophane, Moorefield, Kentucky.

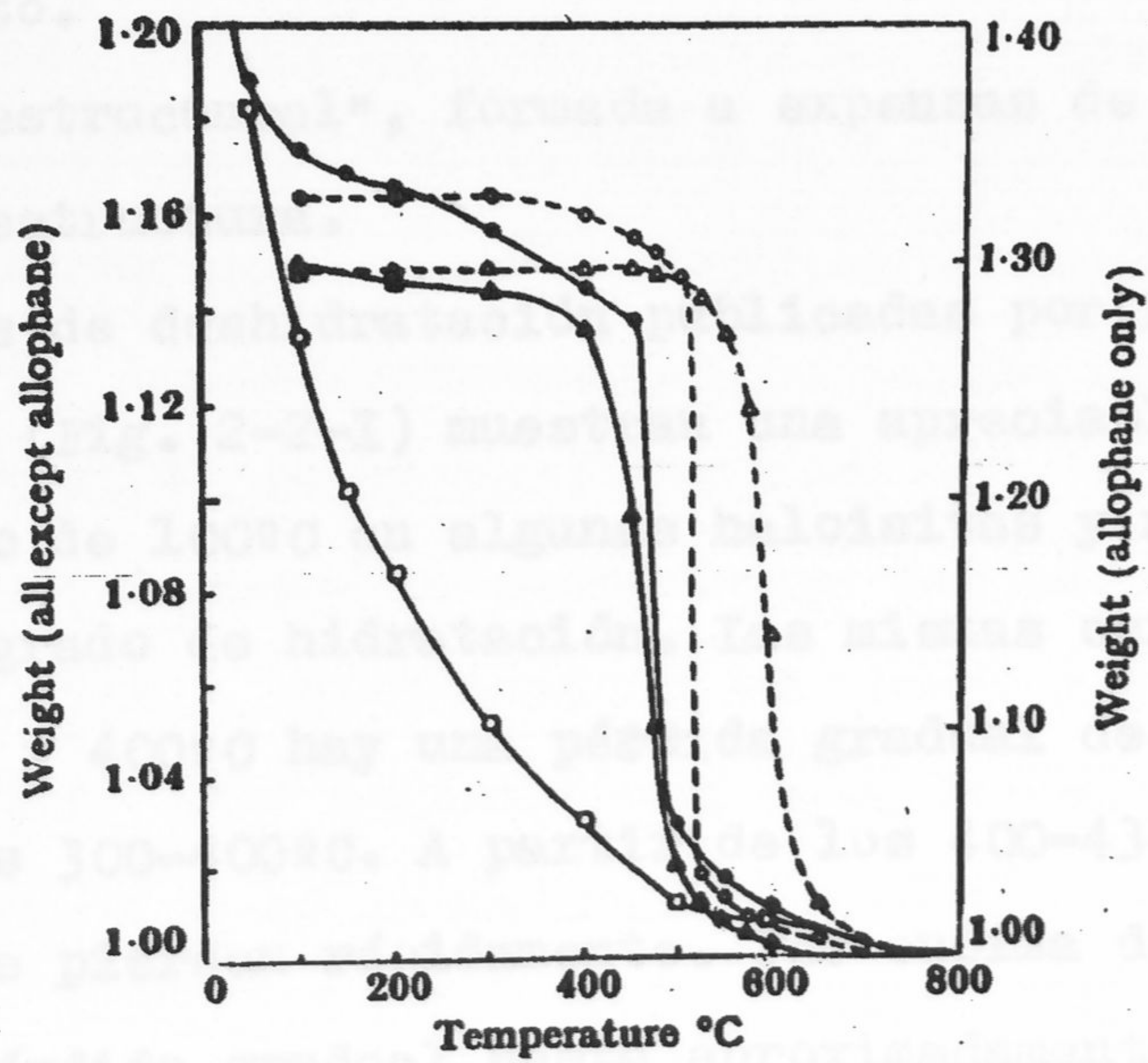


FIG. IV, 2. Dehydration curves of kandites:  $\square$ - $\square$ - $\square$  allophane, Kentucky, U.S.A.;  $\blacktriangle$ - $\blacktriangle$ - $\blacktriangle$  anauxite, Makelumne River, California, U.S.A.;  $\bullet$ - $\bullet$ - $\bullet$  halloysite, Liège, Belgium;  $\circ$ - $\circ$ - $\circ$  kaolinite, Ione, California, U.S.A.;  $\Delta$ - $\Delta$ - $\Delta$  dickite, Pennsylvania, U.S.A. (After Nutting 1943.)

Fig 2-2-1



(30) (18), aunque a este tratamiento solo parecen responder las haloisitas deshidratadas sin calentamiento. Una metahaloisita de Missouri, estudiada por él, contenía un 40 % de mineral que no hinchó a 11 Å.

La haloisita en su forma hidratada es fácilmente reconocible por su fuerte línea a 10'1 Å que se reduce a 7'4 por tratamiento térmico a 100°C o al someterla a una atmosfera seca o a vacío.

Deshidratación.— La transformación de endellita en metahaloisita es función de las condiciones de temperatura, humedad y presión, y ha sido estudiada por numerosos investigadores. Las curvas de A.T.G. y A.T.D. deben reflejar los tipos de agua existentes en ella:

- a) agua interlaminada, preexistente como tal en la red del silicato.
- b) agua "estructural", formada a expensas de los grupos OH de la estructura.

Las curvas de deshidratación publicadas por Ross y Kerr (3) y Nutting (31) (Fig. 2-2-I) muestran una apreciable pérdida de agua por debajo de 100°C en algunas haloisitas y no en otras, dependiendo del grado de hidratación. Las mismas curvas muestran que entre 100° y 400°C hay una pérdida gradual de agua, más acentuada entre los 300-400°C. A partir de los 400-430°C y hasta unos 500°C los OH se pierden rápidamente. Por encima de los 500°C hay de nuevo una pérdida gradual hasta aproximadamente los 800°C, temperatura a la cual la deshidratación es completa.

Ross y Kerr señalan que la haloisita pierde sus OH a una temperatura 60-80°C más baja que la caolinita.

Mielenz, Schielte y King (32) han efectuado un amplio estudio comparativo de A.T.D. y A.T.G. utilizando una termobalanza



tipo Chevenard.

Entre la variedad de minerales de la arcilla e hidróxidos estudiados se encuentra la metahalóisita; según sus curvas el agua absorbida, se pierde desde algo por encima de la temperatura ambiente hasta 320°C y el agua de hidroxilo comienza a perderse a esta temperatura aunque la pérdida es rápida solo desde 450 continuando hasta 960° en la curva de A.T.G. La curva, en contraste con la de caolinita, es asimétrica ya que a 610° se presenta una brusca inflexión que se corresponde con la región de gran pendiente en la curva de A.T.D.

Grim y Bradley (19), han observado que la halóisita después de tratada a 600°C durante una hora, vuelve a ganar una muy pequeña cantidad de agua estructural, al cabo de 70 días, a la temperatura ambiente, lo que se interpreta suponiendo alguna organización estructural después de la pérdida de los OH.

El agua perdida entre 100° y 400°C es el agua que se encuentra situada entre las superficies de los planos basales de las láminas adyacentes. La mayor parte de este agua interlaminar puede ser eliminada incluso a la temperatura ambiente bajo condiciones de baja humedad y en un periodo de tiempo moderado. Brindley, Robinson y Goodyear (28) segieren que esta transformación puede producirse por presión en la naturaleza en condiciones geológicas apropiadas.

Incluso MacEwan (18) encuentra que el complejo de alta hidratación (endellita), se deshidrata a metahalóisita a 50°C aun manteniéndolo bajo agua.

Brindley y Goodyear (21) hacen observar que el secado a temperatura ambiente no extrae toda el agua interlaminar por lo que



la formula para la haloisita seca al aire es:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , siendo  $n$  igual a un valor comprendido entre  $2 \frac{1}{4}$  y  $2 \frac{3}{4}$ . El calentamiento a  $400^\circ \text{C}$  elimina totalmente el agua interlaminar sin que con esta perdida se produzca una reorganizacion del desplazamiento al azar de las laminas.

Brindley y Goodyear (24) han estudiado la relacion entre humedad, temperatura y presion, en la deshidratacion de la haloisita, y Brindley, Robinson y Goodyear (28) a partir de metodos de perdida de peso y rayos X. El estudio de la deshidratacion desde el punto de vista del tratamiento teorico de los resultados de rayos X utilizando la teoria de Hendricks y Teller (33) ha sido realizado por Mering en 1950 (34). Como una haloisita parcialmente deshidratada es una distribucion al azar de capas de  $10'1 \text{ \AA}$  y  $7'2 \text{ \AA}$ , el espaciado observado dará un valor intermedio del que puede estimarse la proporción de los dos tipos de capas.

La principal dificultad de medir el agua interlaminar por perdida de peso estriba en el gran valor del agua retenida en la superficie, la cual es rapidamente reabsorbida despues del tratamiento termico.

Brindley y Goodyear (24) comparan el peso de muestra a partir del mismo peso inicial:

- a) Despues de ser alcanzado el equilibrio en atmosfera de humedad conocida, y
- b) despues de un calentamiento previo a  $400^\circ \text{C}$  y equilibrio posterior en la misma atmosfera. Si el agua superficial es la misma para a) y b) y no hay rehidratacion interna, entonces la diferencia de los valores encontrados (a-b) da el contenido del agua interlaminar correspondiente. A partir de estas investigaciones se han obtenido los siguientes



tes resultados: suponiendo la fórmula general para la haloisita  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en la que  $n$  está comprendido entre 2 y 4 dependiendo del tratamiento térmico, tenemos:

1) Haloisita hidratada, endellita. El espaciado basal está comprendido entre  $9'6$  y  $10'1 \text{ \AA}$  y el valor de  $n$  entre  $3 \frac{1}{4}$  y 4. El valor mas bajo corresponde a la pérdida de una de cada cuatro láminas de agua del mineral totalmente hidratado.

2) Metahaloisita.- El espacio basal está comprendido entre  $7'35$  y  $7'9 \text{ \AA}$ , y el de  $n$  oscila entre  $2 \frac{1}{4}$  y  $2 \frac{3}{4}$ . Los valores mas altos del espaciado basal y de  $n$  corresponden aproximadamente a una lámina de agua residual por cada cuatro de silicato.

3) Haloisita deshidratada.- Esta forma es obtenida solo despues de calentamiento a  $400^\circ\text{C}$ . El espaciado basal es del orden de  $7'2 \text{ \AA}$  y el valor de  $n$  es aproximadamente 2.

4) Estados intermedios entre  $n = 2 \frac{3}{4}$  y  $n = 3 \frac{1}{4}$  con un espaciado basal entre  $7'9$  y  $9'6 \text{ \AA}$ , no se han encontrado.

Un modelo de metahaloisita sugerido por Brindley y Robinson en 1946 (26) se muestra en la fig (3-2-I) aunque en las investigaciones de Bates <sup>ya col.</sup> ya citadas (29) las moleculas de agua están entre los tubos. Bates. Fig. 4-2-I.



tes resultados: suponiendo la fórmula general para la haloisita  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en la que  $n$  está comprendido entre 2 y 4 dependiendo del tratamiento térmico, tenemos:

1) Haloisita hidratada, endellita. El espaciado basal está comprendido entre  $9'6$  y  $10'1 \text{ \AA}$  y el valor de  $n$  entre  $3 \frac{1}{4}$  y 4. El valor mas bajo corresponde a la pérdida de una de cada cuatro láminas de agua del mineral totalmente hidratado.

2) Metahaloisita.- El espacio basal está comprendido entre  $7'35$  y  $7'9 \text{ \AA}$ , y el de  $n$  oscila entre  $2 \frac{1}{4}$  y  $2 \frac{3}{4}$ . Los valores mas altos del espaciado basal y de  $n$  corresponden aproximadamente a una lámina de agua residual por cada cuatro de silicato.

3) Haloisita deshidratada.- Esta forma es obtenida solo despues de calentamiento a  $400^\circ\text{C}$ . El espaciado basal es del orden de  $7'2 \text{ \AA}$  y el valor de  $n$  es aproximadamente 2.

4) Estados intermedios entre  $n = 2 \frac{3}{4}$  y  $n = 3 \frac{1}{4}$  con un espaciado basal entre  $7'9$  y  $9'6 \text{ \AA}$ , no se han encontrado.

Un modelo de metahaloisita sugerido por Brindley y Robinson en 1946 (26) se muestra en la fig (3-2-I) aunque en las investigaciones de Bates <sup>ya col.</sup> ya citadas (29) las moleculas de agua están entre los tubos. Bates. Fig. 4-2-I.



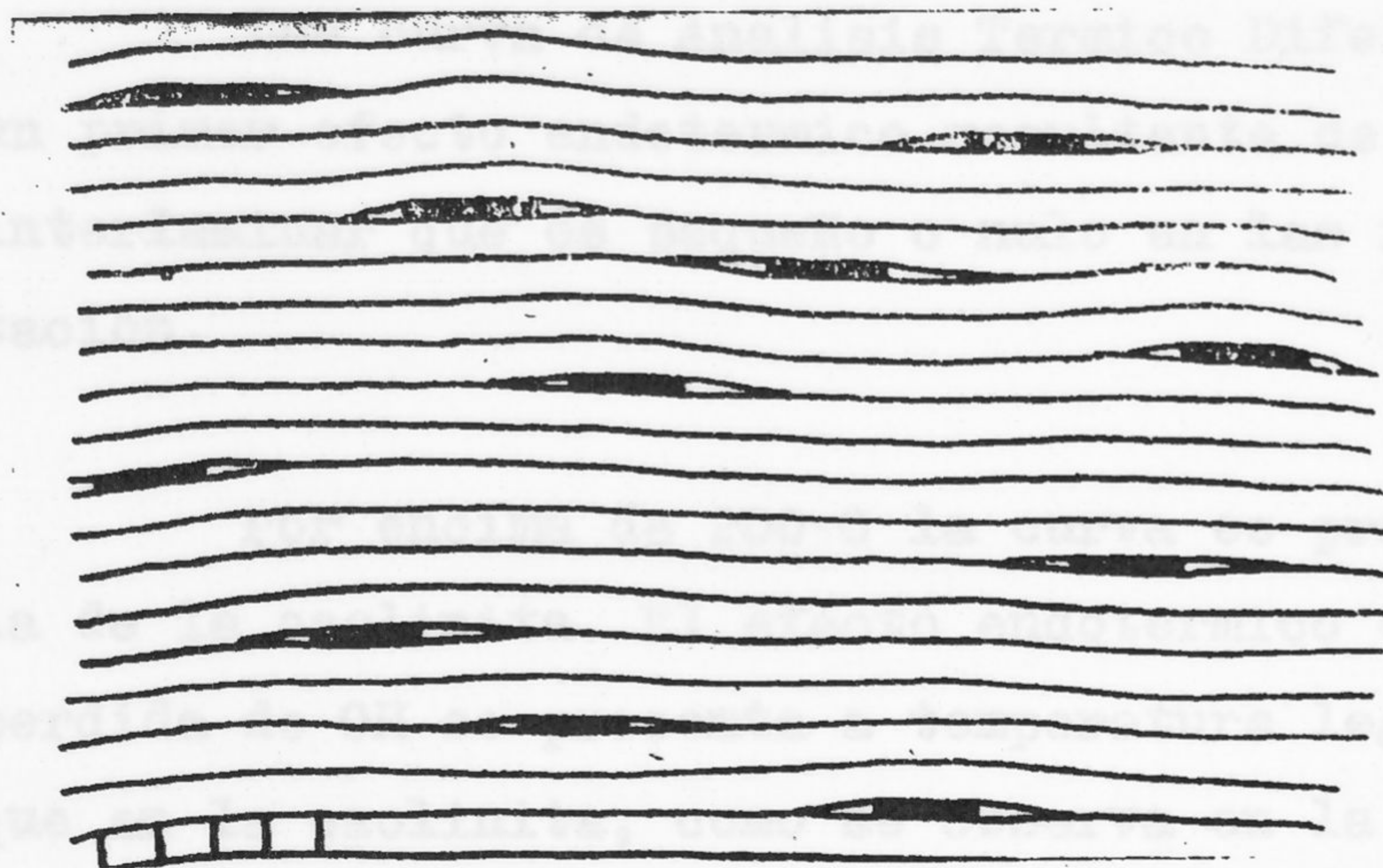


Fig 3-2-1

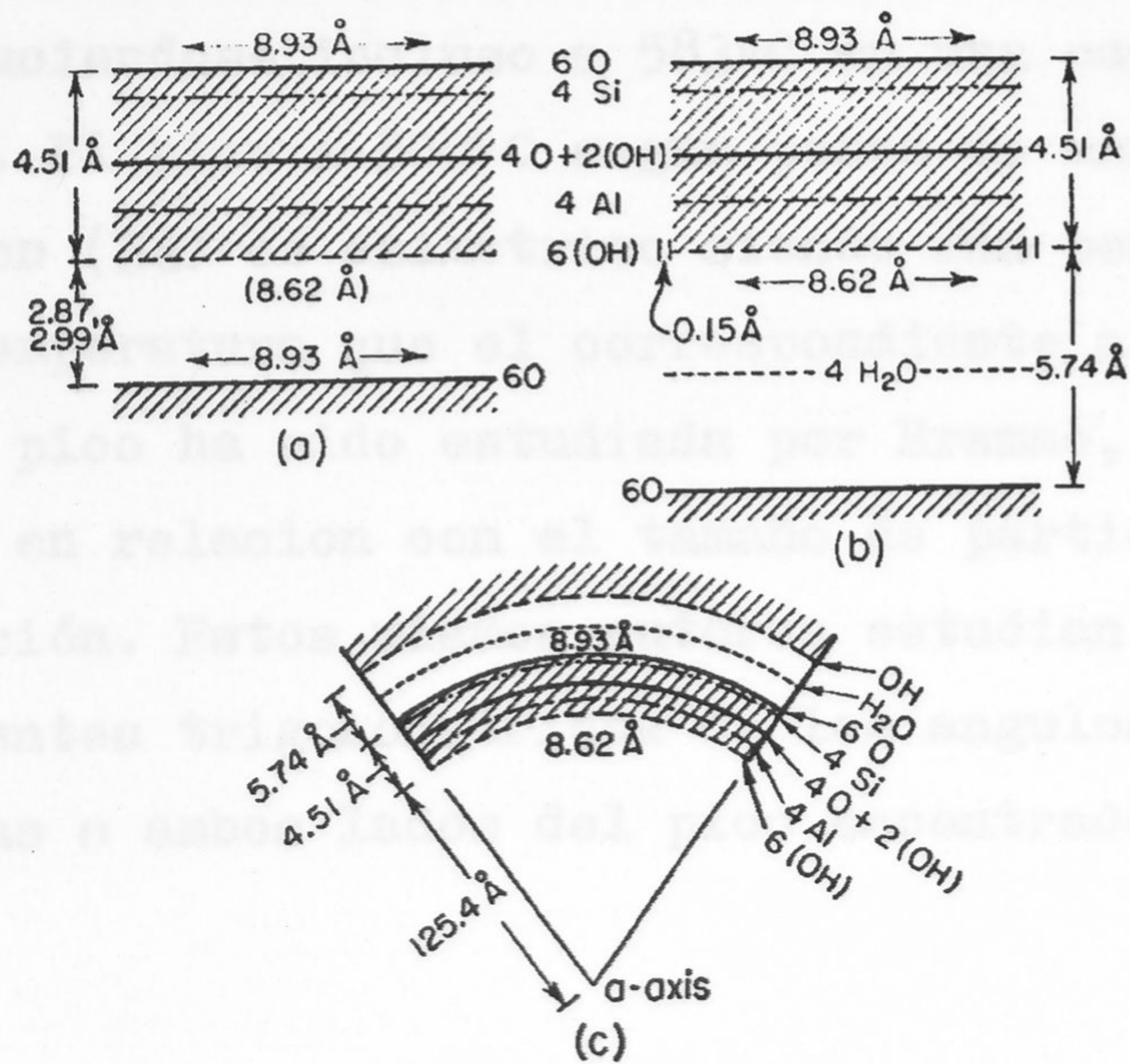


Fig 4-2-1



Las curvas de Analisis Termico Diferencial (ATD) muestran un primer efecto endotermico resultante de la perdida del agua interlamilar que es pequeño o nulo en las formas de baja hidratacion.

Por encima de 200°C la curva es practicamente identica a la de la caolinita. El efecto endotermico correspondiente a la perdida de OH se presenta a temperatura legeramente inferiores que en la caolinita, como se observa en la fig. 5-2-I.

Grimshaw, Heaton y Roberts (35), encuentran que el pico endotermico tiene lugar para la haloisita proximatea a 500°C, mientras que para la caolinita está comprendido entre 550°C y 562°C produciendose incluso a 583°C en una caolinita muy bien cristalizada. El pico a 500°C segun ponen de manifiesto Kerr, Kulp y Hamilton (36) es asimetrico siendo mas pendiente el tramo hacia alta temperatura que el correspondiente a la caolinita. La forma de este pico ha sido estudiada por Bramao, Cady, Hendricks y Swerdlov (37) en relacion con el tamaño de particula y el grado de cristalización. Estos mismos autores estudian la relacion entre las tangentes trigonometricas de los angulos de las tangentes geometricas a ambos lados del pico encontrado como valor medio el de



## ENDOTHERMIC PEAKS

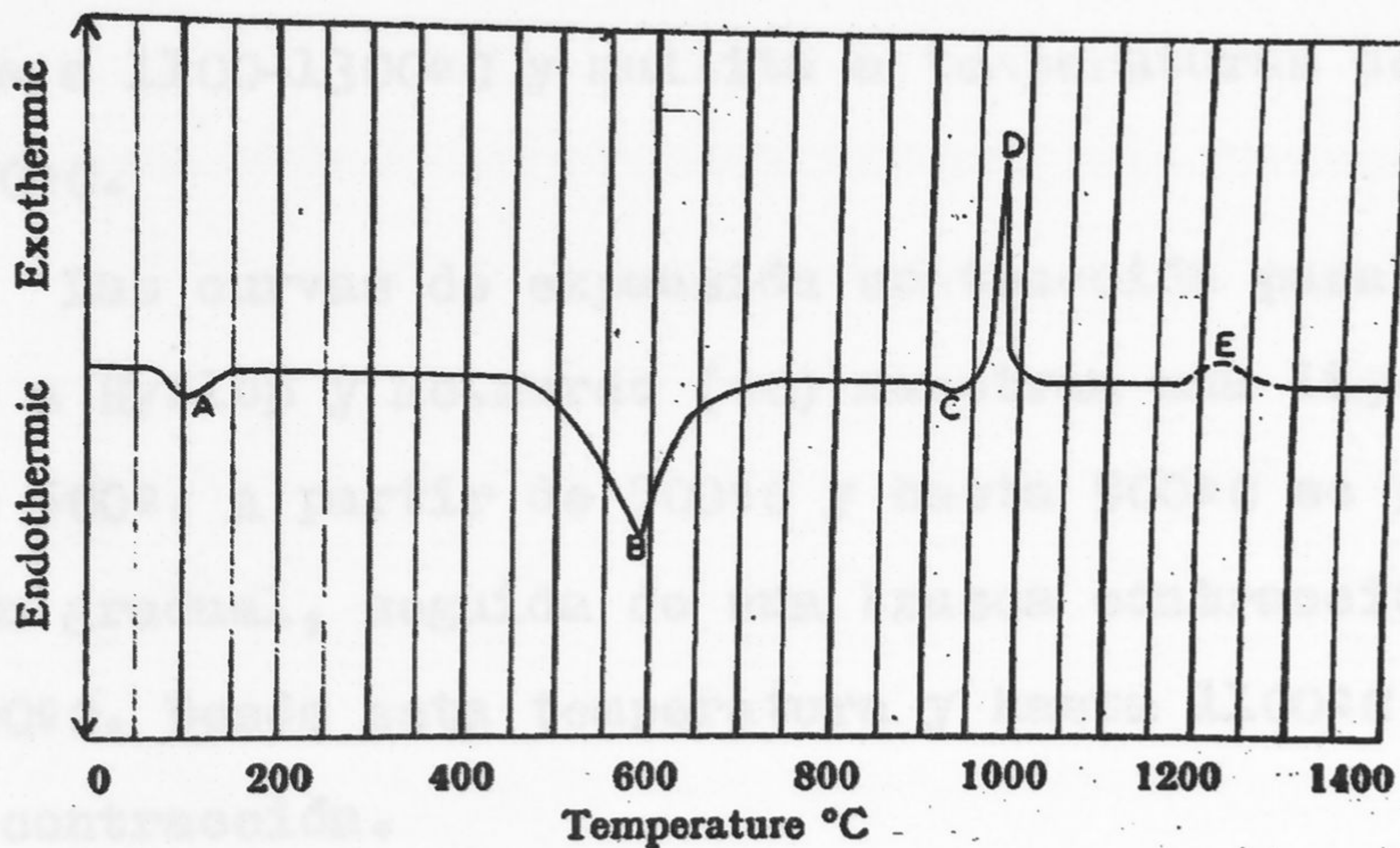


FIG. IV, 1. Generalized differential thermal curve for kandites using a 10°C/min heating rate: *A*—removal of adsorbed water; *B*—removal of combined water; *C*—removal of last traces of water or structural rearrangement; *D*—formation of mullite and/or  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; *E*—formation of cristobalite or rapid formation of mullite.

Fig 5-2-1



2'5 aproximadamente, mientras que en caolinita oscila entre 1'2 y 1'8.

En algunos casos aparece un ligero efecto endotermico a unos 900° no característico de todas las haloisitas, y a 950° un efecto exotermico característico en todos los minerales del grupo.

(38)  
Glass<sup>(38)</sup> ha investigado la fase a 950°C encontrando gamma alumina, mullita a 1250° y cristobalita a 1300°C. en tanto que Richardson (39) encuentra gamma alumina entre 900-1150°C, cristobalita a 1100-1300°C y mullita a temperaturas del orden de 1100-1350°C.

Las curvas de expansión contracción para la haloisita debidas a Hyslop y Mo.Murdo (40) muestran una ligera expansión hasta los 500°. A partir de 500°C y hasta 900°C se presenta una contracción gradual, seguida de una brusca contracción por encima de los 1000°C. Desde esta temperatura y hasta 1100°C hay una nueva pequeña contracción.

Cuando la haloisita es calentada a temperatura de vitrificación la masa del mineral salta en pequeños trozos lo que dificulta la determinación de su intervalo de vitrificación y punto de fusión, mientras una masa de caolinita permanece inalterada. La diferencia en los caracteres físicos refleja una diferencia en las reacciones en la fase a alta temperatura.

Complejos de haloisita con líquidos orgánicos y sales.- De la existencia de agua interlaminaada en la haloisita cabe esperar que otros complejos con líquidos polares distintos del agua puedan formarse con el mineral haloisita, mientras que en la caolinita no deben formarse.



Bradley (20) (41) ha hecho notar que en este caso solo quedan retenidas en las superficies externas de las partículas. En haloisita, las experiencias de MacEwan (42) (43), han conducido a demostrar que dichos complejos se forman pero que en contraposición a lo que sucede en la montmorillonita, solo pueden introducirse líquidos muy polares y en forma de una sola capa.

La formación de estos complejos es siempre posible en haloisita hidratada (endellitita). Las cosas cambian cuando se trata del mineral deshidratado (metahaloisita). Es sabido que el agua interlaminar se pierde irreversiblemente, sin embargo el glicol es capaz de penetrar entre tales laminas del mineral deshidratado. Por este camino se puede volver al hidratado como ha mostrado Bradley (20). Basta eliminar el glicol interlaminado lavando con una mezcla de alcohol y agua. Sin embargo MacEwan (18) y Brindley (17) son de la opinión de que esta reintroducción de agua es solo posible si no fué eliminada totalmente. Brindley sugiere incluso que las moléculas de glicol son capaces de penetrar si quedó agua interlaminar que mantenga la estructura parcialmente abierta.

Sand y Bates (44) han propuesto un método para la diferenciación por ATD de la haloisita y la metahaloisita basándose en la formación del complejo haloisita-etilenglicol. Este complejo presenta un nuevo efecto endotérmico a 500°C. Es posible hacer una estimación cuantitativa a partir de la altura de este pico y del de la caolinita o del de la metahaloisita que no forman complejo con el etilenglicol. En mezclas artificiales se ha comprobado que el error en la determinación cuantitativa basado en este fenómeno no pasa del 3%

Las consideraciones anteriores sobre la posibilidad de solva-



tación de las formas parcialmente deshidratadas hacen pensar en una limitación del método, ya que según ello se determinará no solo la haloisita hidratada (endellita) sino también formas intermedias parcialmente hidratadas. Incluso la cantidad determinada puede ser función del tiempo de contacto con el glicol.

Area superficial.- Utilizando la técnica de Brunauer (45), Nelson y Hendricks (46) encontraron para la methaloisita un valor medio de  $43.2 \text{ m}^2/\text{gr}$

Hendricks y Dyal (47) posteriormente han propuesto un método basado en la adsorción de EG, encontrando para metahaloisita un valor de  $44.4 \text{ m}^2/\text{gr}$ .

Kinter (48), usando glicerol encuentra para la metahaloisita patron H-12 b. (Bedford, Indiana) el valor de  $76 \text{ m}^2/\text{gr}$ . y  $102 \text{ m}^2/\text{gr}$ . para la H-13 de Eureka (Utah), y para la haloisita Chattooga (Georgia),  $430 \text{ m}^2/\text{gr}$ . Como, según Main, Kerr y Hamilton (49) la metahaloisita de Bedford contiene un 10% de alofana, cuya area es de  $260 \text{ m}^2/\text{gr}$ . éste hecho explicaría el valor tan alto encontrado por Kinter, si bien no queda explicado el de la H-13, que no contiene alofana. Por otra parte el area de la H-13 se determinó después de calentar a  $110^\circ\text{C}$ , con lo que toda la haloisita pasó a methaloisita, por lo que tampoco puede achacarse el valor anormalmente alto a la haloisita ( $\text{Ha}_4$ ) presente en esta muestra.

Capacidad de cambio de cationes.- Para caolinita y metahaloisita, los valores registrados en la bibliografía para capacidad de cambio de cationes (c.c.c.), oscilan entre 5 y 15 meq./100 (50) mientras que para haloisita se dan hasta de 50 meq./100. (50).

Para los minerales de éste grupo ha supuesto Grim (51) que la c.c.c. procede en su mayor parte de la falta de sustituciones isomórficas y de no poseer un espaciado interlaminaar accesible, de los enlaces no saturados en el límite de los cristales. Por ello la c.c.c. aumenta al disminuir el tamaño de partícula (52). Las dis-



torsion de la red aumentan tambien el numero de enlaces no saturados y por ello la c.c.c. debe aumentar al decrecer el grado de cristalinidad.

Sin embargo Samson y Schofield (53) y Robertson, Brindley y Mackenzie (54) creen que la c.c.c. se debe, principalmente, a sustituciones isomorfas. Coleman, segun indica Thomas (55) no cree posible ésta explicación. En efecto, las experiencias de Garret y Walker (56) con haloisita de Djebel-Debar, determinando la c.c.c. antes y despues de calentarla a 110°C encuentran valores de 9'5 meq./100, en discordancia con los encontrados por Riviere (57) de 50 meq./100. Las experiencias sobre retencion de sales interlamina-  
nadas en haloisita efectuadas por Garret y Walker (56), Wada (58) (59) y Thomas (55), permiten deducir que los altos valores de la c.c.c. se deben a dicha interlaminación, falseandose los resultados por el lavado insuficiente de aquellas.

Composición química.- En la Tabla 1-2-I se dan los resultados del analisis quimico de algunas haloisitas incluyendose los de dos muestras del yacimiento de Maazza, estudiadas por Jeannette.(60).

Densidad.- Makower (61) ha encontrado para la metahaloisita valores de densidad comprendidos entre 2'55 y 2'56; la haloisita tiene una densidad menor, comprendida entre 2'0 y 2'2, como indica Bosazza (62).

Adsorción de colorantes.- La adsorción de ciertas sustancias orgánicas por las arcillas naturales o tratadas termicamente, producen cambios de color, los cuales dependen, en general, de la naturaleza y composicion del mineral arcilloso. Estos cambios de color proporcionan una posible base para la identificacion de los minerales de la arcilla, no siendo, de todas formas un criterio seguro ya que el color producido puede ser alterado por otros minerales que acompañan a los de la arcilla. Segun Mielenz (63) la safranina Y y el verde de malaquita pueden ser usados en la identificación de haloisita, por la produccion de colores especificos.



Análisis químicos de algunas haloisitas y montmorillonitas tomadas de la Bibliografía (140)

Oxidos	Haloisita de Bedford 12a	Haloisita de Enreka API-13	Haloisita de Maazza (x)	Montmorillonita de Santa Rita New Mexico 11	Montmorillonita de Wyoming 25b
SiO <sub>2</sub>	42,72	43,98	38,40	53,98	57,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,59	38,46	36,32	15,97	20,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	—	0,80	0,95	2,92
FeO	0,13	0,03	—	0,19	0,19
MgO	trazas	trazas	0,65	4,47	3,18
CaO	trazas	0,32	1,80	2,30	0,23
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,14	0,30	0,13	1,32
K <sub>2</sub> O	0,44	0,48	2,25	0,12	0,28
TiO <sub>2</sub>	trazas	0,01	—	0,08	—
MnO	0,01	—	—	0,06	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	14,14	14,59	7,00	9,12	6,85
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	4,38	2,58	4,81	13,06	7,63
SO <sub>3</sub>	—	—	7,06	—	—

(x) Análisis de dos muestras según Jeannette. (60)



Solubilidad en ácidos.- La solubilidad de los minerales de la arcilla en los ácidos varia con la naturaleza del ácido, su concentración, con la relación ponderal ácido-arcilla, temperatura y duración del tratamiento. Un aumento del grado de cristalización lleva aparejada una disminución de la solubilidad.

Asimismo la solubilidad crece por tratamiento bajo presión a temperaturas del orden de 150°C

La haloisita es moderadamente soluble en los ácidos. En igualdad de condiciones pero después de calcinación de la haloisita a 800°C toda o casi toda la alumina de la haloisita es soluble como consecuencia de la destrucción de la red a esta temperatura y al hecho de no haberse formado aun nuevas fases a alta temperatura. Por tratamiento con ClH al 50 % y temperatura del orden de 80°C durante dos horas después de seca la muestra a 105°C, Thiebaud (64) encuentra que la haloisita se disuelve en una extensión del 6 al 15 %. Con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en igualdad de condiciones todo el mineral se solubiliza.

Propiedades ópticas.- El índice de refracción de la haloisita, debido al bajo grado de cristalización solo se ha determinado como un valor medio. La transición de la forma  $4\text{H}_2\text{O}$  a la  $2\text{H}_2\text{O}$  es acompañada según Mehmel y Correns (65y66) por un incremento en el índice desde 1,532 á 1,550. Asimismo el índice de refracción varia de acuerdo con el tipo de líquido en el que haya sido sumergida previamente.



Larsen y Wherry en 1917 (67) observaron que el índice de refracción  $1.470 \pm 0.010$  pasa a  $1.555 \pm 0.003$ , por deshidratación a 65° C.

A partir de los datos suministrados por las técnicas ópticas se puede deducir el contenido de impurezas e identificar el grupo a que pertenece el mineral en estudio. Para la haloisita, solo en raros casos se observa el fenómeno de la doble refracción.

Alexander y colaboradores (68) han calculado el valor teórico del índice de refracción para la forma  $4H_2O$  como 1.490 basándose en la estructura dado por Hendricks y usando el valor de la refractividad molecular de caolinita y  $H_2O$ . Calentando la haloisita a 100° C se observa un incremento gradual del índice de refracción hasta que los OH son liberados a 400° C. La deshidratación va acompañada por una brusca reducción del índice desde 1.560 a 1.535.

Espectro infrarrojo. - Adler y colaboradores (69) han recopilado los espectros de absorción en el infrarrojo obtenidos por diversos investigadores. En los minerales de la arcilla las curvas obtenidas para un mismo mineral por distintos autores presentan características similares, si bien se observan variaciones de detalle.

Según Buswell y Dubenbostel (70) las pequeñas absorciones de 2.7 a 3.2 y 6.15 a 7.55 micrones son debidas al enlace OH. El agua adsorbida causa una absorción a 6.1 micrones, mientras que el enlace Si-O la presenta a 9 micrones.

La haloisita presenta un mínimo preponderante en la región 9.6 a 9.9 micrones pero por proceder del enlace Si-O no es característico, presentándolo todos los minerales laminares de la arcilla, y la banda a 12.5 micrones es sin embargo más débil que la de otros minerales de la arcilla. Por otra parte la banda a unos 11 micrones es muy intensa en todos los minerales del grupo del



caolin y dentro de ellos la haloisita presenta la banda a 6'1 micrones del agua interlaminada no existiendo en caolinita.

Microscopio electrónico.- La observación al microscopio electrónico muestra que la haloisita tiene morfología tubular.

Observaciones al microscopio electrónico han sido hechas por gran número de investigadores. Bates (71) ha determinado las dimensiones de los tubos de haloisita, encontrando para diámetro externo valores entre 0'04 y 0'19 micrones, con un valor medio de 0'07. El diámetro interno varía de 0'02 a 0'1 micrones, con un valor medio de 0'04. El valor medio del espesor de la pared de los tubos es de 0'02.

Las microfotografías electrónicas de muchas metahaloisitas ( $Ha_2$ ) muestran tubos agrietados o parcialmente abiertos, lo que se explicaría por la pérdida de agua al pasar la haloisita a metahaloisita.

Origen natural y síntesis.- La haloisita no ha sido sintetizada en el laboratorio por vía hidrotermal. En los trabajos de Noll (72), con el sistema  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  a alta temperatura se llega siempre a caolinita, con bohemita si la razón  $SiO_2/Al_2O_3$  es menor de 2:1 y con  $SiO_2$  amorfa si es de 4:1 o mayor. En trabajos de Roy y sus colaboradores (73), tampoco consiguen dicha síntesis, suponiéndose que a muy bajas temperaturas y presiones, la fase estable del sistema  $SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  es la haloisita, no caolinita. Roy y Brindley (74), no han conseguido incluso sintetizarla por rehidratación de los productos de transformación térmica de una caolinita.

En cuanto a la síntesis a temperatura y presión ordinaria a partir de geles, solo podemos citar los trabajos de Karsulin y Stubican (75) (76), quienes deben de haberla obtenido por precipitación de geles de  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$ , sembrando con cristales de haloisita. Esta y la sintetizada la diferencian de la masa preci-



precipitada por microscopio electrónico y encuentran que la sintetizada cristaliza junto a gran cantidad de gel de sílice.

En la naturaleza la haloisita se ha encontrado en diferentes formaciones. Como haloisita de origen hidrotermal se cita la del conocido yacimiento de Eureka (Utah)(77). También Lovering (78) la encuentra en una segunda fase de alteración de rocas por vía hidrotermal, siguiendo la secuencia dickita-caolinita-haloisita ( $\text{Ha}_2$ )-beidellita-haloisita ( $\text{Ha}_4$ ), hacia el exterior de la vena.

Loughnam y Craig (79) describen una formación sedimentaria de haloisita en agua dulce y la suponen derivada de una microbrecha a base de caolinita, mediante una doble acción: un período de metamorfismo térmico (850-900°C), que originó un metacaolín, seguido de una fase hidrotermal de baja temperatura. El agua caliente transforma el metacaolín en haloisita. El mismo autor hace notar, sin embargo, que ésta supuesta génesis, está en desacuerdo con las experiencias de síntesis antes citadas de Roy y Brindley (74), Sand y Ames (80) en un estudio general sobre formaciones para explotación de arcillas cerámicas encuentran que la haloisita se forma por alteración de material vítreo en zonas próximas a travertinos, mediante la acción de aguas termales ascendiendo por fallas. La haloisita en éste caso no es pura sino que se presenta acompañada de montmorillonita.

De tipo sedimentario se cita el yacimiento de Bedford (Indiana) (77). Se supone formado por precipitación en aguas de bajo pH a causa del sulfúrico formado en la oxidación de pirritas. Un caso curioso es el estudiado por Miss. Swineford (81) y colaboradores. Han encontrado en Septarias, nodulos de haloisita y alunita en pizarras cretácicas. La existencia de un medio reductor con pirrita y la oxidación posterior de éstas originando ácido sulfúrico, dan lugar a yeso y alunita. Posteriormente la haloisita ha sustituido a la alunita en el contacto alunita-pizarra.

Sudo (82) ha investigado diversas arcillas haloisíticas del Japon, procedentes de la alteración de cenizas volcánicas. De la



coexistencia de haloisita bien cristalizada y metahaloisita, y de la mal cristalizada con alofana, le hace suponer que el vidrio se alteró primeramente a alofana, ésta a haloisita y finalmente a metahaloisita.

Ames y Sand (83) creen que la genética natural de la haloisita a partir de un vidrio volcánico puede ser aun más compleja, pasando éste a haloisita por intermedio de silicatos y aluminatos de calcio, con estructura de tipo similar al de haloisita imponiendo su morfología.

En un trabajo independiente Sand (84), por observación microscópica llega a la conclusión de que la haloisita se formó por alteración de feldespatos directamente. Pero si estos se alteran previamente a mica, y ésta es mica secundaria, o una mica primaria es la que se transforma se llega a caolinita, ya que la mica impone su morfología.

Para llegar a haloisita opina Sand que se necesita una destrucción total del feldespato llegando a sílice y alumina de la cual cristaliza siempre la haloisita hidratada, siendo la metahaloisita un producto de transformación.

En suelos se ha encontrado como producto de alteración de depósitos de caolinita (Bayley, 85 y Bates, 86), y en terras rossas de Italia por Lippi-Boucambi, Mackenzie y Mitchell (87). En los suelos de la Guinea insular española han encontrado haloisita Hoyos y colaboradores (88) (89). Taboadela (90), encuentra metahaloisita en suelos tropicales de Rio Muni, y Alia, Alvira y Taboadela (91) en suelos de la Guinea continental española.

En sedimentos marinos, en el Atlántico Sur, Correns y colaboradores (92) han creído encontrar haloisita, si bien ponen de manifiesto que no está definitivamente establecido si se trata de éste mineral o de otros minerales de su grupo en mezcla con illita.



3.- Algunas consideraciones geológicas y litológicas de la región.- Los plegamientos alpidicos trajeron como consecuencia una gran actividad volcánica que culminó a mediados y fines del Terciario. Como consecuencia de ello en la Península Ibérica, existen una serie de zonas volcánicas características. La relación entre el quimismo de los magmas y su posición en las diversas zonas orogénicas fué estudiado detenidamente por Parga-Pondal (93). De las tres provincias petrográficas nos interesan las mediterráneas que se encuentran principalmente en los límites de la zona de fractura de los grandes plegamientos orogénicos y también en lugares intermedios entre las zonas de plegamiento y su antepais o sus fosas interiores. Su quimismo se caracteriza por el predominio de la potasa. En ciertos casos, como hace notar Parga-Pondal, se presentan subprovincias con un carácter indeterminado intermedio.

Las erupciones cenozoicas peninsulares según dicho autores (93) pueden referirse a tres líneas directrices, casi paralelas, con dirección nordeste a sudoeste. De ellas la faja litoral mediterránea comprende las manifestaciones eruptivas de la isla de Alborán, Cabo de Gata, Cartagena, Columbretes, Mallorca e Ibiza. Según Calderón (94) es de edad Pliocénica en contraste con las otras principalmente Miocénicas.

Parga-Pondal (93) divide la Península en zona orogénica bética y zona del antepais ibérico. La primera incluye la isla de Alborán, región Cabo de Gata-Cartagena y región de Sierra de las Cabras. La zona orogénica bética se prolonga desde Cabo de Gata, pasando por dicha isla de Alborán hasta Cabo de Tres Forcas, al norte de Marruecos, como parte de la provincia volcánica de la Guelaya estudiada recientemente por Fuster (95) (96), donde está enclavada la formación de haloisita que



se estudia en el presente trabajo.

La provincia volcánica mencionada, forma una serie de macizos localizados en la zona oriental del N. de Marruecos y se prolongó desde una época indeterminada del Mioceno hasta el final del Plioceno. Fuster (95) diferencia dos subprovincias tanto por su edad como por la naturaleza de los materiales expulsados:

a). Subprovincia del Gurugú.- Zona Sur con rocas fundamentalmente andesíticas, e incluye varios centros volcánicos (montes Gurugú, Tidinit y Mauro) y otros de menor importancia (Tuniat, Afra y Zoco-el-Yemis etc.).

b). Subprovincia de Tres Forcas.- Norte de la Península de igual nombre, con predominio de productos piroclásticos y rocas filonianas de composición riolítica.

Las erupciones parece que tuvieron lugar en tres periodos sucesivos.

1º). Erupciones explosivas, riolíticas, en Tres Forcas de edad inframiocénica.

2º). Lavas y productos piroclásticos, andesíticos, del Gurugú de edad infrapliocénica.

3º). Erupciones basálticas, de escasa importancia, en la subprovincia del Gurugú; edad postpliocénica y precuaternaria.

El orden de los productos expulsados ha sido por tanto de basicidad creciente. Por ello supone Fuster que las rocas volcánicas asociadas a zonas continentales orogénicas no proceden de una diferenciación magmática, sino directamente "del ambiente donde se desarrollan los fenómenos orogénicos, es decir, de la potente formación sílica que existe en toda zona geosinclinal en evolución", siguiendo la teoría de Holmes (97).

En la Fig. 1-3-I se reproduce el mapa dado por Fuster de la provincia volcánica de la Guelaya.

En diversos puntos de esta provincia existen depósitos de bentonita que han sido estudiados por Gutierrez Rios (98), Gutie-



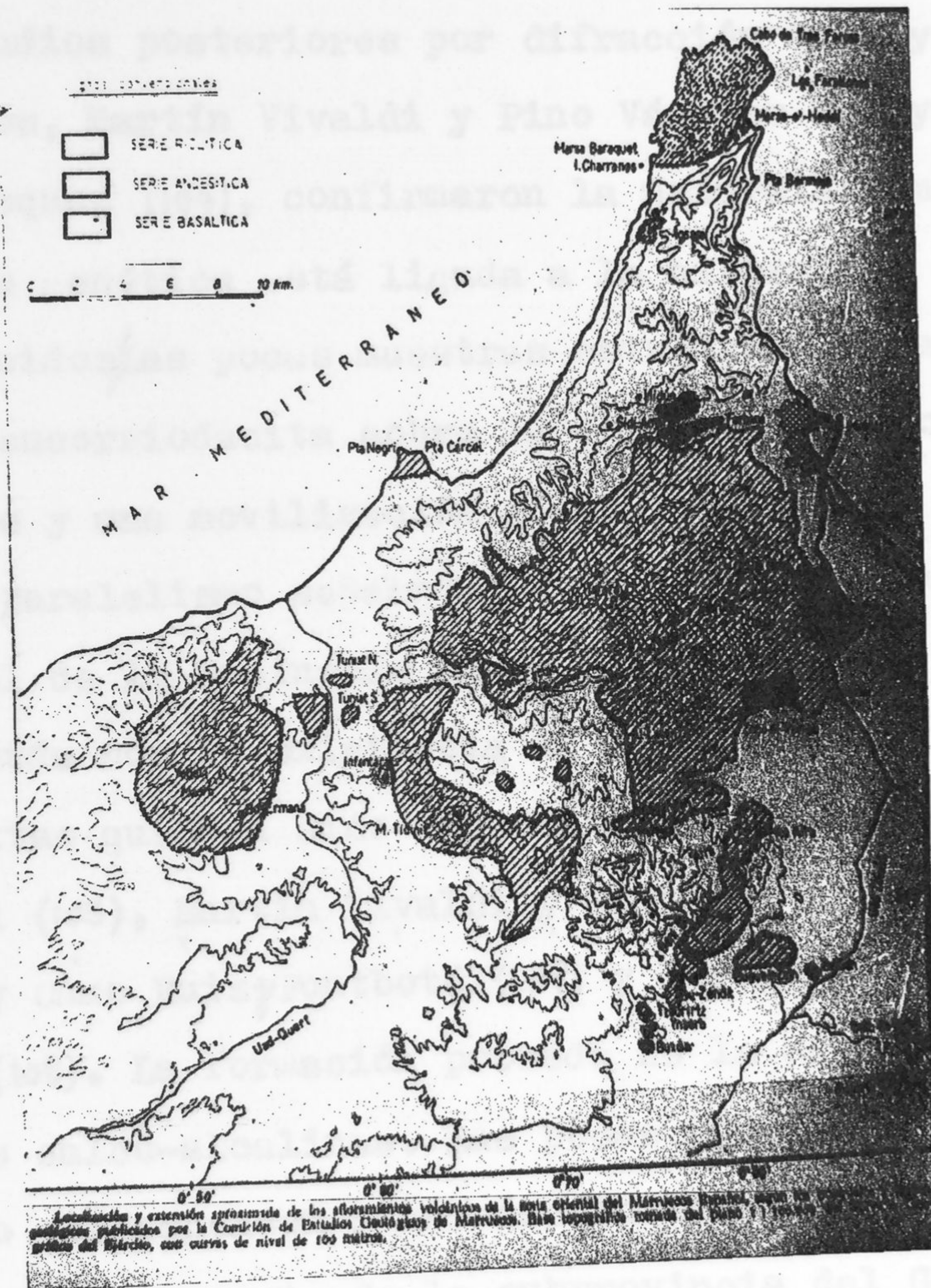


Fig. 1-3-1



rrez Rios y Hernando (99) (100), Gutierrez Rios y González Garcia (101) y Martín Vivaldi (102).

De los estudios anteriores se dedujo que el depósito de Tindinit estaba compuesto principalmente por montmorillonita cálcica. Estudios posteriores por difracción de rayos X y ATD de Gutierrez Rios, Martín Vivaldi y Pino Vázquez (103) y Martín Vivaldi y Pino Vazquez (104), confirmaron la naturaleza mineralógica señalada. Su genética está ligada a la alteración de vidrios volcánicos ácidos/las pocas muestras estudiadas resultan corresponder a una leucorriodacita sobre la que hubo un aporte de calcio y magnesio y una movilización de sílice.

El paralelismo señalado entre el vulcanismo del N. de Marruecos y el de la Península en la región de Cabo de Gata (Almería) se acentúa con la existencia en dicha región de yacimientos de bentonitas que han sido estudiados por González Garcia y Martín Vivaldi (105), Martín Vivaldi y González Garcia (106), Martín Vivaldi y Cano Ruiz y Fontboté (107) y Martín Vivaldi y Linares González (108). La formación procede de la alteración de rocas volcánicas calco-alcalinas. Las pocas muestras estudiadas hasta el momento corresponden a una dacita hornblendica.

En la zona norte de la subprovincia del Gurugú, en el Monte Maazza, cercano a Melilla está uno de los yacimientos mencionados.

El material que lo constituye fue considerado como una sub-bentonita por Gutierrez Rios (98), con un término final de la serie montmorillonita-beidelita, como principal constituyente. (101).



Otra muestra del mismo depósito fué considerada como una interestratificación clorita-montmorillonita.<sup>(31)</sup> Posteriormente Martín Vivaldi y Girela Vilchez (109) y Jeannette, Monition y Ortelli (60) encuentran que el principal constituyente del ya cimiento es metahaloisita con haloisita, gibsita, montmorillonita y alunita en diversas proporciones.

II. MATERIAL Y METODOS







## II. MATERIAL Y METODOS EXPERIMENTALES

---

1. Descripción del yacimiento y muestras estudiadas. - Las muestras estudiadas fueron recogidas por los Profs. Gutierrez Rios y Melendez en el yacimiento situado en el Monte Maazza a 7 Km., en línea recta, de Melilla (N. de Marruecos), próximo al Zoco-el-Had, en la felda N. del Monte Gurugú, en el borde de la formación Terciaria que lo rodea. Según Jannette (60), está formado por sedimentos Pliocénicos horizontales intercalados de bancos de cineritas que parecen pertenecer al complejo volcánico del Gurugú. Según el mismo autor, la naturaleza de los sedimentos es esencialmente montmorillonítica con feldespatos desvitrificados, y cineritas similares a las de los yacimientos vecinos de Taouriat Hamet y de Camp-Berteux, cerca de Taourint. La haloisita se encuentra intercalada en ciertos puntos en el seno de la masa montmorillonítica.

La localización del yacimiento se da en la Fig. 1-1-II. En la figura 2-1-II se muestra un corte de la ladera S. del Monte Maazza, de acuerdo con la descripción según Gutierrez Rios (98) y que se transcribe en la Tabla 1-1-II. La serie de muestras se describen en la Tabla 2-1-II.

Fueron estudiados los fósiles de los niveles 6, 8 y 10, si bien por encontrarse en estado de moldes fué difícil su estudio, habiéndose hecho con garantía los siguientes:

*Cerithium pictum* BAST  
*Conus* aff. *demisus* PHIL  
*Scalaria communis* LAM  
*Arca Diluvii* LAM  
*Lucina* aff. *columbella* LAM  
*Heliostrea guettardi* MICH



Fig 2-1-II

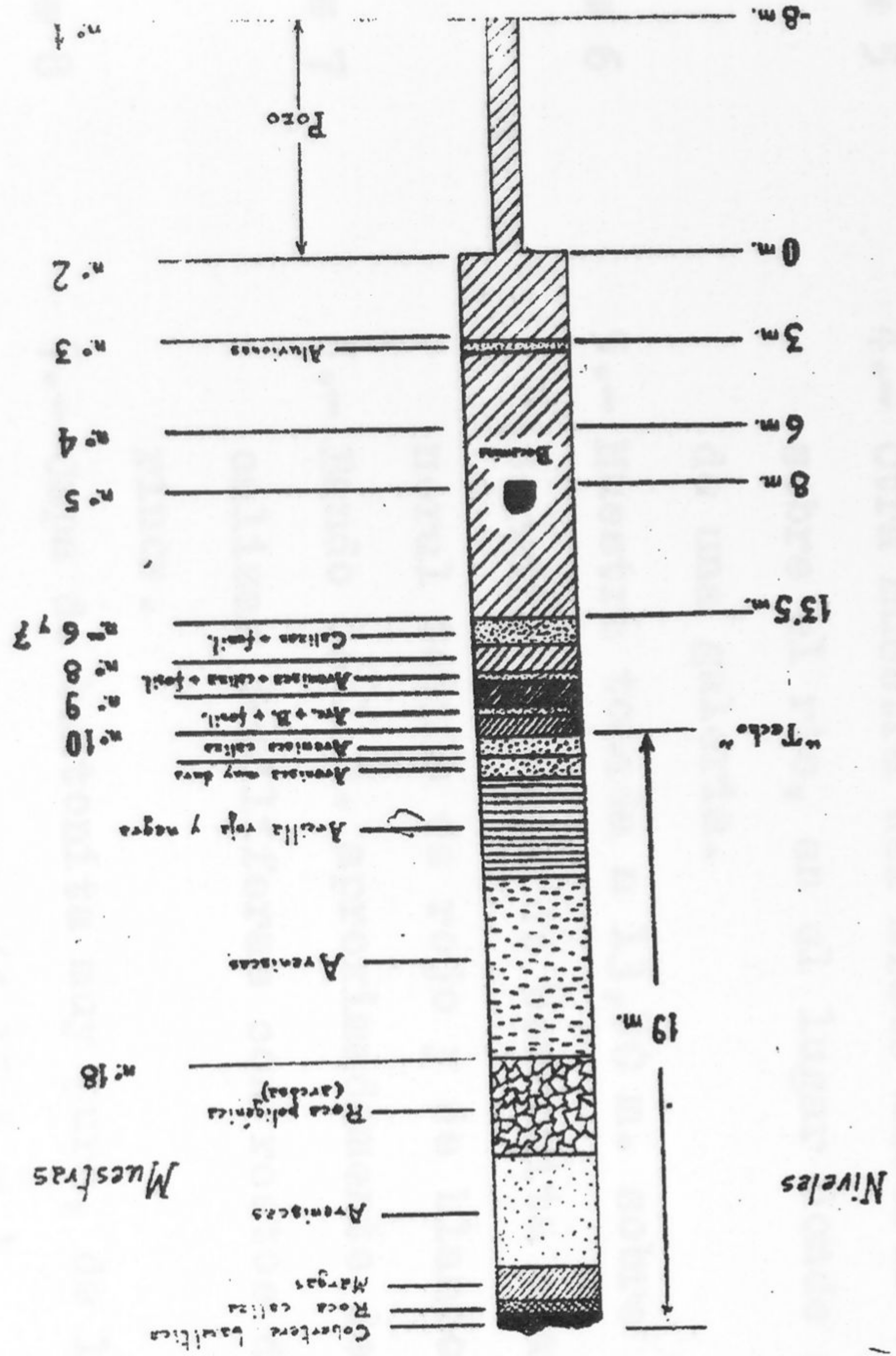
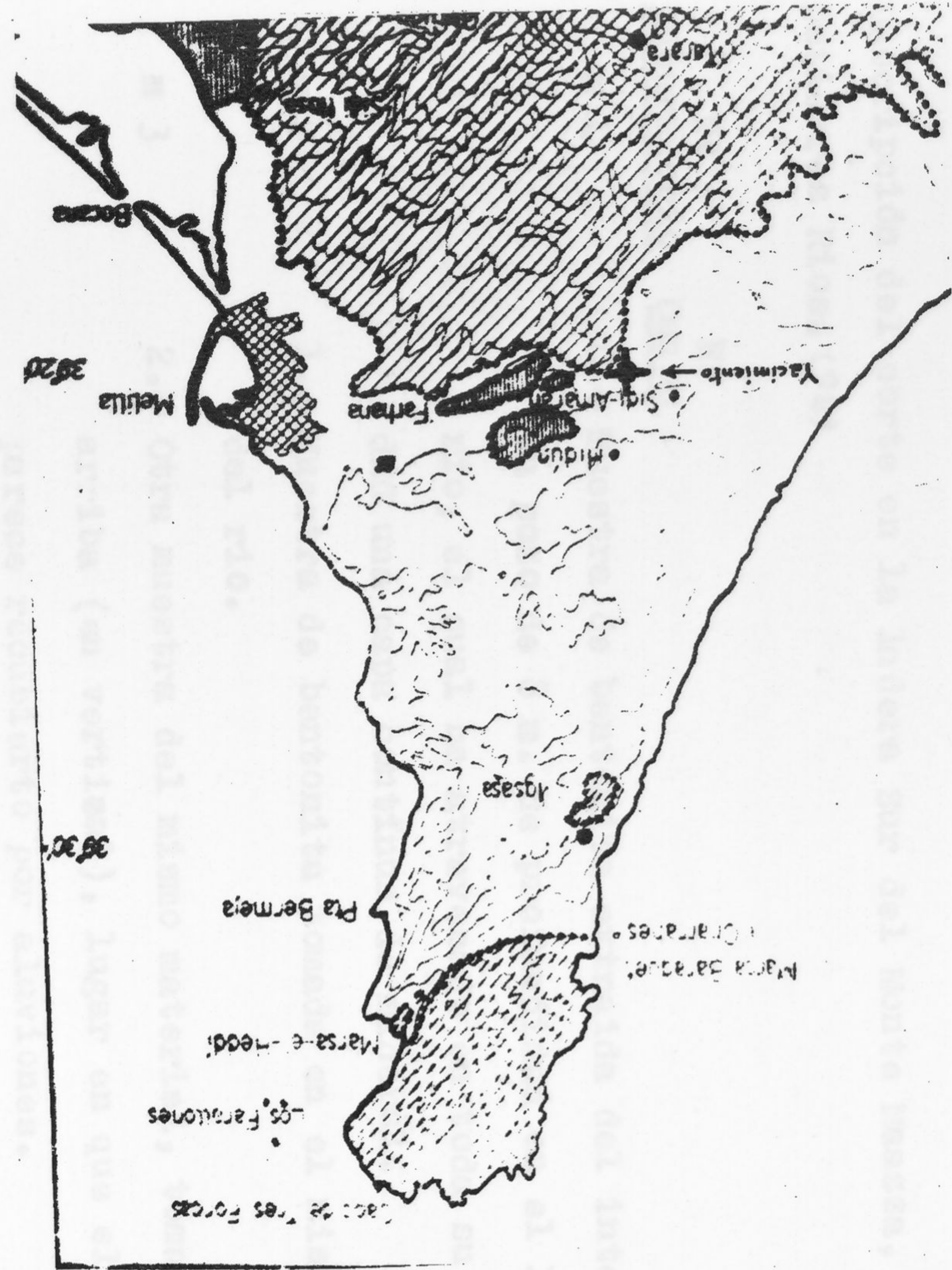


Fig 1-1-II





T A B L A 1-1-II

Descripción del corte en la ladera Sur del Monte Maazza, según Gutierrez Rios. (98)

<u>Nº</u> <u>Laboratorio</u>	<u>Nº</u> <u>Campo</u>
# 1	0.- Muestra de bentonita extraída del interior de un pozo de 8 m. de profundidad en el lecho del río, el cual ha atravesado en toda su profundidad una capa continua de mineral.
# 2	1.- Muestra de bentonita tomada en el mismo lecho del río.
# 3	2.- Otra muestra del mismo material, tomada 3 m. más arriba (en vertical), lugar en que el mineral parece recubierto por aluviones.
# 4	3.- Otra muestra de mineral tomada 6 m. sobre el río, que aparentemente es de mayor pureza.
# 5	4.- Otra muestra del mismo mineral tomada a 8 m. sobre el río, en el lugar donde se está abriendo una galería.
# 6	5.- Muestra tomada a 13,50 m. sobre el río, donde termina la capa de bentonita apareciendo el mineral teñido de rojo y de blanco-verdoso.
# 7	6.- Bando de 1 m. aproximadamente de espesor, de calizas fosilíferas con restos de moluscos marinos.
# 8	7.- Capa de bentonita muy pura, de 1 m. aproximadamente de espesor (á 15,5 m.).



Nº      Nº  
Laboratorio   Campo

- 8.- Banco de arenisca caliza fosilifera de 15 á 30 cm. de espesor, discontinuo en algunos puntos, llegando a faltar por completo.
- # 9      9.- Capa de mineral muy puro, de 0,75 m. de espesor.
- 10.- Capa discontinua de arcilla con mineral, de unos 10 á 20 cm. de espesor, fosilifera.
- # 10      11.- Nueva capa de mineral muy PURO que se confunde con las 7 y 9 cuando faltan las capas 8 y 10, de unos 70 cm. de espesor. El espesor total de estas capas por encima del horizonte 6, es de 3,50 m. aprox. y el buzamiento conjunto de las formaciones es de unos 5º al N.
- # 11      12.- Horizonte de arenisca muy caliza, amarillenta, que sirve de techo al mineral, con un espesor de 50 cm.
- 13.- Arenisca de unos 60 cm. de espesor medio, blanca en la parte inferior y amarilla en el tercio superior.
- 14.- Arcilla roja que en algunos puntos llega a ser casi negra, en un banco muy uniforme que puede servir para caracterizar la formación de bentonita con 3 ó 3,5 m. de espesor.
- 15.- Capa de arenisca de 3 m. de espesor en el frente de explotación, amarilla en la parte inferior.
- 16.- La misma, en la parte superior, que es blanca.
- 17.- La misma 3 m. más arriba.



Nº  
Laboratorio

Nº  
Campo

# 18

- 18.- 2 m. encima del nivel anterior, aparecen en la arenisca vetas margoso-calcáreas? blancas, normales a la estratificación.
- 19.- Hay una hilada de arenisca roja discontinua. Roca de aspecto poligénico, que aparece a 12 m. de altura sobre la explotación (nivel 7). En algunos sitios da la impresión de tratarse de una colada de lava alterada in situ.
- 20.- La misma roca 3 m. más arriba.  
Esta roca (19-20), en la parte superior toma color rojizo, debajo de las arcillas y margas (24) en un espesor de unos 4 m.
- 24.- Banco de gran espesor de margas calizas, de colores claros, blanco amarillento, arenosas en algunos sitios.
- 23.- Calizas tableadas, muy bien estratificadas, y de bastante espesor en su conjunto, aunque los bancos no suelen pasar de los 10 cm. separados por estratos margosos que por su más fácil erosión dan lugar a cornisas de los estratos calizos.  
Estas calizas forman la cobertera terciaria.
- 22.- Cobertura basáltica? colada eruptiva originada en el Gurugú, que se ha extendido como un manto sobre el conjunto de la formación terciaria. En el lugar explorado estos basaltos? apenas quedan en algunos puntos más elevados, y están siempre



Nº  
Campo

muy alterados, pero en localidades próximas están muy frescos, y al frente de la colada aparece descompuesto en columnatas exagonales típicas de las rocas basálticas.

21.-

Roca suelta, granulada de color rojizo, producto de la alteración de los basaltos? que aparece recubriendo en forma de derrubios los niveles superiores del terciario, en las proximidades de los restos del manto eruptivo, y en clara relación con estas rocas.



T A B L A 2-1-II

## Descripción de las muestras estudiadas.

Nº	Situación	Descripción
1	A 8 m. bajo el lecho del río extraída de un pozo	Arcilla muy blanca. Aspera al tacto.
2	Al nivel del río	Arcilla ligeramente grisácea algo untuosa al tacto.
3	A 3 m. sobre el lecho del río	Arcilla blanca ligeramente teñida de ocre. Poco untuosa.
4	A 6 m. sobre el lecho del río	Arcilla ligeramente resaca, áspera al tacto.
5	A 8 m. sobre el lecho del río	Arcilla muy blanca, áspera al tacto.
6	A 13,5 m. sobre el lecho del río bajo calizas fosilíferas	Arcilla violácea, untuosa al tacto.
7	Idem.	Gris verdosa, untuosa al tacto.
8	A 15,5 m. sobre el lecho del río	Blanca ligeramente untuosa al tacto.
9	A 16,5 m. sobre el lecho del río	Arcilla ligeramente grisácea, fractura concoidea. Suave al tacto.
10	A 17,3 m. sobre el lecho del río	Idem.
13	Muestra global de la explotación	Arcilla blanca, suave al tacto.



todos ellos correspondientes al Neogeno (Mioceno Saheliense), facies Marina Neritica, sedimentos de caracter detritido, proximos a la costa. Los moldes de los fósiles en el nivel 10 son de haloisita.

2.- Metodos experimentales.- Sobre las muestras estudiadas se han realizado las siguientes determinaciones:

Analisis Mecánico.- Según el método internacional de la pipeta de Robinson, previa eliminación de la posible materia orgánica con agua oxigenada, sin eliminación de carbonatos y utilizando como dispersante disolución de polimetafosfato-carbonato sódico (110).

Carbonatos.- Por ataque con  $\text{ClH}$  y volumetria del  $\text{CO}_2$  desprendido, siguiendo el método de Bernard (—), efectuando las oportunas correcciones de presión y temperatura.

Capacidad de cambio de cationes.- Se han seguido varios procedimientos:

a) Saturación de la muestra con acetato amónico a pH 7, lavando con 50 ó con 100 c.c. de alcohol metilico, despues de escurrir sobre placa filtrante Rosich nº 4, y destilación del amonio de cambio sobre  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0'1 N. y valoracion por retroceso con  $\text{NaOH}$  0'1 N (Shiro-ta-shiro, como indicador).

b) Metodo de Radu<sup>(111)</sup> por saturación con acetato de bario y valoracion gravimetrica del bario al estado de sulfato.

Examen Röntgenográfico.- Se utilizo un aparato de difracción de rayos X Philips con tubo de anticátodo de Cu y filtro de Ni, operando a 35 KV. y 35 mA. Se utilizaron cámaras Philips para polvo de 114'7 mm.  $\varnothing$  y 57'33 mm.  $\varnothing$ , modificadas (112), para registrar espaciados del orden de 40 Å, y 30 Å, respectivamente.

Se obtuvieron dos tipos de diagramas: de polvo y de agre-



gado orientado. Para las fotografías de difracción de polvo, se introdujo éste en un capilar de vidrio Lindemann de 0'3 mm.  $\emptyset$  interior, cerrado por un extremo. Con objeto de obtener un apelmazamiento uniforme del polvo, se deja caer el tubo Lindemann por un tubo de vidrio de unos 40 cm. de longitud, que se mantiene suspendido a pocos mm. de una placa de aluminio en forma de U, fija por uno de sus lados a la mesa. Presionando sobre el lado libre y soltando, el tubito Lindemann es lanzado hacia arriba dentro del tubo de vidrio, cayendo de nuevo sobre la placa de aluminio y repitiéndose la operación hasta que la muestra se apelmace convenientemente. Para las determinaciones cuantitativas, que mas adelante se detallan, el número de golpes se normalizó a 6, con lo que se consigue una densidad practicamente constante en todas las muestras.

En los casos en que interese añadir a la muestra etilenglicol, basta con sumergir en él el tubito Lindemann abierto por sus dos extremos, hasta que, por capilaridad, toda la muestra queda solvatada.

Los agregados orientados se obtuvieron a partir de suspensiones de la muestra al 1 % contenida en cilindros de vidrio de unos 2 cm. de altura, cementados sobre portaobjetos y evaporando la suspensión en estufa a 50° C. Una tira del agregado orientado (A.O.) de unos 0'5 mm. de ancho se adhirió con goma arábiga sobre un "estirón" de vidrio Pyrex, solvatando, en su caso, con etilenglicol.

Han sido obtenidas tambien fotografías de difracción de muestras tratadas térmicamente o bien despues de tratamientos especiales que se indican en su lugar.

Para la determinación cuantitativa de los minerales existentes, se han obtenido fotografías de difracción de rayos X



de las muestras estudiadas, utilizando como standard interno sepiolita de Vallecas al 15 %. Tanto estas mezclas como las utilizadas para trazar las curvas patrón fueron obtenidas de la siguiente forma:

Se pesaron cuidadosamente la sepiolita de Vallecas y las muestras estudiadas, hasta completar 0'5000 gr. Se pasaron a un mortero de ágata, donde fueron maceradas durante unos minutos, pasando a continuación la mezcla a unos tubos de plástico de 13 mm.  $\varnothing$  y unos 40 mm. de altura, en cuyo interior hay una esfera del mismo material, y agitando por dos o tres minutos, con lo que la mezcla queda perfectamente homogeneizada. Estos tubos son similares a los que se usan para preparar las mezclas en análisis espectrografico cuantitativo. De igual forma se hizo con las muestras tomadas como patron para las curvas de calibrado, utilizando en éste caso, haloisita de Eureka (A.P.I.-13), Montmorillonita de Marruecos, (fraccion  $< 2 \mu$ , d.e.e.); gibsita de Puente de Arce (Santander) y alunita de Mazarrón (Murcia), en las proporciones del 20, 40 y 60 % junto con sepiolita de Vallecas al 15 %, y completando con una caolinita medicinal, cuya pureza se comprobó, previamente calcinada durante dos horas a 550° C a fin de que no aparezcan líneas ni bandas de difracción que perturben las medidas. En todos los casos los materiales utilizados fueron pasados por tamiz 100 A.S.T.M. La haloisita patron presentaba una línea débil a 10 Å. Por ello se calentó durante 48 horas a 150° C con lo que el espaciado a 10 Å, desapareció irreversiblemente, según se comprobó mediante fotografías de difracción del material así tratado, solo y solvatao con etilenglicol (E.G.).

De no hacerse la mezcla como se acaba de explicar, ésta no es homogénea, con lo que los resultados pueden ser muy diferentes en dos tomas efectuadas sobre la misma mezcla, según hemos podido comprobar experimentalmente. (v. Apartado 2-IV,



mas adelante ).

Se ha utilizado un microfotómetro Hilger mod. H-451 con galvanómetro de lectura mod. FR-300. A fin de evitar irregularidades por efecto del grano de la película se ha desenfocado el filamento de la lámpara de iluminación. Las lecturas se hicieron cada 0'25 mm. Las lecturas microfotométricas pueden referirse al fondo contiguo a la línea, al borde de la película sin impresionar ó a la luz del filamento, o rendija sin película como han discutido Hellman y Jackson (113), y Klug y Alexander (114). Hemos elegido para el cálculo de las densidades ópticas la transparencia del borde de la película sin impresionar con objeto de poder separar el fondo y hacer la lectura de las intensidades integradas. Si se elige el haz directo, el galvanómetro no tiene después suficiente sensibilidad en la lectura de las líneas.

Como densidad óptica se ha tomado por tanto  $D = \log. \frac{G_0}{G}$  en vez de  $D = \log \frac{I_0}{I}$ , por existir en el galvanómetro empleado una respuesta lineal de  $G$  respecto a  $I$ . Aunque las fotografías se obtuvieron con corta exposición, dado que las opacidades son proporcionales a las intensidades de los rayos X difractados, solo hasta determinados valores de ennegrecimiento, se ha obtenido previamente una curva de calibrado de la película utilizada, obteniéndose una escala de ennegrecimiento de la misma siguiendo las normas citadas por Klug y Alexander (114). La curva obtenida esta reproducida en la Fig. 1-2-II. Todas las densidades ópticas superiores a 1'5 han sido corregidas por extrapolación de la zona recta.

Hemos seguido éste método para evitar las diferencias de ennegrecimiento debidas a una diferente exposición de las películas, expresándose las intensidades integradas para una línea como el cociente  $\frac{\text{Area bajo la línea problema}}{\text{Area bajo la línea patron de Sep.}}$



CURVA DE ENNEGRECIMIENTOS (ILF. IND.G) Rad. Cu K $\alpha$ . Filtro Ni

Intensidad : 7mA

Kilovoltios : 20 Kv

Fondo de la pelicula 50 de lectura (la transp. se toma como 1)

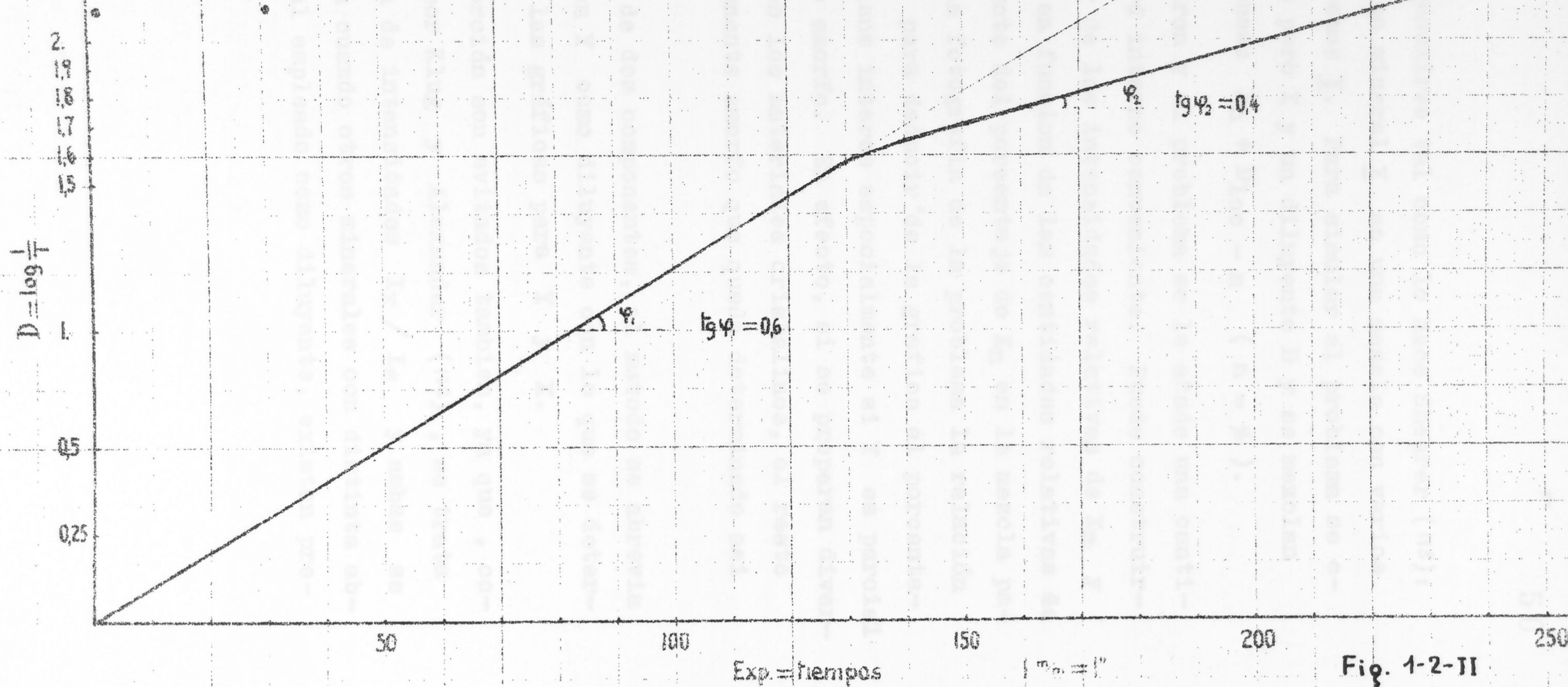


Fig. 1-2-II



El método puede resumirse tal como lo hace Shearer (115): Se trata de determinar un mineral  $X$  en una mezcla con varios componentes que llamaremos  $Y$ . Para simular el problema se elige un mineral patrón puro  $X$  y un diluyente  $D$  y se mezclan en distintas proporciones:  $X_n + D_{100-n}$  ( $n = \%$ ).

A cada mezcla patrón y al problema se le añade una cantidad fija de un standard interno conveniente. Puede construirse un gráfico a partir de las intensidades relativas de  $X_n$  y  $S$  en las patrones, bien en función de las cantidades relativas de  $S$  y  $X_n$  ó directamente del porcentaje de  $X_n$  en la mezcla patrón. Basta leer en la fotografía de la problema la relación de intensidades  $I_x/I_s$  para deducir de la gráfica el porcentaje de  $X$ . El método tiene interés especialmente si  $Y$  es parcial ó totalmente un cuerpo amorfo. En efecto, si se preparan diversos patrones para todos los materiales cristalinos, el resto hasta 100 es el componente amorfo que queda determinado así indirectamente.

Si se trata solo de dos componentes, el método se abrevia preparando patrones con  $Y$  como diluyente con lo que se determinan simultáneamente las gráficas para  $Y$  y  $X$ .

Problemas de absorción son evitados también, ya que, como ha sido discutido por Klug y Alexander (114), se trata de estimar la relación de intensidades  $I_x/I_s$  y ambas se afectan por igual, aun cuando otros minerales con distinta absorción que el material empleado como diluyente, existan presentes en el problema.



Análisis Térmico Diferencial.- Se utilizó el equipo de registro automático que se describe más adelante. La velocidad de calentamiento ha sido, en la mayoría de los registros de unos 10° C/min., si bien en algunos otros fué de unos 17° C/min.

La determinación cuantitativa por A.T.D. se ha realizado, siguiendo un método de preparación de mezclas en todo similar al descrito para rayos X, utilizando en todos los casos 0'5 gr, de material, y sensibilidad de 4 cm./0'1 mV., medidos sobre el papel fotográfico.

Superficie específica.- Se ha seguido el método de Dyal y Hendricks (47). Para la determinación del área total se han usado alrededor de 1'1 gr. de muestra previamente desecada a vacío (0'1 mm. Hg.) en presencia de P2O5, sobre la cual se vertió un centímetro cúbico de etilenglicol bidestilado purísimo, y se siguieron todas las indicaciones de los citados autores.

Para estimar el área interna de montmorillonita sin que interfiera con la de haloisita se operó con 1 gr., aproximadamente de muestra calentada a 110°C hasta peso constante.

La determinación del área externa se realizó tratando la misma cantidad de muestra a 600° C.

A fin de controlar la marcha de la destilación molecular del etilenglicol se colocó 1 c.c. de E.G. en un pesasustancias idéntico a los utilizados para las muestras estudiadas, que se evaporó totalmente en menos de 5 horas de vacío.

Análisis Químico.- Se ha seguido el método recomendado por Jackson (116). La determinación de sulfatos solo se ha realizado en la muestra nº 9, es decir, la de mayor contenido en alunita.



Análisis Termogravimétrico.— Las curvas termogravimétricas dinámicas han sido obtenidas en una termobranza tipo Chevenard nº 105 con registro fotografico con pequeñas modificaciones; la sensibilidad ha sido aumentada de forma que en todas las gráficas obtenidas, una variación de peso de 0,1 gr. produce un desplazamiento vertical del trazo de unos 17 á 18 cm., según la carga,

La velocidad de calefacción ha sido de unos 300°C/hora con variación lineal de la temperatura en función del tiempo.

Para los cálculos de las pérdidas de peso, es preciso introducir una corrección que depende de la temperatura a la que se refieren las variaciones de peso (17). Esta corrección se debe a corrientes de convección en el interior del horno y de la forma del crisol empleado, y ha sido calculada realizando una termogravimetría en un crisol vacío idéntico a los utilizados en las determinaciones.

También se han obtenido curvas termogravimétricas estáticas, sometiendo las muestras estudiadas a diferentes temperaturas desde 100°C á 800°C., manteniendo la muestra a cada temperatura hasta constancia de peso.

Se partió de muestra en equilibrio de peso con atmósfera de tensión de vapor correspondiente a disolución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 5 % á 20°C.



Análisis espectrográfico semicuantitativo.-

Se han obtenido sobre película Ilford "Half tone" y "Long range" los espectros de arco, entre electrodos de carbón, operando con corriente continua a 7 Amp., separación de electrodos, 4 mm. y 40 segundos de exposición, utilizando el espectrógrafo Hilger mod. E-492 con prisma de cuarzo.

La muestra se colocó en el ánodo mezclada con carbón en la proporción 1:1.

Las placas se leyeron con comparador Judd-Lewis, de Hilger.

Otras determinaciones.-

Estudio de la fracción gruesa.- A fin de identificar los minerales pesados en algunas de las muestras estudiadas, se realizó un ataque ácido con  $\text{ClH}$ , y alcalino con  $\text{NaOH}$ , y separación en el residuo de la fracción gruesa que fué estudiada al microscopio polarizante.

Extracción de gibsita.- Hemos seguido las recomendaciones de Miss Foster (118) y Taboadela (90) para la separación de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no cristalinas, en las muestras 2 á 5, si bien en nuestro caso se atacaba la haloisita presenté lo que comprobamos examinando las muestras por rayos X y A.T.D. Por ello modificamos el procedimiento de forma tal que la haloisita no se atacase prácticamente.

Las condiciones experimentales optimas encontradas son las siguientes:



Un gramo de muestra se trata durante hora y media con 75 c.c. de NaOH al 5 % en tubos de acero inoxidable introducidos en agua hirviente y agitando de vez en cuando con varilla de acero inoxidable. El residuo se lavó por centrifugación con NaOH al 2 % y a continuación con agua destilada. El residuo seco, se estudia por rayos X y A.T.D.

Ensayo de decoloración.- Se utilizó el método normalizado existente en los laboratorios de la Sección que consiste en esquema en lo siguiente: Se pasa la sustancia por los tamices 40-60 de la Serie Francesa (tamaño de grano entre 0,3 y 0,5 mm.) y se vierte dentro de un tubo de vidrio de 35 cm. de longitud por 14 mm de  $\varnothing$  interno, hasta una altura del 30 cm., sin comprimir. El tubo va provisto en su parte inferior de una tela metálica de 400 mallas y de una llave para regular la velocidad de paso. Actualmente se usa como aceite standard un crudo "oficina", pero las determinaciones que aquí se reseñan se efectuaron con un aceite lubricante usado, de 22 $\pi$  API diluido al 50 % con benceno.

Antes de pasar este aceite diluido se pasaron 10 c.c. de benceno para evitar la formación de canales. Terminada la percolación del benceno se comienza a pasar el aceite. Se recogen 10 lotes de 5 c.c. de aceite percolado y se colorimetran frente a benceno en un colorímetro de doble célula Specker, con filtro verde.

La absorbancia X de cada lote de 5 c.c. se representa en función del nº del lote. Las curvas obtenidas son del tipo indicado en la figura 2-2-II. A partir de estas curvas se determina gráficamente el punto donde se cortan las dos rectas y se mide la absorbancia de la mezcla de lotes anteriores a este punto.



X x 150

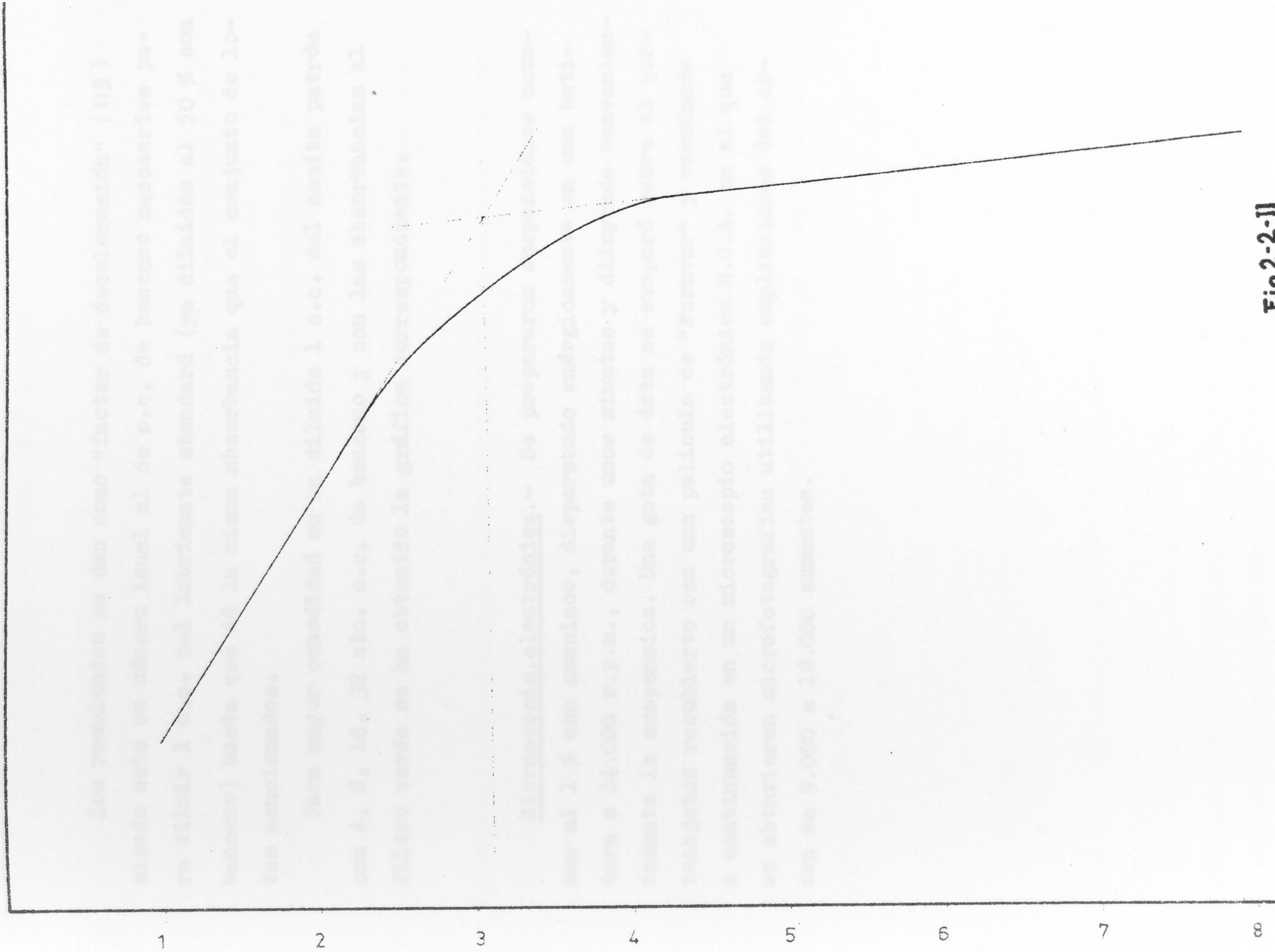


Fig. 2-2-II

Fig 2-2-II



Los resultados se dan como "factor de decoloración" (112) siendo este un número igual al de c.c. de benceno necesarios para diluir 1 c.c. del lubricante standard (ya diluidos al 50 % con benceno) hasta que dé la misma absorbancia que el conjunto de lotes mencionados.

Para mayor comodidad se ha diluido 1 c.c. del aceite patrón con 4, 8, 16, 32 etc. c.c. de benceno y con las absorbancias al filtro verde se ha obtenido la gráfica correspondiente.

Microscopia.electrónica.- Se prepararon suspensiones acuosas al 1 % con amoniaco, dispersando energicamente en una batidora a 14.000 r.p.m., durante unos minutos y diluyendo convenientemente la suspension. Una gota de ésta se evaporó sobre el portaobjetos recubierto con una pelicula de "Formvar" y examinada a continuación en un microscopio electrónico R.C.A. en el que se obtuvieron microfotografias utilizando ampliaciones del orden de 9.000 a 10.000 aumentos.



## ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Introducción.- Uno de los metodos termicos mas utilizados en la identificación y estimación de minerales es el Analisis termico diferencial (ATD).

Una muestra del material objeto de estudio se coloca junto a un material térmicamente inerte en un portamuestras de forma adecuada, metálico ó cerámico, que se calienta gradualmente a un ritmo prefijado, y en el que se encuentran situados unos termopares, siguiendose la marcha de la elevación de temperatura del horno, y de las diferencias de temperatura entre ambas muestras.

Estas diferencias aparecen por efecto de las reacciones endotermicas o exotermicas que tengan lugar en la muestra problema las cuales producen una elevacion o descenso de su temperatura respecto al material termicamente inerte.

La representación grafica  $\Delta T = f(T)$  ó  $T = f(t)$  (siendo  $\Delta T$  la diferencia de temperatura entre las dos muestras,  $T$  la temperatura del horno y  $t$  el tiempo transcurrido desde el comienzo del proceso), es por lo general característica por la posición e intensidad de los efectos de cada mineral, siendo el area bajo el pico proporcional a la cantidad de material activo presente. (120)(121)

La tecnica de ATD es muy adecuada para el estudio e investigación mineralógica general y especialmente en el campo de las arcillas, ya que une a su sencillez gran rapidez de operación.

Diversos factores que mencionamos a continuación, limitan la aplicación de ésta técnica:

1a) La posición y forma de los picos correspondientes a los efectos térmicos estan influenciadas tanto por la velocidad de elevacion de la temperatura como por la forma y naturaleza del portamuestras, cantidad de material utilizado, empaquetamiento de la muestra, posición de los termopares en la misma y centrado



del portamuestras en el horno, todo lo cual exige una normalización rigurosa de la técnica, no siendo, a pesar de todo, absolutamente comparables los resultados obtenidos por aparatos diferentes.

2º) La determinación por ATD queda limitada a aquellos minerales o materiales en general, que al elevar la temperatura, se produzcan cambios energéticos en ellos.

3º) El hecho de que muchos minerales produzcan efectos de sentido contrario en la misma región de temperatura, impide su identificación en el caso de una muestra formada por la mezcla de dichos minerales, e incluso el contenido de ciertas impurezas en un determinado mineral, pueden catalizar ciertas reacciones afectando apreciablemente la forma y posición de los picos, respecto a los que presentaría el mineral puro.

4º) La materia orgánica contenida con frecuencia en las arcillas, al oxidarse a unos 250º C, interfiere con los picos normales de los minerales presentes en ellas, a causa de los grandes efectos exotérmicos producidos durante la oxidación.

En contraposición a esta serie de inconvenientes que limitan el campo de aplicación del ATD, éste presenta una cantidad de ventajas que complementan el campo de otras técnicas; incluso por su mayor sensibilidad en determinados casos pueden sustituirse con ventaja. Además auxiliada con tratamientos químicos o térmicos previos, formando complejos con líquidos orgánicos o bien usando atmósfera controlada o variando la presión de ésta en el horno, permite resolver muchas de las interferencias indicadas.

Aparte el mencionado interés de la técnica de ATD para análisis mineralógico, representa un método de investigación químico-física, que ha sido empleado para medir calores específicos y de reacción, fortaleza de los enlaces, energética de diferentes esta-



dos de hidratación y cambios polimórficos, efecto de catalizadores ó "promoter" en reacciones químicas e inversiones, y en general para seguir el curso de reacciones en estado sólido.

Es así mismo una técnica de análisis químico, obteniéndose una gran rapidez y seguridad en el análisis de jabones, almidón isómeros de glucosa, diferenciación de proteínas, parafinas etc.

En el campo de la técnica tiene especial interés en cerámica no solo para el estudio de las primeras materias sino para seguir el curso de las ~~primeras~~ fases de alta temperatura y por consiguiente predecir el comportamiento de los materiales cocidos.

El edafólogo encuentra en esta técnica un auxiliar inestimable para el estudio de la mineralogía de las fracciones finas y con ello el conocimiento de la potencialidad de un suelo y dinámica del perfil.

En Geología encuentra especial aplicación en el estudio de rocas sedimentarias, no solo en estudios básicos sino en sus aplicaciones en perforaciones petrolíferas, yacimientos de bauxitas, bentonitas etc. Como técnica de análisis mineralógico encuentra una gran aplicación en las industrias mineras de hierro, carbonatos, piritas, anfíboles, cementos, vermiculitas, gangas en yacimientos de cromo, ceolitas, etc.

Dado el extenso campo de aplicación reseñado, comienza actualmente a disponerse en el mercado de equipos completos manuales y de registro, e incluso portátiles: Sin embargo en la fecha en que se comenzó su instalación no existían aparatos comerciales y por ello se diseñó el que se describe a continuación.



III. CONSTRUCCION DE UN APARATO DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

1.- Descripción del aparato.- El aparato objeto de estudio ha sido proyectado con la idea de que reúna características de sensibilidad y reproducibilidad, junto a facilidad de manejo y reparación, capaz por tanto para trabajos en serie e investigación, incluso sobre la propia técnica.

En esencia el instrumento se compone de los siguientes elementos:

Hornos.- El aparato va provisto de dos hornos de tal manera dispuestos que cuando uno de ellos se halla para entrar en funcionamiento, el otro se eleva gracias a un sistema de cadenas y ruedas dentadas (Fig. 1), haciendo de contrapeso y facilitando así su

III.- CONSTRUCCION DE UN APARATO DE A. T. D.

De este modo se consigue el enfriamiento de uno de ellos, (utilizando, si es preciso, una corriente de aire forzado), y por tanto en condiciones de trabajo de nuevo al final de cada determinación.

Cada uno de los hornos está constituido por un cilindro (Fig. 2) refractario (A) de 5'5 cm  $\phi$  sobre el que se enrolla la resistencia calefactora de hilo nichrome A de 0'9 mm  $\phi$ , con una resistencia en frío de 14 ohmios, capaz de soportar temperaturas de 1350°C. con lo que la temperatura interior del horno alcanza, como máximo unos 1150°C, la cual es suficiente en la mayoría de los casos. El enrollamiento de la resistencia no es uniforme, estando las espiras más espaciadas en el centro que en los extremos, para compensar las diferencias de dilatación térmica. La misma bobina, con lo cual se evita el contacto coaxial con el cilindro (A) existe en el extremo (B) de 5 cm



### III. CONSTRUCCION DE UN APARATO DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

1.- Descripción del aparato.- El aparato objeto de estudio ha sido proyectado con la idea de que reúna características de sensibilidad y reproducibilidad, junto a facilidad de manejo y reparación. Capaz por tanto para trabajos en serie e investigación, incluso sobre la propia técnica.

En esencia el instrumento se compone de los siguientes elementos:

Hornos.- El aparato va provisto de dos hornos de tal manera dispuestos que cuando uno de ellos se baja para entrar en funcionamiento, el otro se eleva gracias a un sistema de cadena y ruedas dentadas (fig. 1), haciendo de contrapeso y facilitando así su desplazamiento.

De este modo se consigue el enfriamiento de uno de ellos, (utilizando, si es preciso, una corriente de aire forzado), y por tanto en condiciones de trabajar de nuevo al final de cada determinación.

Cada uno de los hornos está constituido por un cilindro (fig. 2) refractario (A) de 5'5 cm  $\varnothing$  sobre el que se arrolla la resistencia calefactora de hilo Kanthal A de 0'9 mm  $\varnothing$ , con una resistencia en frío de 14 ohmios, capaz de soportar temperaturas de 1350°C. con lo que la temperatura interior del horno alcanza, como máximo unos 1150°C, la cual es suficiente en la mayoría de los casos. El arrollamiento de la resistencia no es uniforme, estando las espiras más espaciadas en el centro que en los extremos, para compensar las diferencias de aislamiento térmico. Es además doble, con lo cual es antiinductivo.

Coaxial con el cilindro (A) existe un segundo (B) de 6 cm



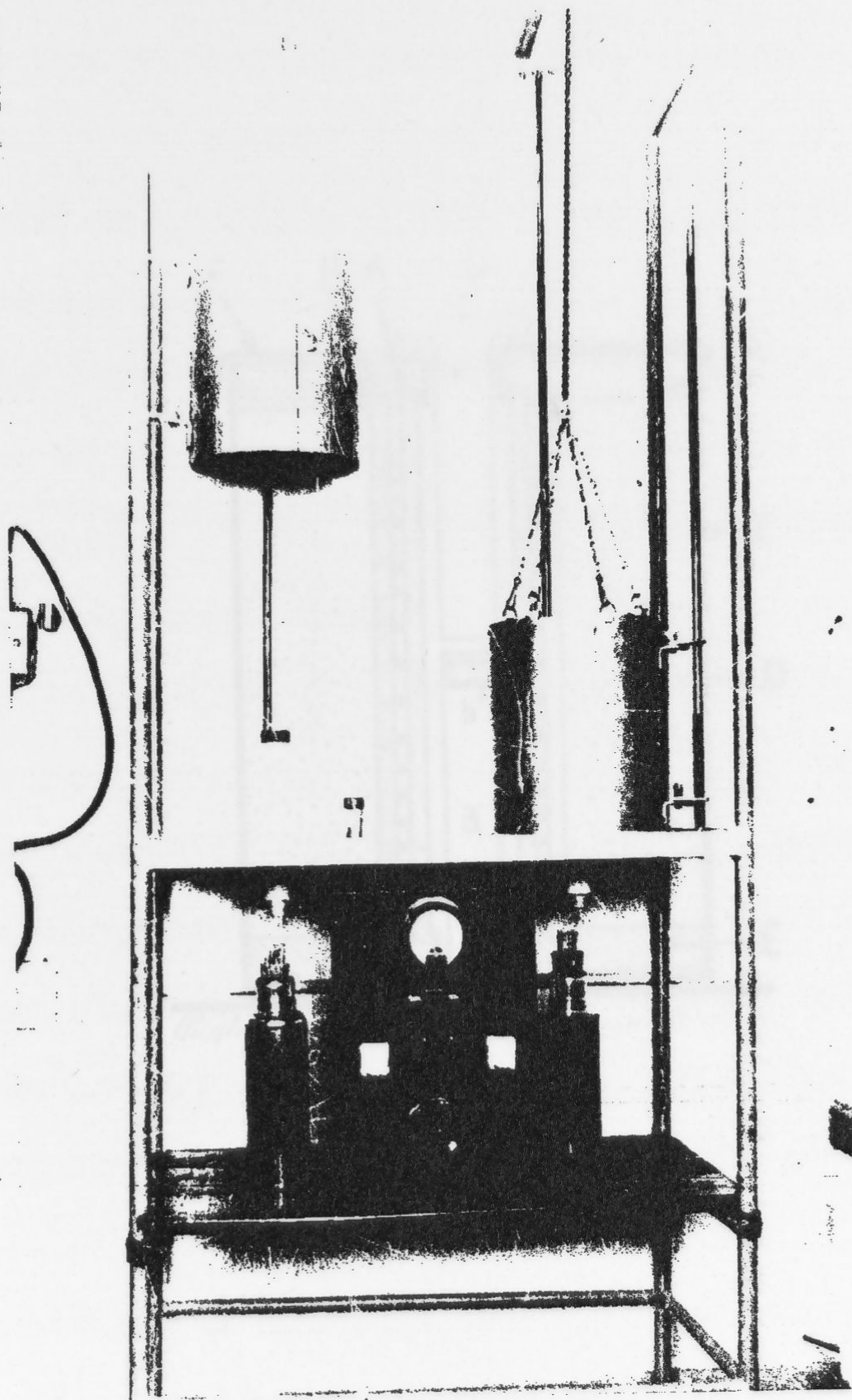
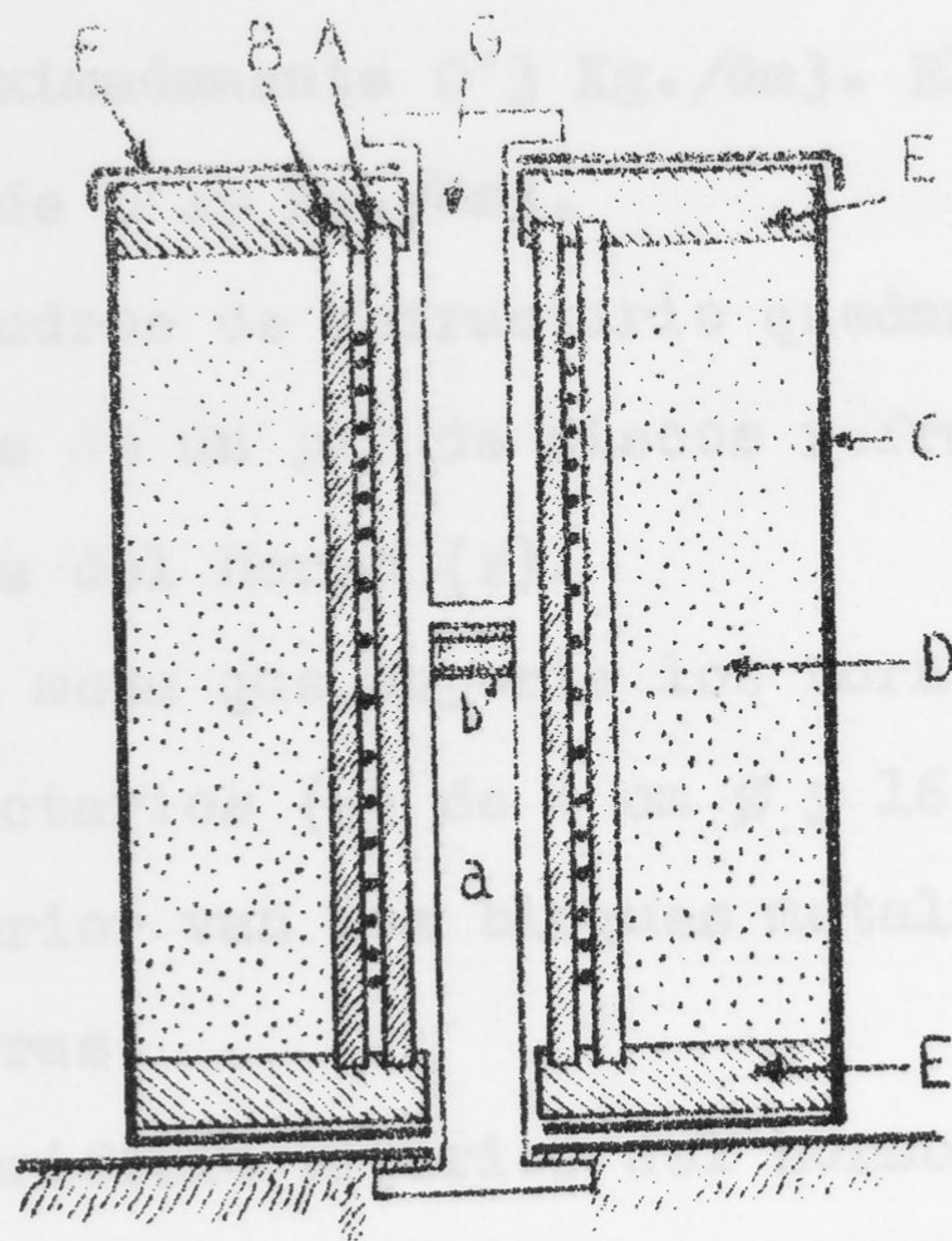


Fig 1-1-III

Fig 2-1-III



que, quedando entre ambos una cámara de aire, y protegiendo al mismo tiempo el calefactor del contacto con el polvo refractario. Con esto se consigue una mayor vida de la resistencia y la posibilidad de reemplazarla sin vaciar el horno. Este conjunto se coloca dentro de un cilindro de chapa de hierro (C). En el espacio intermedio (D) se coloca un aislante térmico (2) comprimido a una densidad aproximada de 1.5 g./cm.<sup>3</sup>. El producto actual tiene una densidad de 0.5 g./cm.<sup>3</sup>.



Los cilindros (A) y (B) están contrados al vaciarse en las ranuras (C) con la tapa (D) sobre la resistencia. Los cilindros refractarios (E) tienen una altura superior a la de los cilindros (A) y (B), con las muestras (F) y (G) dentro de un cilindro de refractario (G) con el fin de que el bloque de igual quede aislado térmicamente por igual, evitando, además, corrientes de convección.

Junto a los bloques (a) existen dos pivotes, uno para cada horno, que permiten cerrar el circuito de calefacción solamente cuando el horno está totalmente bajado, y en posición para trabajar. Estos pivotes accionan dos espaldas de un mecanismo de accionamiento.

Fig. 2-1-III

(2) Hemos utilizado, con muy buen resultado, un aislante comercial, Intocel P.



Ø, quedando entre ambos una cámara de aire, y protegiendo al hilo calefactor del contacto con el polvo refractario. Con ello se consigue una mayor vida de la resistencia y la posibilidad de reponerla sin vaciar el horno. Este conjunto va colocado dentro de un cilindro de chapa de hierro (C). En el espacio intermedio (D) se coloca un aislante térmico (x) comprimido a una densidad aparente de aproximadamente 0'3 Kg./dm<sup>3</sup>. El producto normal tiene una densidad de 0'19 Kg./dm<sup>3</sup>.

Los cilindros de refractario quedan centrados al encajar en las ranuras de un par de discos refractarios (E) en contacto con la tapa del horno (F).

Sobre la mesa que soporta los hornos se encuentran los cilindros refractarios (a) de 4 cm Ø y 16 cm. de alto, en cuya extremidad superior van los bloques metálicos (b), donde se colocan las muestras.

Por el orificio superior del horno penetra un cilindro de refractario (G) con el fin de que el bloque de Niquel quede aislado térmicamente por igual, evitando, además, corrientes de convección.

Junto a los bloques (a) existen dos pivotes, uno para cada horno, que permiten cerrar el circuito de calefacción solamente cuando el horno está totalmente bajado, y en posición para trabajar. Estos pivotes accionan dos ampollas basculantes de mercurio.

Portamuestras y termopares.— Los portamuestras son cilindros de Niquel puro y constan de tres piezas (a), (b) y (c) (Figs. 3) y 4)

(x) Hemos utilizado, con muy buen resultado, un Kieselgur comercial, Diatosil P.



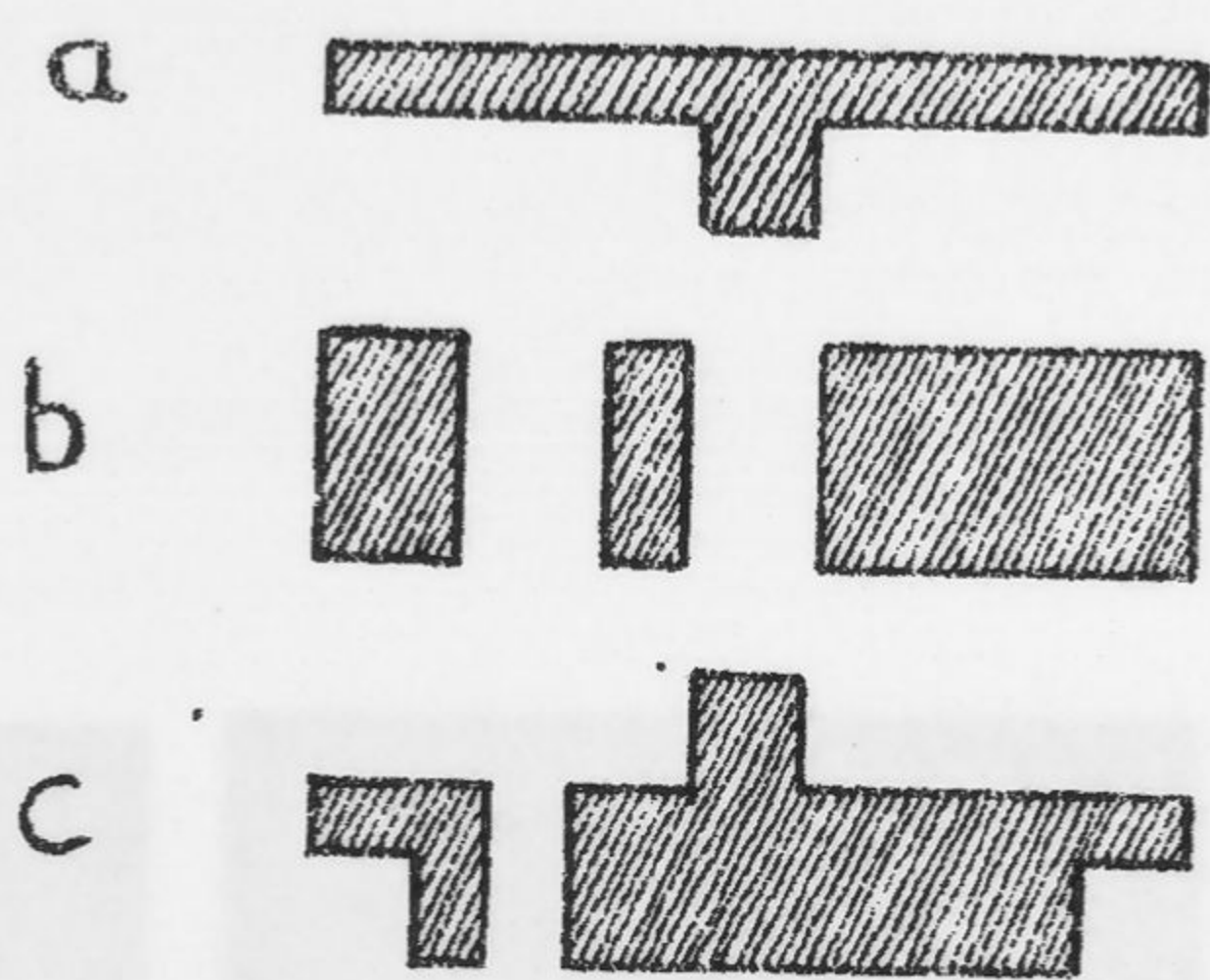


Fig. 3-1-III

Fig. 4-1-III



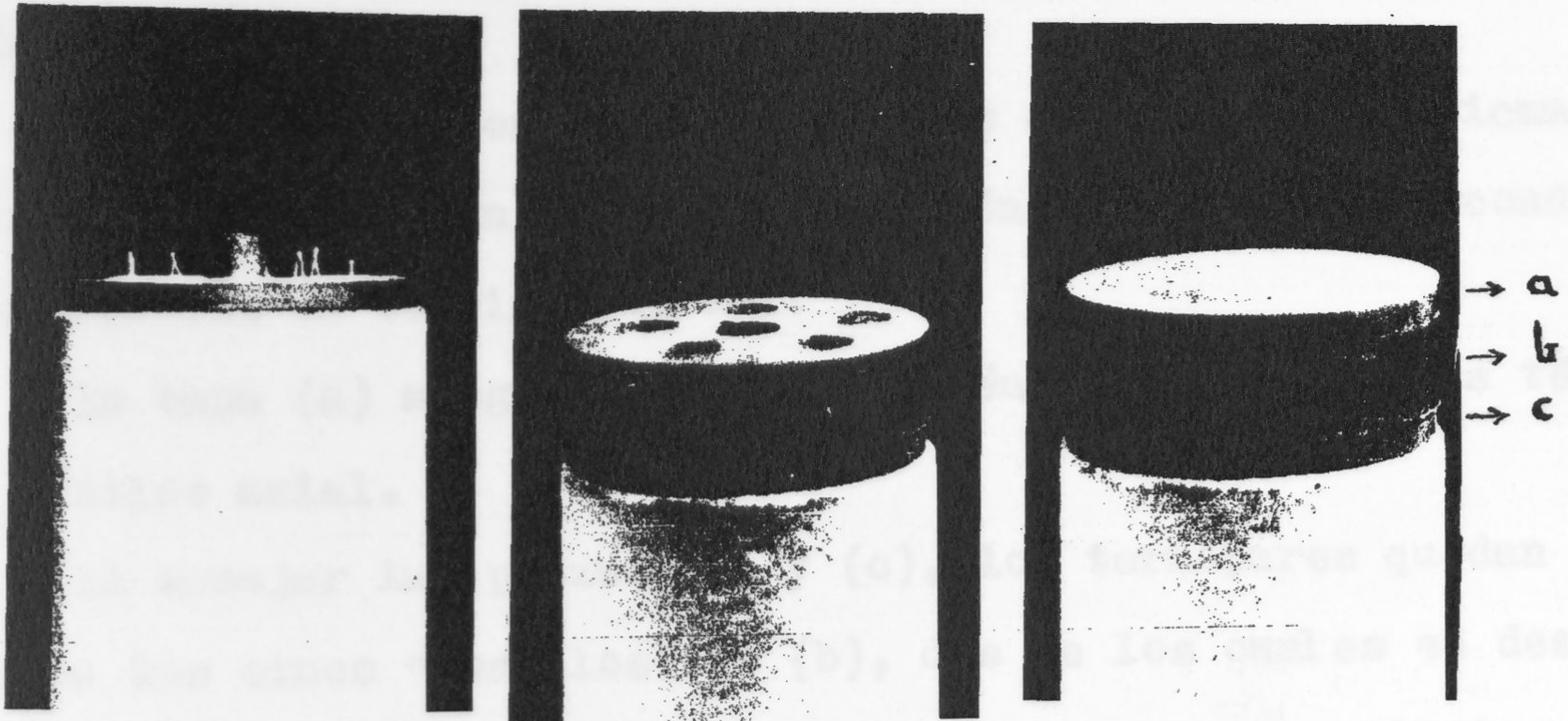


Fig. 4-1-III

er cilindro soportado por soportes y (c) muestra el  
 401-4-11 de los datos. Estos son Pt-Pt-104  
 y (d) y (e). Los termopares diferenciales y de temperatu  
 ra en uno de los cilindros se indica en la fig. 4. En uno de los  
 cilindros se muestra un ejemplo de uno de los termopares diferenciales,  
 que se muestra en la fig. 4. Con este tipo de termopares se puede  
 medir la temperatura de los cilindros al mismo tiempo y su  
 precisión es alta para la buena linealidad y reproduci-  
 bilidad de los registros. Esta posibilidad de separar la base (e)  
 después de haberse realizado el ensayo (b) y (c) permite  
 el uso de un mismo cilindro en el caso de un ensayo repetido.



En la pieza-base (c) y soportados por pequeños cilindros refractarios, se encuentran los termopares. Estos son de Pt-Pt-10% Rh de 0.35 mm  $\varnothing$  (x). Los termopares diferenciales y de temperatura quedan distribuidos como se indica en la fig. 4. En uno de los orificios correspondiente a uno de los termopares diferenciales, se ha colocado además un par para medida de temperaturas. Con esta disposición se facilita la soldadura de los termopares y su centrado, de tanto interés para la buena linealidad y reproducibilidad de los registros. Esta posibilidad de separar la base (c) del resto de (a y b) permite además quitar las muestras después de cada registro aun en el caso de producirse una fuerte sinterización.

La pieza (b) tiene cinco orificios de 8 mm  $\varnothing$  simétricamente dispuestos con el fin de que todos estén en igualdad de condiciones térmicas en sentido radial.

La tapa (a) asegura igualmente idénticas condiciones térmicas en sentido axial.

Al encajar las piezas (b) y (c), los termopares quedan centrados en los cinco "posillos" de (b), dos de los cuales se destinan a alojar la muestra objeto de estudio, y los tres restantes se llenan de un material inerte.

El termopar de medida de temperatura anejo a uno de los diferenciales permite una observación independiente de la temperatura del horno o un registro de la temperatura en la muestra problema.

(x) En principio se utilizaron termopares de cromel-alumel por tener la ventaja de presentar una curva de respuesta bastante lineal y una mayor relación fuerza electromotriz-temperatura, que los de platino, pero por presentar el grave inconveniente de un rápido deterioro fueron sustituidos por los de platino.



La conexión de los termopares a los conductores que llevan la corriente a los galvanómetros se efectúa por medio de mercurio dentro de unos tubitos colocados en el interior de un vaso Dewar con lo que la temperatura de la soldadura fría es constante durante la experiencia. Es por tanto necesario conocer esta temperatura a fin de realizar, las oportunas correcciones al leer las temperaturas a que tienen lugar los efectos endo o exotérmicos.

Con objeto de facilitar la distribución de termopares, los tubos con mercurio tienen forma de U, entrando los terminales de los termopares en la rama central y los conductores en la rama externa (fig. 5).

sistema de calentamiento.— Dispone de un motor sincrónico (M), desmultiplicado por intermedio de tres cajas reductoras (Cr) de relación 32/1; 150/1 y 25/1, que arrastra en su movimiento el cilindro (P) portador del papel fotográfico de registro, y al mismo tiempo, el contacto móvil de un autotransformador variable de núcleo toroidal (B), que entrega una tensión creciente con el tiempo. Esta tensión se superpone a la tensión fija del transformador (A) que, por sí solo, no sería capaz de producir una elevación lineal de temperatura (figs. 6 y 7).

Un conmutador (C) (fig. 9) permite realizar ocho combinaciones distintas entre los puntos 1, 2, 3, 2' y 3' (fig 8) de ambos autotransformadores, de 2 KVA cada uno, con lo que al variar la relación de espiras, se consigue una modificación de la pendiente de la curva temperatura-tiempo, es decir de la velocidad de calentamiento desde 10°C/min. hasta, aproximadamente 25°C/min.



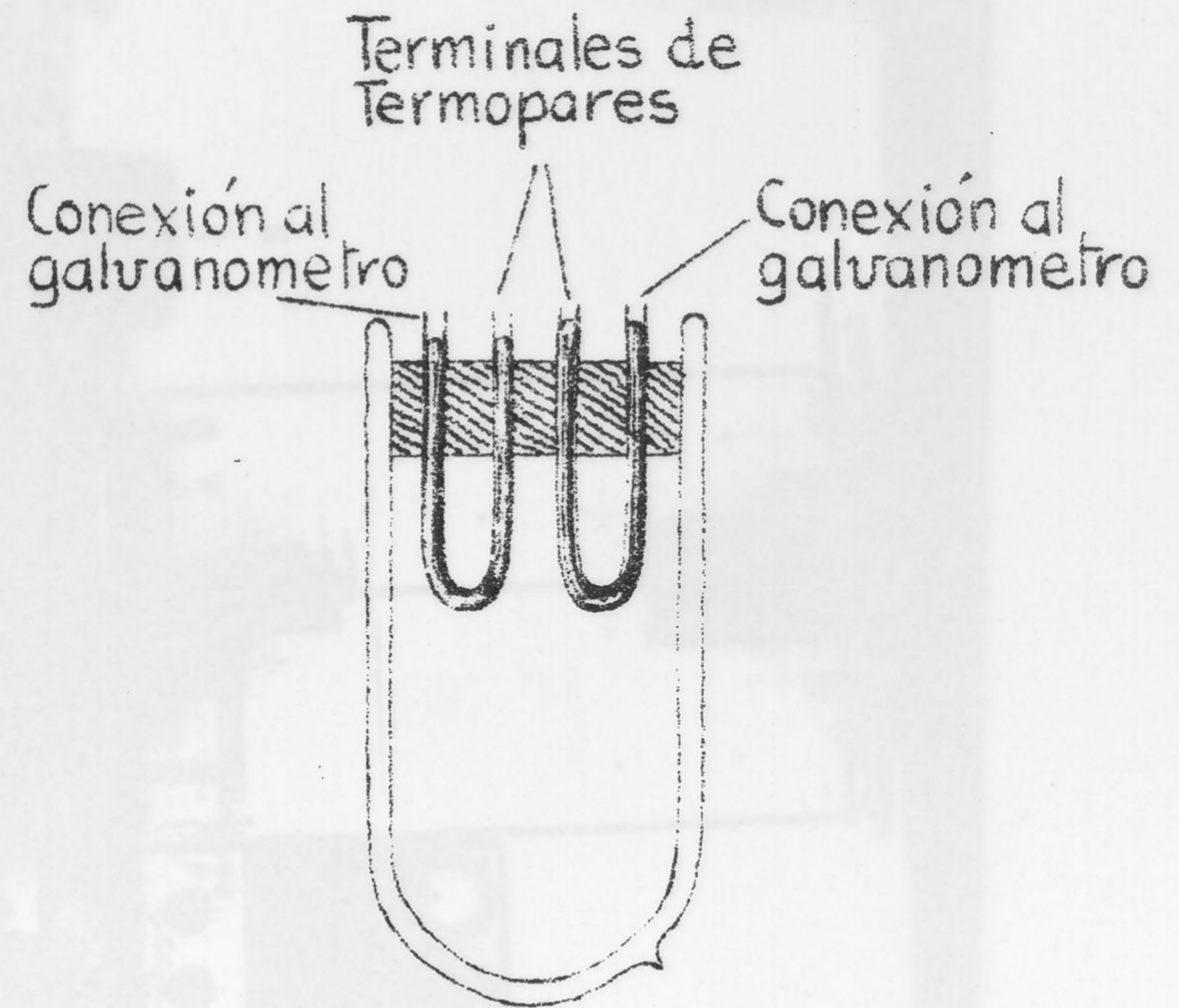
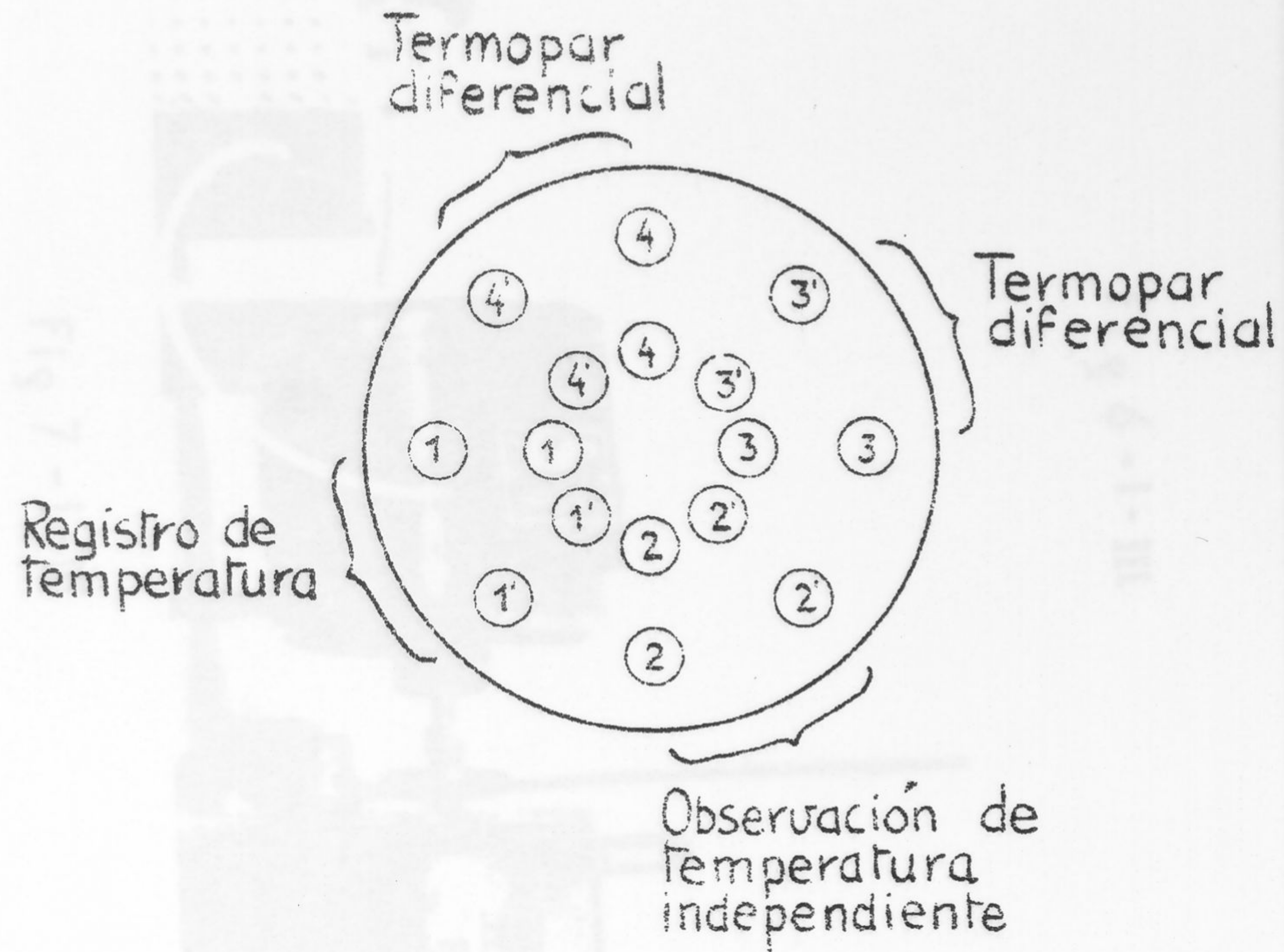


Fig. 5-1-III



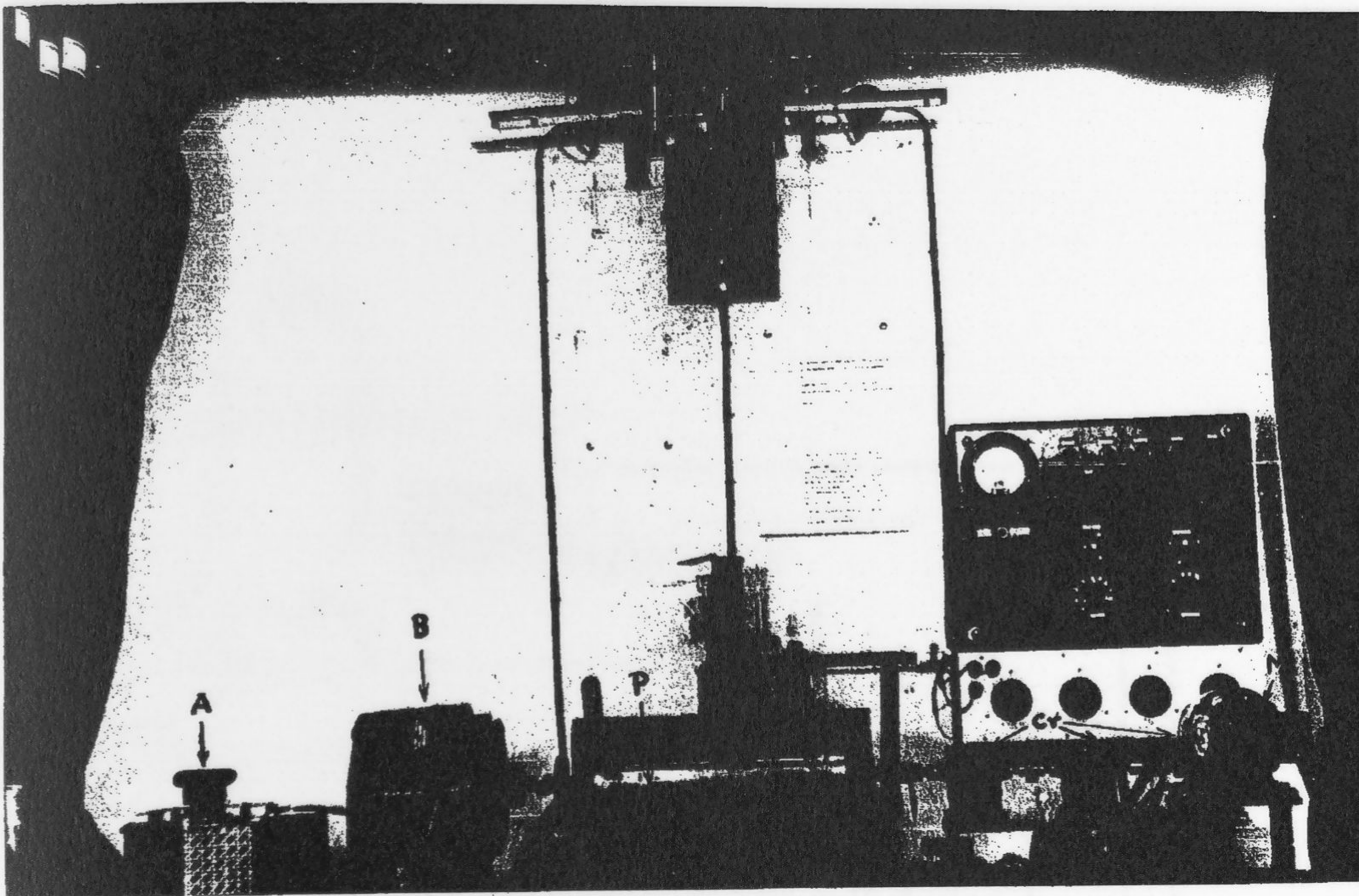


Fig 6-1-III

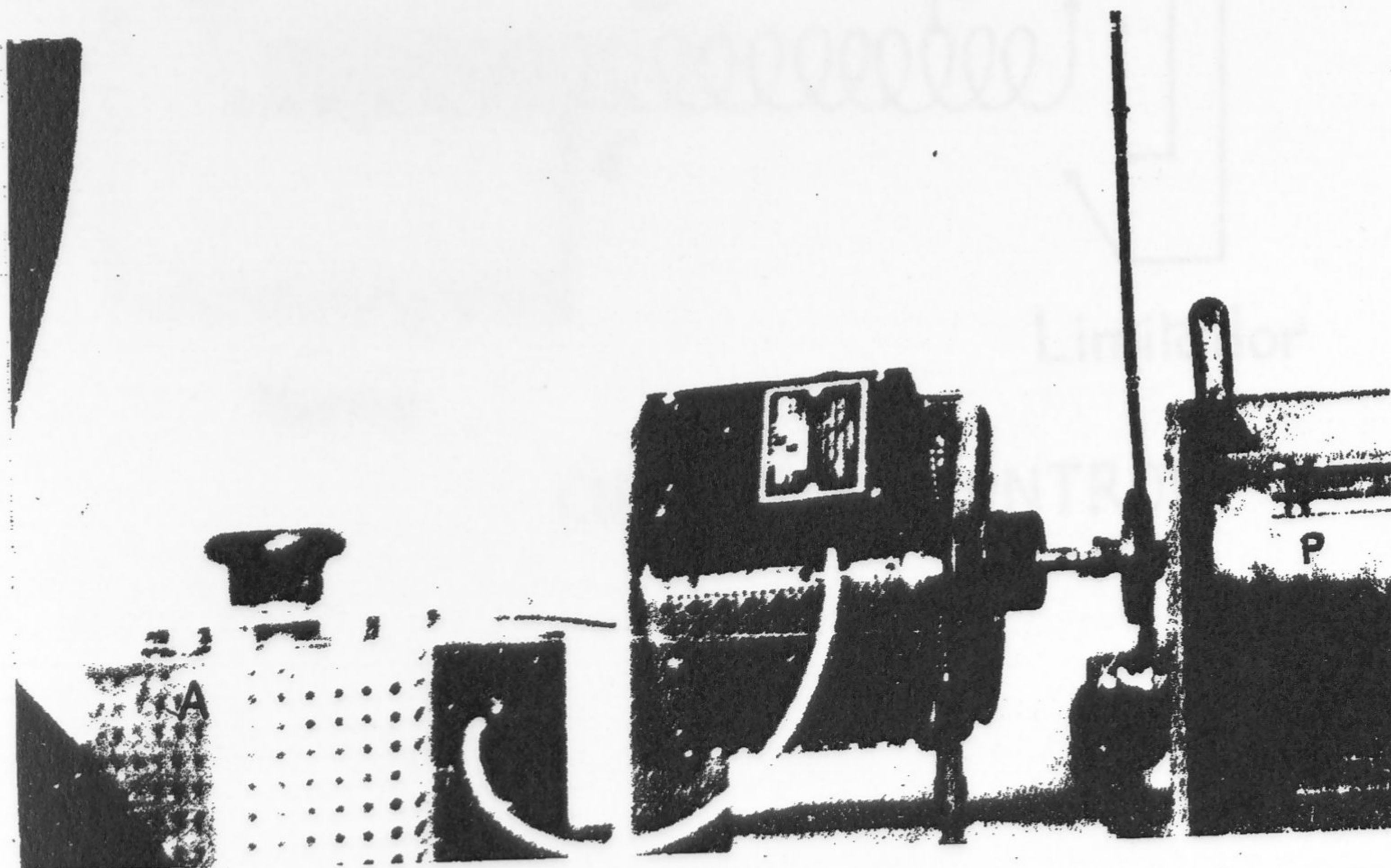


Fig 7-1-III



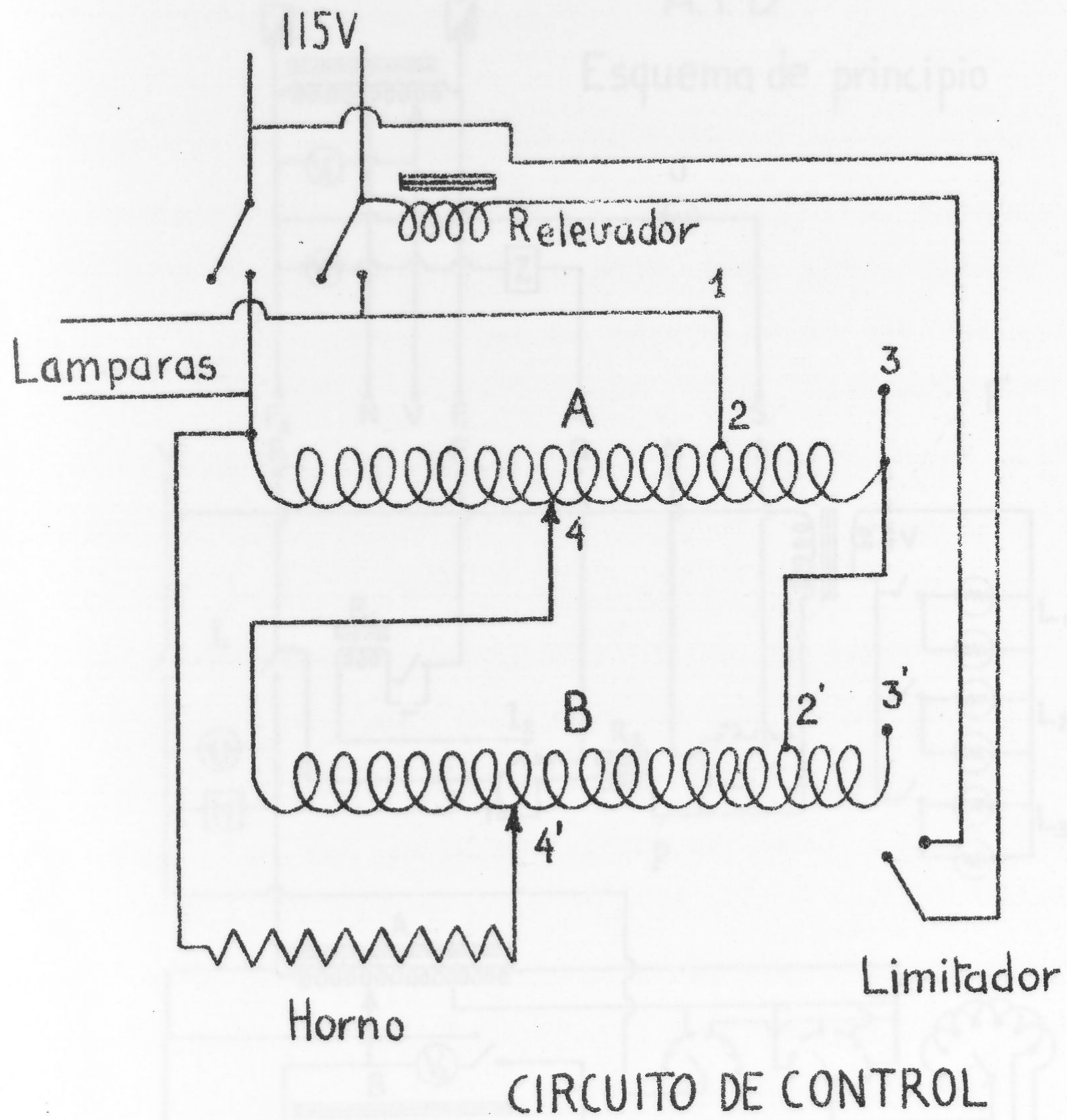


Fig. 8-1-III







Experimentalmente, ajustando el contacto móvil del auto-transformador A, (que queda fijo para cada experiencia), y haciendo uso del conmutador C se ha conseguido que el programa de calentamiento sea lineal para distintas velocidades en el intervalo indicado.

Sistema de registro.- Se utilizan un sistema fotografico. Los termopares de temperatura y diferenciales, entregan la tensión a tres galvanómetros de espejo, cuya sensibilidad puede ajustarse gracias a unas cajas de resistencias intercaladas en el circuito.

Los tres haces luminosos proceden de tres linternas provistas de colimadores de rendija, con bombillas de filamento lineal. El del galvanómetro de temperatura recorre un trayecto de un metro y los de los galvanómetros del registro de la temperatura diferencial recorren cada uno dos metros gracias a un adecuado sistema de espejos. Finalmente estos haces inciden sobre una lente cilíndrica que forma el "spot" sobre el papel fotografico colocado sobre el cilindro P. (fig 6).

Un pequeño motor sincrónico dotado de un sector circular interrumpe el haz del galvanómetro de temperatura durante 6'5 seg. a intervalos de 60 seg. a fin de controlar la base de tiempos y con ello la lectura de la velocidad de calentamiento.

Los galvanómetros para el registro diferencial son del tipo de bobina móvil de respuesta rápida, con shunt magnético, de una sensibilidad del orden de 0'4-1'2  $\mu\text{V}/\text{mm.m}$ , resistencia interna de 130 ohmios y crítica entre 1 y 850 ohmios según la posición del shunt magnético. El periodo es de unos 2 segundos.

El destinado al registro de temperatura tiene una sensibili-



dad de  $1 \mu\text{V}/\text{mm.m}$ , resistencia interna de  $30'5$  ohmios y crítica de  $135$  ohmios con un periodo de  $13$  segundos. Todos los galvanómetros están amortiguados críticamente.

Se han escogido galvanómetros de respuesta rápida para los registros de la temperatura diferencial a fin de que puedan seguir fácilmente las variaciones de la tensión entregada por los termopares. No puede utilizarse el sistema con extremada sensibilidad, porque, a pesar del apantallamiento de todo el sistema de conexiones y de la puesta a tierra del aparato, no se evita la entrada al sistema de registro, de débiles corrientes parásitas que falsearían las medidas. Sin embargo con un apantallamiento de chapa de Niquel, conectado a tierra, dentro del mismo horno, se protege al bloque de niquel de la perturbación originada por el paso a los termopares de corrientes procedentes del arrollamiento calefactor, corrientes que circulan a través del refractario, que las rectifica cuando se encuentra a elevada temperatura.

5a) Esquema de conexiones.— El esquema general de conexiones se reproduce en la figura 9 en la que pueden observarse dos cuadros eléctricos independientes. El primero, de alimentación, dotado de un autotransformador variable de  $2$  KVA que entrega, por una parte una tensión de  $220$  V entre  $F_1$  y  $F_2$ , otra de  $110$  V entre  $F$  y  $F_1$  y una de  $90$  V entre  $V$  y  $F_2$ . Una lámpara de señalización de funcionamiento, otra indicadora del final del proceso, un interruptor general, dos fusibles y un voltímetro,  $V$ , completan este cuadro.

El segundo, de maniobra, está dotado de un pequeño transformador, que proporciona la tensión necesaria para las lámparas



de las linternas de iluminación de los galvanómetros, provista cada una de ellas de un interruptor individual, y de los dos auto-transformadores A y B descritos anteriormente.

El relevador  $R_1$  permite maniobrar por medio de los pulsadores (p) el interruptor  $I_1$ , que cierra el circuito de los hornos ( $H_1$  y  $H_2$ ), motor (M) y linternas ( $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$ ) con sus lámparas de señalización. El interruptor (c) es de enclavamiento del relevador  $R_1$ .

El relevador  $R_2$  solamente acciona las linternas a fin de que antes de comenzar la experiencia y sin que el tambor sea arrastrado por el motor, ni los hornos se pongan en funcionamiento, puedan ser trazados una serie de puntos-base sobre el papel fotográfico, accionando a mano el cilindro (P). Sobre estos puntos son trazadas posteriormente las líneas-base de referencia para la lectura de temperaturas y la medida de la intensidad de los efectos térmicos.

El conmutador  $I_2$  (V. también fig. 9) es accionado mecánicamente por una leva (L. fig. 10) arrastrada por el tambor de registro. Esta leva es móvil a fin de colocarla en la posición que convenga con objeto de detener el proceso a un tiempo perfijado, interrumpiendo la corriente general, al mismo tiempo que conecta el zumbador Z y la lámpara de señalización (J) que avisan el final de la experiencia.

El voltímetro  $V_2$  da la lectura de la tensión entregada por el autotransformador (A) a fin de ajustar el contacto móvil de éste a las condiciones de velocidad lineal de calentamiento escogida.

69) Manejo del aparato.— Antes de proceder a una determina-



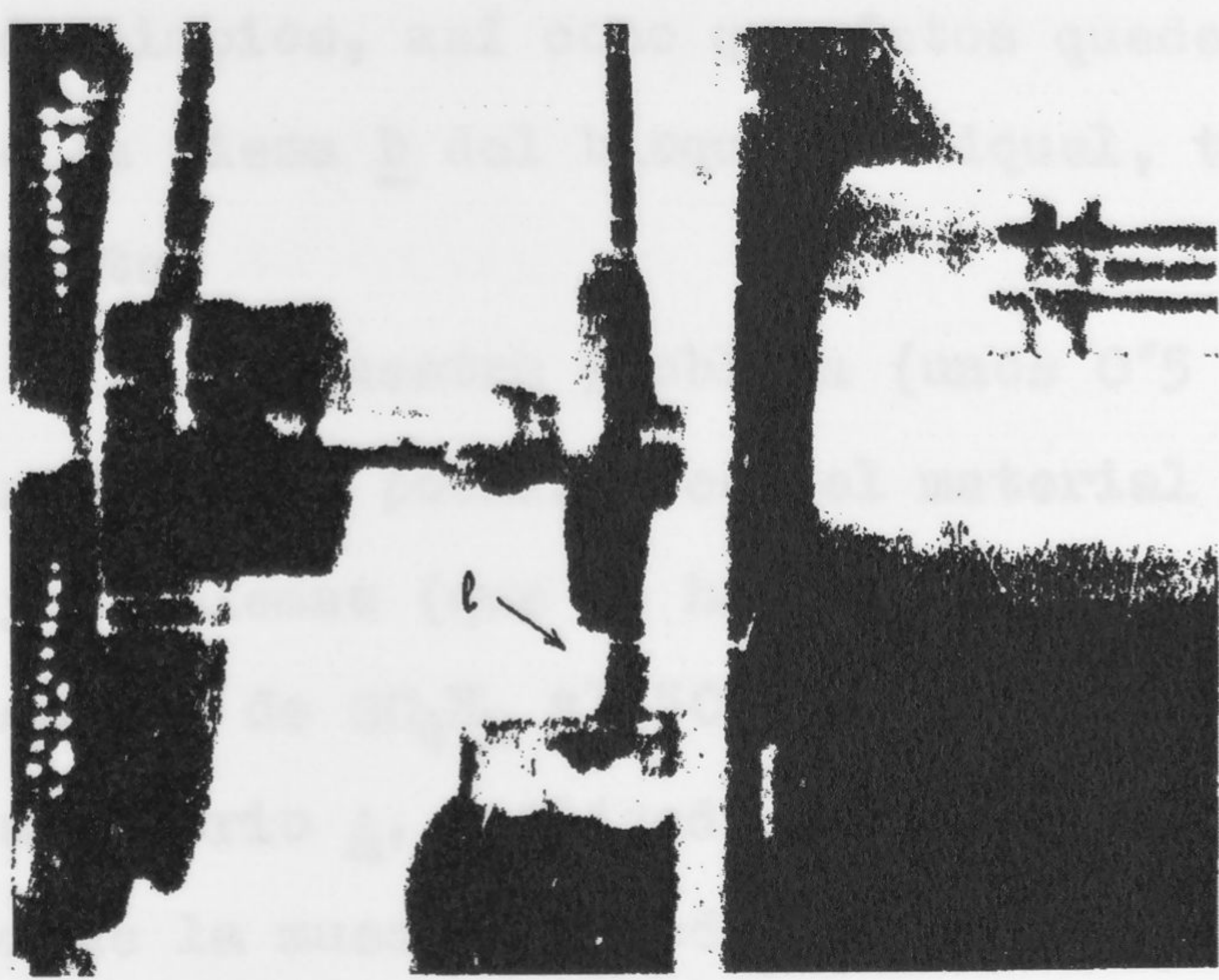


Fig 10-1-III



Fig 11-1-III



ción hay que asegurarse de que el portamuestras y los termopares estén limpios, así como que éstos queden centrados en cada hueco de la pieza b del bloque de níquel, tanto vertical como lateralmente.

Se pesa la muestra problema (unos 0'5 grs.) y se procede al llenado de los pocillos con el material inerte y los materiales y problemas (que se han mantenido durante varios días en una atmósfera de  $SO_4H_2$  al 50 %), auxiliándose de una espátula con el accesorio A, utilizado por el extremo troncocónico (Fig. 11) se comprime la muestra alrededor del termopar hasta alcanzar la soldadura de éste. Se pone más muestra comprimiendo de nuevo con A, pero utilizado ahora por su otro extremo, donde existe una pequeña excavación que impide sea empujado el termopar. A continuación con la pieza B, después de completar el llenado del pocillo, se comprime bien la muestra, procurando que la presión ejercida sea uniforme y la misma para todas las determinaciones.

Se coloca la tapa a (Fig. 3) y la pantalla de níquel que rodea el bloque, conectándola a tierra. Se baja el horno y se introduce por su parte superior el bloque refractario G (Fig. 2)

Se ajusta la tensión de alimentación al valor deseado que se lee en  $V_1$ , <sup>con</sup> el transformador variable T (Fig. 9) y se prepara el equipo para obtener la velocidad de calentamiento escogida colocando al commutador C en la posición correspondiente y ajustando la tensión de A.

Se conectan los termopares a los galvanómetros y se intercala la resistencia necesaria mediante las respectivas cajas de resistencias con objeto de operar a la sensibilidad deseada.

A continuación se coloca el papel fotográfico en el cilin-



dro P (Fig 6) y se marcan los puntos-base como se indico.

Se lleva el cilindro a la posición inicial y se embrega con el transformador B<sup>y con</sup> las cajas de reducción (Cr). Se coloca la leva de corte automático en la posición conveniente, de acuerdo con la velocidad de calentamiento escogida y la máxima temperatura que se desea alcanzar. Finalmente se acciona el pulsador general p con lo que comenzará el proceso si están en circuito los hornos, el motor y las lámparas de los galvanómetros lo que se comprueba observando si todas las lámparas de señalización están encendidas.

Al terminar el proceso deben ponerse en cortocircuito los termopares accionando el conmutador a fin de que los galvanómetros vuelvan a cero y no sufran oscilaciones durante el enfriamiento del bloque.

Se levanta parcialmente el horno a fin de que su enfriamiento no sea demasiado rápido al principio con objeto de no dañar los refractarios.



2.- Calibrado y Normalización.- En el aparato de A.T.D. descrito, se han llevado a cabo diversas operaciones de calibrado y normalización, éstas últimas de acuerdo con las normas dadas por C.I.P.E.A. (122), con muestras patron, a fin de conocer la precisión y reproducibilidad de los resultados y hacer comparables nuestras determinaciones con las obtenidas por otros autores.

A). Calibrado de temperatura.

Se han utilizado los metodos descritos a continuacion:

1a.- Metodo de Faust (123)

Se han calibrado con auxilio de la temperatura de 573°C correspondiente al punto de transformación de la inversión  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  del cuarzo. Dicho efecto, muy agudo, permite determinar con precisión el punto de inversión.

Esta temperatura es utilizada como base para la medida de temperaturas en cualquier punto de la curva diferencial del siguiente modo:

En primer lugar es necesario trazar una línea-base, por los puntos inicialmente marcados por el "spot" del galvanómetro de temperatura en el papel fotográfico según se ha descrito anteriormente. Previamente se ha cuidado que los tres "spots" luminosos se desplacen exactamente a lo largo de una misma línea recta, coincidente con la generatriz del cilindro porta-papel, lo que se consigue por ajuste de los espejos del sistema óptico. Perpendicularmente a esta línea-base se traza otra que pase por el pico correspondiente a la inversión del cuarzo. El segmento AB se mide cada-



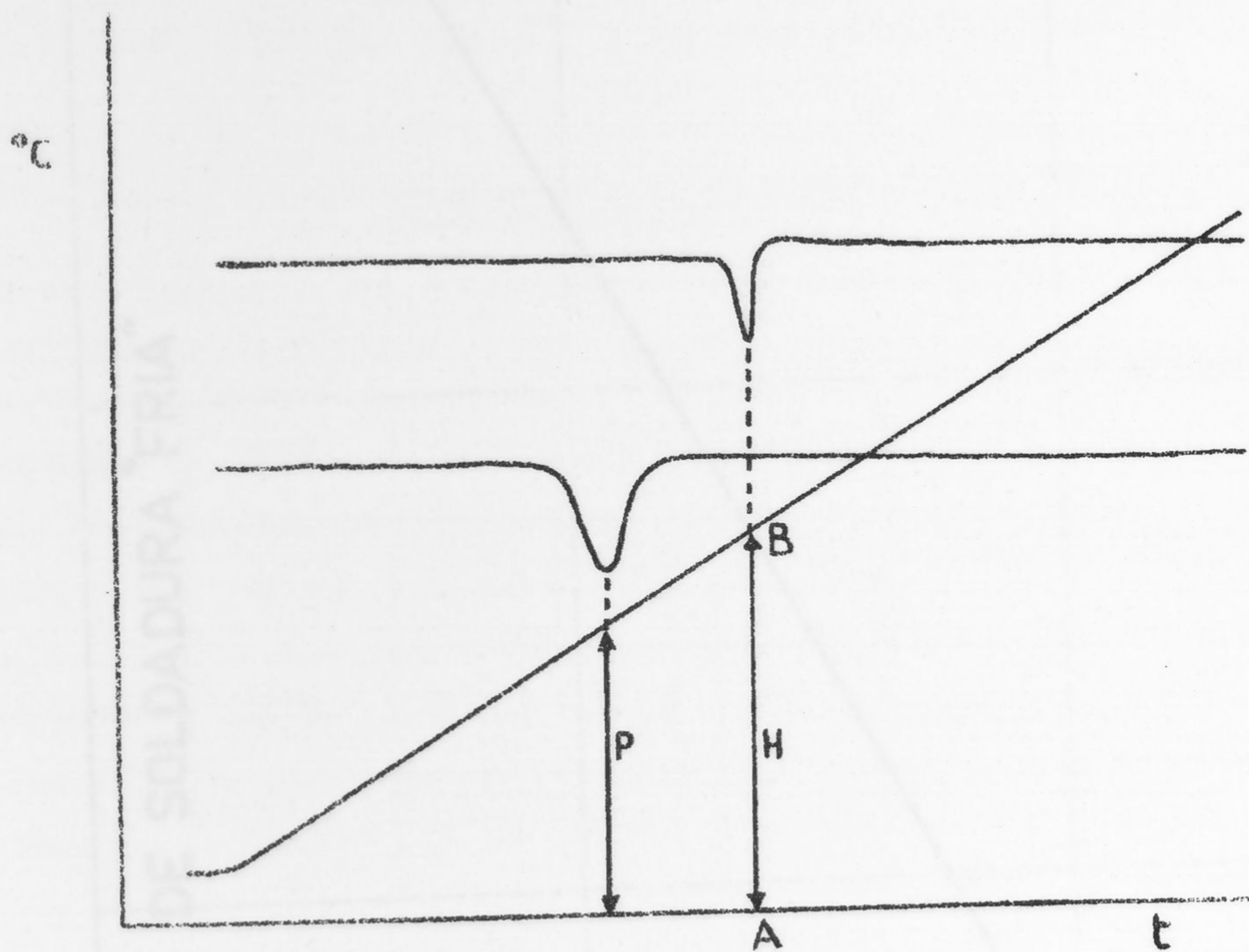


Fig. 12-1-III



# CORRECCION DE SOLDADURA "FRIA"

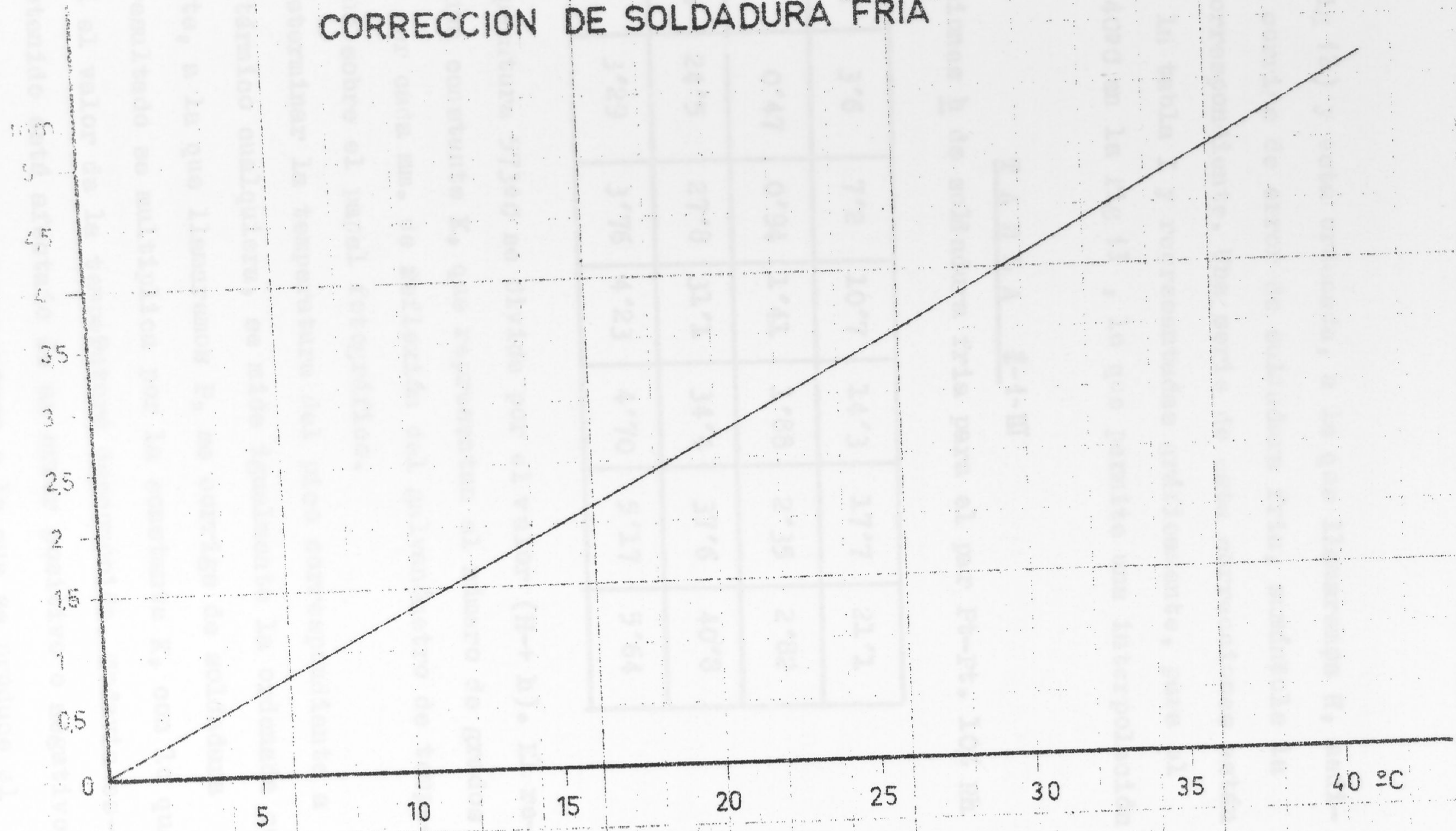


FIG. 13-1-III



dosamente (Fig 12) y esta ordenada, a la que llamaremos H, medida en mm. se corrige de error de soldadura fría, sumándole la corrección correspondiente. Una serie de estas correcciones están tabuladas en la tabla I y representadas gráficamente, para el intervalo 0-40°C en la Fig 13, lo que permite una interpolación gráfica.

T A B L A 1-1-III

Correcciones h de soldadura fría para el par Pt-Pt. 10% Rh

Temperatura	3'6	7'2	10'7	14'3	17'7	21'1
h en mm.	0'47	0'94	1'41	1'88	2'35	2'82
Temperatura	24'5	27'8	31'1	34'4	37'6	40'8
h en mm.	3'29	3'76	4'23	4'70	5'17	5'64

La temperatura 573°C se divide por el valor (H+h). El resultado es una constante K, que representan el número de grados centígrados por cada mm. de reflexión del galvanómetro de temperatura medido sobre el papel fotográfico.

Para determinar la temperatura del pico correspondiente a un efecto térmico cualquiera, se mide igualmente la ordenada correspondiente, a la que llamaremos P, se corrige de soldadura fría y el resultado se multiplica por la constante K, con lo que se obtendrá el valor de la temperatura desconocida. Todavía este valor obtenido está afectado de un error positivo o negativo que, según el intervalo de temperatura a la que se produce el



# Correccion de no linealidad

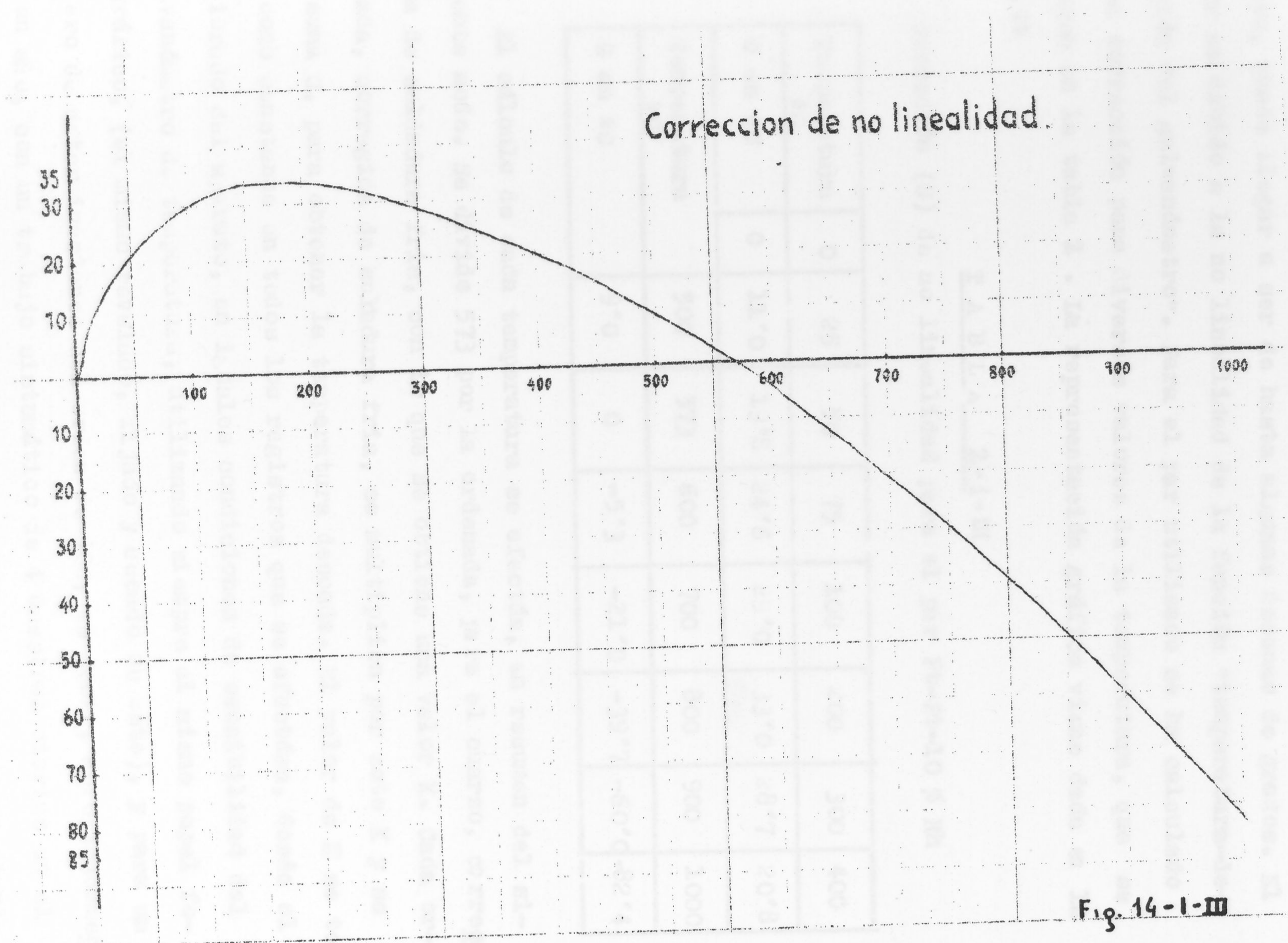


Fig. 14-1-III



efecto, puede llegar a ser de hasta algunas decenas de grados. El error es debido a la no linealidad de la función "temperatura-deflexión del galvanómetro". Para el par utilizado se ha calculado dicha corrección para diversos valores de la temperatura, que se recogen en la tabla 2. La representación gráfica viene dada en la Fig. 14

T A B L A 2-1-III

Corrección (G) de no linealidad para el par Pt-Pt-10 % Rh

Temperatura °C	0	25	50	75	100	200	300	400
G en °C	0	11'0	19'8	24'6	29'0	33'0	28'7	20'8
Temperatura °C		500	573	600	700	800	900	1000
G en °C		9'0	0	-5'3	-21'0	-39'7	-60'0	-82'4

El cálculo de cada temperatura se efectúa, en resumen del siguiente modo. Se divide 573 por la ordenada, para el cuarzo, corregida de soldadura fría, con lo que se obtiene un valor K. Cada ordenada, corregida de soldadura fría, se multiplica por este K y se le suma G, para obtener la temperatura deseada. El valor de K se toma como constante en todos los registros que se efectúan, desde el calibrado del aparato, en iguales condiciones de sensibilidad del galvanómetro de temperatura, utilizando siempre el mismo papel fotográfico, (el mismo revelado, fijado y secado de este), y para un número de determinaciones del orden de 500, es decir, aproximadamente un año, con un trabajo sistemático de 4 muestras diarias en el mismo bloque. Para un tiempo superior los termopares pueden disminuir de sección con el consiguiente aumento de resistencia. Este



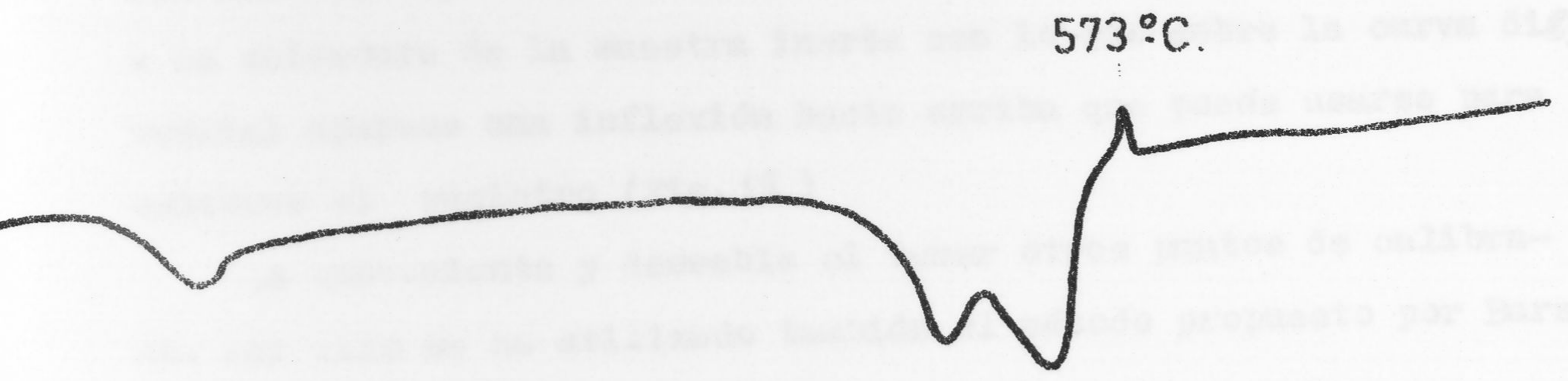


Fig. 15 - 1 - III



hecho unido a la progresiva impurificación del Pt, hace aconsejable un nuevo calibrado para comprobar el valor de K. Así mismo debe repetirse el calibrado con cuarzo cada vez que se utilice un nuevo tipo de papel e incluso cuando, utilizando el mismo las condiciones de revelado o secado se modifiquen originando un cambio en las dimensiones del papel. De todas formas sería preferible cuando se precisan la determinación fina de temperaturas en un trabajo específico, realizar conjuntamente la determinación de la muestra en un pocillo y cuarzo en el otro. Un método que nos ha dado buenos resultados, es el colocar una pequeña cantidad de cuarzo junto a la soldadura de la muestra inerte con lo que sobre la curva diferencial aparece una inflexión hacia arriba que puede usarse para calibrar el registro (Fig. 15 )

Es conveniente y deseable el tener otros puntos de calibrado. Por ello se ha utilizado también el método propuesto por Barshad, operando del siguiente modo:

#### 22.- Métodos de Barshad (124) y de composición.-

Hemos utilizado dos de las sustancias recomendadas por Barshad, -nitrato amónico y sulfato de plata-, efectuando dos experiencias: una con Nitrato amónico y cuarzo y otra con Sulfato de plata y cuarzo. De este modo llevamos simultáneamente el calibrado por el método de Faust descrito anteriormente.

El llenado de los pocillos se efectuó colocando alúmina primeramente hasta un nivel de unos 2 mm. por debajo de la soldadura del termopar, e inmediatamente encima se colocan capas alternadas de 10 mgr. de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , 10 mgr. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 3 mgr. de cuarzo, cuidando que la soldadura del termopar quede centrada vertical y lateralmente en la masa. Se completa el llenado del pocillo con alumina



DESCOMPOSICION DEL  $\text{NO}_3\text{NH}_4$

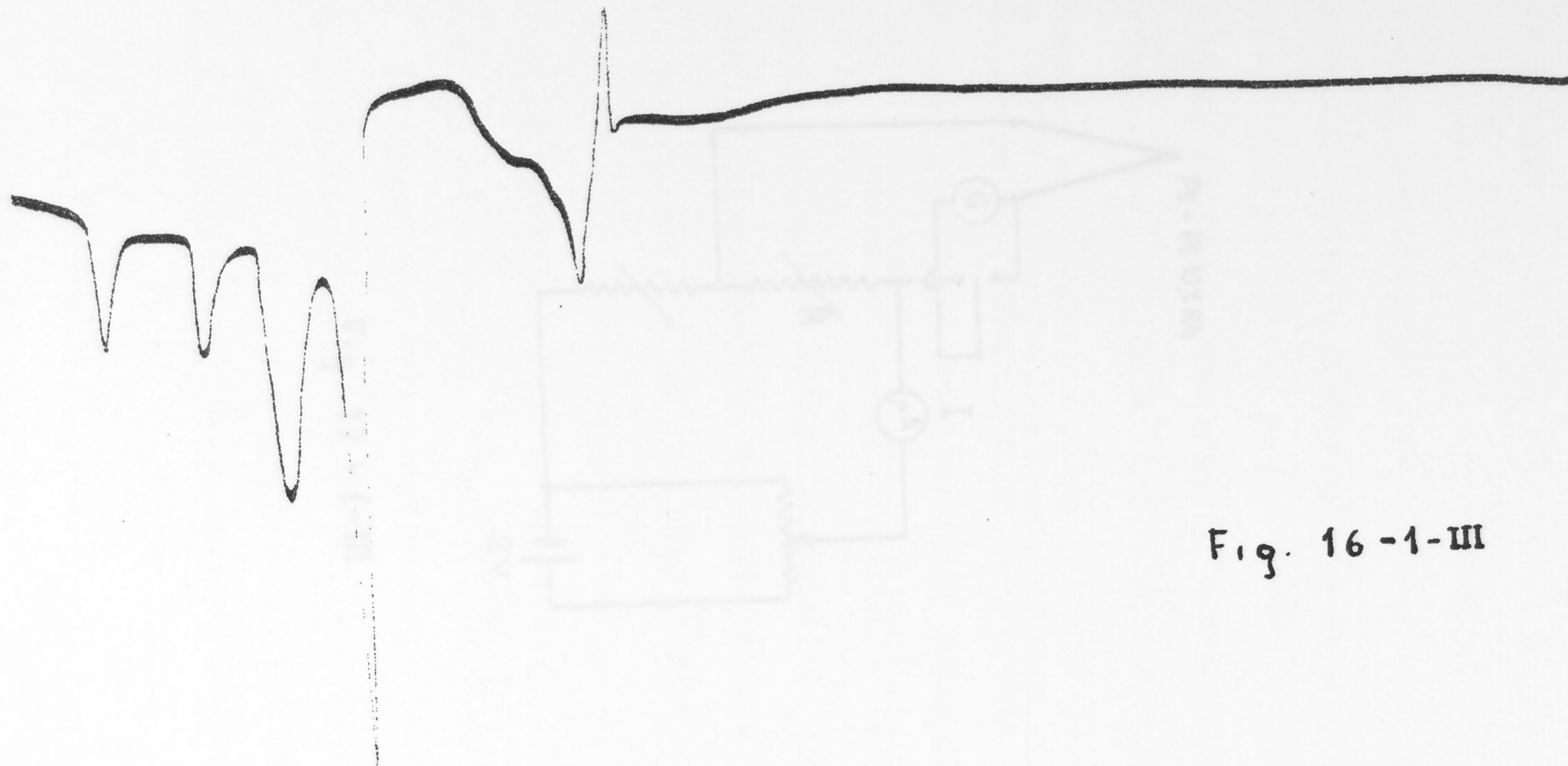


Fig. 16-1-III



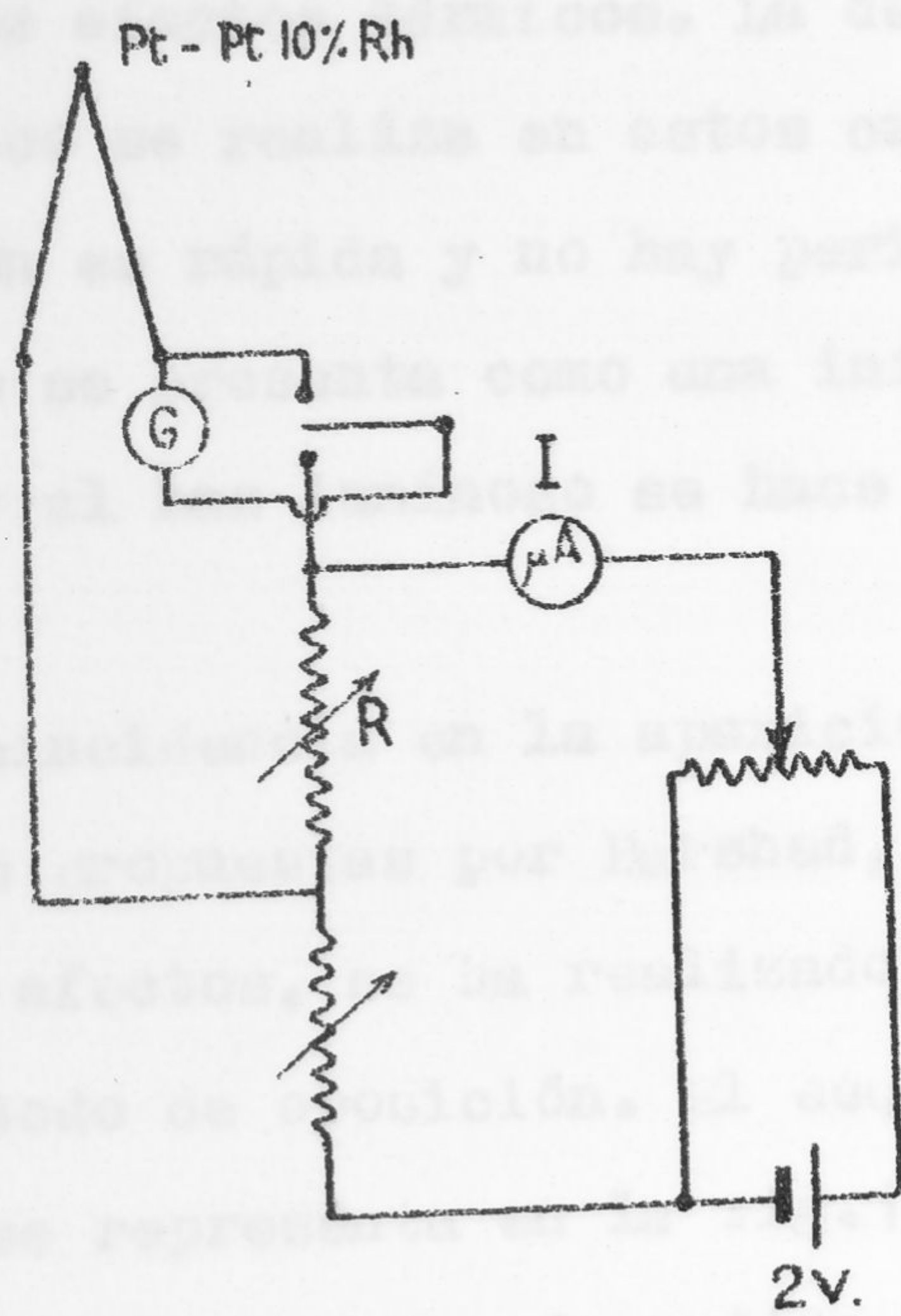


Fig. 17 - 1-III



calcinada.

En otro pocillo del bloque de Ni se realiza idéntica operación pero las capas son de 10 mgr de  $\text{SO}_4\text{Ag}_2$ , 10 mgr de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 3 mgr. de cuarzo.

Las temperaturas a que se producen las transformaciones en las sustancias tipo elegidas se incluyen más adelante en la Tabla III. Estas temperaturas deben referirse según Barshad (124) al comienzo de los respectivos efectos térmicos. La determinación del comienzo del efecto térmico se realiza en estos casos fácilmente ya que la transformación es rápida y no hay período de inducción. Por ello el comienzo se presenta como una inflexión y además el trazo producido por el haz luminoso se hace bruscamente más tenue (fig. 16)

A fin de comprobar la coincidencia en la aparición de los efectos térmicos de las sales propuestas por Barshad, con las temperaturas teóricas de dichos efectos, se ha realizado, simultáneamente un calibrado por un método de oposición. El esquema eléctrico del dispositivo empleado se representa en la fig. 17

A la f.e.m. entregada por el termopar de medida de temperatura, se opone una d.d.p. externa, perfectamente conocida, tomada de los extremos de una resistencia R a través de la cual se hace pasar una corriente de  $50 \cdot 10^{-6}$  A y se determina el instante en que la corriente que circula a través del galvanómetro G es nula al accionar el pulsador P.

Como valores de cada d.d.p. se utilizaron los de las f.f.ee. mm. que el par Pt-Pt-10%Rh produce a las temperaturas correspondientes a los efectos térmicos de las sales descontándoles la f.e.m. correspondiente a la temperatura de la experiencia. (125)



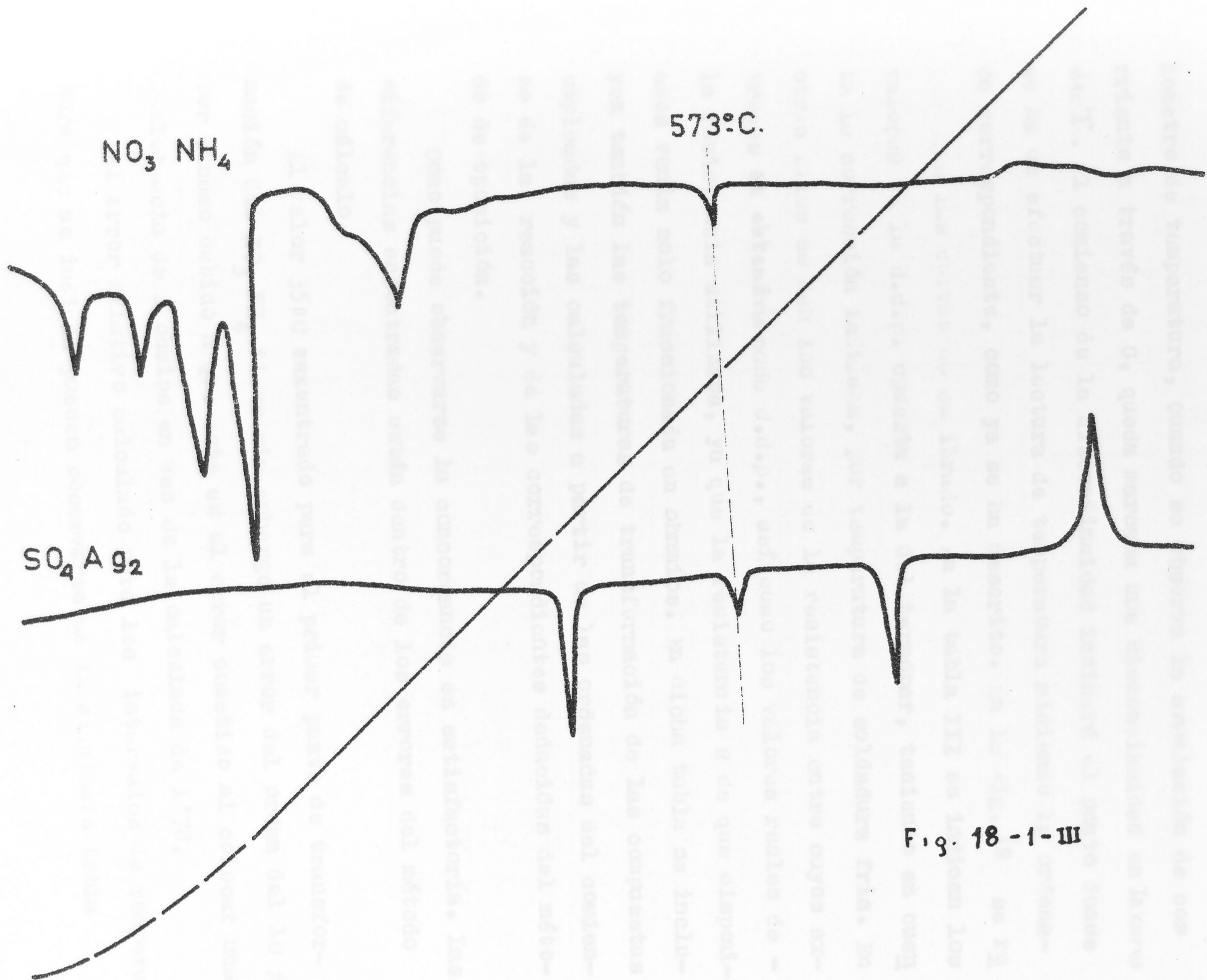


Fig. 18-1-III



Interrumpiendo por unos segundos el haz luminoso del galvanómetro de temperatura, cuando se observa la anulación de corriente a través de G, queda marcada una discontinuidad en la curva de T. El comienzo de la discontinuidad indicará el punto donde se ha de efectuar la lectura de temperatura midiendo la ordenada correspondiente, como ya se ha descrito. En la fig. 18 se reproducen las curvas de calibrado. En la tabla III se indican los valores de la d.d.p. opuesta a la del termopar, teniendo en cuenta la corrección indicada, por temperatura de soldadura fría. En otras filas se dan los valores de la resistencia entre cuyos extremos se obtendría cada d.d.p., así como los valores reales de la resistencia utilizada, ya que la resistencia R de que disponíamos venía solo fraccionada en ohmios. En dicha tabla se incluyen también las temperaturas de transformación de las compuestas empleadas y las calculadas a partir de las ordenadas del comienzo de la reacción y de las correspondientes deducidas del método de oposición.

Como puede observarse la concordancia es satisfactoria. Las diferencias encontradas están dentro de los errores del método de cálculo.

El valor 35°C encontrado para el primer punto de transformación del  $\text{NO}_3 \text{NH}_4$  tiene sin embargo un error del orden del 10 % por exceso debido a que este es el error cometido al colocar una resistencia de 2 ohmios en vez de la calculada de 1'78.

El error relativo calculado para los intervalos de temperatura que se indican pueden observarse en la siguiente tabla



T A B L A 3-1-III

Temperaturas en el comienzo de cada efecto para las transformaciones del  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , cuarzo y  $\text{SO}_4\text{Ag}_2$  utilizados en la normalización.

	Nitrate Amónico				Sulfato de plata	Cuarzo	Sulfato de plata	
Temperaturas de transformación (124)	32,1	85,0	125,0	169,6	432	573,3	652	961
Temperaturas calculadas	33	85	127	172	430	573	656	960
Temperaturas calculadas por el método de oposición	35	86	128	172	432	573	658	965
Resistencia calculada en ohmios	1,78	8,78	12,68	21,82	69,24	97,08	113,26	180,52
Resistencia real en ohmios	2	9	15	22	69	97	113	180
mV. correspondientes para el par Pt-Pt-10%Rh a las temperaturas del comienzo del efecto	0,089	0,459	0,739	1,091	3,462	4,854	5,663	9,026



T A B L A 4 - 1 - III

Temperaturas de transformación de las muestras patrón

Muestras	Valores medios de T. (122)			Intervalos de T (122)			Valores experimentales de T en 2 experiencias		
Bentonita de Wyoming	720		900	680 760	860 920		707 704		926 927
Bentonita de Mississippi	470	705	895	440 500	660 740	860 920	466 461	702 695	925 920
Caolinita	615			570 - 650			610 600		
Bauxita	368			330 - 430			353 348		
Bayerita	363			330 - 430			349 343		

Como puede observarse los errores en la reproducibilidad son, para Bentonita de Wyoming 0'2 y 0'5 %.; para de Bentonita de Mississippi 0'6, 0'5 y 0'25 %, y para caolinita, bauxita y bayerita del 1 %. Es decir salvo en caolinita, dentro del margen del error relativo calculado.

Las desviaciones respecto a los valores medios de la Bibliografía son por defecto para los picos endotermicos y por exceso para los exotermicos con valores comprendidos entre 1 y 5 % , y 2'5 y 3 % respectivamente.



Temperaturas:	100	500	1000
Error relativo:	2'4%	0'8 %	0'5 %

### B) Normalización.

siguiendo las recomendaciones dadas en el XVIII Congreso Geológico Internacional (Londres 1948), recogidas por Mackenzie y Parquarson (122), hemos realizado registros termodiferenciales de las muestras patrón de cuarzo, bauxita, bayerita, bentonita de Mississippi, caolinita y bentonita de Wyoming, seleccionadas en dicho Congreso.

En todos los casos se ha elevado la temperatura del horno a un ritmo de aproximadamente 12°C/min., obteniéndose los registros por duplicado y en época distinta. Las muestras se pusieron previamente en equilibrio en atmósfera de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 50 %, tomándose para todos los registros un peso de 0'5 gr. Se utilizó en todos los casos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinada como material inerte y se procuró que el empaquetamiento de las diversas muestras fuese duro y el mismo.

Las curvas obtenidas se reproducen en la Fig. 19 . En la tabla 4 pueden compararse los valores de la temperatura, leída en los picos, a que tuvo lugar cada efecto, con los recopilados por Mackenzie (122) para diversos aparatos, utilizando indistintamente bloque cerámico o metálico. Así mismo se puede observar la buena reproducibilidad en el registro.

### C) Calibrado de la temperatura diferencial.

Se ha realizado así mismo el calibrado de las desviaciones de los galvanómetros de registro de la curva diferencial, utilizando un divisor de tensión Kipp-Zonen, del que se obtienen a



partir de 2 voltios, una d.d.p. igual a 0'1 mV., que se lleva a los galvanómetros. Modificando las resistencias en serie con los mismos (a la par que el shunt magnético de que están provistos, a fin de mantener constante el valor del tiempo de amortiguamiento), se consigue que esta d.d.p. produzca una deflexión del haz luminoso medida sobre el papel fotográfico igual a 3 cm. lo que corresponde para el termopar empleado a, aproximadamente, 1°C por cada cm. de desplazamiento.

Como el termopar utilizado no tiene, como ya se sabe, respuesta lineal, a una misma diferencia de temperatura entre los dos pocillos corresponde distinto millivoltaje según la región de la curva, o sea que dos deflexiones de igual intensidad en la región de 300°C y en la de 500°C, por ejemplo, corresponden a diferencias de temperaturas diferentes. Es preciso por tanto hacer una corrección.

Los factores, deducidos del comportamiento no lineal del termopar, por los cuales hay que multiplicar la altura del pico en cm. para obtener  $\Delta T$ , están tabulados en la tabla 5 y representados gráficamente en la fig. 20 para el margen de temperaturas de 100 a 1000°C, cuando la sensibilidad de los galvanómetros es de 12'5  $\mu$ V/cm. a 2 m. Una corrección similar ha sido tenida en cuenta por Grim y Rowland (126). Estos autores construyen unas plantillas para ser superpuestas a la curva diferencial, que permite leer directamente, para diversas sensibilidades del galvanómetro el número de grados que corresponde a la altura de cada pico.



Curva de corrección para lectura de  $\Delta t$  a partir de la altura del "pico", en función de la temperatura del mismo.

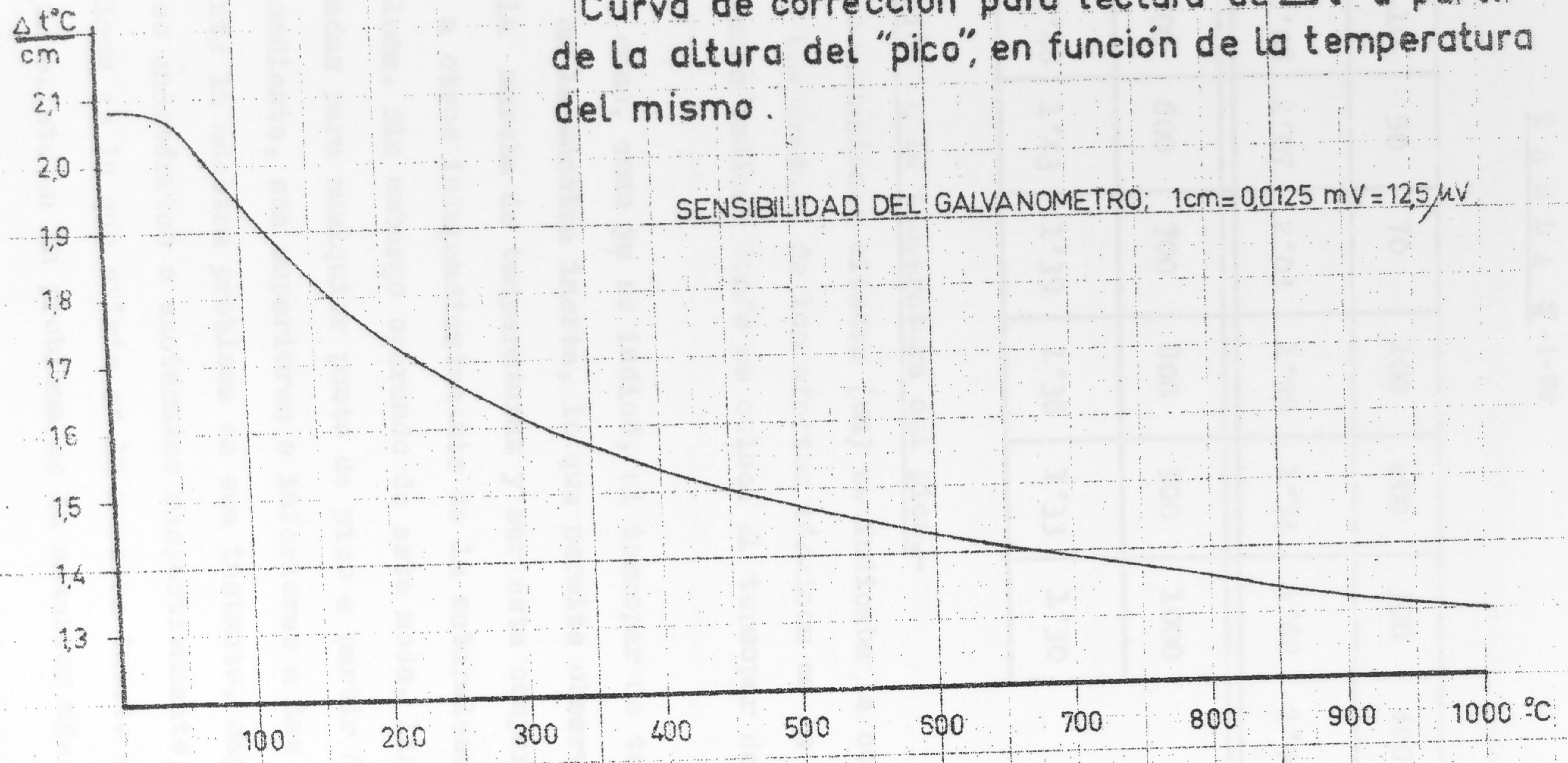


Fig. 20-1-III



T A B L A 5-1-III

Temperatura en °C	10	50	70	100	200	300	400
Factor de co- rrección $\Delta T^2$ C/cm.	2'08	2'07	2'03	1'95	1'74	1'62	1'54
Temperatura en °C.	500	600	700	800	900	1000	
Factor de co- rrección $\Delta T^2$ C/cm.	1'48	1'43	1'39	1'36	1'33	1'30	

D) Corrección de la temperatura del pico.

En las recomendaciones citadas (122) se indicaba la conveniencia de medir la temperatura de los efectos térmicos en la muestra problema o al menos indicar donde se coloca el termopar de medida de temperatura.

En nuestro caso, como ya se indicó, el termopar de temperatura va colocado en la muestra inerte, lo que permite observar la linealidad en la marcha de temperaturas y ser esta comparable de unos registros a otros independientemente de la naturaleza de la sustancia problema. Sin embargo operando de este modo, las temperaturas calculadas para cualquier punto de pico a partir de la ordenada correspondiente, son superiores o inferiores a las que posee efectivamente la muestra problema en ese instante, según se trate de un pico endotérmico o exotérmico respectivamente; la temperatura calculada es la que existe en la muestra inerte en ese instante. La que existe en la problema es la anterior más o menos el  $\Delta T$  correspondiente.



Esta corrección tiene especial interés para expresar las temperaturas de los picos. En efecto: la identificación de minerales mediante el ATD, se efectúa basándose en el valor de la temperatura a que se produce cada pico, máximo o mínimo, de su curva térmico-diferencial. Pero representando el pico el momento en que el calor absorbido por la reacción es igual a la diferencia entre los calores absorbidos por las muestras problema inerte, el momento de aparición del pico dependerá de la cantidad de sustancia reactiva presente, y por tanto para un efecto endotérmico se presentará para temperaturas inferiores del horno cuanto menor cantidad de sustancia reactiva existe. Si para temperatura de un pico se toma, la temperatura de la muestra inerte en ese instante, esta temperatura será variable, perdiendo parte de su valor diagnóstico.

Esto es especialmente importante en reacciones muy rápidas pues el enfriamiento del pocillo con la sustancia problema es tan intenso que su velocidad de calentamiento se hace muy pequeña manteniéndose casi constante. La temperatura leída en el pocillo de sustancia problema o la leída en el de la inerte y corregida de  $\Delta T$ , es mucho más constante, aumentando con ello su valor diagnóstico. (127)

En reacciones lentas el retraso en la velocidad de calentamiento de la muestra problema respecto a la inerte es pequeño dando picos muy abiertos. En estos casos la corrección por la lectura de  $T$  en muestra inerte no tiene gran valor. En la Fig 21 se reproduce la situación del pico en curvas de ATD de Gipsita, haloisita y montmorillonita, para diferentes proporciones de



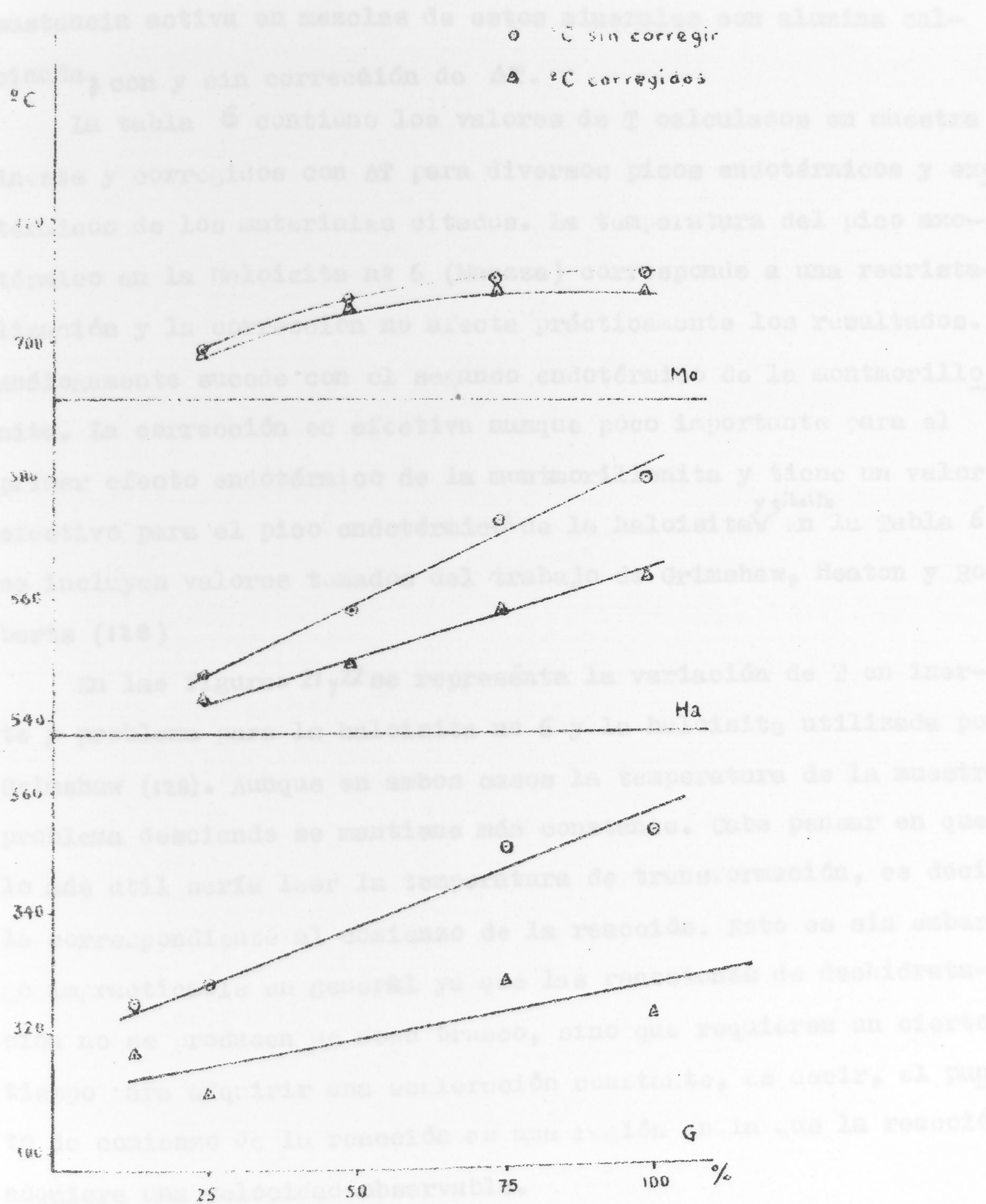


Fig 21-1-III



sustancia activa en mezclas de estos minerales con alumina calcinada, con y sin corrección de  $\Delta T$ .

La tabla 6 contiene los valores de  $T$  calculados en muestra inerte y corregidos con  $\Delta T$  para diversos picos endotérmicos y exotérmicos de los materiales citados. La temperatura del pico exotérmico en la Haloisita nº 6 (Maazza) corresponde a una recristalización y la corrección no afecta prácticamente los resultados. Análogamente sucede con el segundo endotérmico de la montmorillonita. La corrección es efectiva aunque poco importante para el primer efecto endotérmico de la montmorillonita y tiene un valor efectivo para el pico endotérmico de la haloisita <sup>y gibsita</sup>. En la Tabla 6 se incluyen valores tomados del trabajo de Grimshaw, Heaton y Roberts (128)

En las figuras 21 y 22 se representa la variación de  $T$  en inerte y problema para la haloisita nº 6 y la haloisita utilizada por Grimshaw (128). Aunque en ambos casos la temperatura de la muestra problema desciende se mantiene más constante. Cabe pensar en que lo más útil sería leer la temperatura de transformación, es decir, la correspondiente al comienzo de la reacción. Esto es sin embargo impracticable en general ya que las reacciones de deshidratación no se producen de modo brusco, sino que requieren un cierto tiempo para adquirir una aceleración constante, es decir, el punto de comienzo de la reacción es una región en la que la reacción adquiere una velocidad observable.



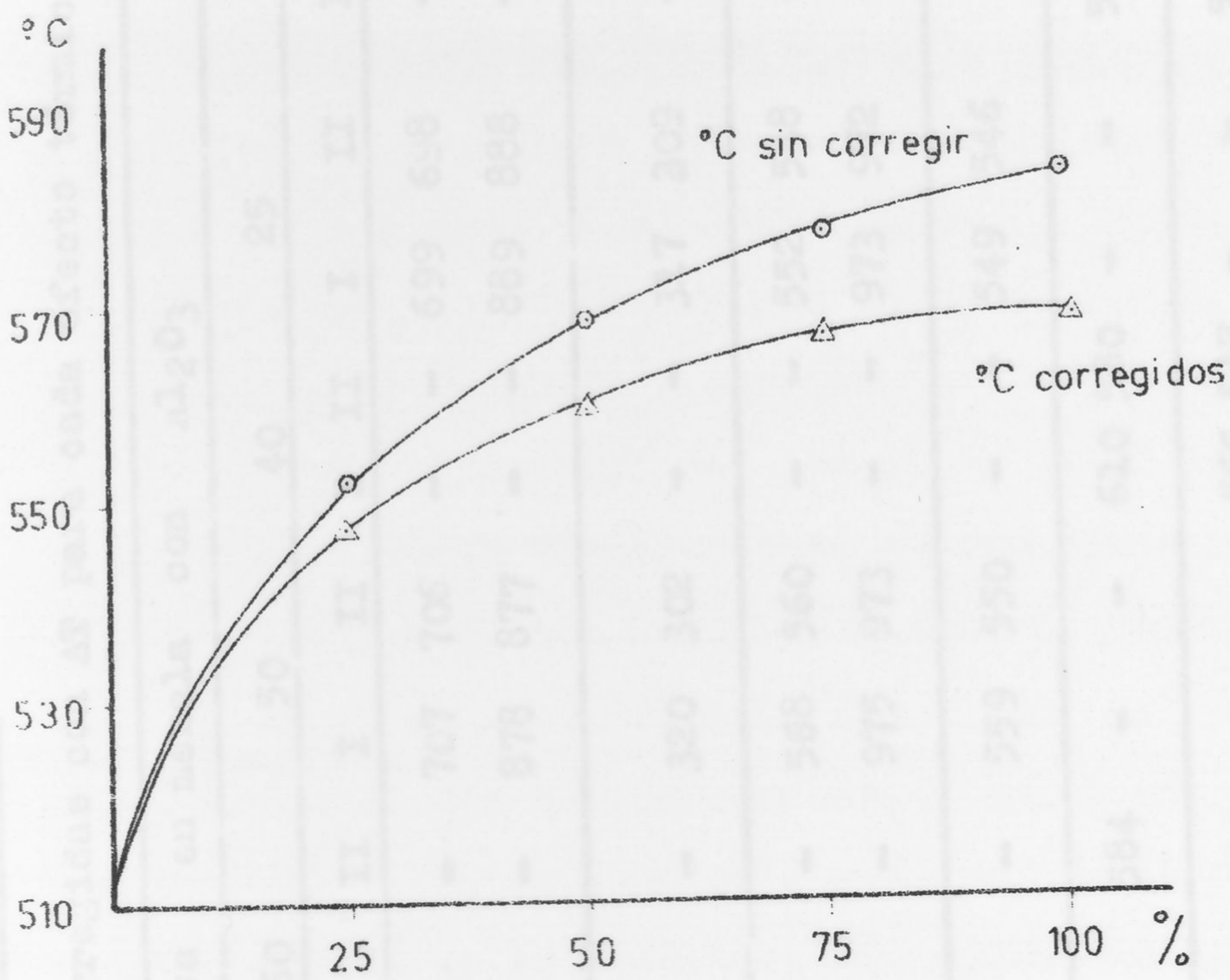


Fig 21 - 1 - III

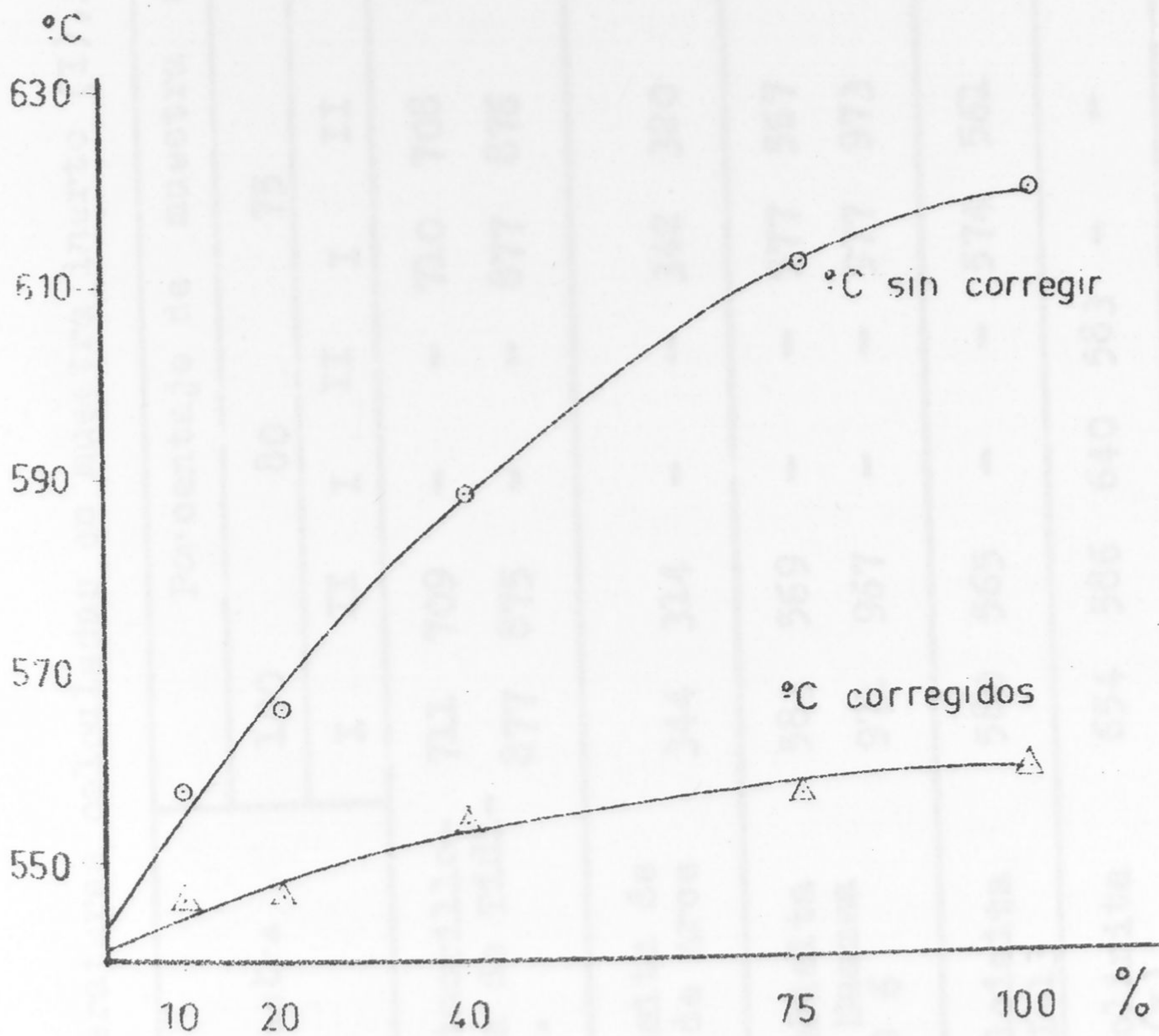


Fig 22 - 1 - III



T A B L A 6-1-III

Temperaturas calculadas en muestra inerte (I), y corregidas con  $\Delta T$  para cada efecto térmico (II)

Muestra	Porcentaje de muestra activa en mezcla con $Al_2O_3$															
	100		80		75		60		50		40		25		20	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Montmorillonita de Tidinit.	711	709	-	-	710	708	-	-	707	706	-	-	699	698	-	-
	877	875	-	-	877	876	-	-	878	877	-	-	889	888	-	-
Gibbsite de P. de Arce	344	314	-	-	342	320	-	-	320	302	-	-	317	309	-	-
Haloisita de Maazza No 6	583	569	-	-	577	567	-	-	568	560	-	-	552	548	-	-
	971	967	-	-	977	973	-	-	975	973	-	-	973	972	-	-
Haloisita API-13	580	565	-	-	574	561	-	-	559	550	-	-	549	546	-	-
Caolinita (x)	654	586	640	583	-	-	623	584	-	-	610	580	-	-	594	574
Haloisita (x)	620	560	612	557	-	-	588	554	-	-	566	547	-	-	557	546
Montmorillonita (x)	696	688	687	680	-	-	679	675	-	-	675	672	-	-	672	670

(x) Según Grimshaw, Heaton y Roberts (128).

En Montmorillonita de Tidinit los valores de temperatura para cada porcentaje, corresponden respectivamente al 2º y 3º pico endotérmico, y en Haloisita de Maazza al 2º efecto endotérmico, y al exotérmico.

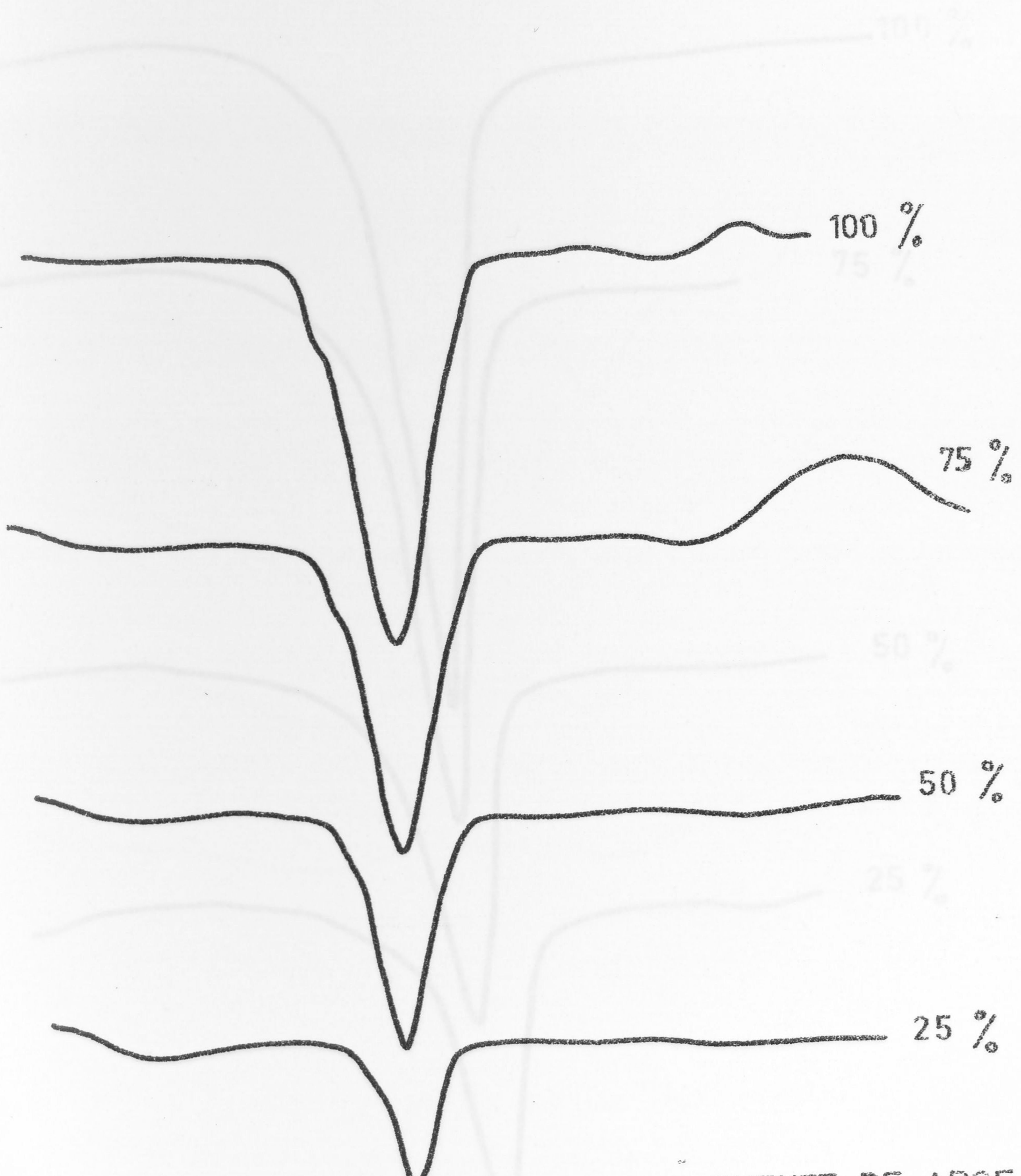


3.- Determinación cuantitativa a partir de mezclas artificiales.- Una vez calibrado y normalizado el equipo de A.T.D. hemos emprendido la tarea de estudiar hasta que punto puede ser útil para determinar cuantitativamente diversos minerales. En esta ocasión nos hemos reducido a aquellos que nos interesaban para el caso de la formación arcillosa estudiada en el presente trabajo, y que se mencionaron anteriormente al describir la técnica de difracción empleada. Con las muestras patrón se prepararon mezclas al 25, 50, 75 y 100 % con alúmina calcinada, salvo en el caso de la gibsita que se usó el mismo material calcinado dada la diferente densidad aparente de alumina y gibsita que impedía colocar igual peso de mezcla en los pocillos. La operación de mezclado se efectuó cuidadosamente agitando los componentes en los tubos de plástico descrito en el apartado II.

En las figuras 1, 2, 3, 4 y 5 (3-III) se reproducen las curvas de A.T.D. de las diferentes mezclas empleadas. Como puede observarse las curvas se apartan de la línea base. El criterio seguido para leer el área y altura de cada caso se esquematiza en la Fig. 6-3-III. La recta AB se trazó uniendo los puntos donde se inicia la curvatura respecto a la marcha rectilínea del spot luminoso a ambos lados del bucle. Este método, que parece a primera vista estar expuesto a grave error da en general buenos resultados como veremos más adelante.

En las figuras 7-3-III se muestran las gráficas "área % material activo" deducidas de las curvas de A.T.D. Como puede observarse en el caso de la gibsita se obtiene una buena linealidad. La correlación es de 0,97. Para haloisita la correlación es buena

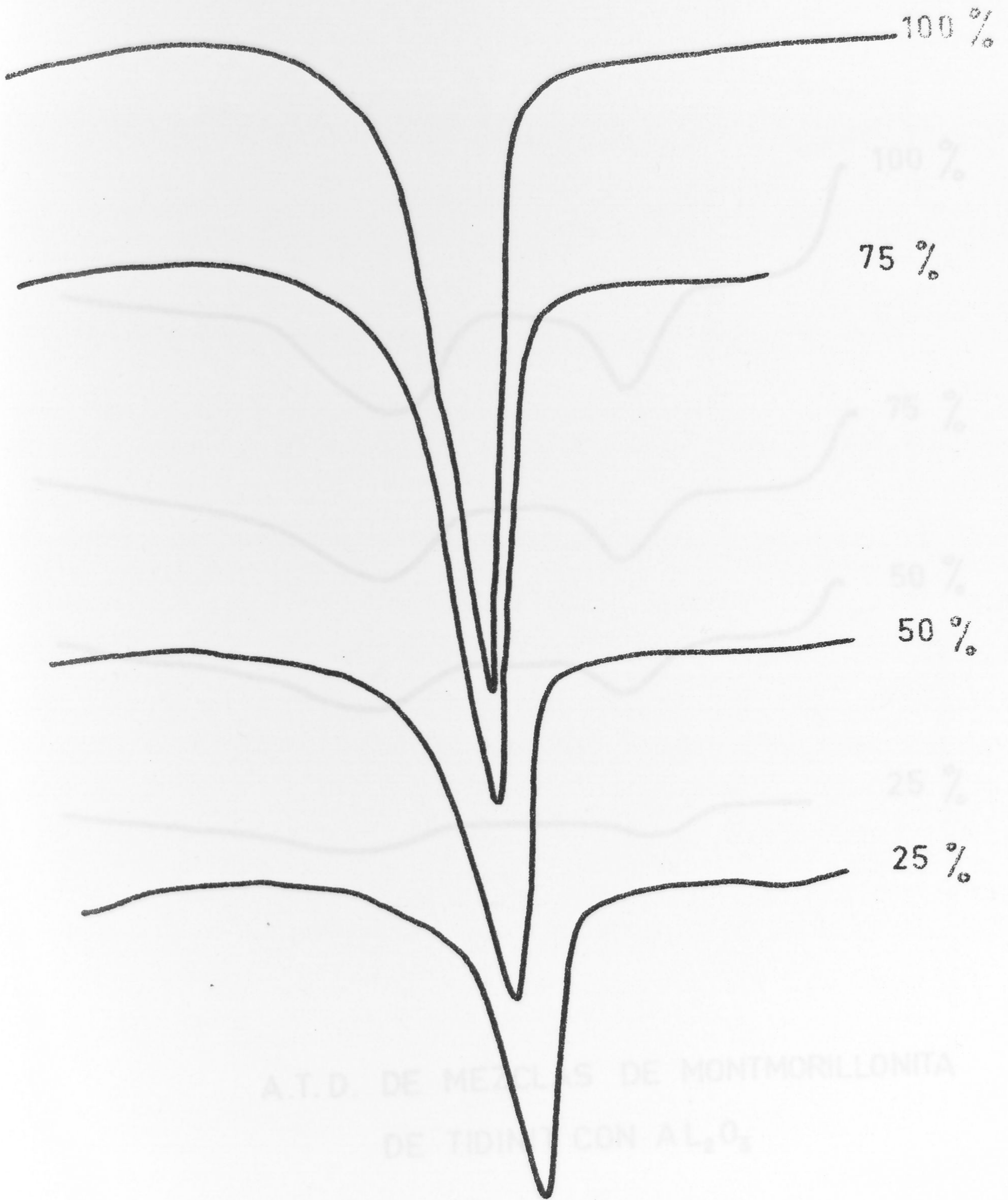




A.T.D. DE MEZCLAS DE GIBSITA DE PUENTE DE ARCE.  
CON EL MISMO MATERIAL CALCINADO.

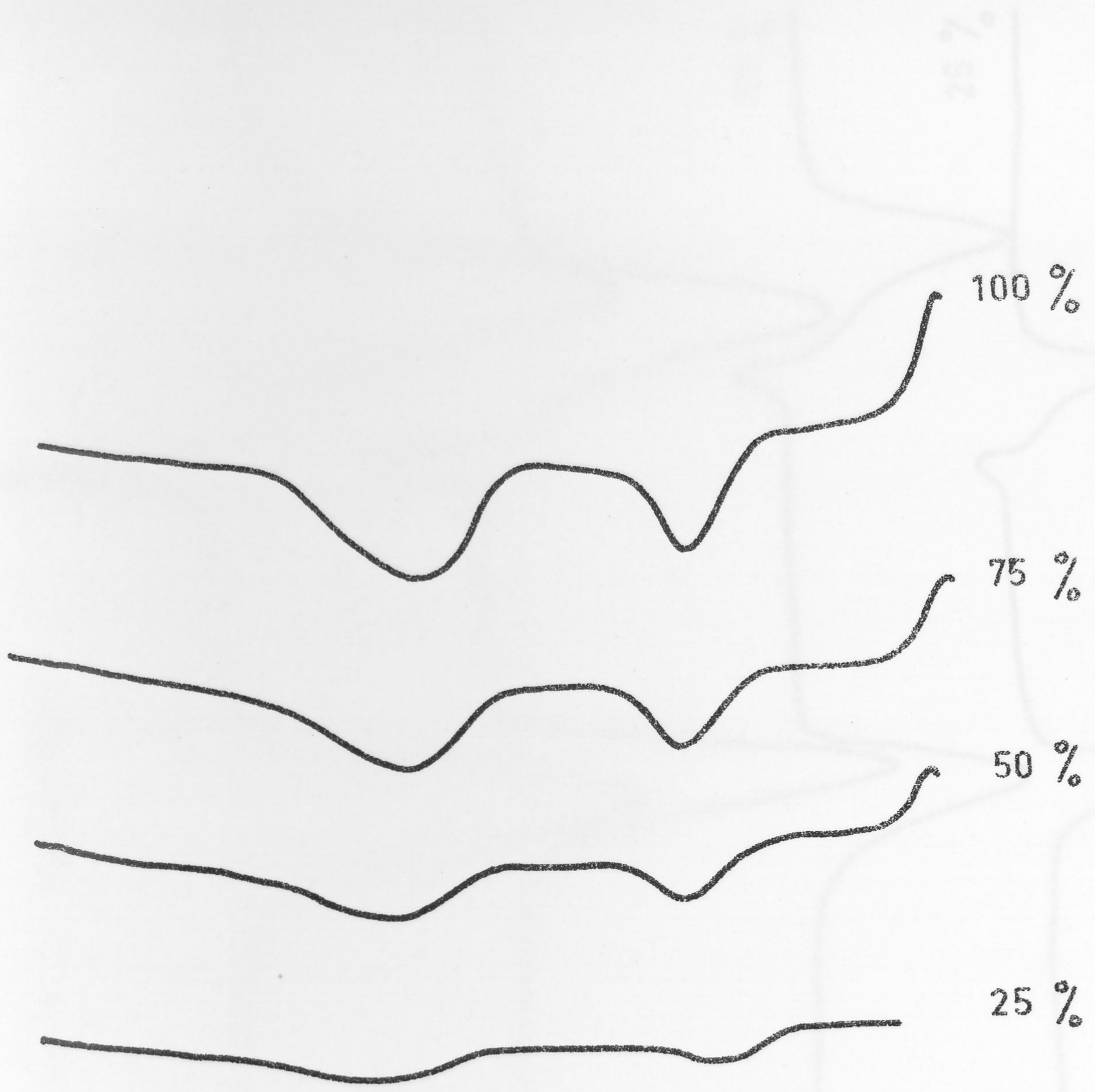
Fig 1-3-III





A.T.D. DE MEZCLAS DE HALOISITA A.P.I. - 13  
CON  $Al_2O_3$





A.T.D. DE MEZCLAS DE MONTMORILLONITA  
DE TIDINIT CON AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



A.T. D. DE MEZCLAS DE ALUNITA DE MAZARRON  
CON  $Al_2O_3$

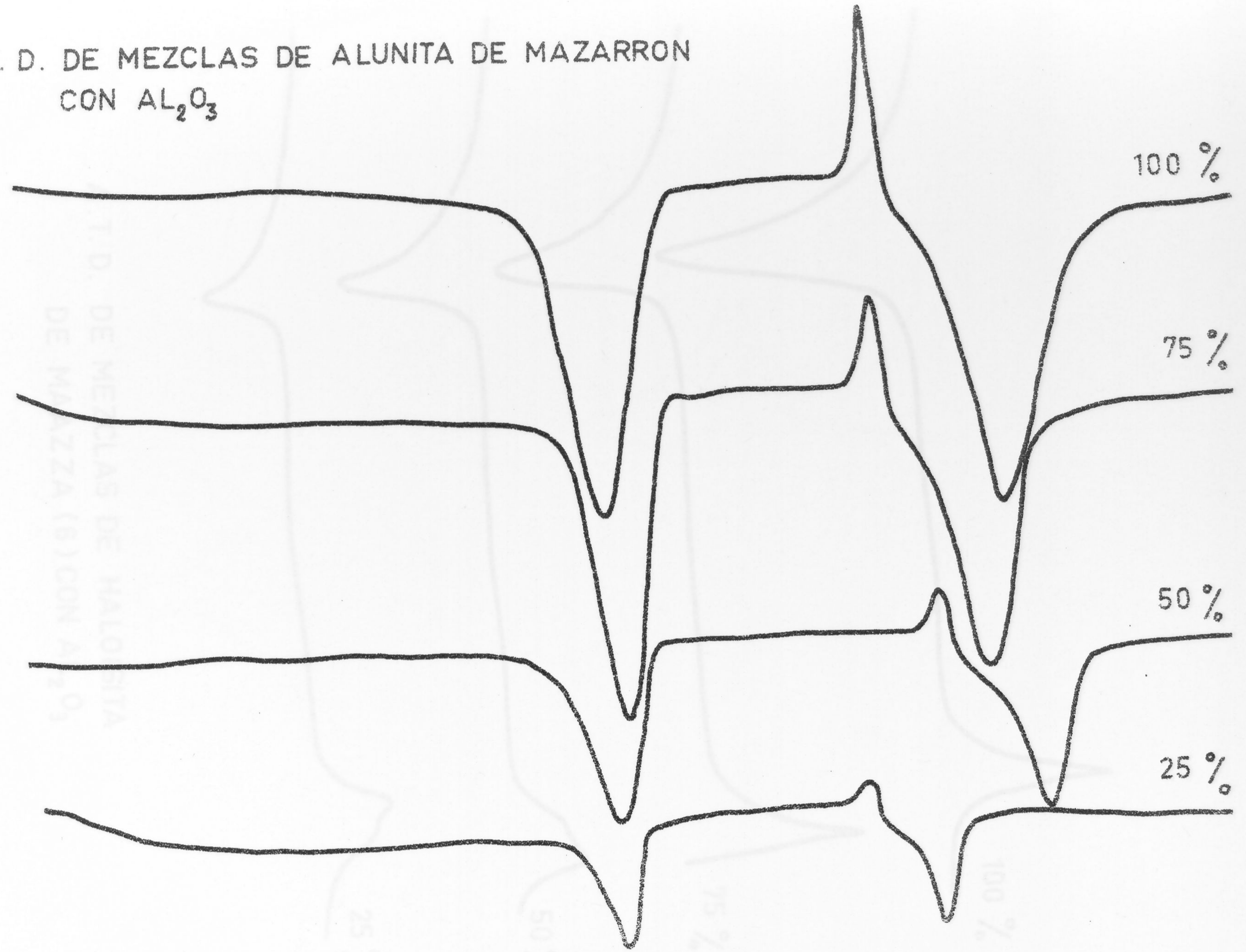
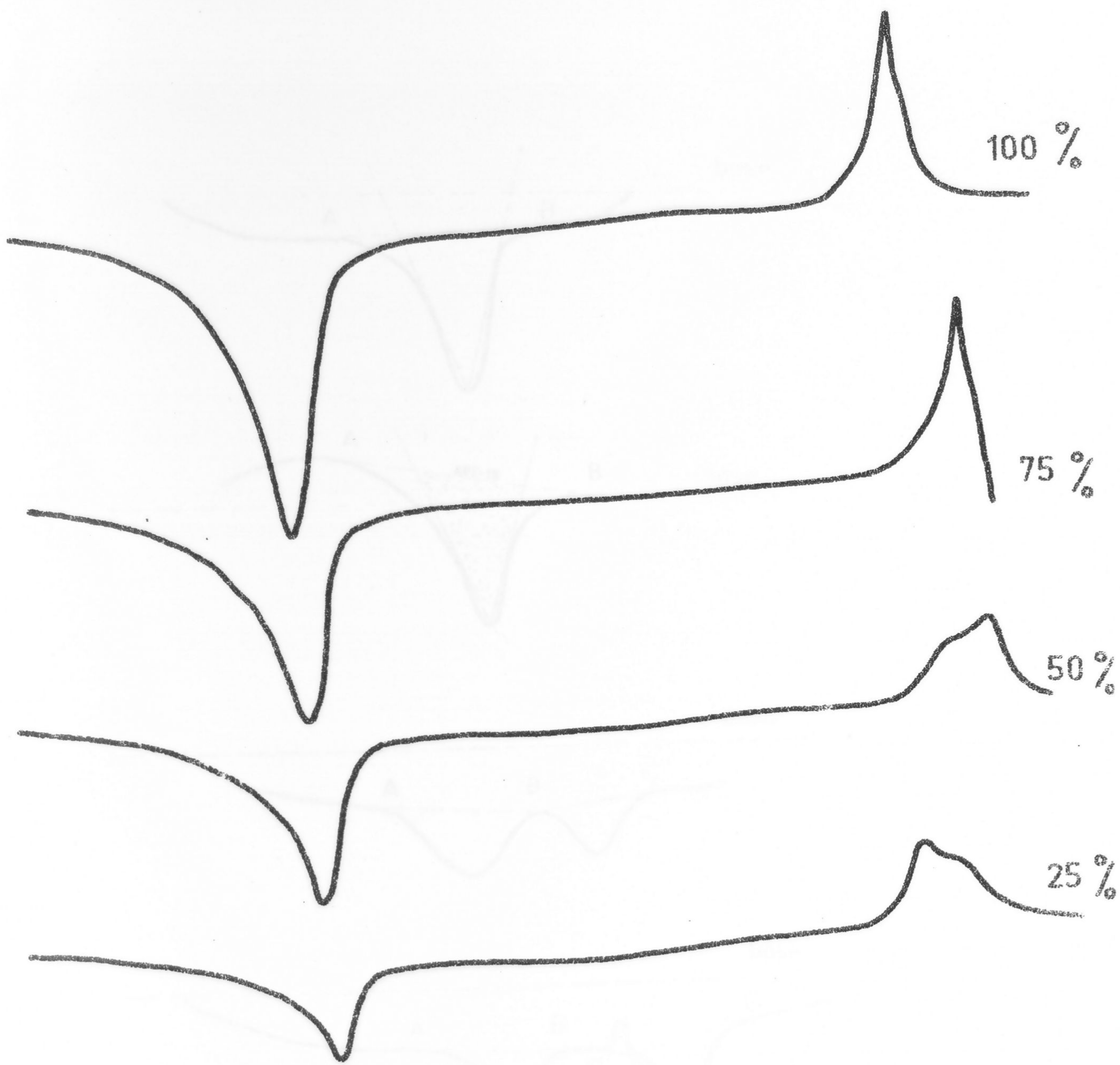


Fig 4-3-III





A. T. D. DE MEZCLAS DE HALOISITA  
DE MAZZA (6) CON  $AL_2O_3$



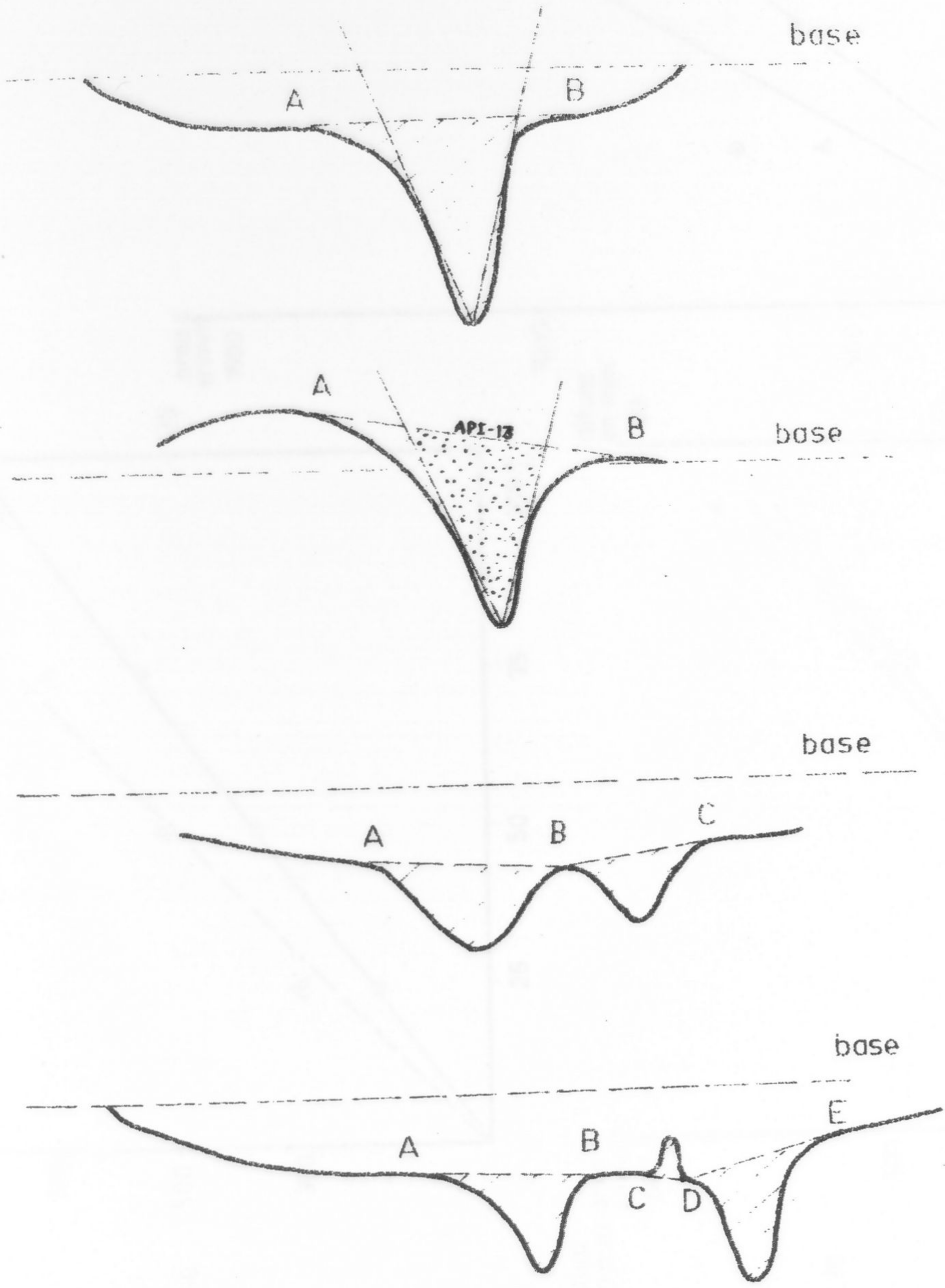


Fig 6-3-III



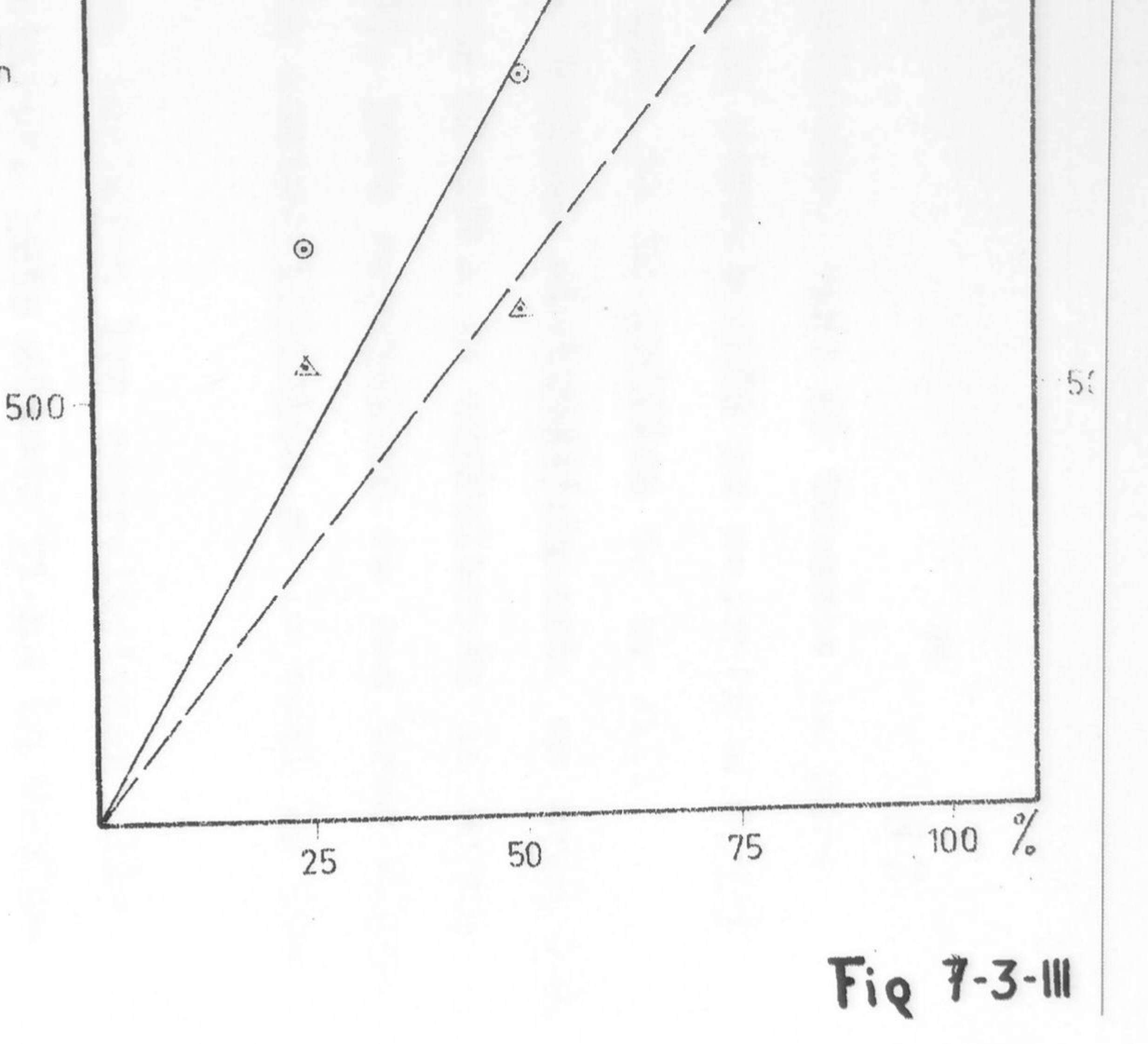
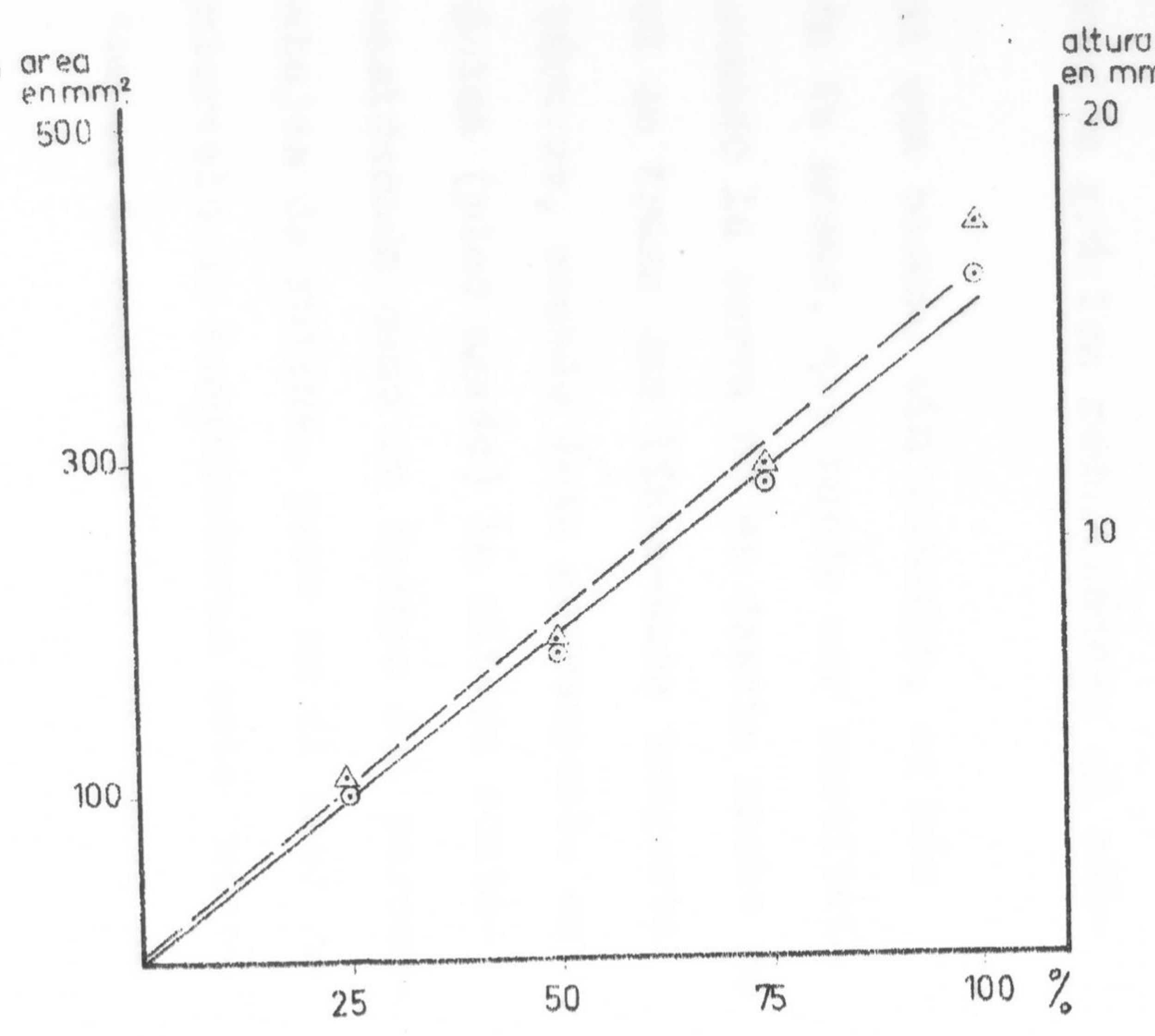
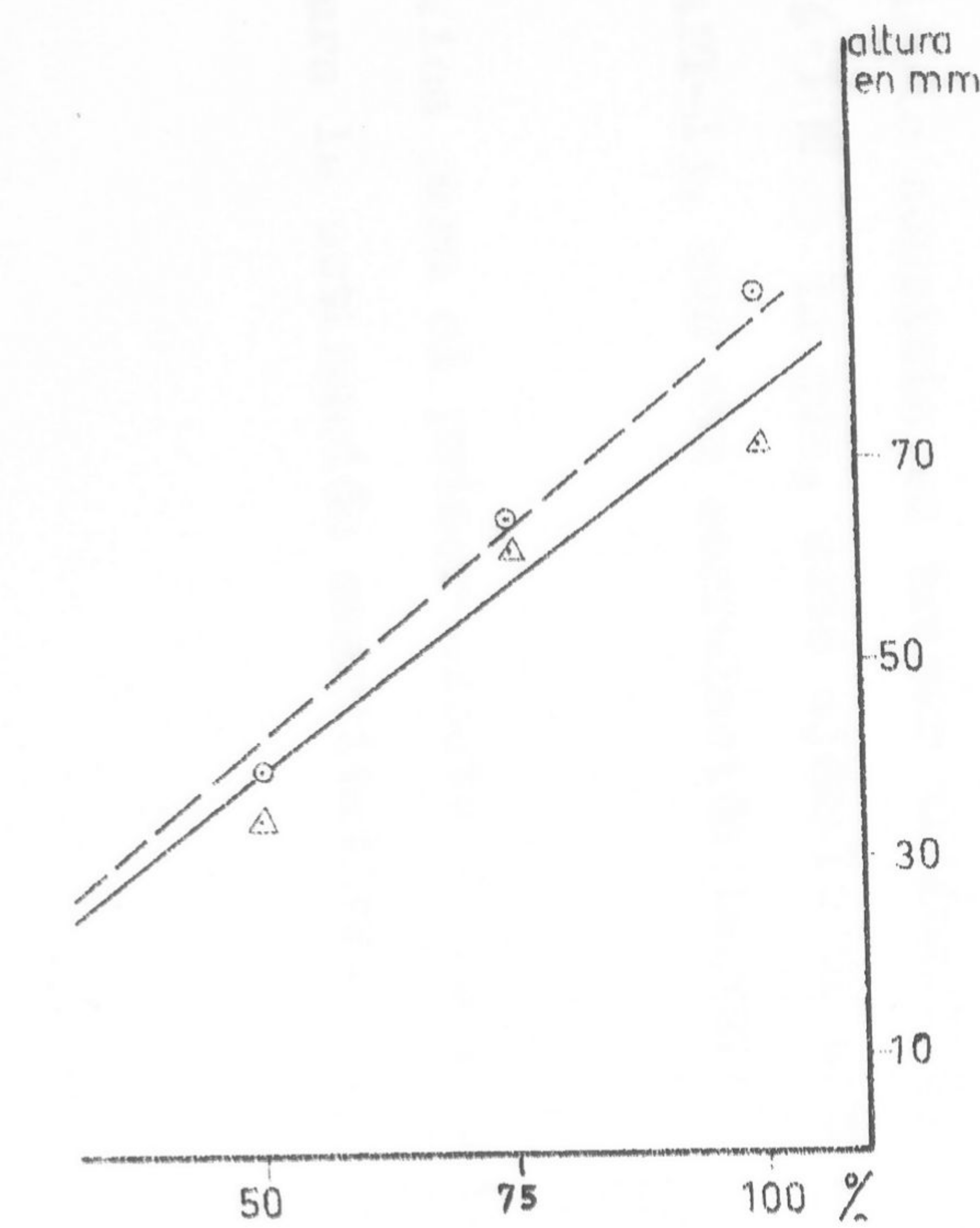
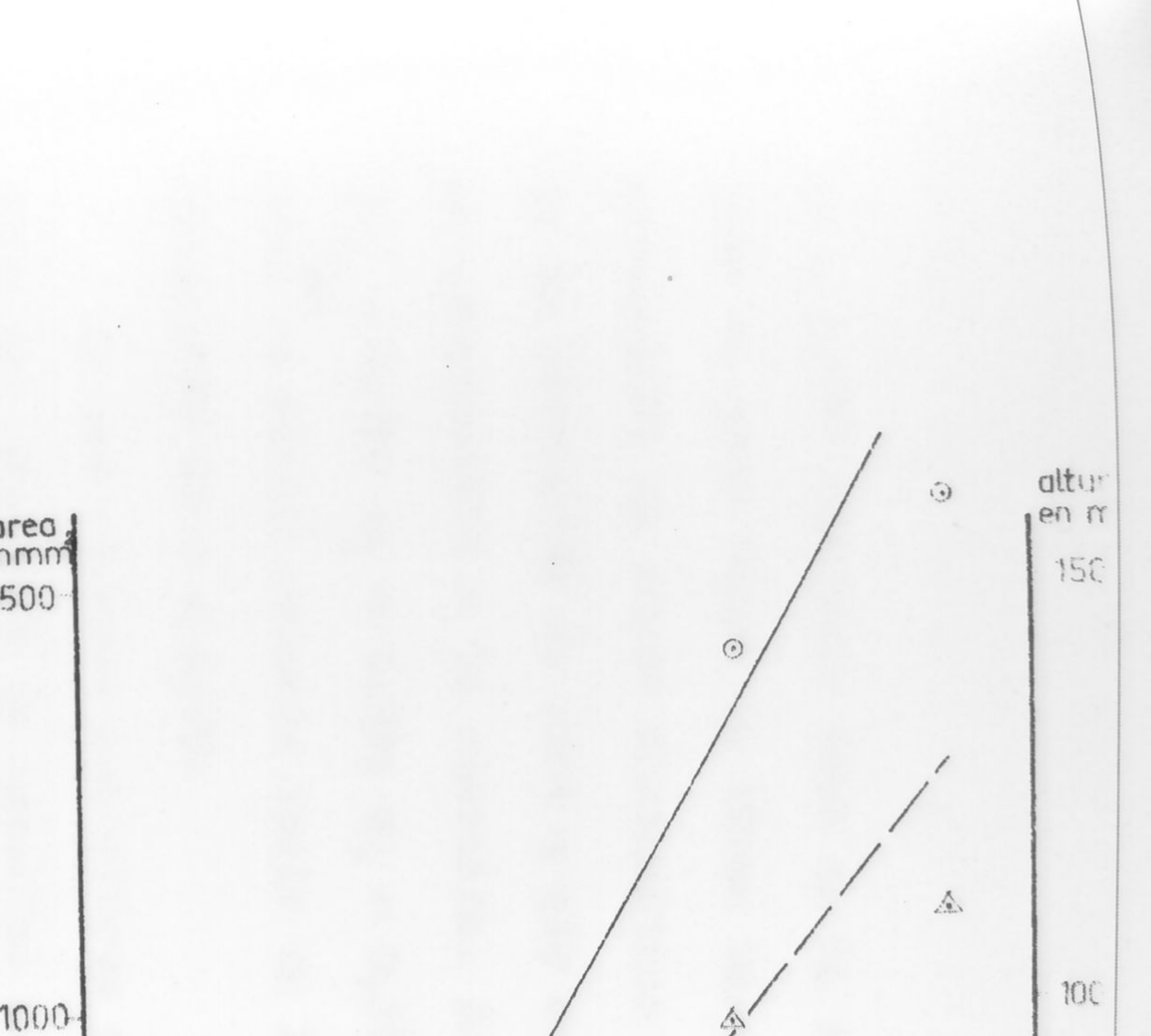
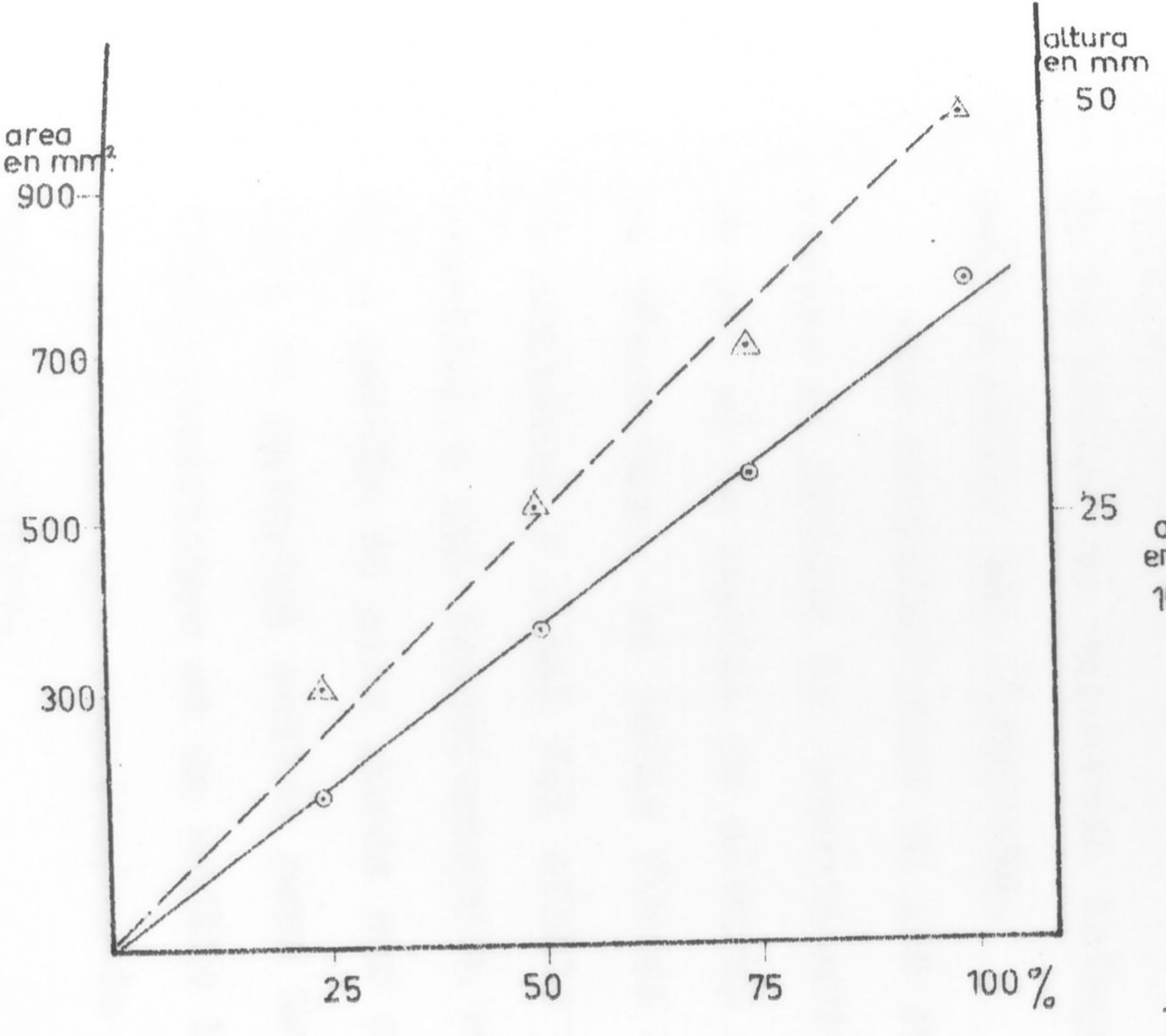
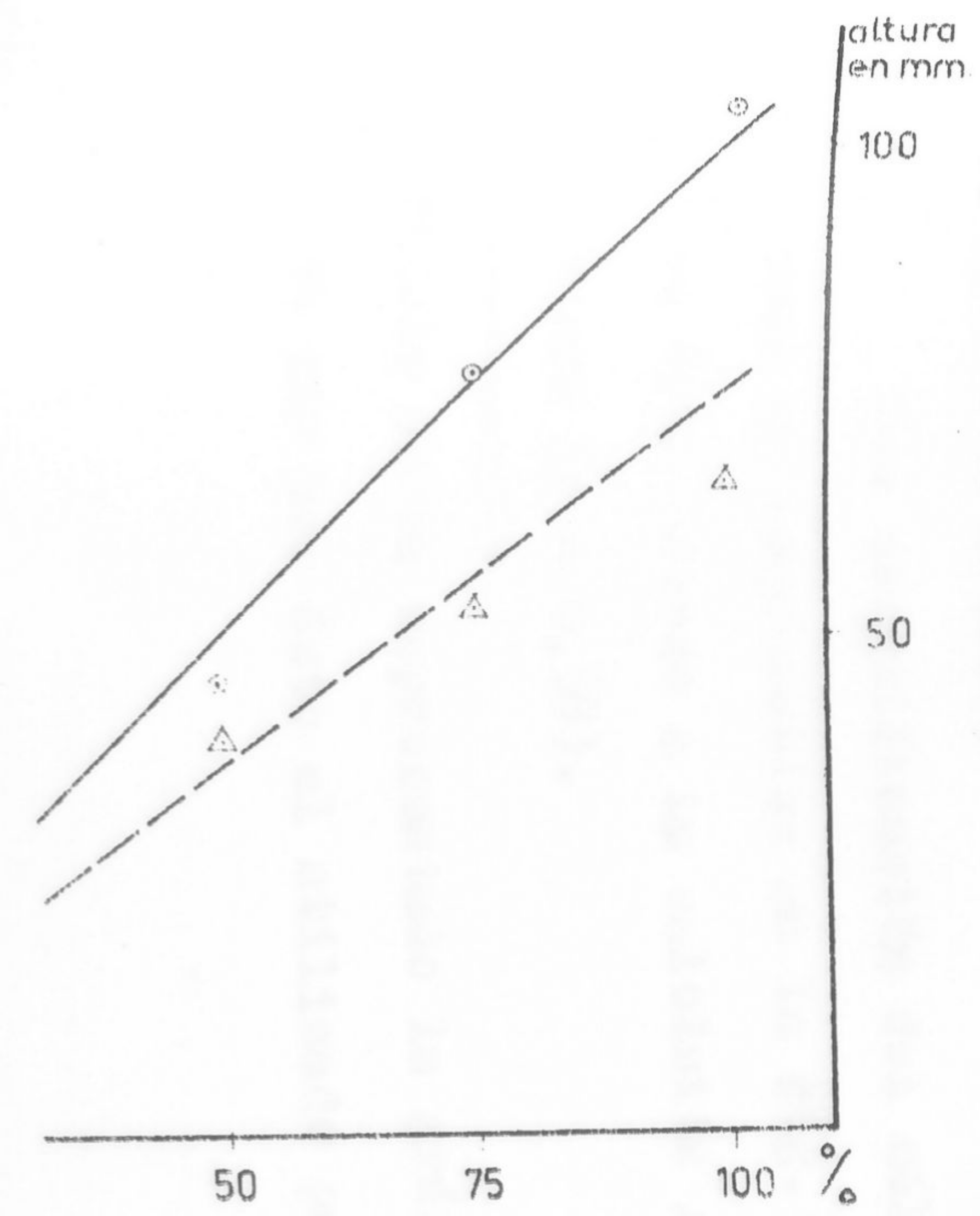


Fig 7-3-III



( $r = 0,97$ ) operando como se ha indicado. Pero si tomamos la porción de area desde la línea base la correlación es mejor ( $r = 0,99$ ) evitándose un error sistemático que, de la gráfica de la Fig. da la impresión se debe a que se contaba sistemáticamente un area que no corresponde a la reacción. Para alunita la correlación es buena ( $r_1 = 0,98$ ;  $r_2 = 0,99$ ;  $r_3 = 0,98$ ), para cualquiera de sus tres efectos. (\*) Lo mismo podemos decir de la montmorillonita en la cual la correlación es  $r = 0,99$ .

En las figuras anteriores se incluyen las correlaciones "Altura del pico - % de material activo". Este método tiene la ventaja de evitar la engorrosa integración gráfica reduciéndose el cálculo a medir una distancia.

Las correlaciones en general son buena, sin embargo, es más exacto el método de determinación de areas, que puede ser sustituido por el de medida de alturas cuando la curva no se desvia mucho de la línea base. De todas formas si se traza una línea-base tangente al comienzo y final del efecto térmico, cuando éste corresponde en especial a una transformación rápida (pico agudo) la altura contada a partir de ella puede ser considerada como un índice del porcentaje de material activo para trabajos de rutina, pero en el caso de transformaciones en un amplio intervalo de temperaturas este método no dá mas que resultados de "orden de magnitud" del contenido de material activo.

Una simplificación del cálculo consiste en trazar triángulos, como se esquematiza en la Fig. 6-3-III en la que, como ejemplo se aplica éste método a la haloisita API-13, con una correlación bastante buena ( $r = 0,98$ ).

---

(\*) Solo se ha representado la gráfica para el primer efecto de la alunita por ser éste el utilizado para la estimación cuantitativa.



1951  
10/10/51  
10/10/51

#### IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

Los resultados del análisis de los datos obtenidos en la Tabla 1-1-IV. Se puede observar que en general las curvas de distribución de los datos de la Fig. 1-1-IV que corresponden al tipo de curva de distribución que han sufrido un proceso de cristalización. En detalle, no se puede representar con precisión por la distribución de las muestras. Los datos obtenidos en la Tabla 1-1-IV se refieren a la cristalización de las fracciones pesadas separadas de la muestra. En algunas partes estas fracciones eran aglomeradas y no se cristalizaban fácilmente. Una maceración prolongada de estas fracciones de agua resultaba incluso insuficiente para separar las fracciones. Con esta restricción, si hacemos un intento de representar

#### IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

las curvas de distribución de los datos de la Tabla 1-1-IV. Se puede observar que en general las curvas de distribución de los datos de la Fig. 1-1-IV que corresponden al tipo de curva de distribución que han sufrido un proceso de cristalización. En detalle, no se puede representar con precisión por la distribución de las muestras. Los datos obtenidos en la Tabla 1-1-IV se refieren a la cristalización de las fracciones pesadas separadas de la muestra. En algunas partes estas fracciones eran aglomeradas y no se cristalizaban fácilmente. Una maceración prolongada de estas fracciones de agua resultaba incluso insuficiente para separar las fracciones. Con esta restricción, si hacemos un intento de representar

los datos de la muestra, existe una discrepancia entre los datos de la muestra y los datos de la muestra. En detalle, no se puede representar con precisión por la distribución de las muestras. Los datos obtenidos en la Tabla 1-1-IV se refieren a la cristalización de las fracciones pesadas separadas de la muestra. En algunas partes estas fracciones eran aglomeradas y no se cristalizaban fácilmente. Una maceración prolongada de estas fracciones de agua resultaba incluso insuficiente para separar las fracciones. Con esta restricción, si hacemos un intento de representar



IV RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

1.- Análisis Mecánico.- Los resultados del análisis mecánico se recogen en la Tabla 1-1-IV. Como puede observarse hay un predominio de la fracción  $< 2 \mu$  de d.e.e. Las curvas cumulativas se reproducen en la Fig. 1-1-IV que corresponden al tipo de curvas de aquellos materiales que han sufrido un predominio de erosión química. El análisis mecánico, en detalle, no es muy representativo, en este caso, por la difícil dispersión de las muestras. Esto pudimos observarlo cuando se hizo un intento de estudiar ópticamente los minerales de las fracciones gruesas separadas en este análisis. En su mayor parte estas fracciones eran aglomerados de material arcilloso fuertemente cementado. Una maceración prolongada con agua en mortero de ágata resultaba incluso insuficiente para separar los granos. Con esta restricción, si hacemos de todos modos un histograma con la fracción  $< 2 \mu$  se observa (Fig. 2-1-IV) que aparece una curva bimodal, lo que indica que existen claramente dos grupos de muestras de composición mecánica distinta. Al mismo resultado se llega con la representación gráfica de la Fig. 3-1-IV, se observa que desde la muestra nº 6 el predominio de fracciones finas es manifiesto. Si se examina el corte geológico puede verse que a nivel de la muestra nº 5 existe una zona de gravas, mientras que a nivel de las muestras 7 y 8 existen ya calizas.

Parece pues que el punto muestral ha estado más o menos alejado de la costa, existiendo transgresión desde el nivel 6 hacia arriba.

Es claro que no pueden excluirse fenómenos de biostasia y rexistasia o bien de rejuvenecimiento del relieve, como discutiremos en el apartado

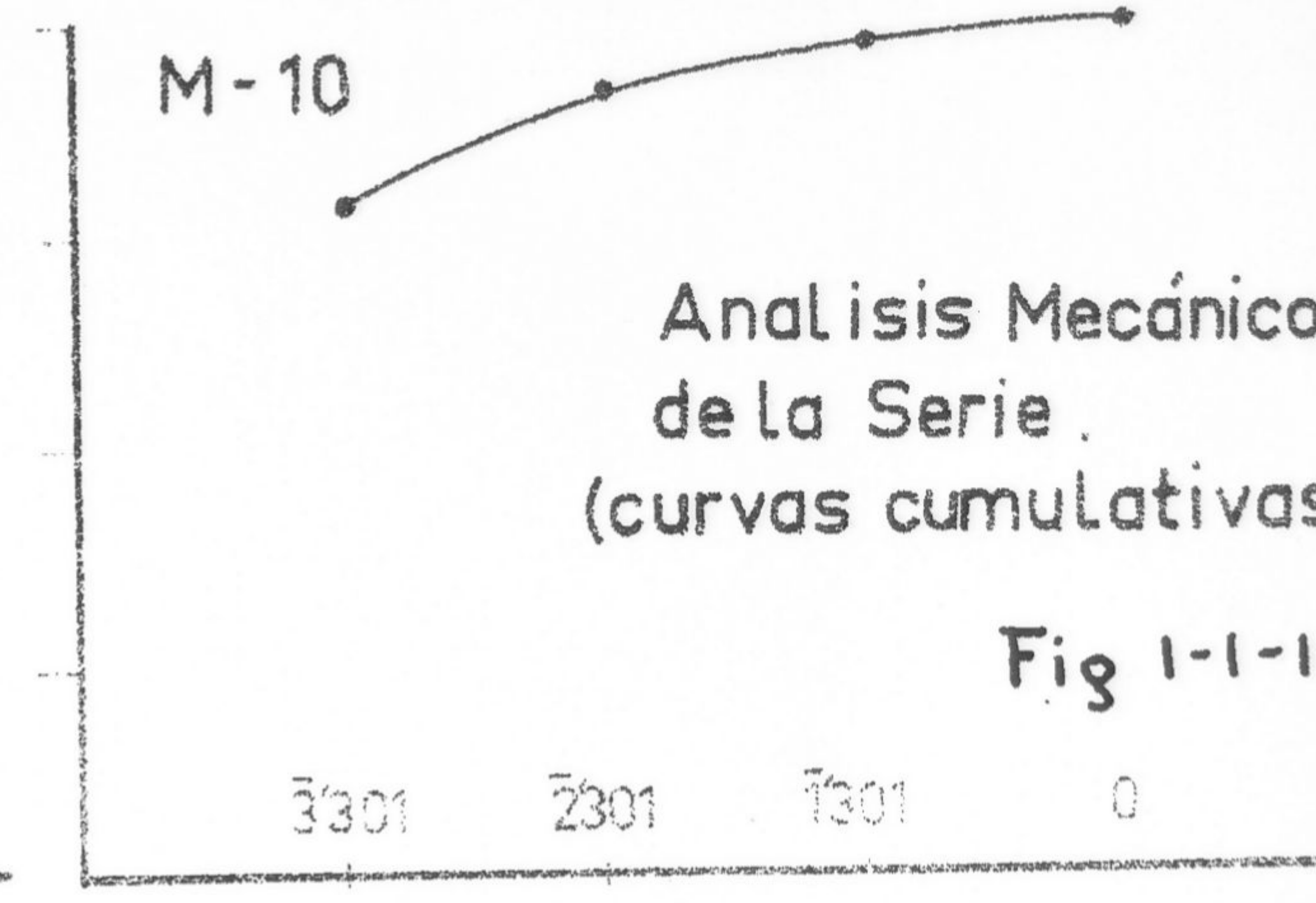
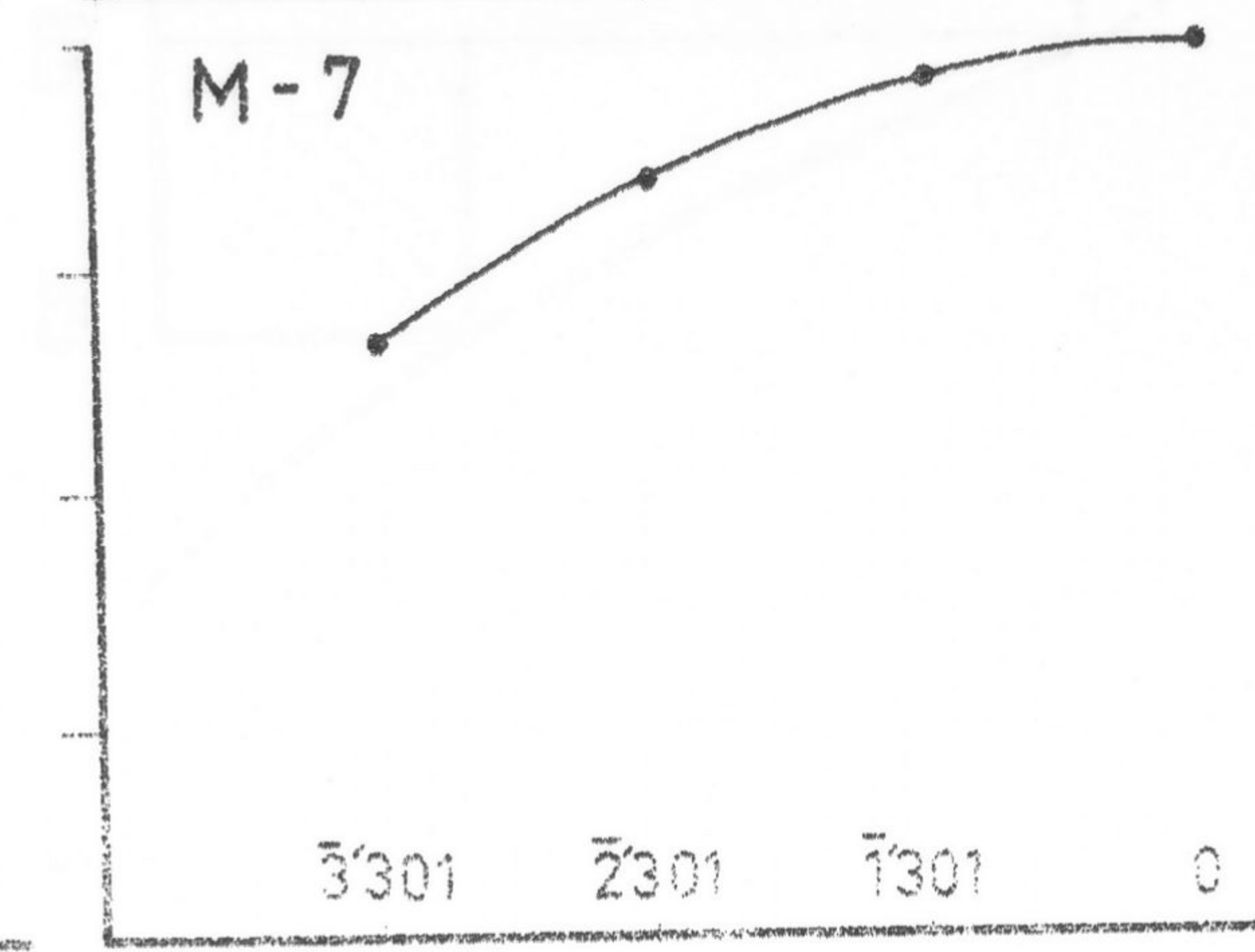
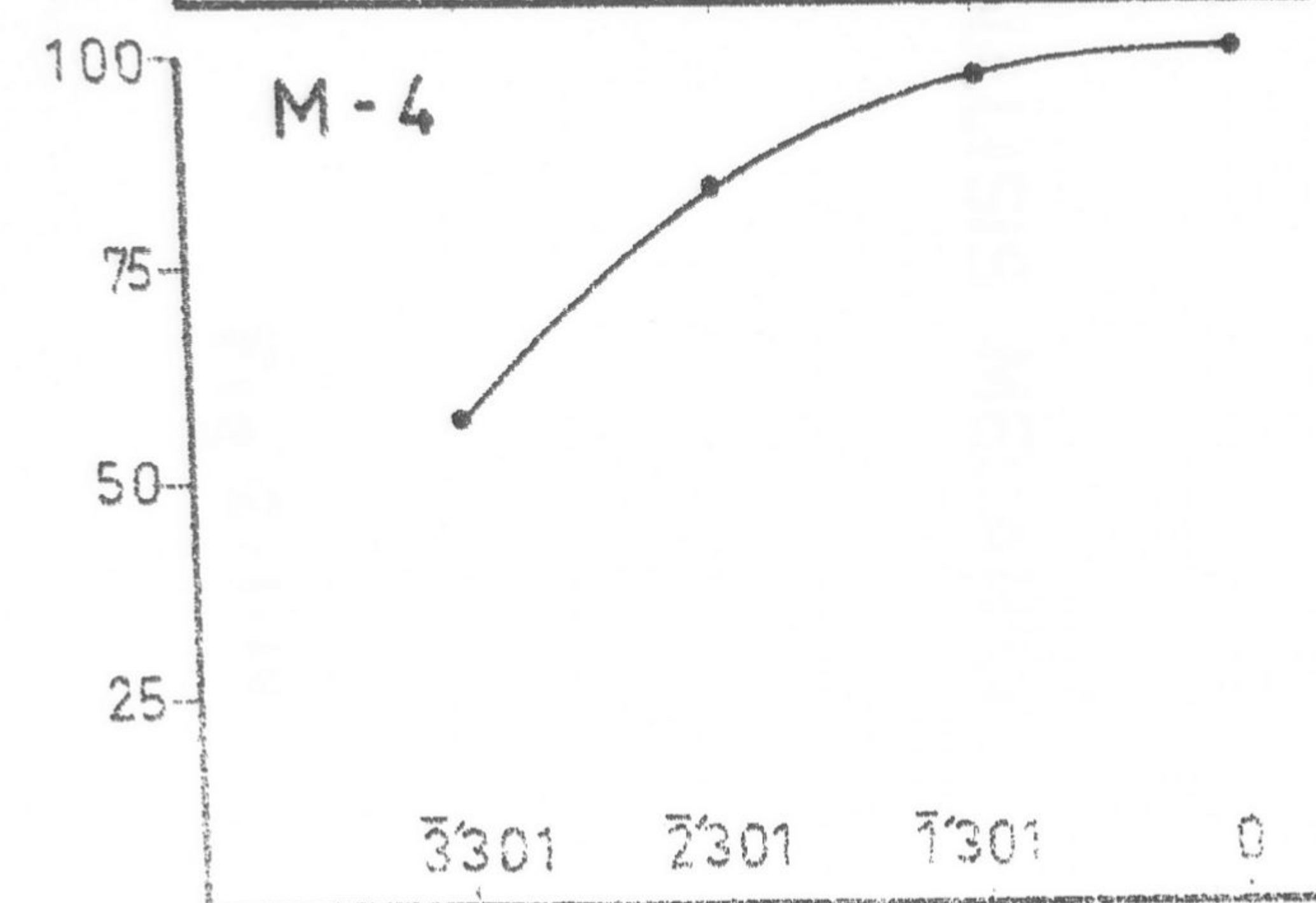
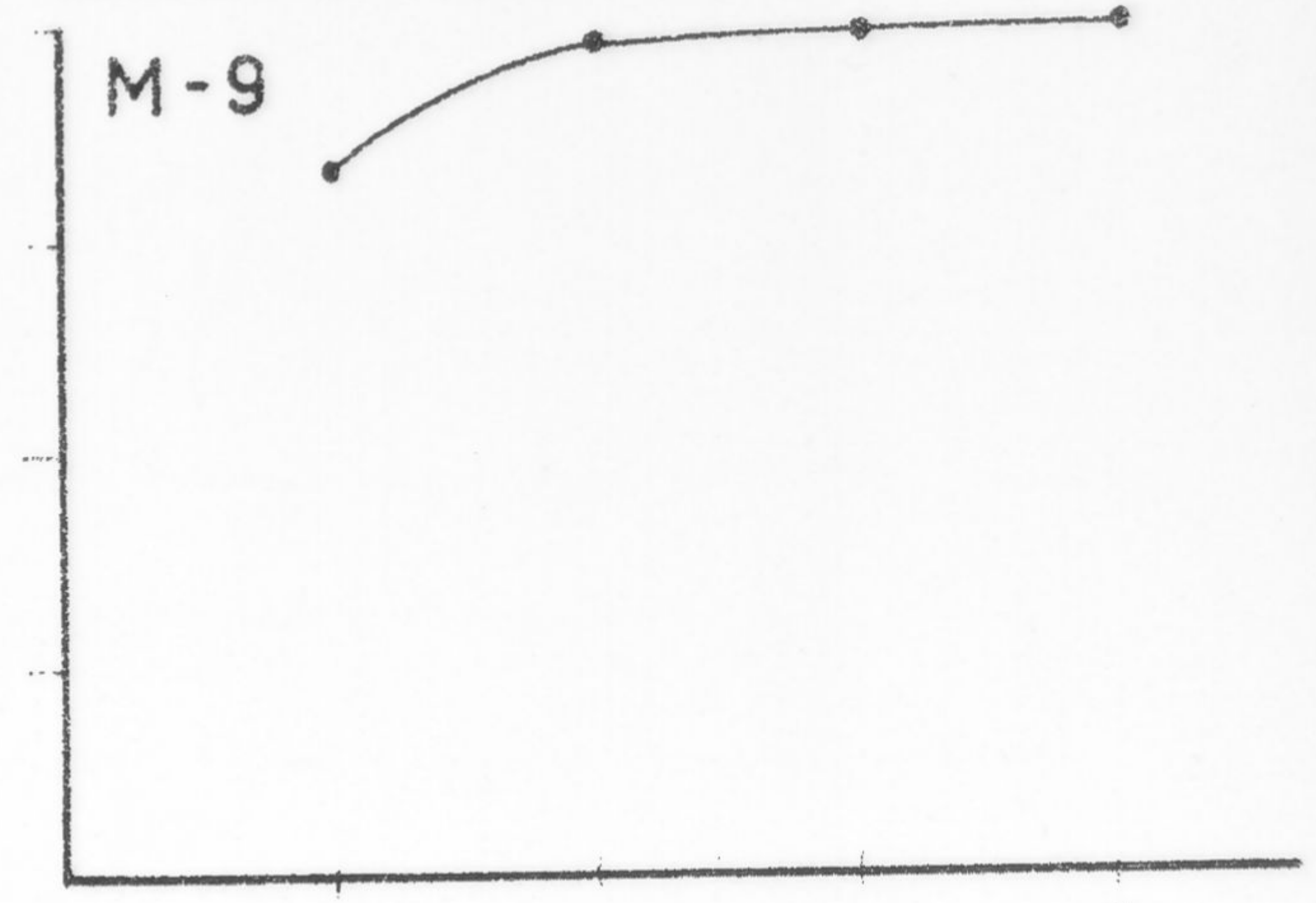
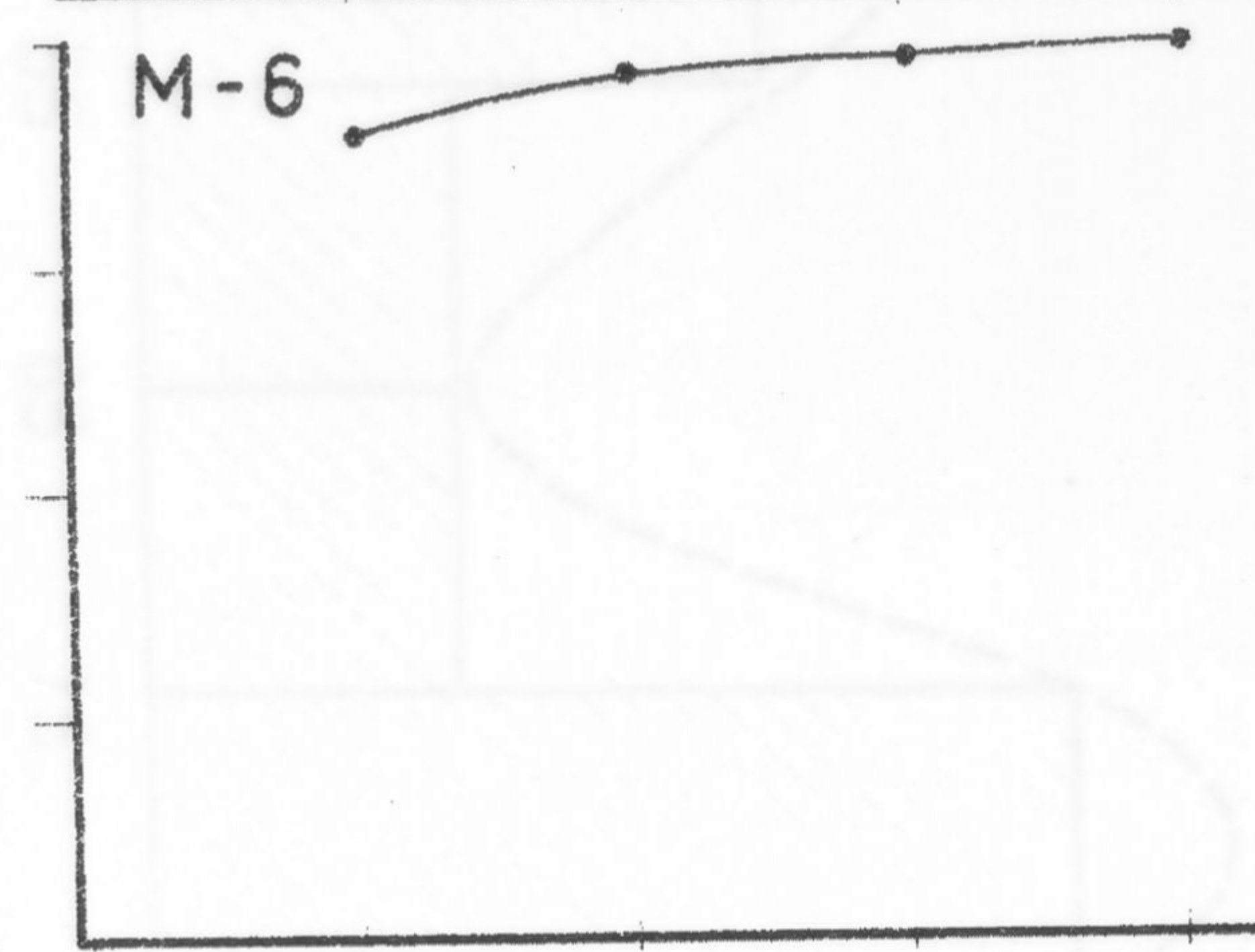
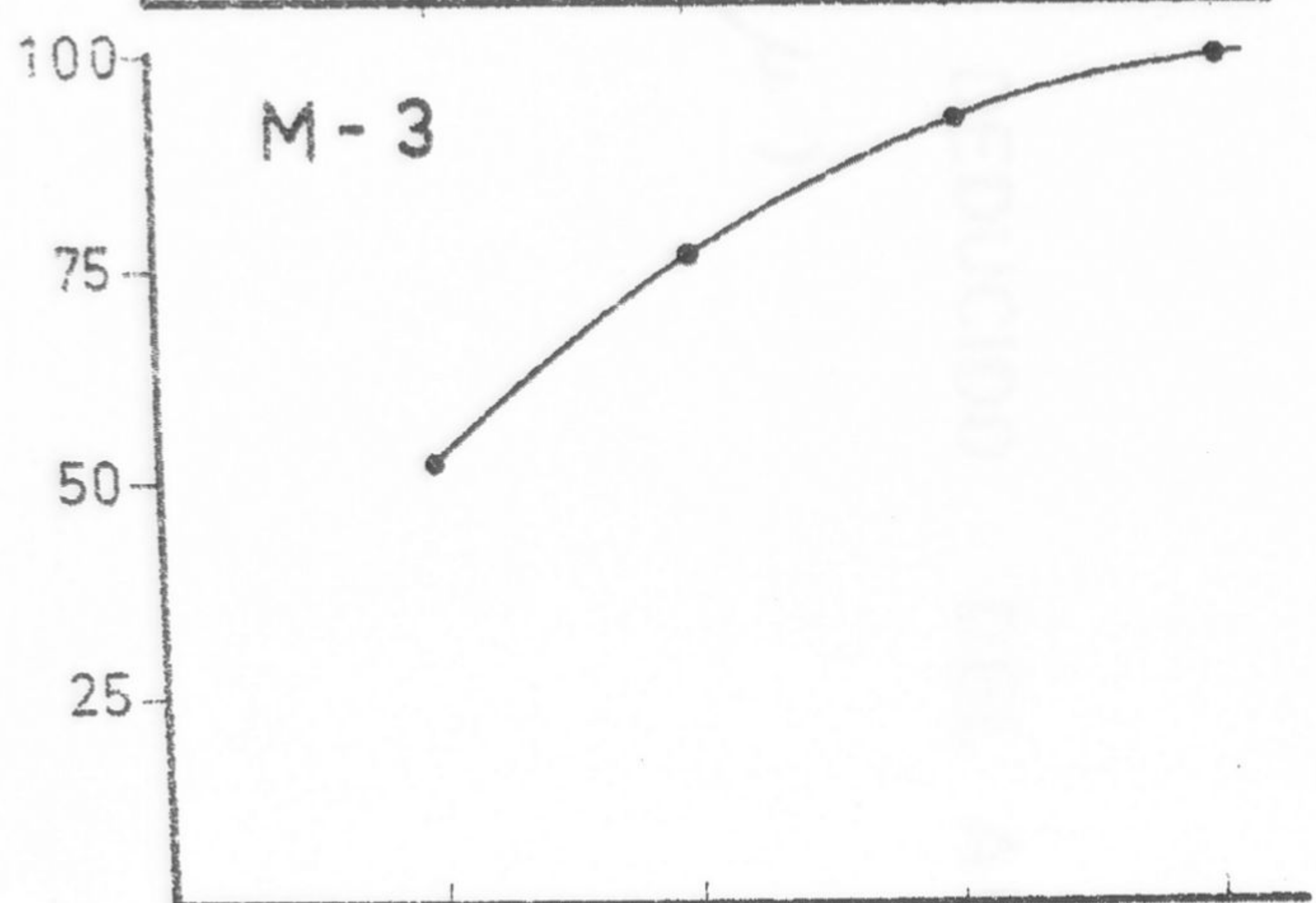
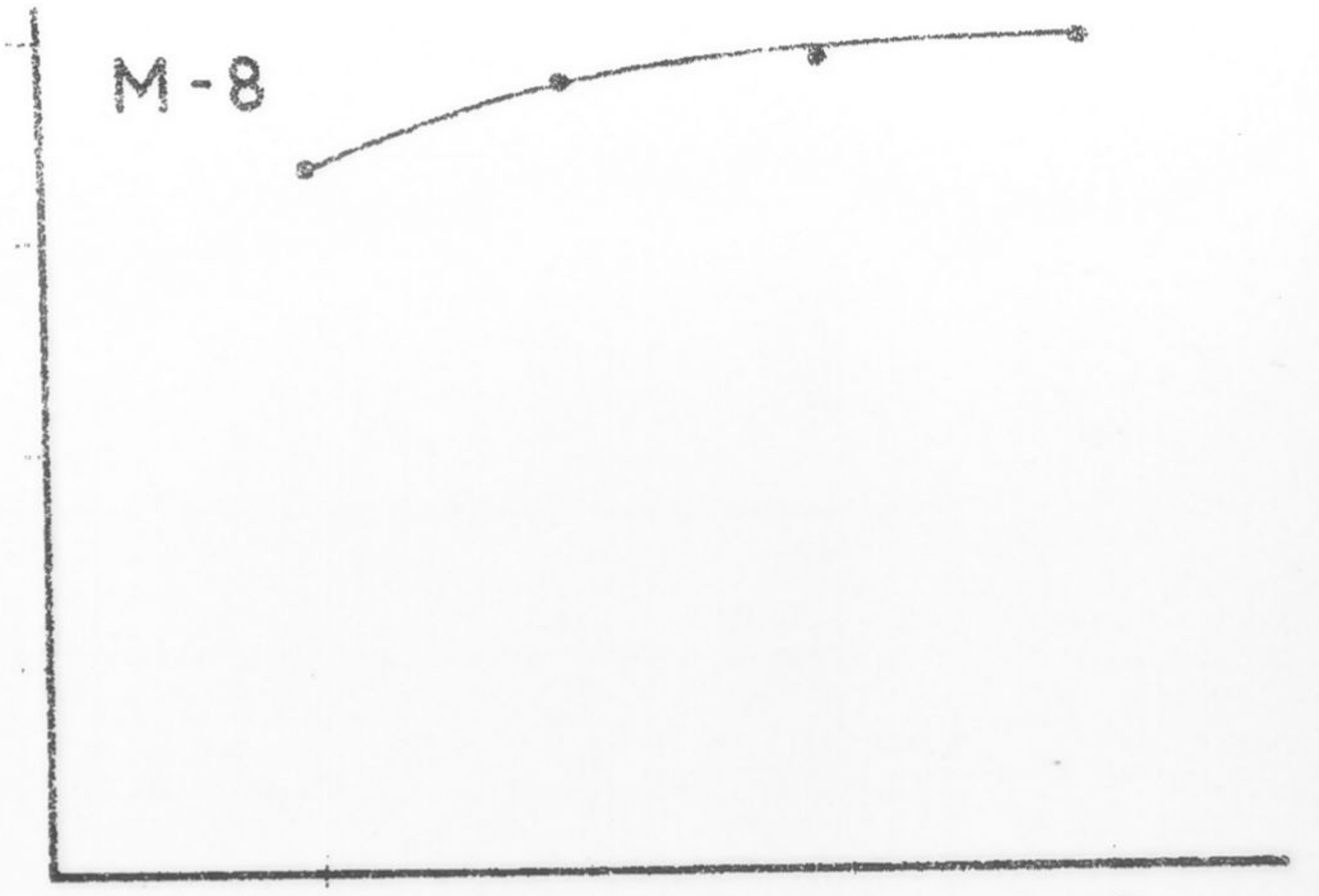
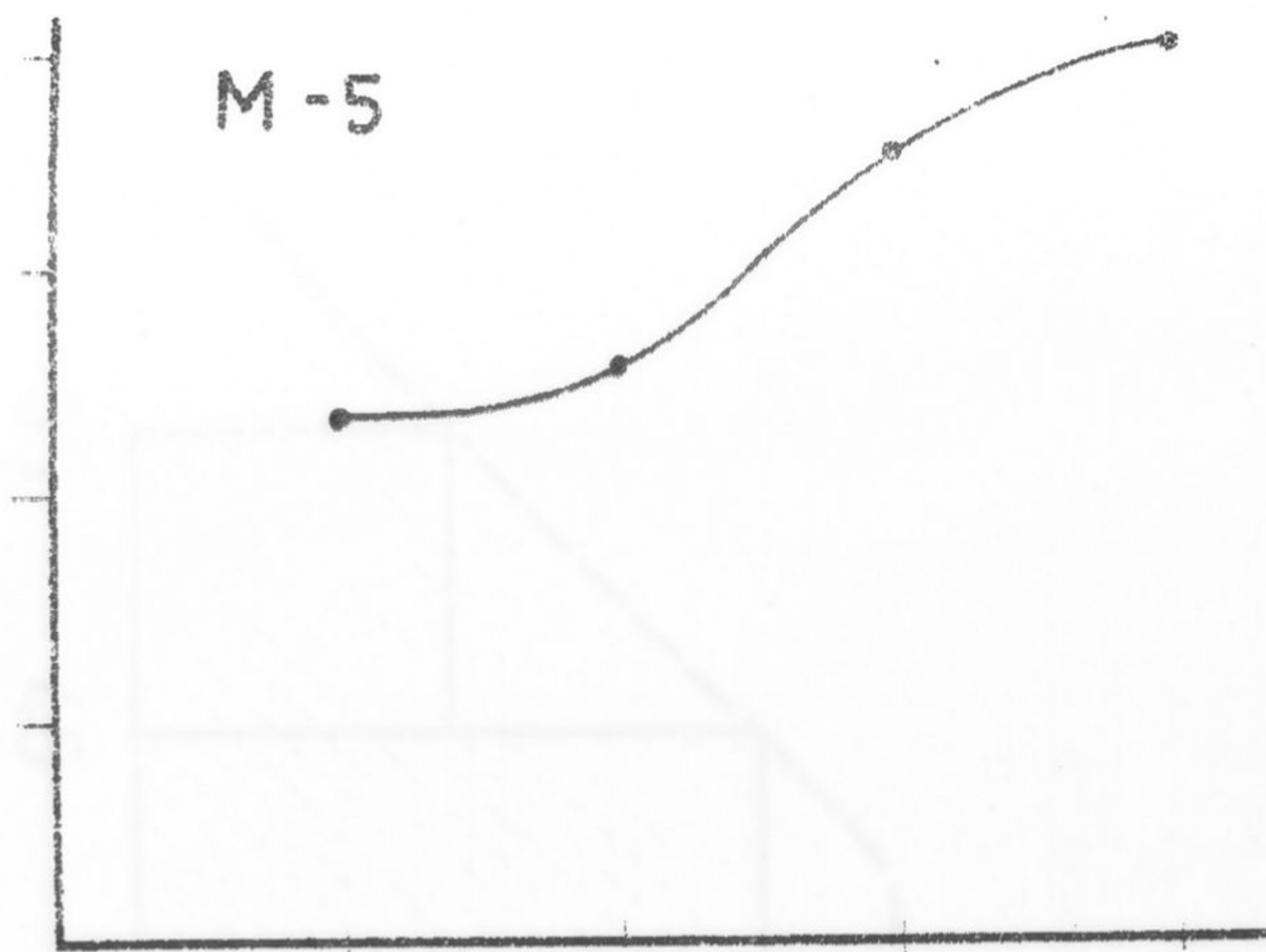
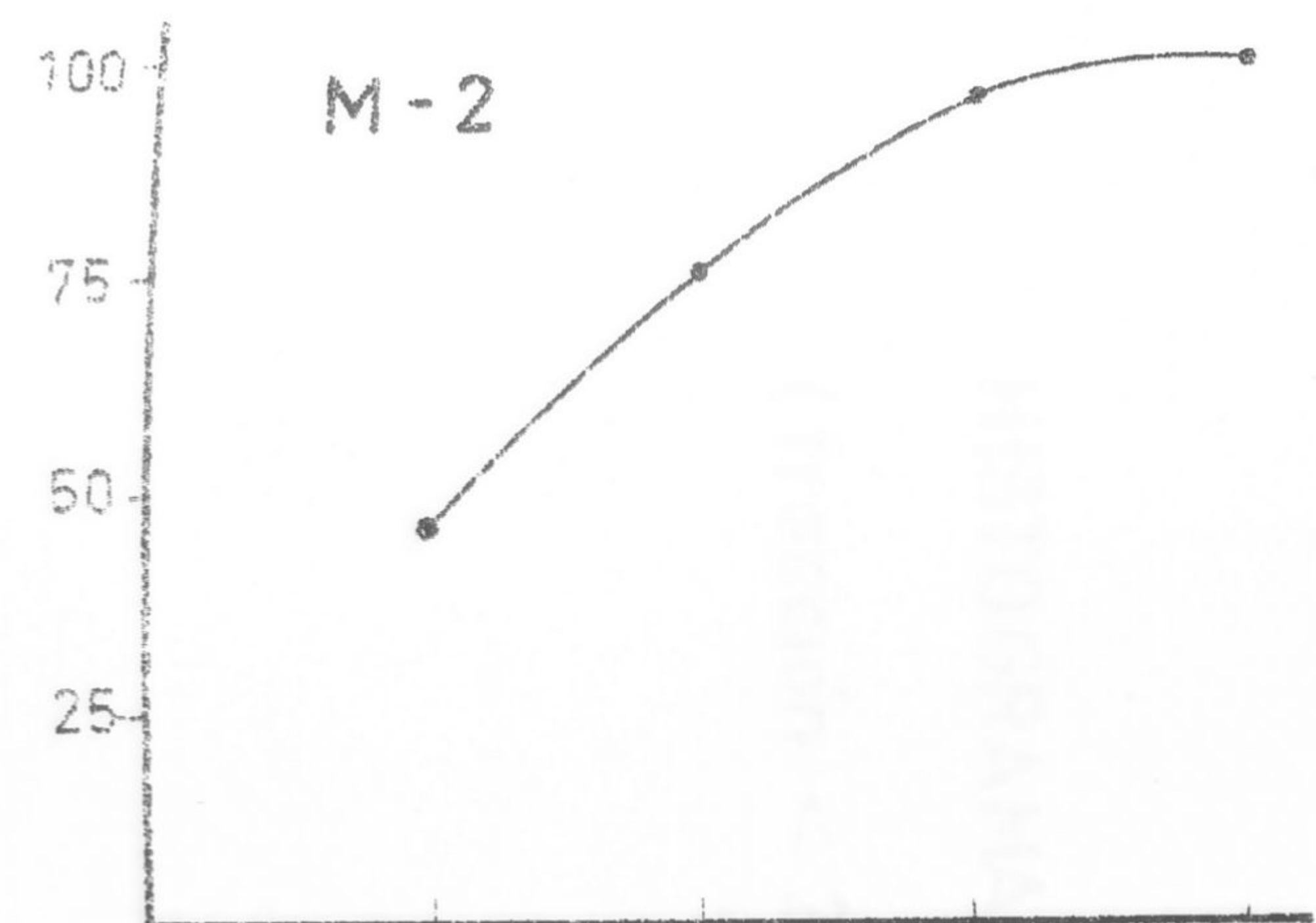


T A B L A 1-1-IV

Análisis Mecánico de la serie de muestras.

Nº muestra	Arena gruesa	Arena fina	Limo	Arcilla	Total
2	2,48	21,63	27,94	46,81	98,86
3	6,24	15,46	24,91	51,85	98,46
4	0,49	14,07	26,36	57,77	98,69
5	10,53	23,95	26,86	37,58	98,22
6	0,02	1,55	7,43	89,79	98,79
7	2,32	11,29	18,71	66,53	98,35
8	1,84	2,12	11,87	82,87	98,70
9	0,03	0,04	17,05	81,99	99,11
10	1,28	4,99	13,41	78,92	98,60

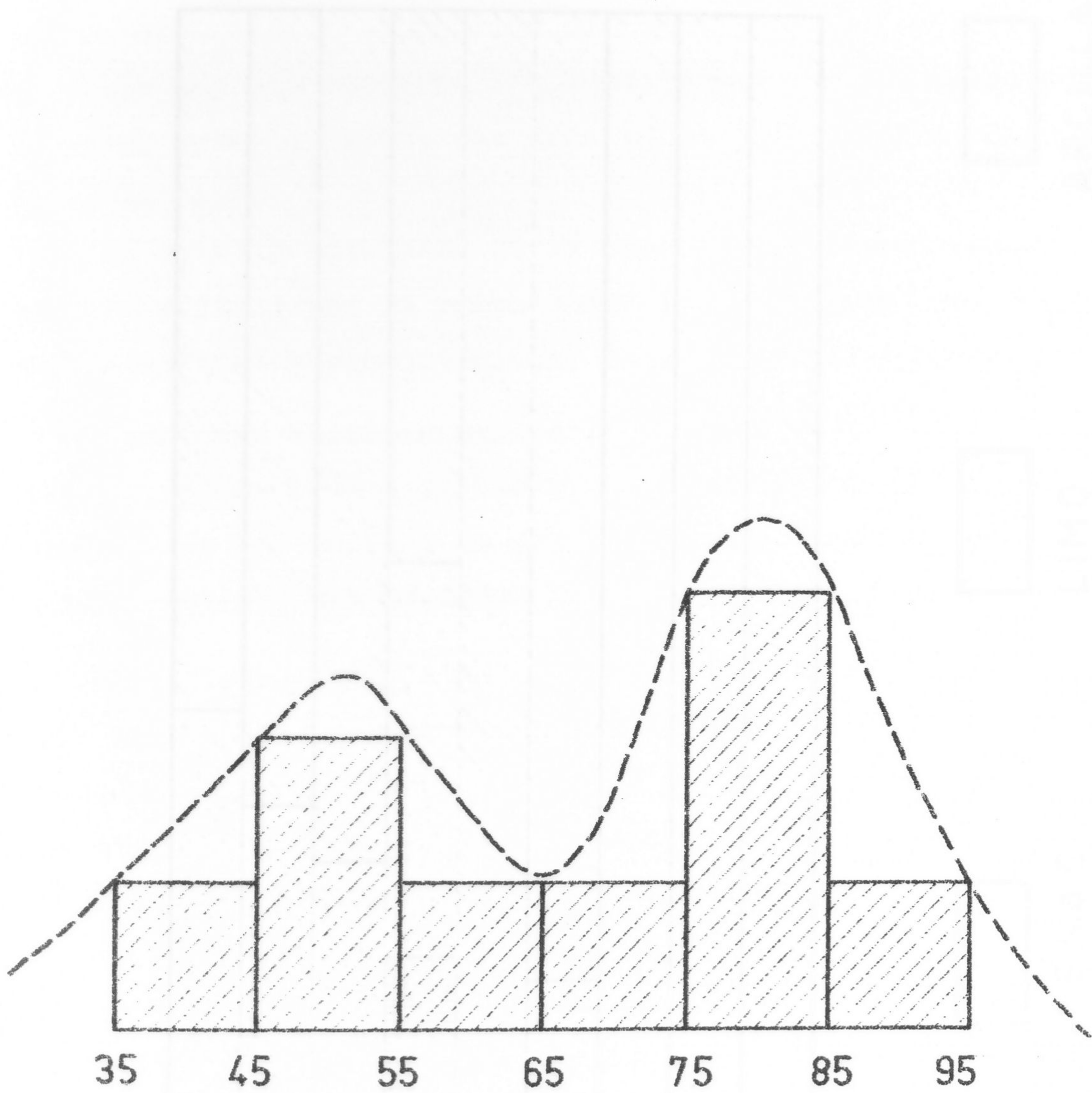




Analisis Mecánico  
de la Serie  
(curvas cumulativas)

Fig 1-1-IV

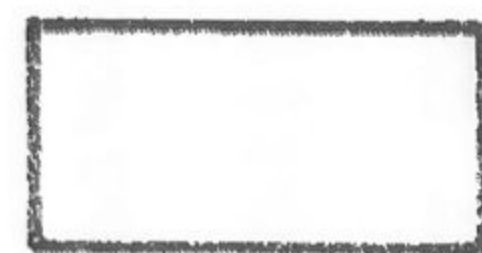
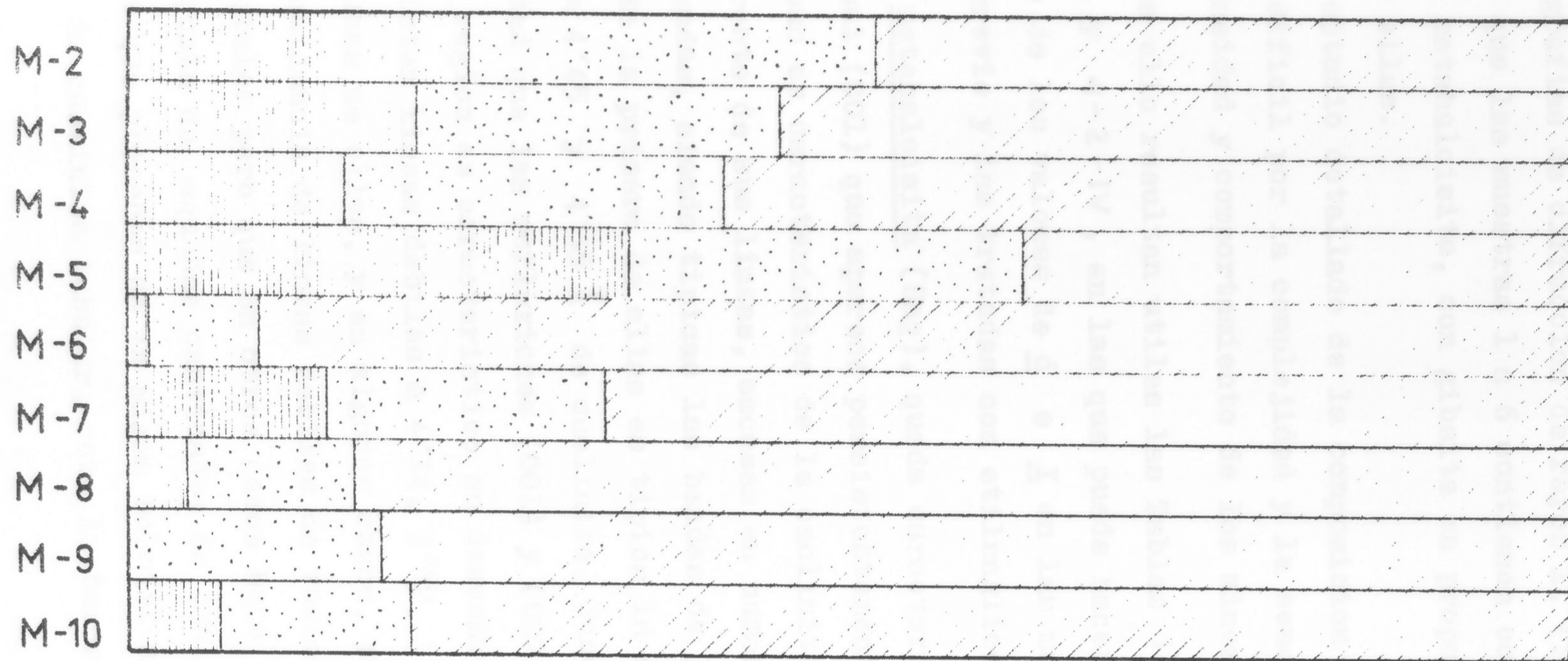




HISTOGRAMA DEDUCIDO DEL ANALISIS MECANICO.

( fracción  $< 2\mu$  )

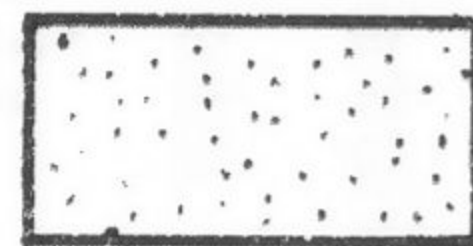




10 %



ARENAS



LIMO



ARCILLA

Fig 3-1-IV



2.- Difraccion de Rayos X.- Una simple inspeccion de las fotografias de difraccion de rayos X, (Fig. 1-2-IV), permite ver que las muestras 1 a 6 contienen como componente fundamental metahaloisita, con gibsita en proporcion alta en algunas de ellas.

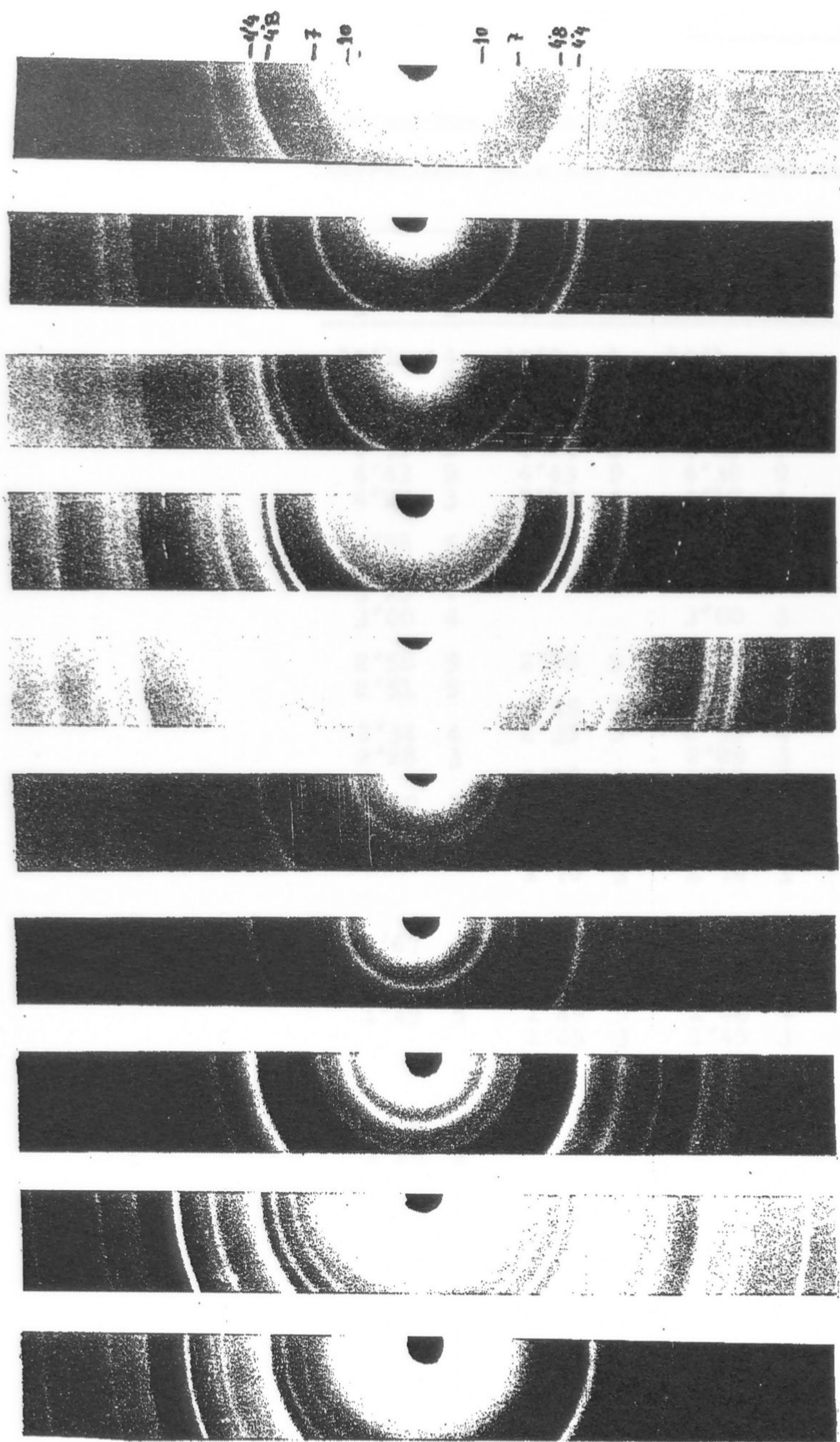
Un estudio detallado de la composicion mineralogica resulta dificil por la complejidad y la semejanza en espaciado, intensidad y comportamiento de los minerales constituyentes.

Para ello resultan utiles las Tablas 1-2-IV , 2-2-IV , 3-2-IV , y 4-2-IV , en las que puede hacerse un estudio comparativo de los valores de  $d$  e  $I$  en las muestras sin tratamiento previo y las tratadas con etilenglicol (E.G.).

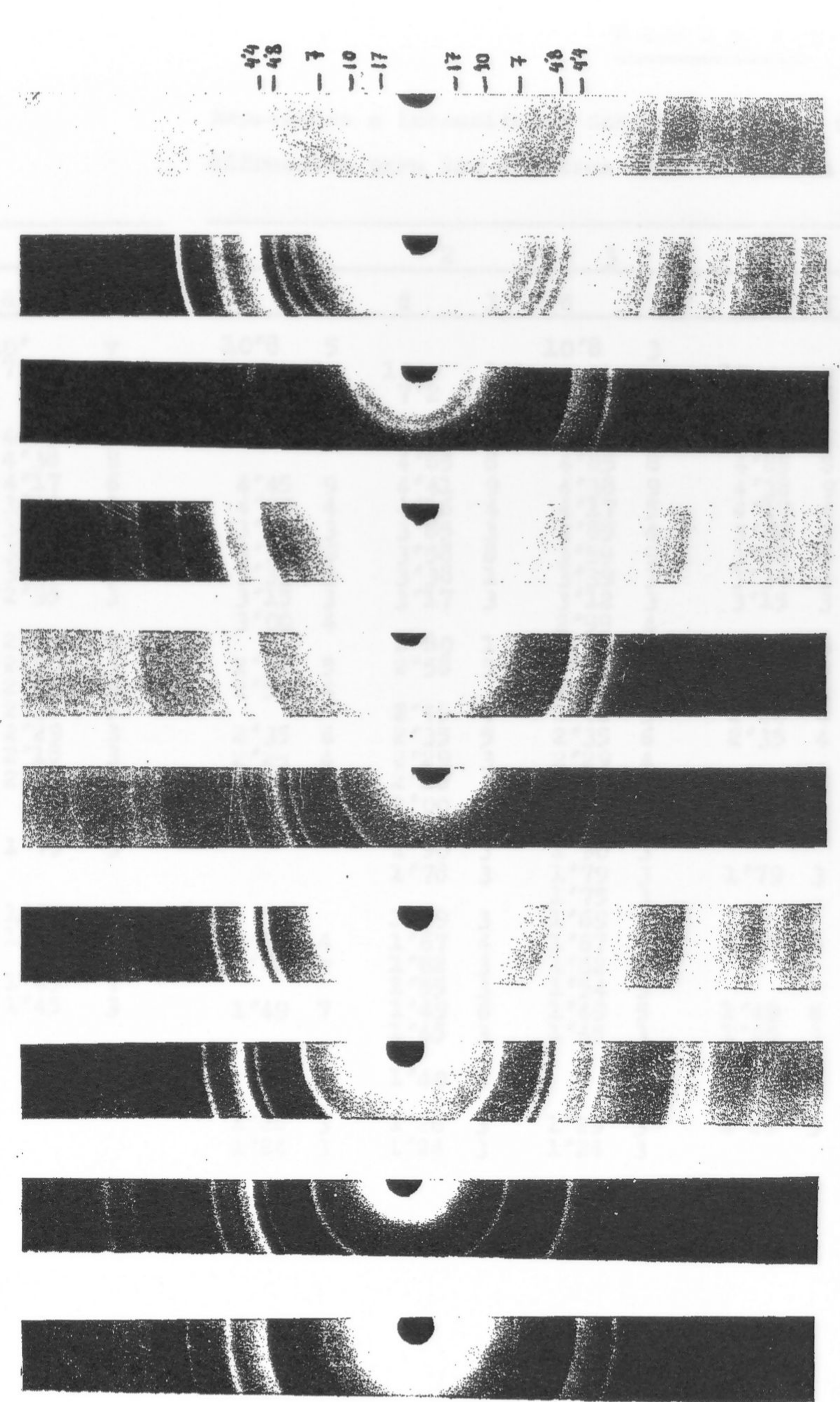
La metahaloisita ( $Ha_2$ ), queda caracterizada por su reflexion basal (001) que aparece persistentemente a  $7'20$  y nunca a  $7'15$ , como es caracteristico de la caolinita y "Fireclay", y por el resto de sus lineas, escasas en numero y resueltas en forma de bandas, siendo tipicas las bandas de  $3'5$  a  $4'5 \text{ \AA}$  y de  $2'2$  a  $2'7 \text{ \AA}$ . En la primera de ellas es tipica la sustitucion de las lineas a  $4'45$  y  $4'35 \text{ \AA}$  de caolinita, dando un "canto" con mayor intensidad que las reflexiones (001) y (002), mientras que en la segunda region es caracteristico su descenso en intensidad.

Existen lineas debiles a  $4'14$ ,  $3'82$ ,  $2'49$ ,  $2'35$  y  $2'00 \text{ \AA}$  que algunas de ellas, y en algunos casos, pueden justificarse por coincidencia de lineas debiles de varios de los componentes fundamentales pero que en otros casos hace pensar en la presencia conjunta de pequeñas cantidades de caolinita. Otra posibilidad es que procedan de la misma haloisita y se trate de una especie de caolinita tubular, como la descrita por Hongo (129).





(sin tratamiento)



(solvatadas con E.G.)

Fig 1-2-IV







T A B L A 3-2-IV

T A B L A 4-2-IV

Espaciados e intensidades deducidos de las fotografías de difracción para las muestras sin tratamiento

Espaciados e intensidades deducidos de las fotografías de difracción para las muestras solvatadas con E.G.

6		7		8		9		10		6		7		8		9		10	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
10'1	6	15'0	4	15'4	8	15'0	9	15'0	10	10'8	7	17	5	17	7	17	10	17	8
7'2	4	10'1	6	10'1	7	10'1	8	10'1	8			10'8	7	10'8	6	10'8	8	10'8	7
		7'2	4	7'2	5	7'2	3	7'2	3	7'2	4	7'2	6	7'2	4	7'2	3	7'2	5
		5'71	3	5'71	3	5'71	5	5'71	4			5'71	4	5'80	3	5'77	5	5'77	3
		4'97	3	4'97	4	4'97	4	4'97	5			4'97	4	4'97	3	4'97	6	4'97	4
4'42	5	4'41	7	4'42	10	4'41	8	4'41	8	4'49	6	4'49	8	4'52	7	4'45	7	4'45	6
4'03	4	4'03	3	4'03	3	4'03	1	4'03	1	4'27	3	4'20	4	4'32	3	4'20	3	4'27	2
3'59	4	3'58	4	3'55	5	3'51	6	3'49	3	3'63	8	3'59	7	3'61	8	3'66	7	3'61	6
3'27	4	3'33	3	3'34	3	3'34	6	3'34	4							3'29	2		
		2'97	4	3'00	8	2'99	10	2'99	10	2'95	3	3'00	6	3'02	7	3'00	9	3'00	8
						2'87	3							2'90	3	2'87	3	2'90	1
2'58	4	2'58	4	2'59	6	2'58	6	2'58	5	2'59	3	2'56	4	2'60	4	2'59	4	2'59	6
2'52	2	2'50	4	2'50	4	2'48	3	2'48	3	2'50	3	2'50	4	2'52	4	2'49	3	2'50	6
2'35	4	2'35	3	2'35	4	2'34	2	2'35	3	2'35	3	2'35	4	2'38	4	2'35	1		
		2'29	3	2'27	4	2'27	6	2'26	5			2'29	3	2'30	4	2'28	6	2'26	4
				2'21	3	2'21	4	2'22	3	2'19	3	2'22	3	2'23	3	2'22	4	2'21	1
		2'00	3	2'00	3	2'02	3			2'00	3	2'00	3	2'00	3				
		1'90	3	1'91	4	1'90	7	1'90	6										
		1'71	3	1'74	3	1'74	6	1'74	5			1'74	3	1'76	3	1'74	5	1'74	5
1'67	4	1'67	3	1'67	4	1'67	3	1'65	3	1'67	3	1'67	4	1'67	4	1'67	4	1'65	3
						1'57	3					1'62	3			1'57	3		
1'49	4	1'49	5	1'49	7	1'49	8	1'49	7	1'49	4	1'49	7	1'49	6	1'49	8	1'49	6
						1'42	3									1'42	3		
						1'38	3	1'38	3							1'39	3		
		1'28	3	1'28	4	1'28	5	1'28	4			1'29	3	1'29	3	1'29	4	1'29	3
						1'23	3	1'21	3			1'24	3	1'24	3				



T A B L A 5-2-IV

Espaciados e intensidades de las líneas más características de los diagramas de difracción de rayos X de los minerales constituyentes de las muestras estudiadas (■ muestras solvatadas con G.)

Ha <sub>2</sub> (130a)		Ha <sub>4</sub>		Ha <sub>4</sub> #		Mo (130b)		Mo #	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
-	-	-	-	-	-	-	-	17,0	10
-	-	-	-	-	-	15,2	-	-	-
-	-	-	-	11,0	-	-	-	-	-
7,20	8	10,1	-	-	-	7,1	-	8,5	3,5
-	-	-	-	-	-	5,1	-	5,7	3
-	-	-	-	-	-	4,9	9	-	-
4,42	10	-	-	-	-	4,25	-	4,25	2
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,58	8	-	-	3,66	-	3,55	-	-	-
-	-	3,33	-	-	-	-	-	3,4	5
-	-	-	-	-	-	3,00	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2,55	9	2,8	3,5
2,57	7	-	-	-	-	2,50	-	-	-
2,48	2	2,50	-	-	-	-	-	-	-
2,40	2	-	-	-	-	-	-	-	-
2,33	2	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,22	1	-	-	2,20	-	2,21	2	-	-
-	-	2,00	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1,89	1,2
1,80	1	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,68	5	-	-	-	-	1,69	6	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,48	8	-	-	-	-	1,49	9	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1,29	6	-	-
1,20	2	-	-	-	-	1,24	6	-	-

T A B L A 6-2-IV

Espaciados e intensidades de las líneas más características de los diagramas de difracción de rayos X de los minerales constituyentes de las muestras estudiadas.

G (130c)		Alu 1-0879 (131)		Cristo-balita (130d)		Cuarzo (13)	
d	I	d	I	d	I	d	I
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	5,71	2,5	-	-	-	-
-	-	4,94	5	-	-	-	-
4,83	10	-	-	-	-	-	-
4,34	6	-	-	4,05	10	4,21	7
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	3,49	4	-	-	-	-
3,30	3	3,34	0,3	-	-	3,35	10
3,16	2	-	-	3,15	4	-	-
3,09	1	2,98	10	2,85	5	-	-
-	-	2,88	6	2,48	9	-	-
-	-	2,47	1	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
2,45	5	-	-	-	-	2,45	3
2,37	5	-	-	-	-	-	-
2,28	1	2,29	5	-	-	2,28	3
2,16	3	2,20	2	-	-	2,13	3
2,04	4	2,00	0,3	2,02	2	1,98	2
1,99	3	-	-	1,93	3	-	-
1,91	3	1,89	6	-	-	-	-
1,79	4	1,74	5	-	-	1,81	8
1,74	3	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
1,68	4	-	-	1,69	2	1,67	3
1,63	1	1,64	0,6	1,61	4	-	-
1,58	2	1,56	0,6	1,53	2	1,54	6
-	-	1,49	5	1,50	2	-	-
1,45	4	-	-	-	-	-	-
1,43	2	1,42	0,6	1,43	3	-	-
1,40	3	-	-	-	-	-	-
1,36	3	1,38	0,6	-	-	1,38	7
1,31	2	1,28	2,5	-	-	1,28	2
1,24	2	-	-	-	-	1,25	2



Espaciados e intensidades deducidos de las fotografías de difracción de las muestras, 8, 9 y 10, calentadas a 150°C. y solvatadas con E. G.

8		9		10	
d	I	d	I	d	I
17,31	9	-	-	17,31	9
7,22	9	7,28	6	7,49	7
5,71	3	5,76	3	5,90	4
4,99	4	4,92	4	5,13	5
4,41	9	4,49	7	4,49	8
3,99	5	3,63	7	3,74	6
3,59	8	3,49	6	3,55	5
2,97	7	2,97	8	3,06	8
2,56	6	2,57	5	2,63	5
2,46	6	-	-	2,50	5
2,35	6	-	-	2,41	4
2,27	5	2,27	6	2,33	6
2,21	3	2,21	4	2,27	3
1,98	3	-	-	2,05	2
1,89	4	1,90	7	1,94	6
1,74	3	1,74	6	1,78	5
1,65	4	1,66	5	1,71	3
1,49	7	1,49	7	1,51	7
1,38	4	1,38	3	1,40	3
1,28	4	1,28	5	1,30	5
1,23	3	-	-	1,25	3
1,20	3	-	-	1,22	4



T A B L A 8-2-IV

Espaciados e intensidades deducidos de las fotografías de difracción de las muestras 8, 9 y 10 calentadas a 150°C durante 48 horas.

8		9		10	
d	I	d	I	d	I
14,96	5	-	-	14,71	6
7,21	8	7,21	6	7,43	8
5,71	3	5,71	3	5,90	4
4,95	4	4,92	5	5,06	5
4,45	8	4,43	5	4,45	7
4,32	4	4,27	4	4,37	4
4,03	4	-	-	3,70	5
3,59	7	3,59	5	3,57	5
3,49	6	3,47	5	3,45	—
2,98	7	2,97	8	3,04	9



una difracción de electrones de los tubos de halocita sería la única posibilidad para determinar el problema.

Sin embargo, como veremos más adelante, pueden también estar justificadas tales líneas por la presencia de impurezas accesorias en pequeña proporción.

La metahalocita (Mg) es abundante en las muestras 1 a 5 decreciendo progresivamente en las restantes.

La halocita (Ca) acompaña a todas las muestras, estando en escasa proporción en las 1 y 3 y solo indicio en las 2, 4 y 5. Solo se presenta en cantidades más importantes en las 6, 7, 8, 9 y 10.

Queda identificado:

a) Por su reflexión a  $107 \text{ \AA}$  que coincide con la de  $107 \text{ \AA}$  de la halocita.

b) Por su reflexión a  $173 \text{ \AA}$  que coincide con la de  $173 \text{ \AA}$  de la halocita.

Tratar con X.G.

c) Por el reflejo a  $173 \text{ \AA}$  que coincide con el de  $173 \text{ \AA}$  de la halocita.

Respecto a la muestra 10, cuando la superposición de dicho reflejo con el de  $173 \text{ \AA}$  de la halocita con X.G. se observan coincidencias perfectas, que en las otras muestras se observan en el reflejo de  $173 \text{ \AA}$ , en lugar de  $173 \text{ \AA}$ , que coinciden con otros en las mismas muestras sin tratar con X.G.

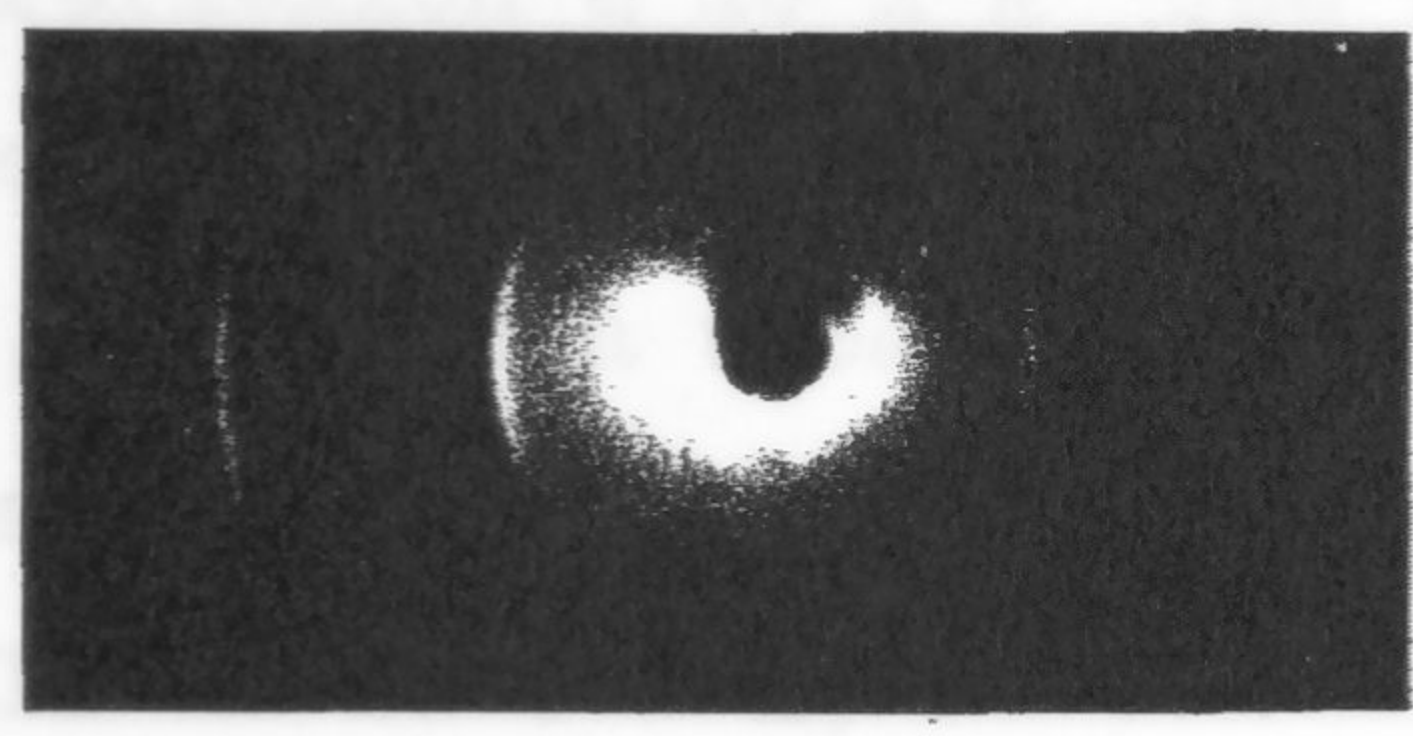


Fig 2-2-IV

d) Por la desaparición de la línea a  $173 \text{ \AA}$ , y el reflejo a  $107 \text{ \AA}$ , cuando se calienta previamente a  $1000^\circ \text{C}$  (ver Fig. 2-1-IV y 2-2-IV).

La halocita queda caracterizada:

a) Por su reflexión a  $107 \text{ \AA}$ , y otra a  $173 \text{ \AA}$ .

b) Por su reflexión a  $173 \text{ \AA}$ , que coincide con la de  $173 \text{ \AA}$  de la halocita, que no coincide con otros en los tubos de halocita.

c) Por la desaparición de todas las líneas al calentarse.



Una difracción de electrones de los tubos de haloisita sería la única posibilidad para discernir el problema.

Sin embargo, como veremos más adelante, pueden también quedar justificadas tales líneas por la presencia de minerales accesorios en pequeña proporción.

La metahaloisita ( $Ha_2$ ) es abundante en las muestras 1 a 5 decayendo progresivamente en las restantes.

La haloisita ( $Ha_4$ ) acompaña a todas las muestras, estando en escasa proporción en las 1 y 3 y solo indicios en las 2, 4 y 5. Solo se presenta en cantidades más importantes en la 6, 7, 8, 9 y 10.

Queda identificada:

- a) Por su reflexión a  $10'1 \text{ \AA}$  que pasa a  $10'8 \text{ \AA}$  con E.G.
- b) Por su orden de reflexión a unos  $3'3 \text{ \AA}$  que desaparece al tratar con E.G., pasando a unos  $3'6 \text{ \AA}$ .
- c) Por el aumento en la intensidad de las líneas a  $3'58 \text{ \AA}$  de  $Ha_2$  respecto a la de la  $7'2 \text{ \AA}$ , en las muestras 6 a 10 tratadas con E.G., dada la superposición de dicho segundo orden de  $Ha_2$  con el tercero de la  $Ha_4$  con EG a  $3'66 \text{ \AA}$ , observándose además, que en estas cinco muestras solvatadas el espaciado es de hasta  $3'66 \text{ \AA}$ , en lugar de  $3'58 \text{ \AA}$ , que presentan como máximo en las mismas muestras sin tratar con E.G.
- d) Por la desaparición de la línea a  $10'1 \text{ \AA}$ , y el refuerzo de la  $7'2 \text{ \AA}$ , cuando se calientan previamente a  $150^\circ\text{C}$  durante 48 horas. (Tabla 7-2-IV y 8-2-IV).

La Gibbsite queda caracterizada:

- a) Por su reflexión más intensa a  $4'84 \text{ \AA}$ , y otra serie de mediana intensidad especialmente las a  $2'45 \text{ \AA}$ ,  $2'16 \text{ \AA}$ ,  $1'79 \text{ \AA}$  y  $1'45 \text{ \AA}$ , que no coinciden con otras del resto de los minerales.
- b) Por la desaparición de todas sus líneas al calentar a



400° C durante una hora (Tabla 9-2-IV).

c) Porque la línea a  $4'42 \text{ \AA}$  de  $\text{Na}_2$  da espaciados del orden de  $4'38 \text{ \AA}$ , en las muestras que contienen gibsita por coincidir aquella con la  $4'34 \text{ \AA}$  de ésta.

La muestra nº 4 es la que debe contener mayor proporción de gibsita tanto por aparecer incluso líneas muy debiles, como por el aumento relativo de la intensidad de la línea a  $4'38 \text{ \AA}$  respecto a la  $7'2 \text{ \AA}$ . Contienen tambien cantidades importantes las numero 2, 3 y 5, y una ligera proporción la nº 1.

La esmeclita existente en las muestras 7, 8, 9 y 10 queda perfectamente caracterizada:

a) Por su reflexión a unos  $15 \text{ \AA}$ , que pasa a  $17 \text{ \AA}$  con etilenglicol.

b) Por el aumento de intensidad respecto a la  $7'2 \text{ \AA}$ , que experimentan las reflexiones en la región de  $4'5 \text{ \AA}$ ,  $2'55 \text{ \AA}$  y  $1'49 \text{ \AA}$ , para dichas muestras por existir bandas hk intensas de montmorillonita, superpuestas a las de halosita.

c) Por la fácil orientación de la reflexión a  $17 \text{ \AA}$ , como puede verse en la fotografía reproducida en la Fig.2-2-IV.

Dicha esmeclita es dioctaedrica ya que su reflexión (06) ocurre a  $1'49 \text{ \AA}$ , y existe en mayor proporción en las muestras 8, 9 y 10, superando al parecer a todas la muestra nº 9, lo que queda bien patente tanto por la mayor intensidad de la línea a  $17 \text{ \AA}$  como por el mayor valor de la relación de intensidades citada en b).

La alunita acompaña a casi todas las muestras, estando ausente en las muestras 2 y 4 y solo en cantidades importantes en las muestras 7 a 10 inclusive, siendo al parecer la mas rica en alunita la muestra nº 9.

Dicha alunita debe ser potasica pues sus líneas coinciden con gran precisión, tanto en posición como en intensidad con la alunita potasica del A.S.T.M. 1-0879 (131).



T A B L A 9-2-IV

Espaciados e intensidades deducidas de las fotografías de difracción de las muestras, 2, 3, 4 y 5 calentadas a 400°C durante 1 hora.

2		3		4		5	
d	I	d	I	d	I	d	I
9,81	5	9,70	5	-	-	8,83	3
-	-	7,15	v	7,07	v	7,21	7
4,49	8	4,43	8	4,45	5	4,48	8
4,20	4	4,19	6	4,22	6	4,22	8
-	-	-	-	-	-	3,78	4
3,52	5	-	-	3,52	v	3,57	6
3,27	5	3,24	5	-	-	3,40	3
2,92	3	-	-	-	-	3,12	3
2,75	3	-	-	2,81	7	-	-
2,58	5	2,56	5	2,56	4	2,56	5
-	-	-	-	-	-	2,48	5
2,39	4	-	-	2,33	7	2,32	5



Es característica de ella su línea más intensa a unos  $3 \text{ \AA}$  sin coincidencia con ninguna otra del complejo de minerales que constituyen las muestras estudiadas.

Además la intensidad de la línea a  $3.58 \text{ \AA}$  respecto a la de la  $7.2 \text{ \AA}$  es alta en las muestras sin tratamiento que contienen alunita por la coincidencia con la  $3.49 \text{ \AA}$  de ésta. Ello hace que en la muestra nº 9 con etilenglicol ésta relación sea muy alta por la presencia simultánea de haloisita  $\text{H}_2\text{A}$  con etilenglicol y alunita.

Respecto a la existencia de otros minerales accesorios, se observan algunas líneas muy débiles, algunas punteadas, otras en forma de bandas difusas de difícil identificación que pueden atribuirse a pequeñas cantidades de cristobalita, en conjunción con algo de cuarzo y geles, y otras a la presencia de exiguas cantidades de algún feldespató.

Esta triple conjunción parece darse en la muestra nº 1, mientras que en las 2, 3, 4 y 5 debe ser solo cristobalita y feldespató. En las restantes (6 a 10) debe existir solo una pequeña cantidad de cristobalita.

Para tener una visión más clara de todo lo indicado puede verse la Tabla 10-2-IV, donde se recogen los espaciados  $d$  en  $\text{ \AA}$  y las intensidades  $I$ , para las líneas en la región de pequeños ángulos y para la más intensa de alunita, en las muestras sometidas a diversos tratamientos.

En la Tabla 11-2-IV, se da la composición mineralógica de cada muestra, con una estimación aproximada de la mayor o menor abundancia de los componentes

---

Para la determinación cuantitativa se ha operado como se indicó en el apartado 2-II. En cada caso se midió la intensidad integrada para las líneas  $12 \text{ \AA}$  de sepiolita,  $7.2 \text{ \AA}$  de haloisita,



T A B L A 10-2-IV

espaciados e intensidades de las líneas en la región de pequeños ángulos, y las más intensas de gipsita y alunita en las muestras sometidas a diversos tratamientos.

Muestra Número	I		II		III		IV	
	d	I	d	I	d	I	d	I
2	10,1 7,2 4,8	1 8 8	10,0 7,2 4,8	8 8 8	- - -	- - -	- - 4,5	- - 8
3	10,1 7,2 4,8 3,0	3 7 7 3	10,1 7,2 4,8 2,9	3 9 8 4	- - - -	- - - -	- 7,1 4,4 -	- 8 8 -
4	10,1 7,2 4,8	1 6 9	- 7,2 4,8	- 6 9	- - -	- - -	- 7,0 4,4	- 1 5
5	10,1 7,2 4,8 2,9	3 8 8 3	10,1 7,2 4,8 2,9	3 8 8 3	- - - -	- - - -	- 7,2 4,5 -	- 7 8 -
6	10,1 7,2 -	5 3 -	10,7 7,2 2,9	7 4 3	- - -	- - -	- - -	- - -
7	- 10,1 7,2 2,9	- 5 4 4	17,7 10,7 7,2 3,0	5 7 7 6	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -
8	- 15,4 10,1 7,2 3,0	- 8 8 6 8	17,0 - 10,9 7,2 3,0	7 - 6 4 7	17,3 - - 7,2 2,9	9 - - 9 7	- - - - -	- - - - -
9	- 15,1 10,1 7,2 2,9	- 9 8 3 10	17,0 - 10,7 7,2 3,0	9 - 8 3 9	17,3 - 10,6 7,2 2,9	9 - 9 6 8	- - - - -	- - - - -
10	- 15,0 10,1 7,2 2,9	- 7 8 3 10	17,0 - 10,8 7,2 3,0	8 - 6 1 8	17,3 - - 7,4 3,0	9 - - 7 8	- - - - -	- - - - -

- I.- Fotografía de polvo sin tratamiento
- II.- Fotografía de polvo solvatando con E.G.
- III.- Fotografía previo calentamiento a 150°C durante 48 horas y solvatación con E.G.
- IV.- Fotografía previo calentamiento a 400°C durante 1 hora.



T A B L A 11-2-IV

Comparación mineralógica con una estimación aproximada de la mayor o menor abundancia de los componentes en la serie estudiada.

Nº	Ha <sub>2</sub>	Ha <sub>4</sub>	G	Mo	A	Cr	Q	F
1	++++	+	+	.	+	((+))	((+))	((+))
2	++++	(+)	++	.	.	((+))	.	((+))
3	++++	+	++	.	+	.	(+)	((+))
4	++++	(+)	+++	.	.	.	(+)	((+))
5	++++	(+)	++	.	+	.	.	((+))
6	+++	++	.	.	+	(+)	.	.
7	+++	++	.	++	++	(+)	.	.
8	+++	++	.	++	+++	(+)	.	.
9	++	+++	.	+++	+++	(+)	.	.
10	++	++	.	++	+++	(+)	.	.

Abundante + + + +

Medianamente abundante + + +

Media + +

Poca +

Muy poca (+)

Dudosa ((+))



17 Å de montmorillonita, 4'82 Å de gibsita y 4'94 Å de alunita. Las fotografías de difracción de las mezclas patrón, para el caso de montmorillonita se hicieron sobre muestras solvatadas con etilenglicol y en ningún caso se prepararon agregados orientados con objeto de estar en situación comparable con las muestras problema que se orientan mal. Por esta razón se midieron intensidades integradas.

Las Fig. 3-2-IV contiene las curvas microfotométricas y las Fig. 4-2-IV reproducen las gráficas patrón. En abscisas se han colocado los porcentajes de mineral en la mezcla y en ordenadas, las razones:

$$\frac{A_H-7}{A_S-12} \quad \frac{A_G-4'3}{A_S-12} \quad \frac{A_{Mo}-17}{A_S-12} \quad \frac{A_A-4'9}{A_S-12}$$

donde los numeradores son las áreas correspondientes para las líneas patrón y el denominador común el área para el "standard", deducidas de las curvas de densidades ópticas.

Como puede observarse la linealidad es bien manifiesta. Ello indica que puede operarse con las muestras introducidas en un capilar siempre que se tengacuidado de elegir éstos bien calibrados y de llenarlos por un procedimiento normalizado como se describió en el apartado 2-II. Hellman y Jackson (113) por el contrario, recomiendan el uso de una cuña metálica como único modo de conseguir una constancia en la relación "volumen-peso" de muestra.

Desde luego cuando la mezcla no se hace debidamente existe una marcada dispersión de los puntos experimentales como se comprueba observando la grafica de la Fig. 5-2-IV, en comparación con las de la Fig. 4-2-IV, es decir, cuando se operó sin utilizar los tubos de plástico descritos en 2-II.

En la Fig. 6-2-IV se reproducen las curvas microfotométricas de las muestras problema en las que queda indicado el cri-



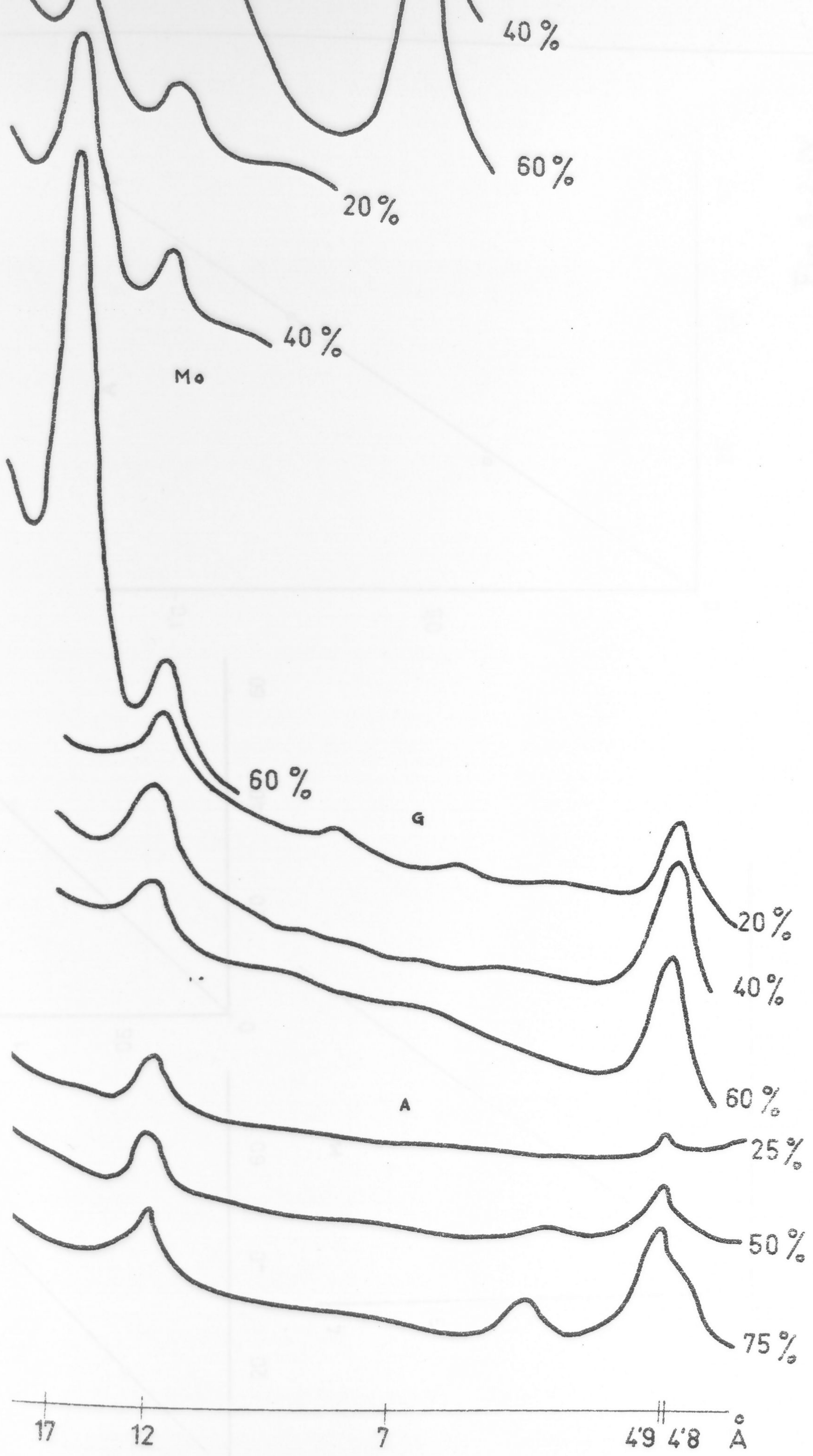


Fig 3-2-IV



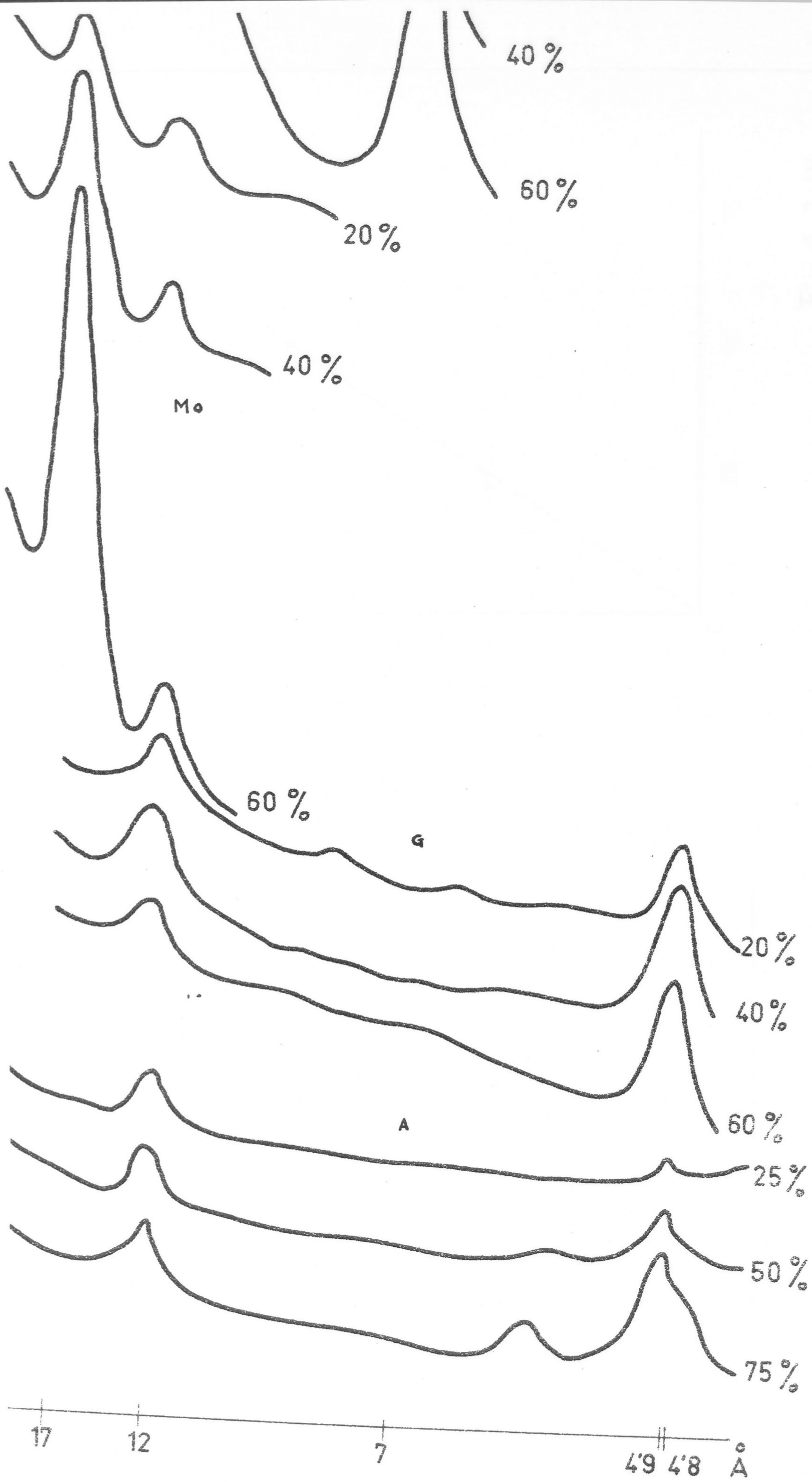


Fig 3-2-IV



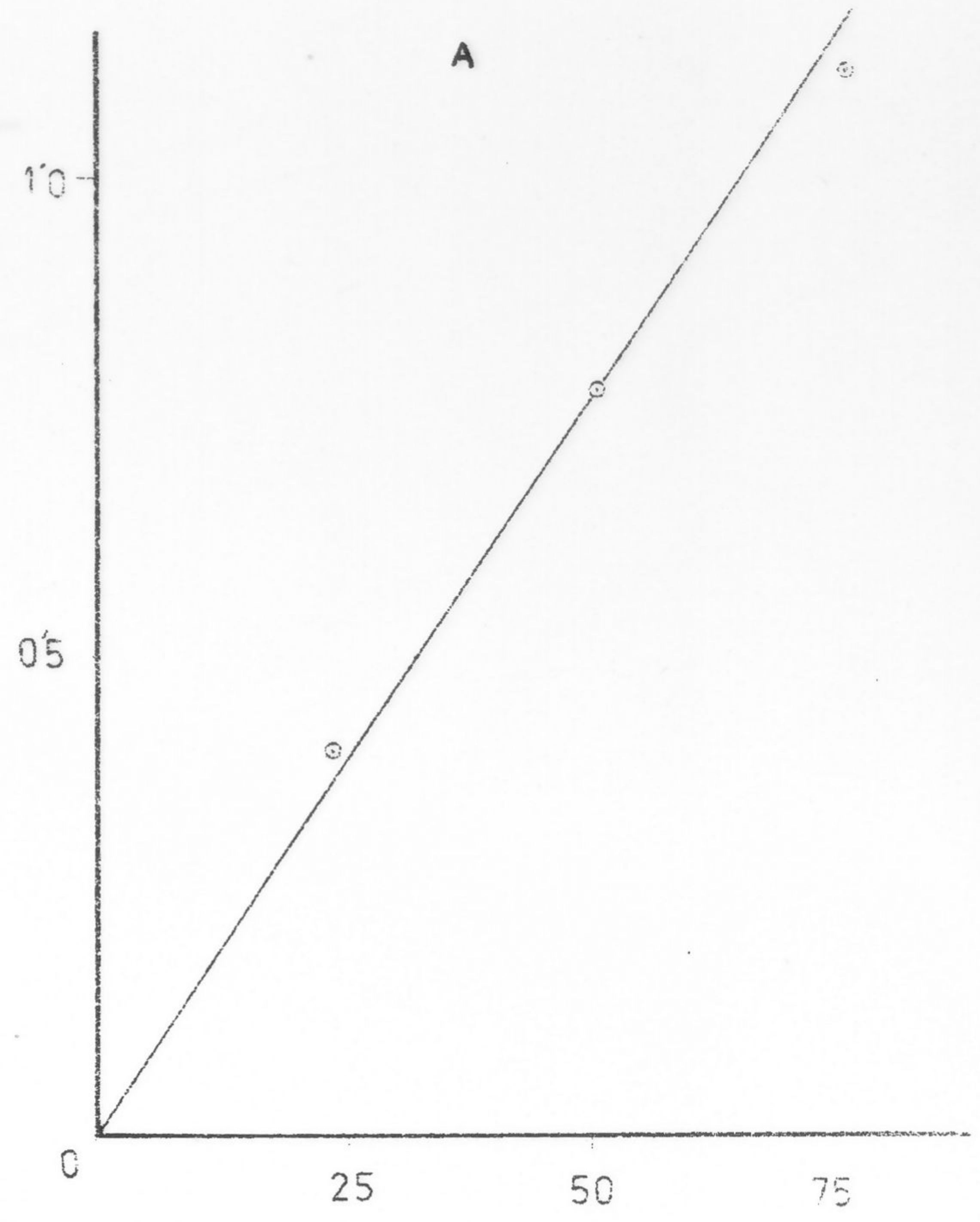
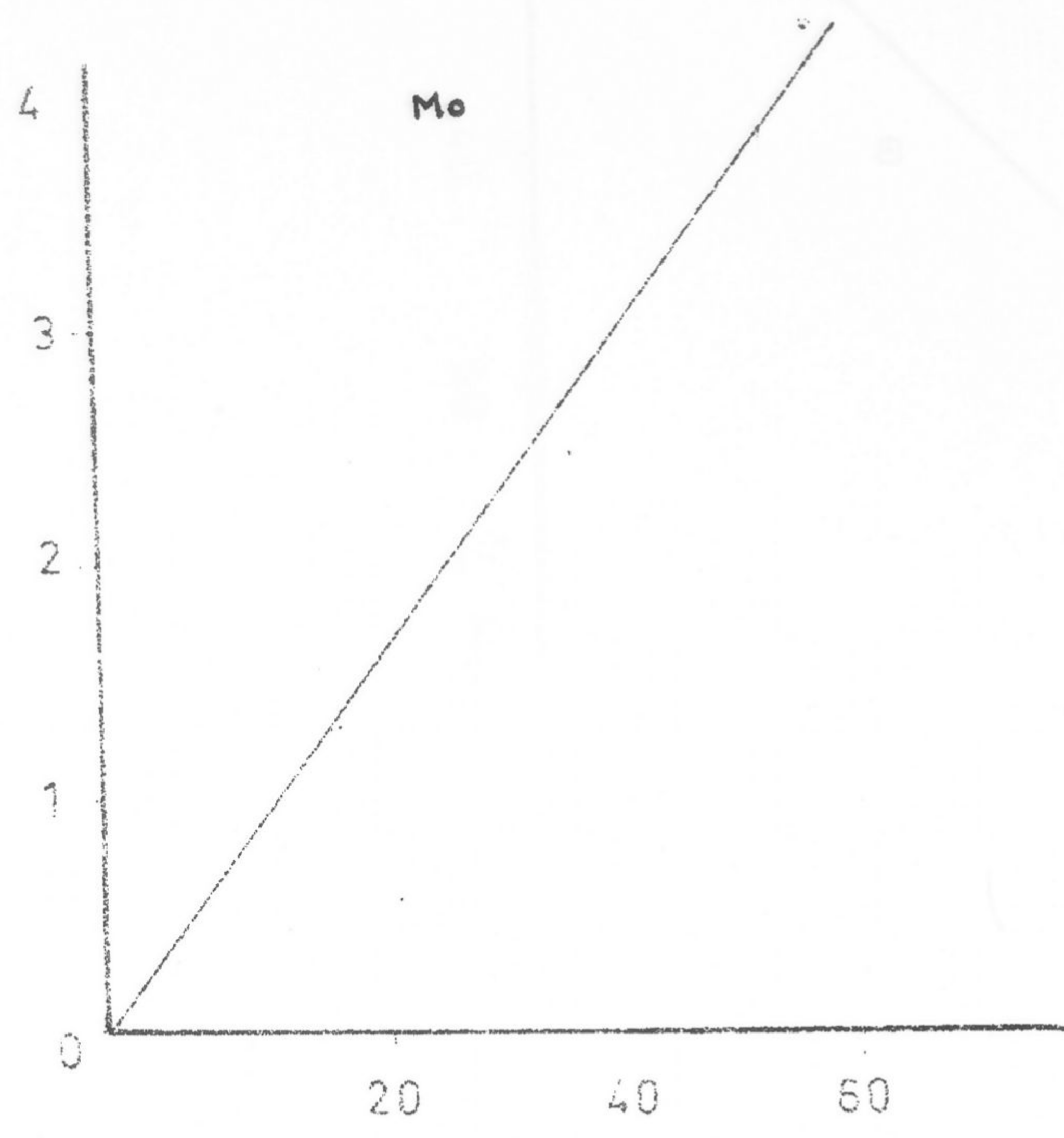
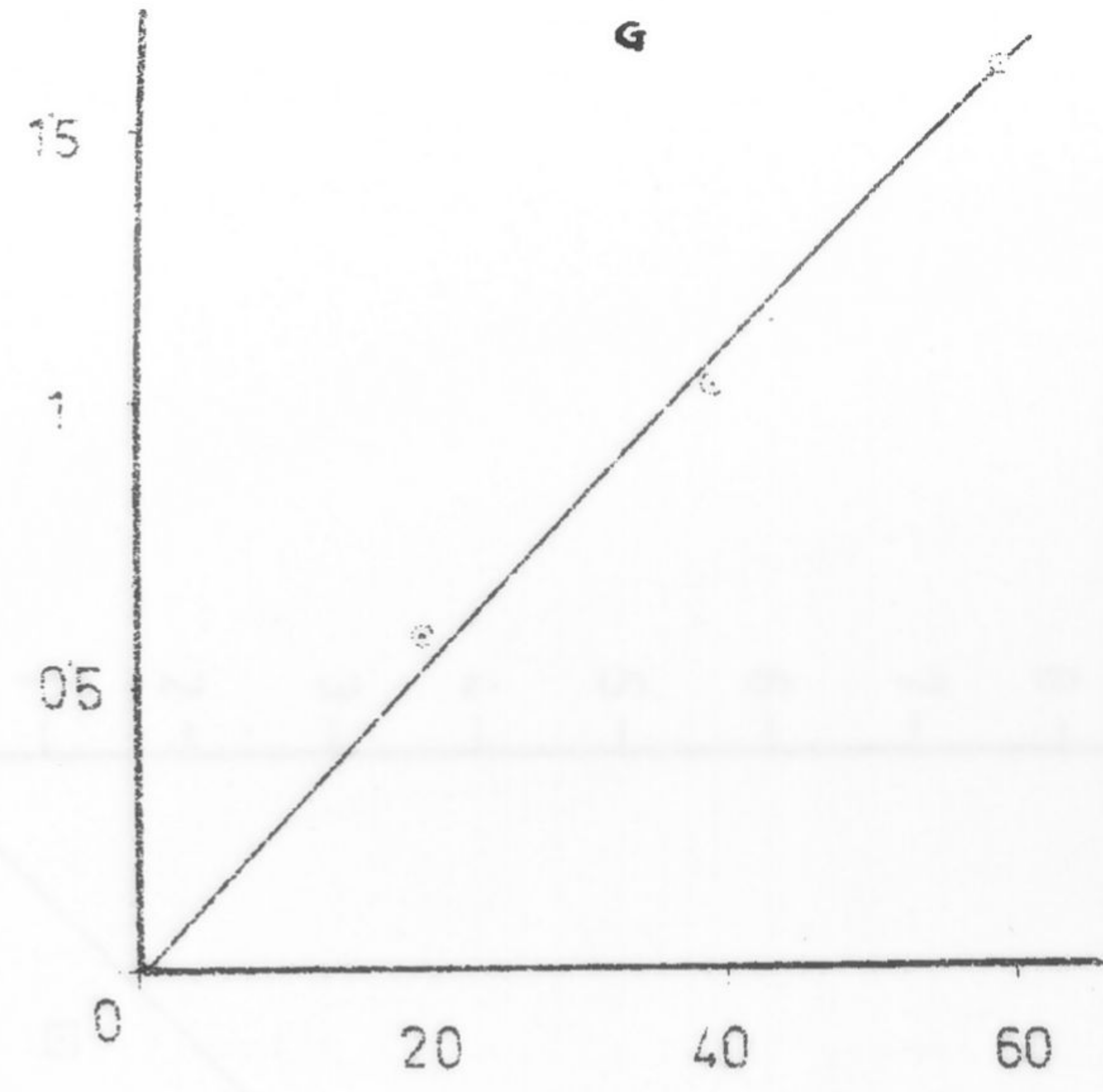
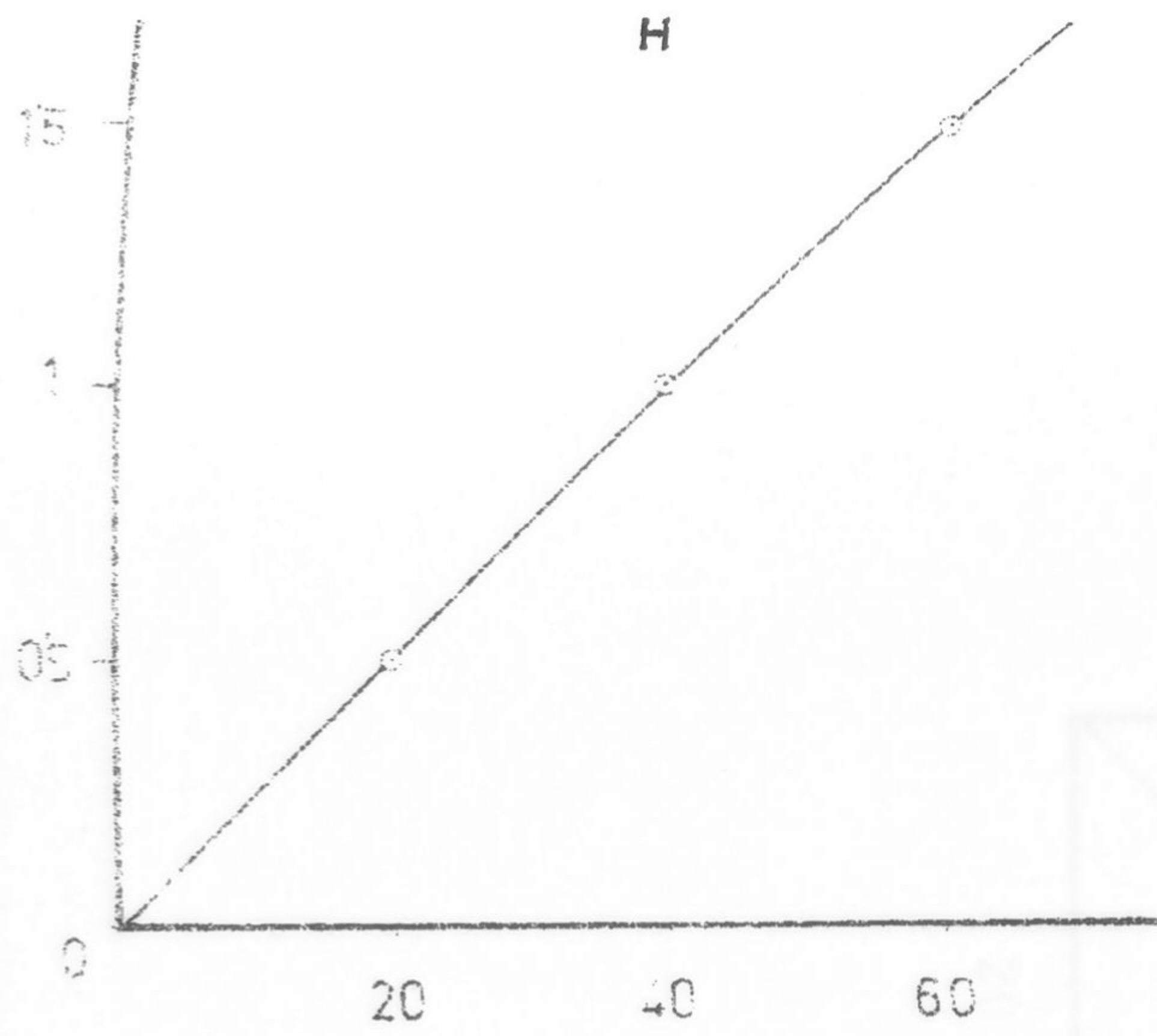


Fig 4-2-IV



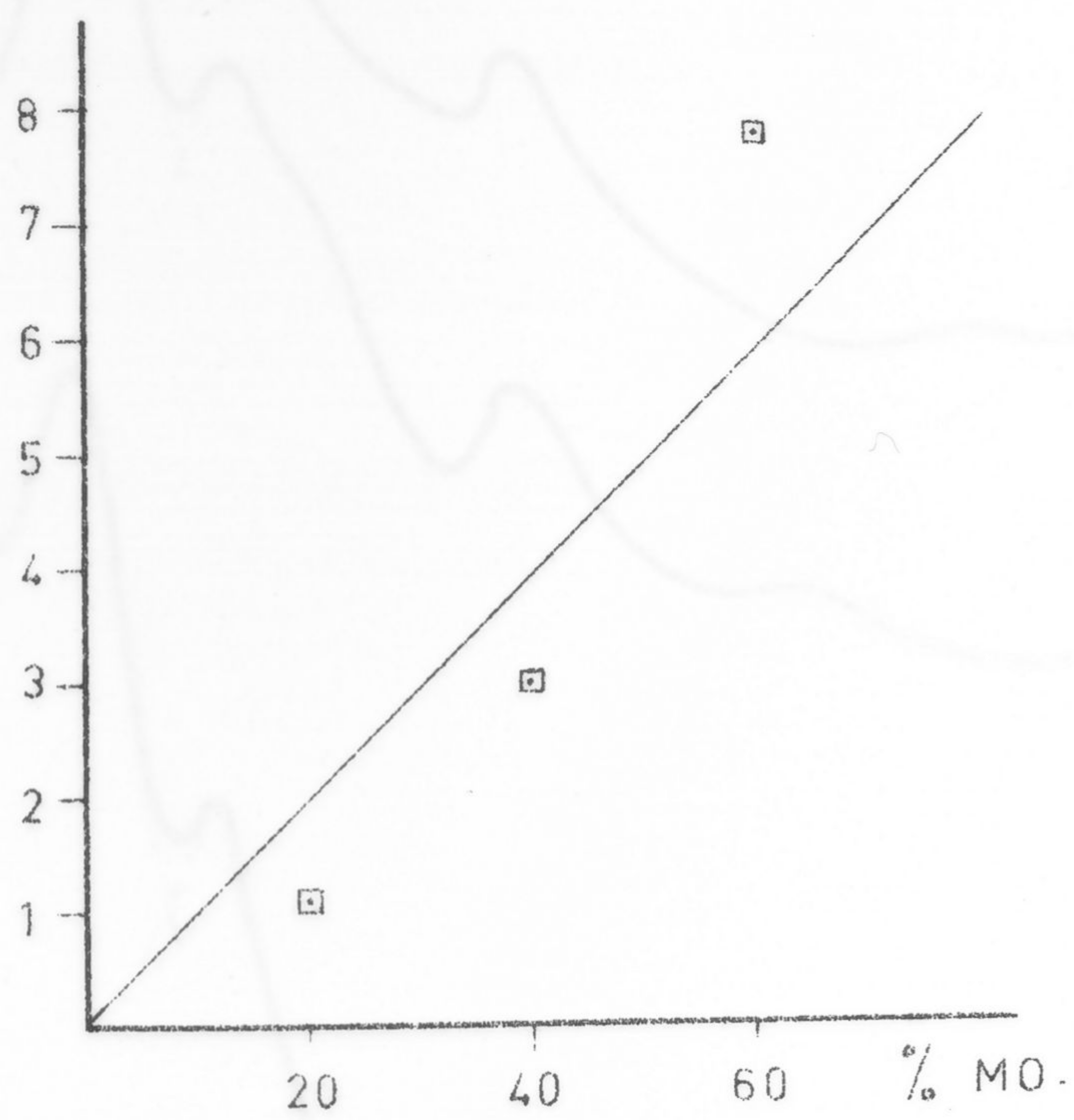
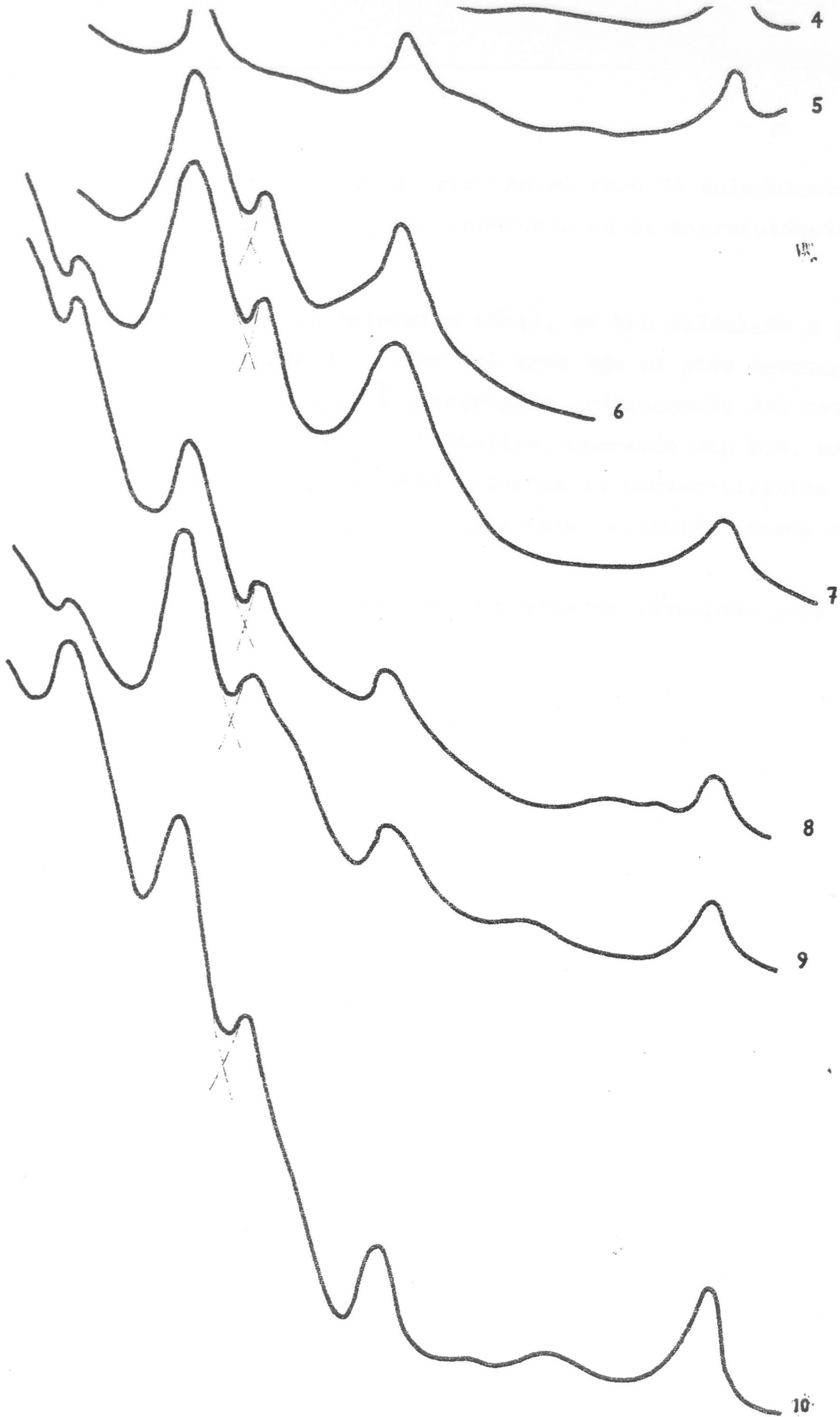


Fig 5-2-IV





17 12 10 7 48 Å



terio seguido para deducir el area, en el caso de solapamiento de los picos por falta de poder separador en el microfotómetro empleado.

Los porcentajes de haloisita (Ha<sub>4</sub>), se han calculado a partir de la cuarta parte del valor del area bajo el pico correspondiente a la reflexion a 11 Å., segregada gráficamente del area del pico correspondiente a la Sepiolita. Operando sin E.G. se evitaria éste solapamiento, pero entonces la montmorillonita participa en la zona de 12 Å, con lo que ésta reflexión pierde su valor standard.

En la Tabla 12-2-IV se dan los porcentajes deducidos para la serie de muestras problemas.

1	14	10	1	41	7	20
4	36	26	3	39	2	20
5	25	40	-	40	-	20
6	-	33	10	43	7	20
7	-	32	5	36	3	20
8	-	15	5	20	13	20
9	-	28	5	25	5	20
10	-	21	3	24	13	20

(a) de 6 a 10, con 2.0.



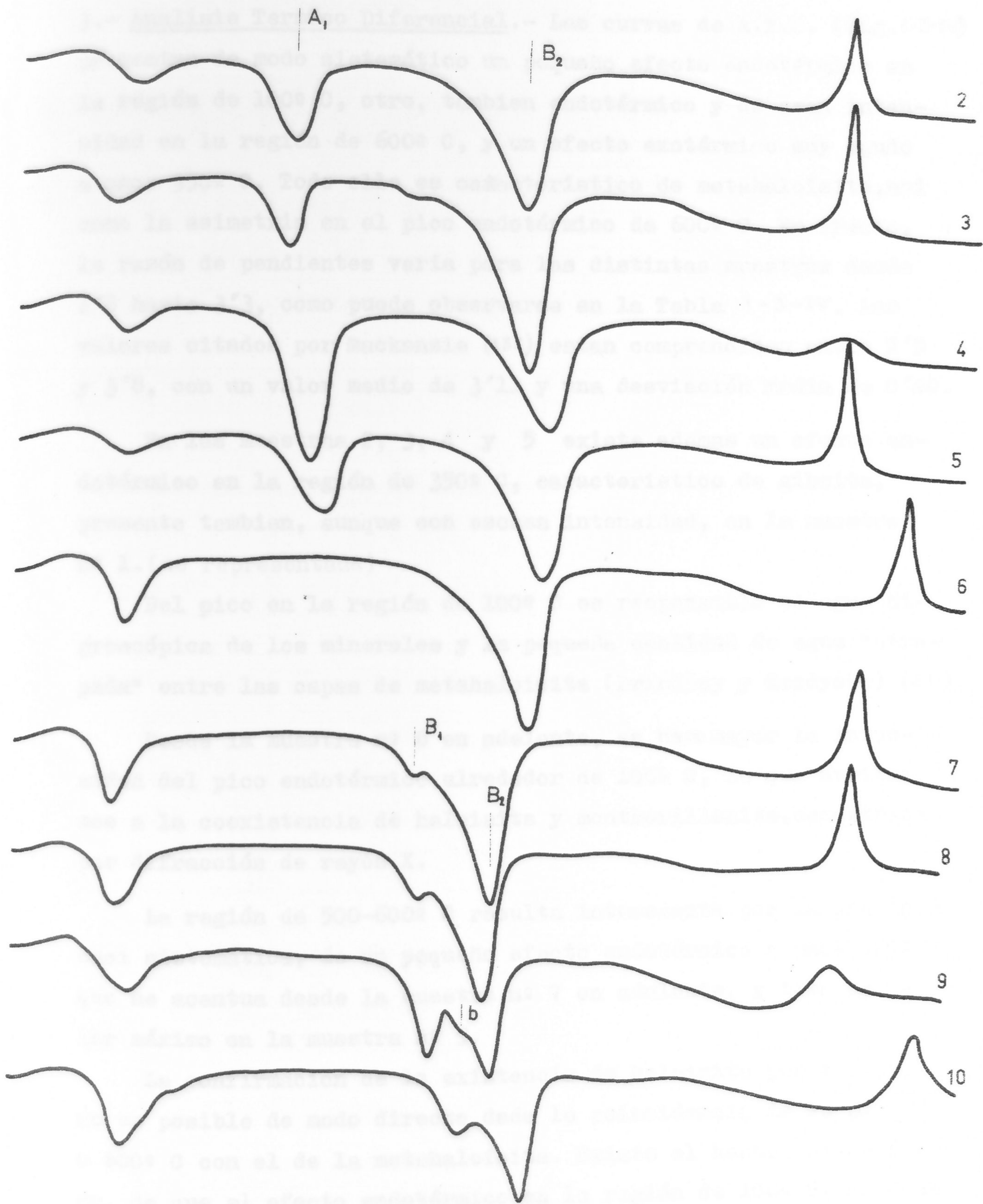
T A B L A 12-2-IV

Composición mineralógica deducida a partir de las fotografías de difracción de polvo con estándar interno (#)

Nº	Gib.	Hal <sub>2</sub>	Hal <sub>4</sub>	ΣH	Mont.	Alu.
2	25	42	-	42	-	-
3	14	40	1	41	-	-
4	36	36	3	39	-	-
5	25	40	-	40	-	-
6	-	33	10	43	-	-
7	-	31	5	36	3	10
8	-	15	5	20	13	13
9	-	20	5	25	15	24
10	-	21	3	24	15	19

(#) De 6 á 10, con E.G.





A.T.D. DE LA SERIE DE MUESTRAS DE MAAZZA.



3.- Análisis Térmico Diferencial.- Las curvas de A.T.D. (Fig. 1-3-IV) presentan de modo sistemático un pequeño efecto endotérmico en la región de 100° C, otro, también endotérmico y de gran intensidad en la región de 600° C, y un efecto exotérmico muy agudo a unos 950° C. Todo ello es característico de metahaloisita, así como la asimetría en el pico endotérmico de 600° C. En efecto, la razón de pendientes varía para las distintas muestras desde 1'8 hasta 3'3, como puede observarse en la Tabla 1-3-IV. Los valores citados por Mackenzie (132) están comprendidos entre 2'5 y 3'8, con un valor medio de 3'11 y una desviación media de 0'40.

En las muestras 2, 3, 4 y 5 existe además un efecto endotérmico en la región de 350° C, característico de gibsita, presente también, aunque con escasa intensidad, en la muestra nº 1. (no representada)

Del pico en la región de 100° C es responsable el agua higroscópica de los minerales y la pequeña cantidad de agua "atrapada" entre las capas de metahaloisita (Brindley y Goodyear) (21).

Desde la muestra nº 6 en adelante, se hace mayor la intensidad del pico endotérmico alrededor de 100° C, lo que atribuimos a la coexistencia de haloisita y montmorillonita, demostradas por difracción de rayos X.

La región de 500-600° C resulta interesante por la aparición casi sistemática, de un pequeño efecto endotérmico a unos 520° C, que se acentúa desde la muestra nº 7 en adelante, y toma su valor máximo en la muestra nº 9.

La confirmación de la existencia de haloisita por A.T.D., no es posible de modo directo dada la coincidencia de su pico a 600° C con el de la metahaloisita. Existe el hecho, sin embargo, de que el efecto endotérmico en la región de 100° C, se hace, como dijimos, más intenso desde la muestra nº 6 en adelante, y



T A B L A 1-3-IV

Razón de pendientes de las tangentes a ambas ramas del pico endotérmico de la haloisita en la serie de muestras

Muestras Número	a en mm.	b en mm.	a/b
1	14,5	7,0	2,0
2	18,0	10,0	1,8
3	17,5	8,5	2,0
4	21,0	10,0	2,1
5	17,5	9,0	1,9
6	16,0	7,0	2,3
7	18,0	6,0	3,0
8	14,5	5,5	2,6
9	18,5	5,5	3,3
10	16,0	4,5	3,5
13	10,5	5,0	2,1

a = Segmento interceptado sobre la línea base por la tangente en la rama descendente del pico y la vertical en el mismo.

b = idem. para la rama ascendente.



precisamente a partir de las fotografías de difracción se confirma el incremento en la proporción de haloisita.

No obstante desde la muestra nº 7 en adelante el aumento de intensidad en el pico de 100° C es debido a la presencia de la esmectita demostrada por difracción de rayos X, y la cantidad de haloisita debe ser poco importante. En efecto, en la muestra nº 9 en la que la reflexión a 10 Å es más intensa, se efectuó la siguiente experiencia: Se calentaron muestras a 150° C durante 48 horas, se rehidrataron en atmosfera de vapor de agua durante un periodo de unas cuatro días y se colocaron en atmosfera de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> al 50 %, hasta constancia de peso. La razón de áreas  $\frac{\text{area A}}{\text{area B2}}$  no sufrió variación apreciable respecto a las muestras no tratadas, por lo que el mineral responsable del pico a 100° C es, por tanto, la esmectita presente, única que se rehidratará reversiblemente.

Aparte la demostración indirecta de la esmectita, resulta también difícil su confirmación, tal como hemos indicado, por A.T.D., pues aunque en montmorillonita el efecto correspondiente a la deshidroxilación sucede corrientemente a unos 700° C, en las muestras estudiadas por nosotros no hay inflexión alguna en dicha región. Puesto que la beidellita y las montmorillonitas atípicas (Mackenzie) (133) pueden presentar éste efecto a temperaturas mucho más bajas, puede suceder que o bien exista coincidencia entre el efecto de montmorillonita con el de las haloisitas, o que el efecto producido por la esmectita, sea el de la región de 520° C.

Esta segunda suposición es lógica, a primera vista, ya que dicho efecto endotérmico a unos 520° C en la serie de muestras desde la nº 7 a la nº 10, guarda cierta relación con las cantidades encontradas por difracción de rayos X. Precisamente Alei-



xandre (134) dedujo la presencia de beidellita en una muestra de este yacimiento, por la existencia de dicho efecto, en un estudio por A.T.D.

Otra posibilidad es que el pico B<sub>1</sub> se deba a la alunita presente. La alunita, sin embargo, según se deduce de la bibliografía, da sus efectos a 600° C y 880° C (135), con un fuerte efecto endotérmico de recristalización a unos 780° C, y la jarosita lo hace a 400° C y 600° C respectivamente, con un efecto exotérmico a unos 420° C.

La Fig. 4-3-III reproduce una curva de A.T.D. de alunita de Mazarrón (Murcia), obtenida en nuestro equipo.

Parece, sin embargo, que las temperaturas de los efectos varían considerablemente de unas muestras a otras, siendo por ejemplo para el primer pico endotérmico 550° C, en alunitas sintéticas según Tsvetkov (136) y en naturales 490° C a 550° C (137). Vinnichenko (138), en alunita natural, lo encuentra a 535° C.

El pico mencionado, de pequeña intensidad, podría deberse en las muestras 1 a 6 a la deshidratación de la bohemita, originada por deshidratación parcial de la gibsita presente (139), ya que la existencia de bohemita como producto natural en las muestras es muy dudoso. De todas formas pequeñas cantidades de bohemita podrían existir en algunas de las muestras, como pone de manifiesto la observación cuidadosa del diagrama de rayos X de la muestra nº 3, en el que parecen existir unas líneas difícilmente visibles a  $6'23 \text{ \AA}$  y  $1'85 \text{ \AA}$ .

El diasporo, con un efecto a unos 540° C, queda excluido por la ausencia de su línea más intensa a  $3'99 \text{ \AA}$  en las fotografías de difracción.

Con objeto de averiguar que mineral es en definitiva el responsable del efecto B<sub>1</sub> (Fig. 1-3-IV), en las muestras 7 a 10,



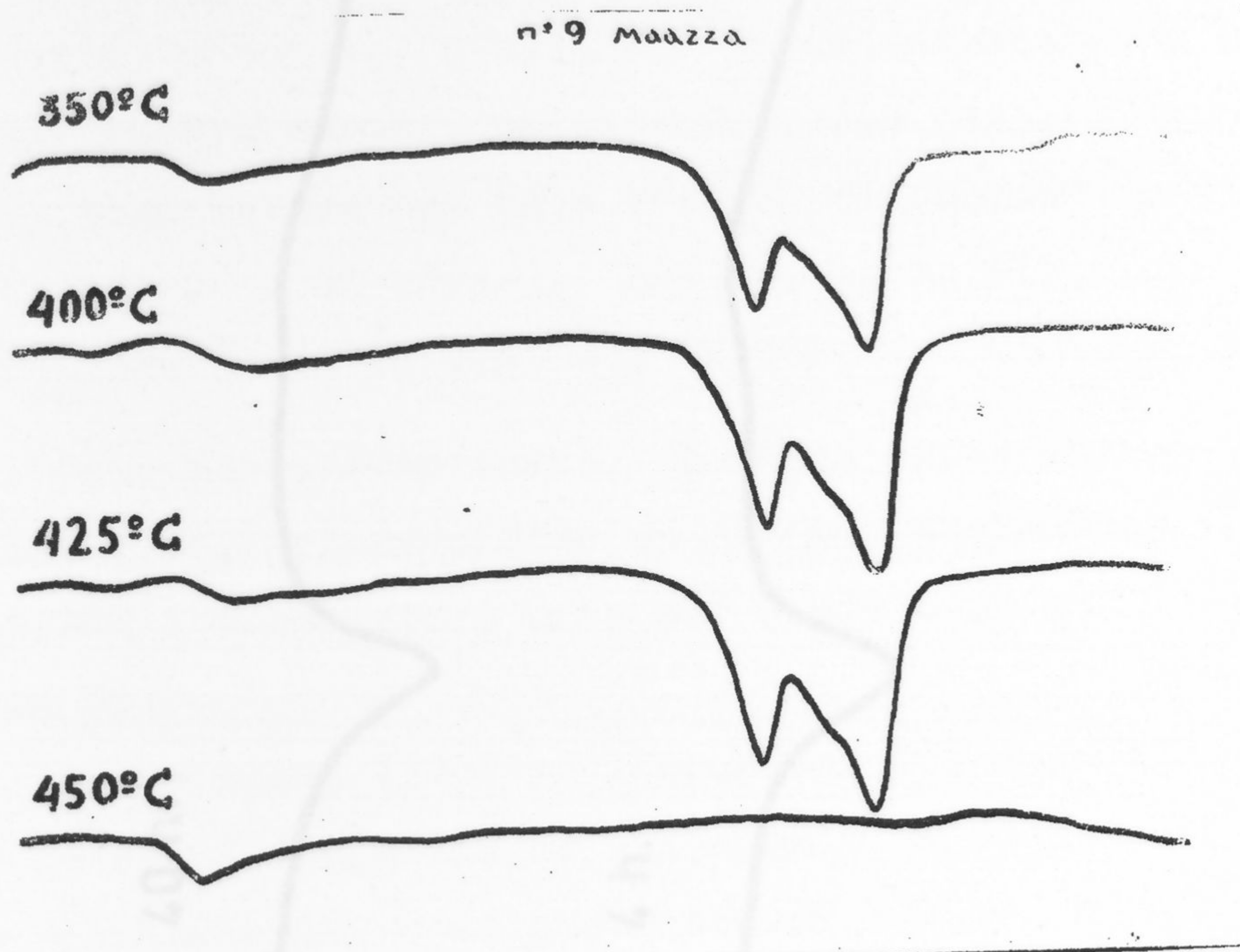
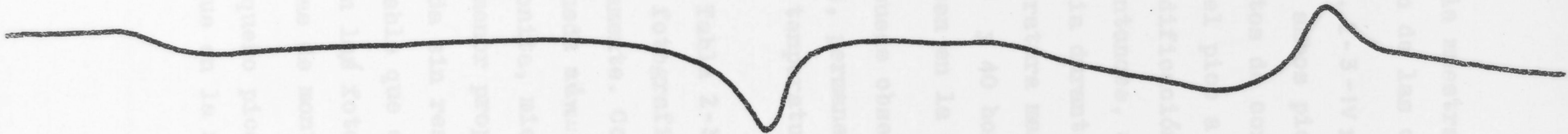


Fig 2-3-IV

Fig 2-3-IV



Maaza nº 9 tratada a 400°C. 40 h.



Maaza nº 9 tratada a 435°C. 4 h.



Fig 3-3-LV



se sometió la muestra nº 9 a un tratamiento termico previo a la obtención de las curvas de A.T.D.

La Fig. 2-3-IV reproduce las curvas de A.T.D. obtenidas. Se observa que ambos picos desaparecen a la misma temperatura en calentamientos de corta duración. Se eligió la muestra nº 9 por poseer el pico a 520º C de mayor intensidad que las restantes y su modificación podía seguirse con mayor facilidad. Se procedió, entonces, a utilizar un calentamiento a una temperatura intermedia durante un periodo corto (435º C y 4 horas), y a una temperatura mas baja durante un periodo de tiempo mas largo (400º C y 40 horas). Las curvas de A.T.D. correspondientes se reproducen en la Fig. 3-3-IV.

Como puede observarse, en ambos casos ha desaparecido el primer pico, permaneciendo un efecto endotermico de pequeña intensidad a temperatura unos 20º C más baja que la del pico original B<sub>2</sub>.

En la Tabla 2-3-IV se reproducen los espaciados e intensidades de las fotografías de difracción de dichas muestras tratadas termicamente. Como puede observarse, en la muestra tratada a 400º C queda aún algo de alunita junto con metahaloisita y montmorillonita, mientras que en la tratada a 435º C solo queda, aunque en menor proporción, metahaloisita y montmorillonita, por lo que queda sin resolver completamente el problema, no obstante es probable que el pico B<sub>1</sub> proceda de alunita, por desaparecer ésta en la fotografía de difracción en la tratada a 435º C y no aún las de montmorillonita y haloisita.

El pequeño pico que permanece a unos 560º C debe de ser el mismo que en la muestra nº 9 natural se presentaba a 581º C



T A B L A 2-3-IV

Espaciados e intensidades de las fotografías de difracción de la muestra nº 9 tratada a 400°C durante 40 horas y 435°C, 4 horas. Solvatadas con E. G.

400°C - 40 horas		435°C - 4 horas	
d	I	d	I
16,85	9	16,85	7
11,04	(6)	---	-
8,03	6	---	-
7,07	8	7,16	5
5,62	2	---	-
4,95	3	---	-
4,48	8	4,48	6
4,22	8	4,27	v
3,74	v	---	-
3,55	7	3,58	5
3,42	4	3,49	4
3,20	4	3,21	4
2,97	6	---	-
2,75	v	---	-
2,56	6	2,56	4
2,50	3	---	-
2,35	3	2,33	v



El que aparezca a temperatura inferior no tiene nada de extraño, ya que es sabido que cuanto menor es la proporción de sustancia activa, la posición de los picos se desplaza a temperaturas inferiores y el tratamiento térmico ha debido alterar en gran parte tanto la haloisita como la montmorillonita, como lo prueban las fotografías de difracción.

Del pico B<sub>2</sub> (600° C) deben ser responsables tanto la meta-haloisita como la haloisita presentes, que aparecieran superpuestos. No queda excluida la montmorillonita, lo que justificaria el bucle (b) a 560° C, que puede observarse en la Fig. 1-3-IV correspondiente a la muestra nº 9.

Con objeto de comprobar la presencia de haloisita se aplicó el método de Sand y Bates (191), a las muestras 6 a 10. Para ello se tomó 0'5 gr. de cada una de dichas muestras, poniéndolos en contacto con un exceso de etilenglicol durante una hora. Se secaron con papel de filtro, cuidando no arrastrar fibras de papel y obteniendo a continuación la curva de A.T.D. en las mismas condiciones de velocidad de calentamiento y sensibilidad en el registro que en las muestras sin tratar. En la Fig. 4-3-IV se reproducen las curvas correspondientes. La haloisita Ha<sub>4</sub> solvatada se deshidroxila a menor temperatura, como puede verse en el registro correspondiente a la muestra nº 6, dando lugar al bucle (a) y a un pico de menor altura. Además el pico aparece a temperatura inferior por no sumarse ahora los dos máximos de los dos efectos en el mismo punto.

En la Fig. 5-3-IV se representa una curva obtenida con mayor sensibilidad al objeto de hacer más patente la aparición del bucle mencionado. En las muestras 7 a 10 el análisis resulta más complejo por la coexistencia de montmorillonita y alunita. El esquema de la Fig. 6-3-IV muestra aproximadamente lo que debe su-



Maazza n 9 tratada con piperidina

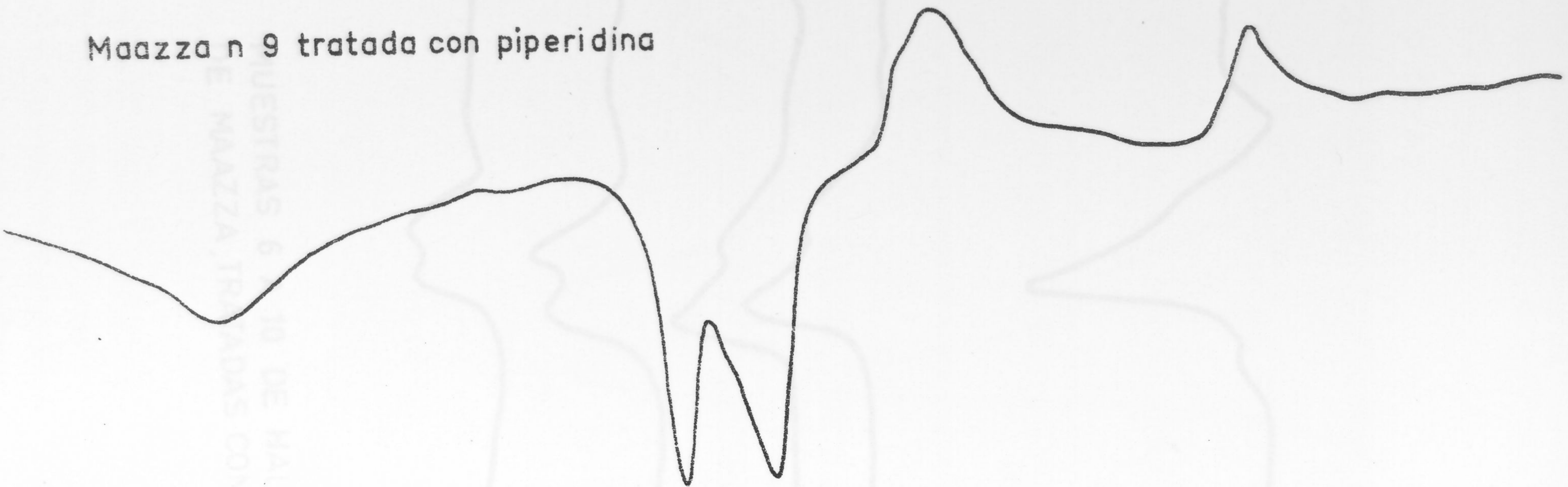
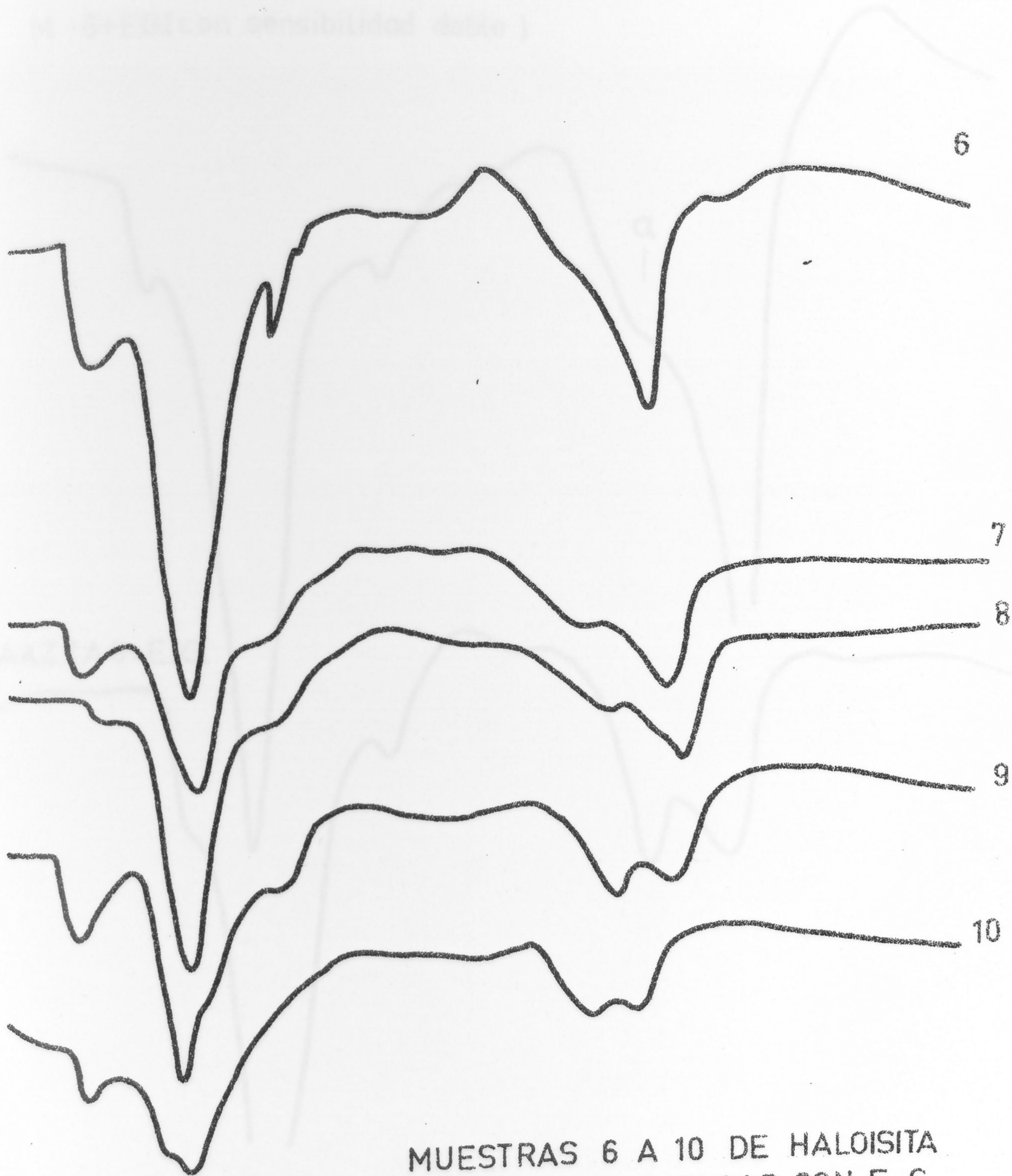


Fig 7-3-IV





MUESTRAS 6 A 10 DE HALOISITA  
DE MAAZZA, TRATADAS CON E. G.



M -6+EG.(con sensibilidad doble )

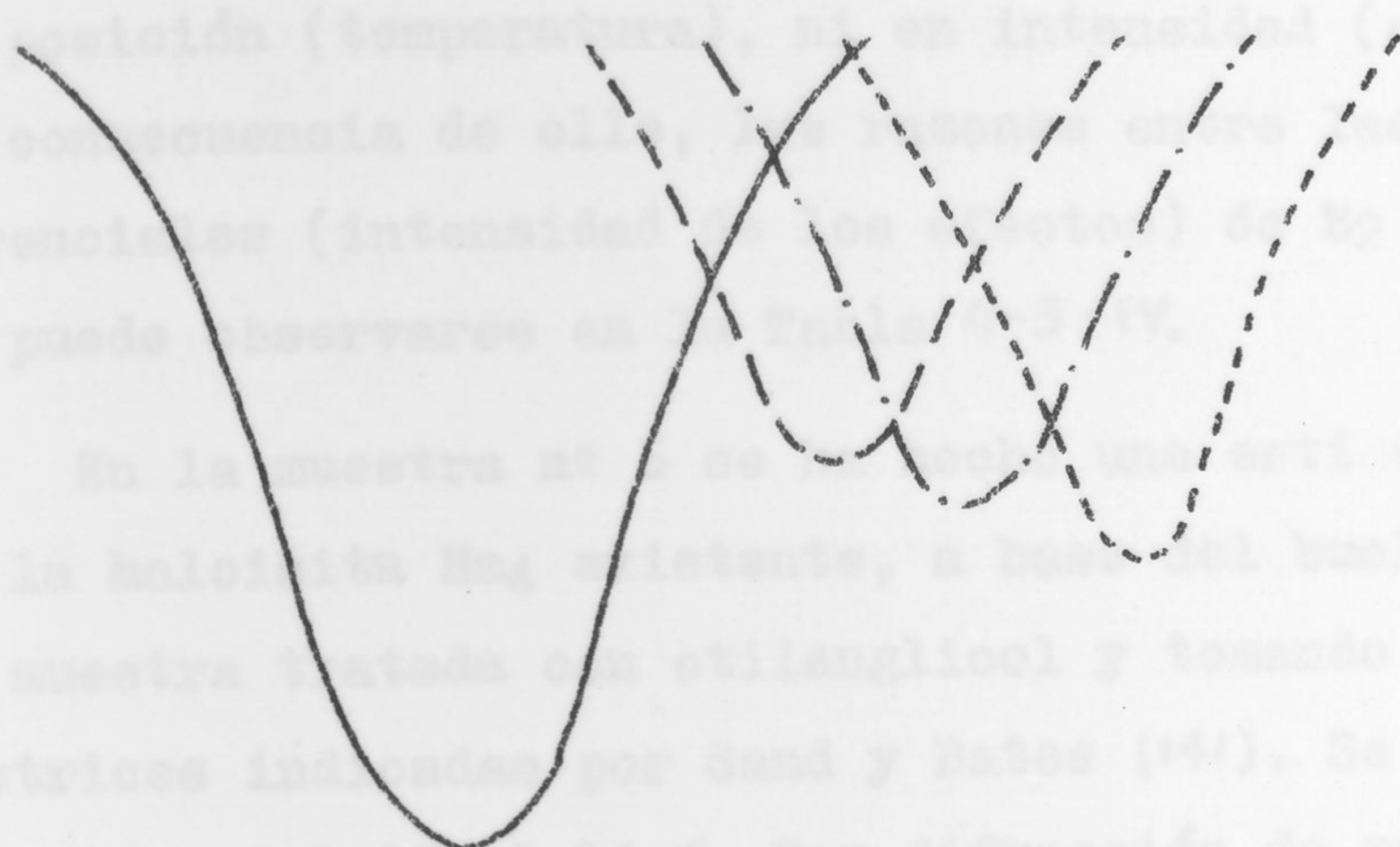
-a

MAAZZA 9+E.G.

Fig 5-3-IV

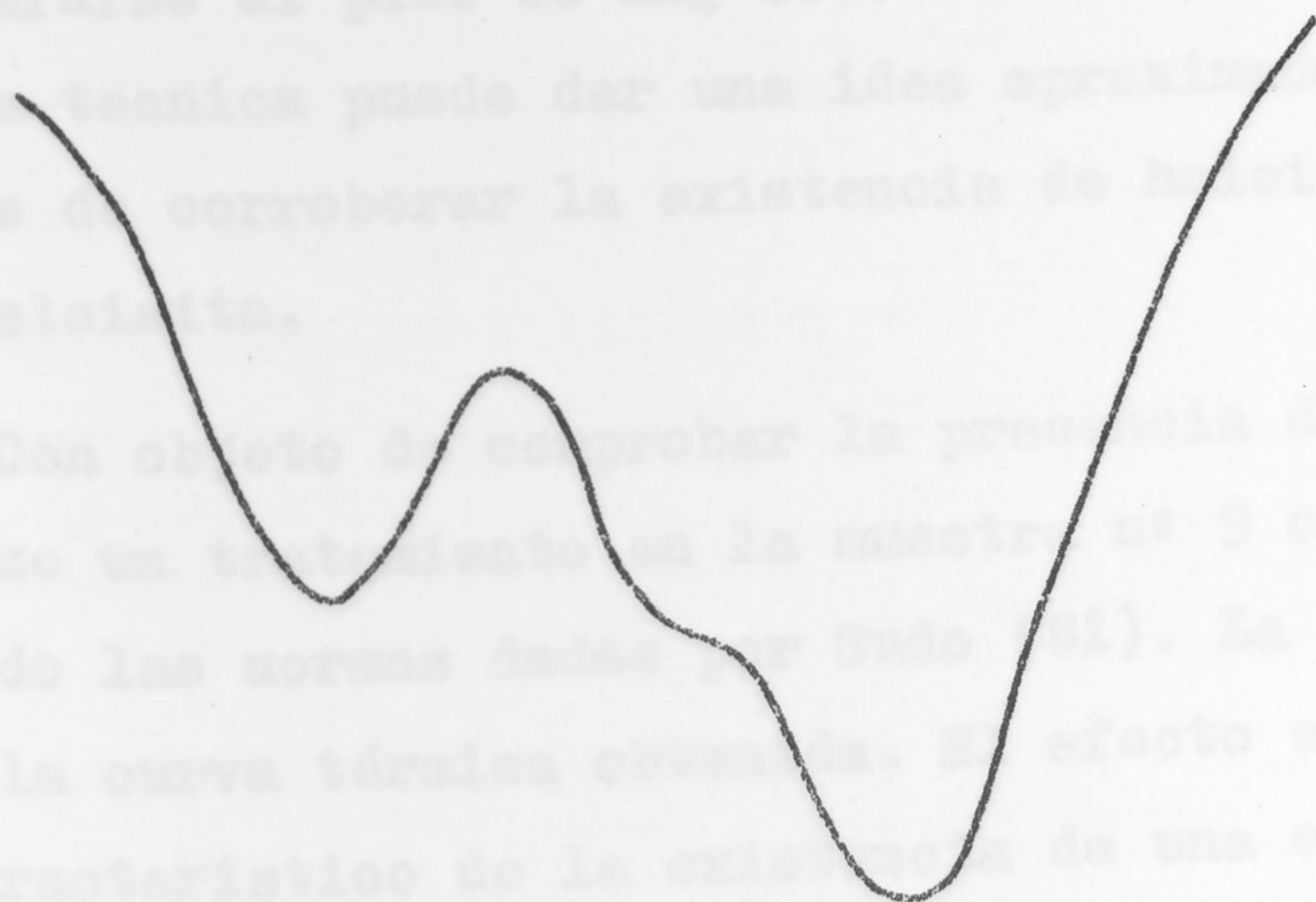


ver en estos casos: El pico  $\beta_2$  resultante debe aparecer a temperatura algo inferior al no coincidir los efectos de la deshidratación de la  $Mg_2$  y  $Mg_3$  con etilenglicol, al mismo tiempo que, como en la muestra n.º 5, disminuya su intensidad. Esto es un efecto lo que sucede como puede observarse en la Fig. 4-3-IV. Por el contrario el pico  $\beta_1$  no se ha modificado prácticamente,



En la muestra n.º 5 se ha observado una línea aproximada de la halocita  $Mg_2$  existente, a base de la cual en la curva de la muestra tratada con etilenglicol y tomando como base las distribuciones indicadas por Sand y Bates (19). Se obtiene un valor del orden del 12 al 14 %. Por difracción de rayos X con estándar interno, como veremos más adelante, se obtiene un valor del orden del 10 %, y por difracción de etilenglicol del 5 %.

Este cálculo es muy aproximado ya que realmente no llega a separarse el pico de  $Mg_2$ -3-3. Solo se cita para demostrar que la técnica puede dar una idea aproximada de la cantidad, aunque a corroborar la existencia de halocita  $Mg_2$  con etilenglicol.



Con objeto de corroborar la presencia de anhidrita se hizo un tratamiento de la muestra n.º 3 con piperidina siguiendo las normas dadas por Sudo (1). La Fig. 7-3-IV representa la curva térmica obtenida. El efecto externo a 700°C es característico de la existencia de una anhidrita.

Citemos finalmente la existencia del pico externo en la región de 950°C característico según Horton (10) del  $\beta_2$ . Este pico, según la bibliografía, aparece de 950°C dependiendo de la cristalinidad del material.

Fig 6-3-IV



ceder en estos casos: El pico B<sub>2</sub> resultante debe aparecer a temperatura algo inferior al no coincidir los efectos de la deshidroxilación de la Ha<sub>2</sub> y Ha<sub>4</sub> con etilenglicol, al mismo tiempo que, como en la muestra nº 6, disminuyó su intensidad. Esto es en efecto lo que sucede como puede observarse en la Fig. 4-3-IV. Por el contrario el pico B<sub>1</sub> no se ha modificado prácticamente, ni en posición (temperatura), ni en intensidad (altura ó area). Como consecuencia de ello, las razones entre las temperaturas diferenciales (intensidad de los efectos) de B<sub>2</sub> y B<sub>1</sub>, decrecen como puede observarse en la Tabla 4-3-IV.

En la muestra nº 6 se ha hecho una estimación aproximada de la haloisita Ha<sub>4</sub> existente, a base del bucle en la curva de la muestra tratada con etilenglicol y tomando como base las directrices indicadas por Sand y Bates (141). Se obtiene un valor del orden del 12 al 14 %. Por difracción de rayos X con standard interno, como veremos más adelante, se obtiene un valor del orden del 10 %, y por desorción de etilenglicol del 6 % .

Este calculo es muy aproximado ya que realmente no llega a separarse el pico de Ha<sub>4</sub>-E-G. Solo se cita para demostrar que la tecnica puede dar una idea aproximada de la cantidad, ademas de corroborar la existencia de haloisita mezclada con metahaloisita.

Con objeto de comprobar la presencia de montmorillonita se hizo un tratamiento en la muestra nº 9 con piperidina siguiendo las normas dadas por Sudo (82). La Fig. 7-3-IV reproduce la curva térmica obtenida. El efecto exotérmico a 700º C es característico de la existencia de una esmectita.

Citemos finalmente la existencia del pico exotérmico en la región de 950º C característico según Norton (142) del grupo. Este pico, según la bibliografía, aparece de 950º C a 980º C dependiendo de la cristalinidad del material. Las impurezas, es-



T A B L A 3-3-IV

Porcentajes de gibsita y haloisita estudiadas a partir de las areas y alturas de los efectos endotermicos A<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>

Por Areas						Por Altura				
Nº	S <sub>mm</sub> <sup>2</sup>	% G	S <sub>mm</sub> <sup>2</sup>	Ha <sub>2</sub> +Ha <sub>4</sub>	Σ	h	% G	h	Ha <sub>2</sub> +Ha <sub>4</sub>	Σ
2	247	17	651	36	53	21	22	38	30	52
3	172	12	816	45	57	19	20	51	40	60
4	473	32	590	32	64	40	42	30	24	66
5	243	16	616	33	49	19	20	31	24	44
6	-	-	750	40	40	-	-	41	32	32
7	-	-	580	32	32	-	-	41	32	32
8	-	-	505	27	27	-	-	36	27	27
9	-	-	341	18	18	-	-	31	24	24
10	-	-	342	18	18	-	-	29	23	23

T A B L A 4-3-IV

Razón de alturas de los efectos endotermicos B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> para las muestras naturales y tratadas con E.G.

Muestra Número				
	7	8	9	10
$\frac{\Delta T_{B_2}}{\Delta T_{B_1}}$				
Sin E. G.	4'0	2'9	1'2	2'0
Con E. G.	2'5	1'7	1'0	0'8



pecialmente el potasio, le afectan en su magnitud y en la temperatura de aparición. En nuestro caso, en la muestra nº 5 que tiene menos impurezas, según el análisis químico, el pico se manifiesta muy bien delimitado e intenso. En las muestras 9 y 10 que contienen el porcentaje más alto de alunita, está más definido sin su aspecto característico.

En la Tabla 3-3-IV se resumen las temperaturas en el pico, corregidas a muestra problema, para los distintos efectos.

Estimación cuantitativa.- Se ha intentado una estimación cuantitativa de los componentes, a partir de las curvas de A.T.D., aunque en el caso presente el problema es difícil por la complejidad de las muestras en las que muchos de los minerales presentes tienen efectos térmicos a temperaturas muy próximas. A partir de las áreas y alturas de los efectos A<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> se han calculado, con las gráficas patrón construidas (pag. 73), los porcentajes de haloisita y gibsita. Los resultados obtenidos se reproducen en la Tabla 5-3-IV

La gibsita determinada varía según se siga como criterio área o altura del pico. Igual acontece para la haloisita. Los resultados son sin embargo del mismo orden de magnitud con los dos procedimientos. Además existe una buena correlación entre el porcentaje de gibsita determinada por área del efecto o por altura del mismo. (Fig. 8-3-IV). No sucede igual para el caso de la haloisita, siendo buena la correlación para las muestras 2 a 6. Sin embargo para las muestras 7 en adelante, siguen una recta que no pasa por el origen, es decir, que el área del pico de la haloisita decrece menos que su altura. Es de notar a este respecto que en estas muestras existe además una esmectita y alunita. Si el pico endotérmico de ésta es el B<sub>1</sub>, su exotérmico puede, por ser muy agudo, ocasionar una disminución en el área sin afectar la altura del pico B<sub>2</sub> de forma sensible.



TABLE 8-3-IV

Fig. 8-3-IV. Area of the surface of the sample (Temperature of condensation, etc.)  
 at the final stage of the process (Temperature of the sample is 100°C).  
 (Inert gas, corrected for 21%)

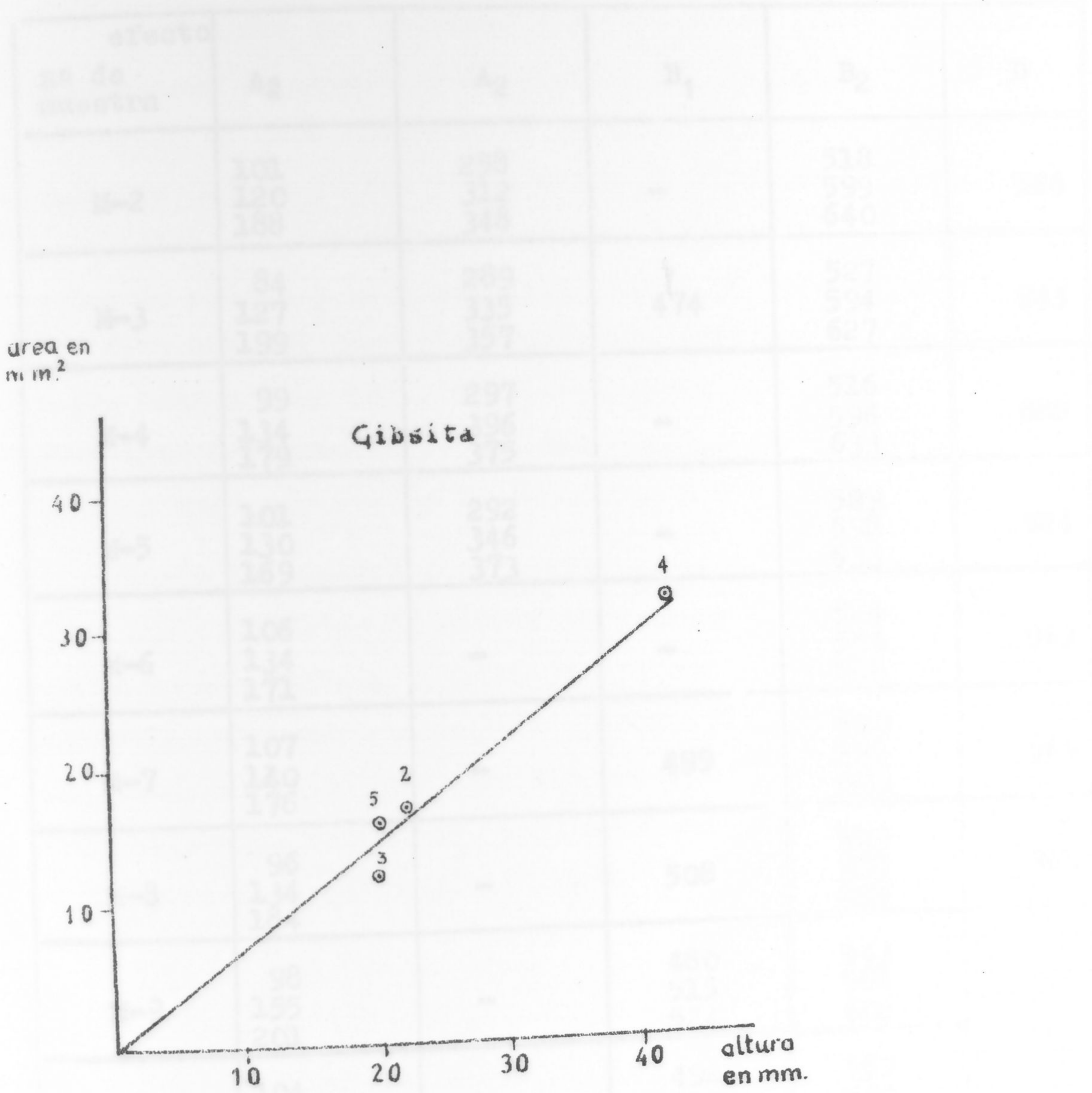


Fig 8-3-IV



T A B L A 3-3-IV

A.T.D. de la serie de Maazza. (Temperaturas al comienzo, en y al final de cada pico, estas temperaturas están leídas en muestra inerte), corregidas de  $\Delta T$

efecto nº de muestra	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	D
M-2	101 120 188	258 312 348	-	518 599 640	924
M-3	84 127 199	289 335 357	474	527 594 627	943
M-4	99 134 179	297 396 375	-	516 596 633	888
M-5	101 130 169	292 346 373	-	529 598 633	924
M-6	106 134 171	-	-	524 584 604	969
M-7	107 140 176	-	499	529 585 609	965
M-8	96 134 184	-	508	525 585 605	961
M-9	98 155 201	-	480 515 524	543 581 602	937
M-10	104 139 198	-	492 515 539	565 580 595	950
M-13	99 138 209	-	508	533 576 592	952



Si esto es así, la estimación de haloisita por área del pico será, en las muestras 9 y 10, que tienen un pico B<sub>1</sub> más intenso, ligeramente baja.

Otro hecho que interesa destacar es el que si se suman los porcentajes de gibsita y haloisita, aún en las muestras que solo contienen como componentes fundamentales estos dos minerales, según se deduce de las fotografías de difracción de rayos X, los resultados son muy bajos. Ello hace pensar en la existencia de geles de sílice y alúmina, posiblemente en forma de alofana, ya que éste mineral amorfo acompaña con frecuencia a la haloisita, según indica Sudo (82). Ello explicaría la existencia de un pico a 100° C anormalmente intenso para la escasa cantidad de haloisita Ha<sub>4</sub> presente en las muestras 2 a 6.

Desde la muestra 7 en adelante, además de por esta razón como las cantidades de esmectita y alunita son importantes, las sumas de haloisita y gibsita son ya muy bajas. Las cantidades de esmectita no pueden calcularse por A.T.D., pero si las de alunita, en el supuesto que este mineral sea responsable del pico B<sub>1</sub>. Las cantidades estimadas, para este mineral, en las muestras 7 a 10 se recogen en la Tabla 6-3-IV.



**T A B L A 6-3-IV**

Porcentajes de Alunita estimados a partir del area y altura del efecto endotérmico  $B_1$  en A.T.D.

Muestra Número	Por areas		Por alturas	
	mm <sup>2</sup>	% Alu.	mm	% Alu.
7	42	5	7	9
8	50	6	9	10
9	214	26	26	30
10	110	13	11	12



4.- Análisis Termogravimétrico. - (A.T.G.) - Las curvas de A.T.G. (Figs. 2-4-IV y 3-4-IV) presentan todas una pérdida lenta desde el comienzo que debe corresponder al agua de hidratación del conjunto de minerales. En las muestras 2, 3, 4, y 5 hay después una pérdida brusca que comienza a unos 250° C hasta unos 400° C, que debe corresponder a la pérdida de agua de hidroxilos de la gibsita. Después de una pérdida más suave comienza una nueva pérdida de peso brusca a unos 450° C hasta 600° C, continuando después suavemente hasta los 1000° C, y que debe corresponder al agua de hidroxilo de la metahaloisita.

En las muestras 7 y 8, la pérdida de peso desde 600° C se hace mayor adquiriendo la curva mayor pendiente. En las muestras 9 y 10 es ya tan marcada que se manifiesta en una inflexión relativamente brusca. En todas ellas atribuimos ésta pérdida a la descomposición del sulfato aluminico de la alunita.

La naturaleza dinámica del proceso hace que los puntos de inflexión no sean definidos y por ello resulta difícil estimar donde termina de perderse un tipo de agua y comienza otro. El problema no se resuelve tampoco por curvas termogravimétricas estáticas, manteniendo la muestra a diferentes temperaturas hasta peso constante en cada una de las temperaturas, siendo mucho más informativas las curvas dinámicas. A título de comparación se reproducen en las Figs 4, 4, y 4 algunas de las curvas obtenidas estáticamente.

Para estimar la primera pérdida de agua hemos elegido una temperatura de aproximadamente 250° C para las muestras 2 a 5 inclusive. Para la segunda pérdida, en estas mismas muestras, desde dicha temperatura hasta unos 400° C. Para la tercera pérdida desde unos 400° C hasta 1000° C, ó hasta unos 700° C desde la muestra 7 en adelante. Para la cuarta pérdida en las muestras 7 a 10 desde unos 700° C hasta 1000° C.



YACIMIENTO DE MAAZZA.

CURVAS TERMOGRAVIMETRICAS DINAMICAS.

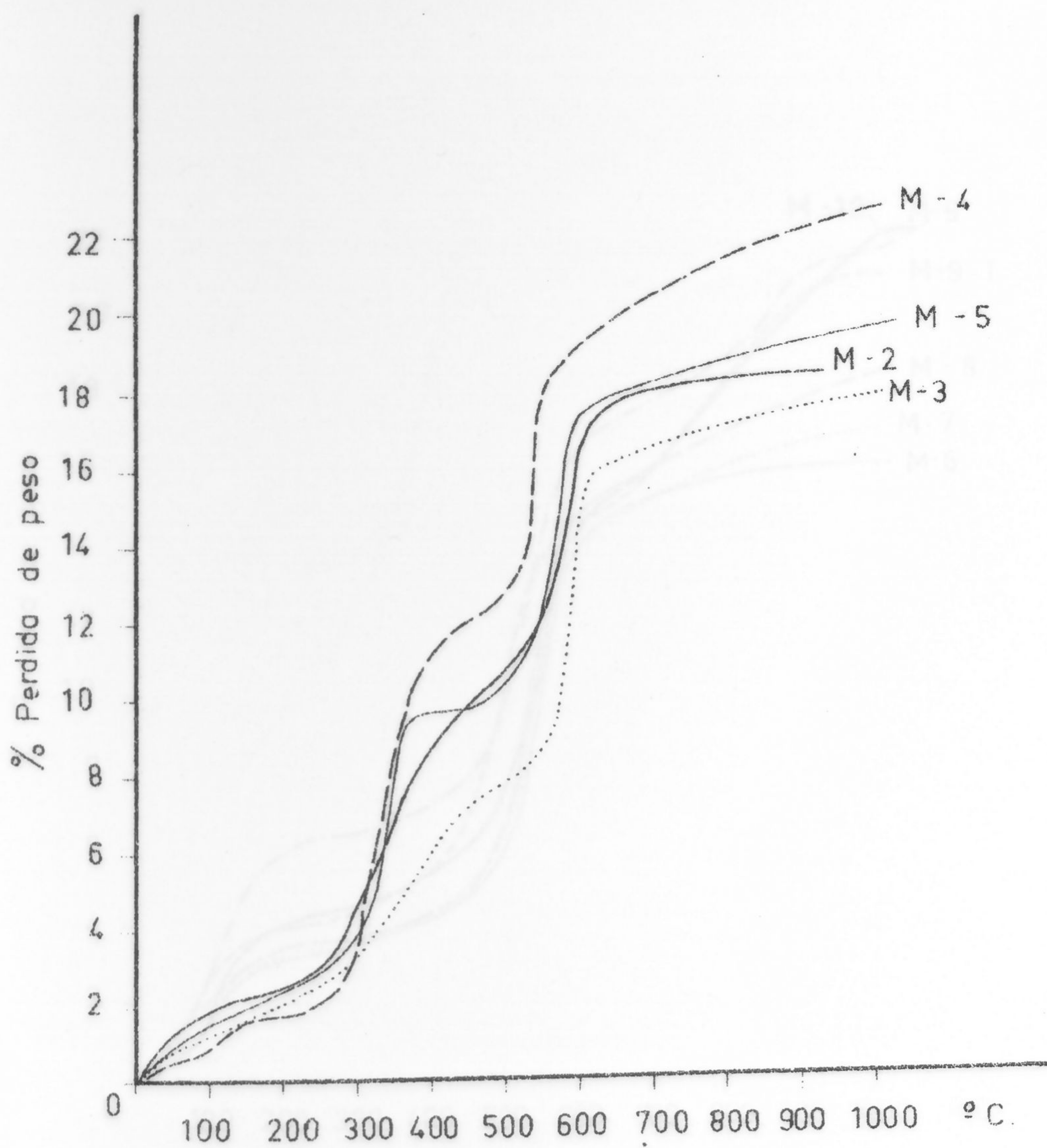


Fig 2-4-IV



YACIMIENTO DE MAAZZA

CURVAS TERMOGRAVIMETRICAS DINAMICAS.

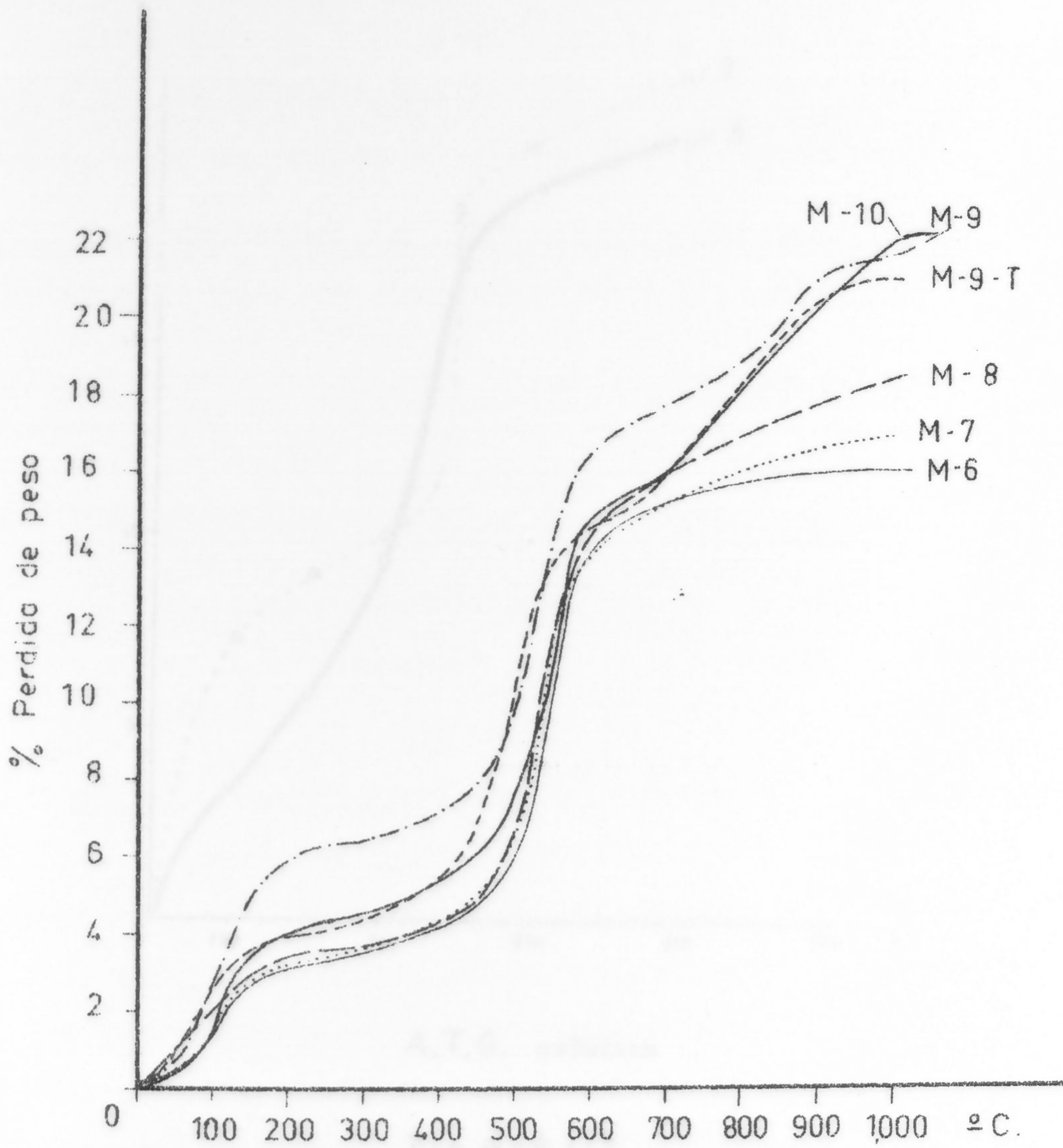


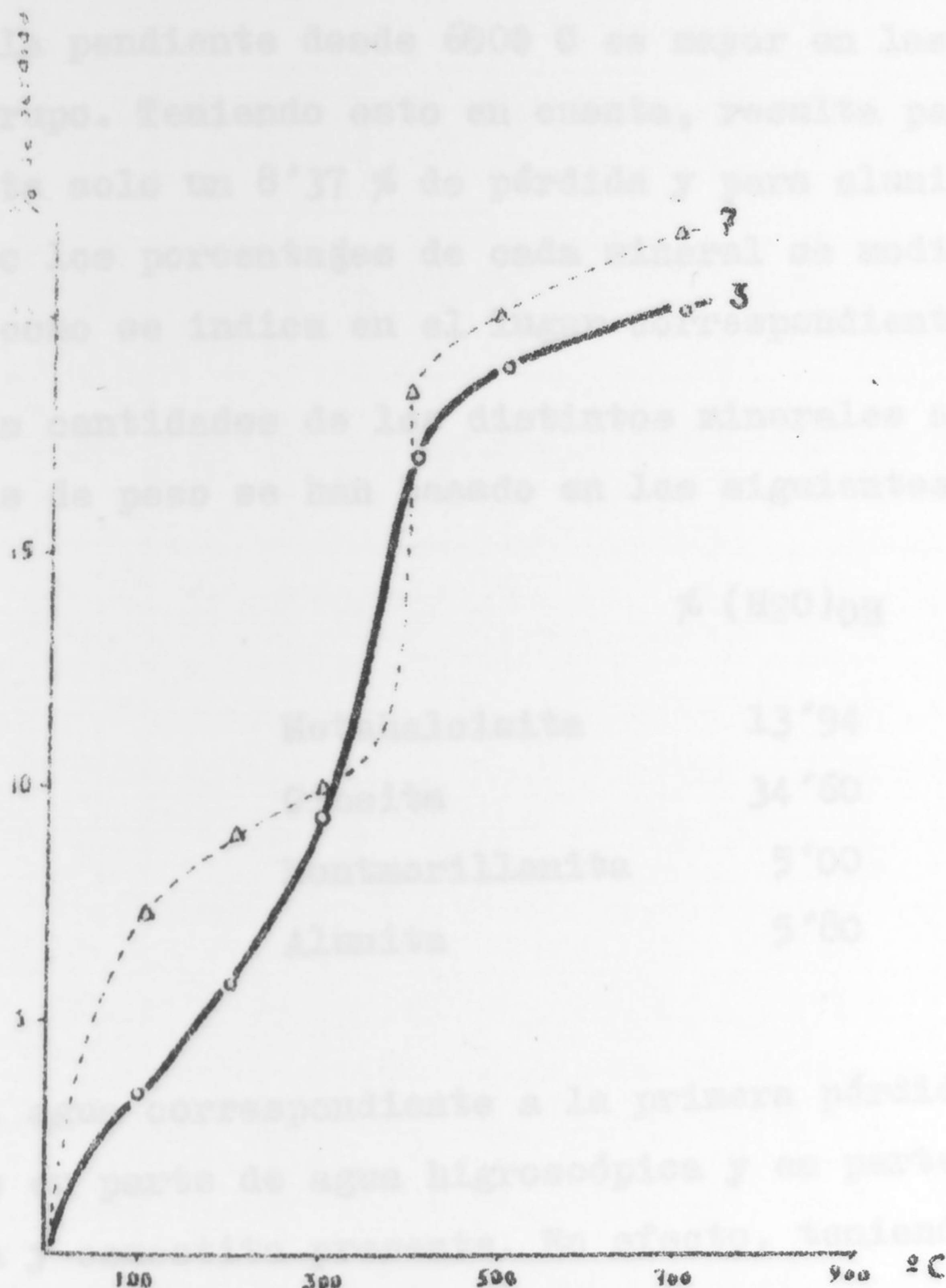
Fig 3-4-IV



El criterio seguido para ello ha sido el elegir el punto en el que se acusa visiblemente un cambio en la pendiente. En la Tabla 4-4-IV se dan las temperaturas elegidas, las alturas correspondientes y los porcentajes de pérdida calculados.

Respecto a la muestra n.º 4 debe contarse algo de alunita ya que la pendiente desde 500°C es mayor en las otras muestras de su grupo. Teniendo esto en cuenta, resulta para el valor de humedad solo un 0'37% de pérdida y para alunita un 2'16%. Con ello los porcentajes de cada mineral se modifican ligeramente, como se indica en el cuadro siguiente.

Las cantidades de los distintos minerales a partir de las pérdidas de peso se han calculado en las siguientes cifras:



El punto correspondiente a la primera pérdida de peso procede de la pérdida de agua higroscópica y es parte de la pérdida de peso de la muestra n.º 4.

El punto correspondiente a la segunda pérdida de peso es el agua de hidratación de la halocita representada en el punto 100°C.

Y que las amonitas, la pérdida de peso relativa del 50%, siendo el agua de hidratación del mismo orden de magnitud (44%), debe existir una correlación entre las pérdidas de peso y los porcentajes de halocita y amonita estimados por otros métodos. La Fig. 4-4-IV muestra el resultado de una repetición de este tipo:

A.T.G. estático

Fig 4-4-IV

Con objeto de comprobar el orden de magnitud de la primera pérdida de peso, se calentó la muestra n.º 9 a 1100°C. Se observó de halocita, se calculó la muestra n.º 9 a 1100°C. Se observó de halocita, se calculó la muestra n.º 9 a 1100°C. Se observó de halocita, se calculó la muestra n.º 9 a 1100°C.



El criterio seguido para ello ha sido el elegir el punto en el que se acusa visiblemente un cambio en la pendiente. En la Tabla 1-4-IV se dan las temperaturas elegidas, las alturas correspondientes y los porcentajes de pérdida calculados.

Realmente la muestra nº 4 debe contener algo de alunita ya que la pendiente desde 6000 C es mayor en las otras muestras de su grupo. Teniendo esto en cuenta, resulta para el salto de haloisita solo un 8'37 % de pérdida y para alunita un 2'16 %. Con ello los porcentajes de cada mineral se modifican ligeramente, como se indica en el lugar correspondiente.

Las cantidades de los distintos minerales a partir de las pérdidas de peso se han basado en las siguientes cifras:

	% (H <sub>2</sub> O) <sub>OH</sub>	% SO <sub>3</sub>
Metahaloisita	13'94	--
Gibsita	34'60	--
Montmorillonita	5'00	+--
Alunita	5'80	29'00

El agua correspondiente a la primera pérdida de peso procede en parte de agua higroscópica y en parte de la haloisita y esmectita presente. En efecto, teniendo en cuenta que el agua de hidratación de la haloisita representa un 12 % y que las esmectitas, a una humedad relativa del 50 %, tienen aguas de hidratación del mismo orden de magnitud (143), debe existir una correlación entre las primeras pérdidas de peso y los porcentajes de haloisita y esmectita estimados por otros métodos. La Fig. 1-10-IV muestra el resultado de una representación de éste tipo:

Con objeto de comprobar el orden de magnitud de la proporción de haloisita, se calentó la muestra nº 9 a 1100 C, se re-



T A B L A 1-4-IV

Temperaturas (T), altura para cada inflexión y porcentaje de pérdida calculado, deducidos de las curvas de A.T.G.

Muestra Número	1ª inflexión			2ª Inflexión			3ª inflexión			4ª inflexión		
	T	$\Delta h_c$	%	T	$\Delta h_c$	%	T	$\Delta h_c$	%	T	$\Delta h_c$	%
2	256	2,83	3,08	431	5,34	5,80	942	8,82	9,60	-	-	-
3	271	2,20	2,46	417	3,52	3,94	1008	10,35	11,55	-	-	-
4	228	1,76	1,97	433	8,87	9,93	1014	9,85	11,00	-	-	-
5	264	2,59	2,89	464	6,00	6,70	1005	8,98	10,04	-	-	-
6	386	3,60	4,02	-	-	-	1005	10,82	12,10	-	-	-
7	364	3,59	4,10	-	-	-	623	9,33	10,40	999	2,33	2,59
8	402	3,91	4,38	-	-	-	619	9,26	10,36	995	3,28	3,67
9	389	4,60	5,15	-	-	-	633	8,78	9,82	1004	6,28	7,03
9 T(x)	243	3,77	4,15	-	-	-	646	9,96	10,93	1008	5,29	5,82
10	371	6,35	6,94	-	-	-	668	9,49	10,34	1010	4,04	4,41

(x) 9 T = Muestra nº 9 desecada a 110°C y rehidratada.



hidrató y se obtuvo una curva de A.T.G. después de alcanzar de nuevo el equilibrio en peso en atmósfera a la humedad tipo elegida. Se observa que el porcentaje de pérdida en la muestra así tratada ha disminuido en 1% que es la contribución a dicha pérdida de la haloisita existente, lo que representa un porcentaje de este mineral del orden del 10 %.

La contribución al agua de baja temperatura es pues fundamentalmente debida a la esmectita presente en las muestras de la nº 7 en adelante.

Los porcentajes de gibsita estimada a partir de la segunda pérdida de peso (Tabla 2-4-IV) están de acuerdo con las determinaciones por otros métodos.

Los porcentajes de alunita calculados a partir de la cuarta pérdida de peso (Tabla 2-4-IV) son también del mismo orden de magnitud de los determinados por otros métodos.

Para el cálculo de la metahaloisita ha sido preciso descontar a la pérdida tercera, la que corresponde a los OH de la alunita, determinada previamente, en las muestras que la contienen (nº 4, y Nº 7 a 10). En éstas últimas (7 a 10) todavía interviene en la pérdida la deshidroxilación de la montmorillonita. Por ello hemos calculado su proporción del siguiente modo:

Suponiendo que no hay otro mineral que contribuya a la pérdida de peso aparte de los indicados, es decir montmorillonita, metahaloisita y alunita, ha de ser 100 la suma de sus porcentajes. Por otra parte la pérdida en tanto por ciento del agua, corregida de la correspondiente a los OH de la alunita, será igual a la suma del 5% de montmorillonita y 13'94% de metahaloisita presentes, ya que estos valores son las pérdidas de agua para ambos minerales respectivamente. La solución del sistema de ecuaciones nos resuelve el problema.



T A B L A 2-4-IV

Porcentajes de Haloisita (Ha) Gibbsita (G) y Alunita (Alu) deducidos de las curvas de A.T.G. dinámicas.

Muestra Número	I	II		III		IV		V(≠ ≠)	Σ Ha + G	Σ Total
	% H <sub>2</sub> O 1 <sup>a</sup> inflexión	% Pérdida	% G	% Pérdida (*)	% Ha	% Pérdida	% Alu	% H <sub>2</sub> O de la Alu		
2	3,08	5,80	16,76	9,60	68,80	-	-	-	85,56	88,64
3	2,46	3,94	11,40	11,55	82,80	-	-	-	94,20	96,66
4	1,97	9,93	28,70	8,37 ≠	60,00	2,16	6,05	0,48	88,70	96,72
5	2,89	6,00	19,36	10,04	72,00	-	-	-	91,36	94,25
6	4,02	-	-	12,10	86,90	-	-	-	-	90,92
7	4,10	-	-	9,82 ≠	70,04	2,59	7,25	0,58	-	81,39
8	4,38	-	-	9,54 ≠	68,40	3,67	10,28	0,82	-	83,06
9	5,15	-	-	8,24 ≠	59,00	7,03	19,70	1,58	-	83,85
10	6,94	-	-	9,37 ≠	62,20	4,41	12,55	0,99	-	81,49

(≠) % de pérdida corregido con las pérdidas de H<sub>2</sub>O de la columna V, correspondientes a alunita, calculadas a partir del % de ésta estimada en IV.

(≠ ≠) Valores calculados a partir del % de alunita obtenidos de las pérdidas leídas en la inflexión cuarta.



Posteriormente hacemos un estudio comparativo de los diversos metodos. No obstante haremos resaltar aqui los valores altos para haloisita, que se obtienen a partir de la pérdida de peso de las curvas de A.T.G., en comparación con los obtenidos con otras técnicas.

Es interesante hacer notar <sup>tambien</sup> como la técnica de A.T.D. es más explicita, en ciertos casos, que la de A.T.G., pues los efectos B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> de A.T.D. quedan sin resolver en una curva termogravimétrica. Esto era de esperar despues de lãs resultados, antes discutidos, cuando se calentó la muestra nº 9 a distintas temperaturas inferiores a la desaparición del efecto B<sub>1</sub>. La misma esmectita que se manifiesta ligeramente en la curva de A. T. D., Fig. 1-3-IV de las muestras 9 y 10, pasa aqui, tambien, totalmente desapercibida. Sin embargo en reacciones de descomposición, que cubren un amplio margen de temperatura, pero que sin embargo representan una pérdida importante de peso, es más explicito el A.T.G. En efecto, la descomposición del sulfato de aluminio de la alunita se manifiesta en A.T.D. como una desviación casi constante de la linea-base, y en A.T.G. queda bien marcado como una clara pérdida de peso. Es de notar que ésta inflexión es en el A.T.D. bien patente (Fig. 1-3-IV), Cuando se opera con alunita pura, pero en un problema complejo como el actual, en el que unos minerales catalizan la descomposición de los otros, ésta pérdida de SO<sub>3</sub>, procedente de la descomposición del sulfato de la alunita, no es brusca.



5.- Análisis químico.- Los resultados del análisis químico para las muestras estudiadas están expresados en la Tabla 1-5-IV y están referidos a muestra desecada a 110° C.

En la muestra nº 9, que según el análisis mineralógico es la de mayor contenido en alunita, se ha efectuado la determinación de sulfatos.

Un examen general de los porcentajes de los distintos óxidos hace ver que, de acuerdo con el resto de las determinaciones se trata de silicatos de aluminio hidratados con una alta pérdida por calcinación y con un bajo contenido en bases.

Se observa también que las muestras 2 a 6 son más aluminicas que las restantes. En éstas precisamente, la pérdida de agua es más elevada. Como comparación en la Tabla 1-2-I se dan algunos resultados del análisis de haloisita y montmorillonita tomados de la bibliografía. (vease pag. 30 )

Si se aplica el criterio de Wilson (144) para definir una arcilla como bauxítica o silicea, se observa (Fig. 1-5-IV) que salvo la muestra nº 9, todas las demás pueden clasificarse como bauxíticas. A título de comparación se han incluido en la gráfica algunos puntos correspondientes a análisis tomados de la bibliografía.

Aunque el gráfico anterior es suficiente para calcular la haloisita potencial y la sílice y alumina libres se han calculado las razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , para las distintas muestras como puede verse en la Tabla 2-5-IV .



T A B L A 1-5-IV

ANALISIS QUIMICO

Oxidos	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10
SiO <sub>2</sub>	39'10	33'19	27'12	35'41	43'65	43'65	45'50	38'82	43'20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37'32	45'65	41'84	43'07	44'75	38'91	38'63	35'72	36'99
TiO <sub>2</sub>	0'33	0'12	-	-	0'35	0'36	0'27	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2'48	1'51	-	-	3'00	1'43	0'70	1'76	0'91
CaO	1'60	-	1'37	0'90	-	2'48	-	0'22	0'86
MgO	3'34	-	1'08	-	-	1'90	1'65	1'90	2'77
SO <sub>3</sub>	.	.	.	.	.	.	.	6'95	.
H <sub>2</sub> O+	15'82	16'85	28'32	20'75	9'77	9'84	13'52	13'27	16'05
H <sub>2</sub> O-	3'83	3'78	3'36	3'37	4'90	5'51	6'47	8'18	8'66
CO <sub>2</sub>	0'13	0'20	0'20	0'23	0'23	0'13	0'10	0'13	0'13
(x) →	99'99	100'33	99'73	100'13	101'52	98'57	100'52	98'64	100'78

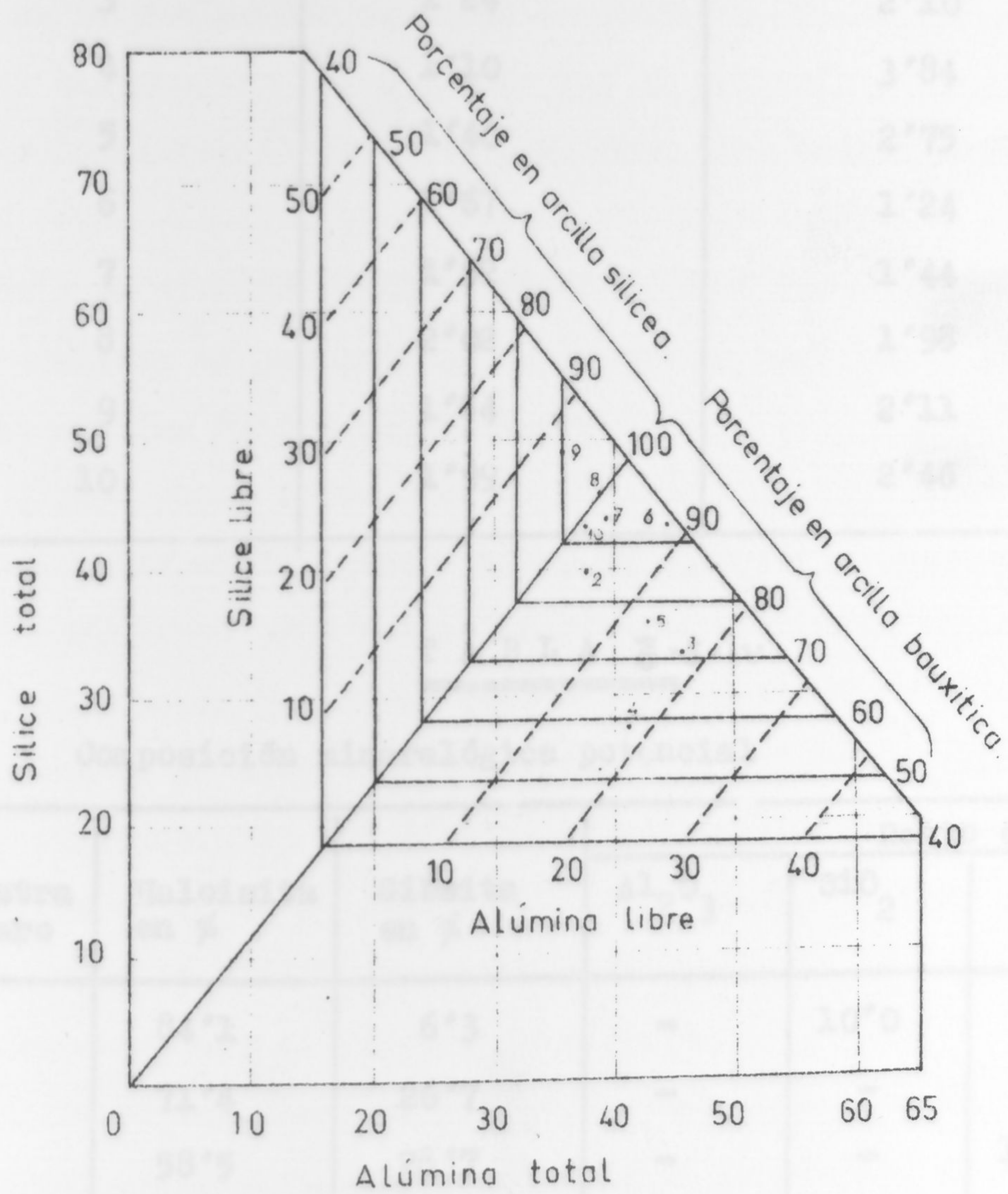
(x) Totales sin sumar el % de CO<sub>2</sub> ni H<sub>2</sub>O-



TABLA 2-5-IV

Relaciones  $SiO_2/Al_2O_3$  y  $H_2O/Al_2O_3$  para la serie estudiada

Muestra número	$SiO_2/Al_2O_3$	$H_2O/Al_2O_3$
1	1.70	2.41
2	1.24	2.20
3	1.00	3.84
4	1.75	2.75
5	1.24	1.44
6	1.44	1.98
7	2.22	2.22
8	2.40	2.40



Muestra número	$SiO_2$	$H_2O$
1	6.3	1.8
2	7.2	2.2
3	5.9	10.3
4	7.6	3.7
5	9.4	3.4

GRAFICO SEGUN WILSON.

Fig 1-5-IV



T A B L A 2-5-IV

Razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para la serie estudiada

Muestra número	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
2	1'78	2'41
3	1'24	2'10
4	1'10	3'84
5	1'40	2'75
6	1'67	1'24
7	1'92	1'44
8	2'02	1'98
9	1'84	2'11
10	1'99	2'46

T A B L A 3-5-IV

Composición mineralógica potencial

Muestra número	Halosisita en %	Gibsita en %	Resto en %		
			$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
2	84'1	6'3	-	10'0	1'8
3	71'4	26'7	-	-	2'3
4	58'5	28'7	-	-	10'3
5	76'0	20'0	-	-	3'7
6	94'0	-	7'7	-	-3'4



Se observa que la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es baja en las primeras muestras, siendo del orden de 2 de la muestra 7 en adelante.

Un intento de deducir la composición mineralógica a partir del Análisis Químico, da resultados confusos y en desacuerdo, en general, con la composición mineralógica señalada. En efecto en la Tabla 3-5 se da dicha composición mineralógica potencial para las muestra 2 á 6 en las que el análisis mineralógico dió solo <sup>meta</sup>haloisita o <sup>meta</sup>haloisita y gibsita como componentes cristalinos fundamentales, si se supone que toda la sílice forma haloisita y la alumina restante gibsita. Para las muestras de la 7 en adelante la complejidad de la mezcla hace imposible el cálculo con los óxidos determinados.

Como puede observarse no toda la  $\text{SiO}_2$  debe estar como metahaloisita en la muestra nº 2, no solo por el exceso de aquella encontrado sino porque la gibsita potencial es inferior a la determinada por otros métodos. La cantidad de haloisita potencial es en efecto muy superior a la cristalina determinada por cualquiera de los métodos de análisis mineralógico. En la muestra nº 6 sucede otro tanto. Ello parece indicar que existen geles de sílice y alumina de composición variable que englobaremos bajo el término de Alofana.

Si se calculan las mismas razones molares antes indicadas descontando previamente la alumina de la gibsita presente en las muestras 2 á 5 y <sup>de</sup> la esmectita y alunita en las muestra 7 á 10, se obtienen las razones que se resumen en la Tabla 4-5-IV. Se ha aceptado como porcentaje para los componentes citados la media de las determinaciones por difracción de rayos X y A. T.D. referidas a muestra desecada a 110°C y como fórmulas mi-



T A B L A 4-5-IV

Razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  después de descontar la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la gibsita, esmeocita y alunita presentes.

Muestra Número	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
2	2'83	2'00
3	1'53	1'89
4	2'37	4'85
5	2'04	2'62
6	1'66	1'23
7	2'00	1'15
8	2'00	0'81
9	2'29	0'81
10	2'00	2'04

T A B L A 5-5-IV

Fórmulas mineralógicas y porcentajes de óxidos

Mineral	Fórmulas	P.m	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$
Metahalosisita	$2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 2\text{H}_2\text{O}$	258,06	46,5	39,5	14,0	-
Halosisita	$2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 4\text{H}_2\text{O}$	294,06	40,8	34,7	24,5	-
Montmorillonita	$4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ H}_2\text{O}$	360,18	66,7	28,4	5,0	-
Alunita	$(\text{SO}_4)_2 \text{ AlK} \cdot \text{Al}_2 (\text{OH})_6$	414,00	-	37,00	5,8	29
Gibsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	77,99	-	65,4	34,6	-
Diasporita	$\text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$	59,97	-	85,0	15,0	-
Alofana (144)	$4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 5\text{H}_2\text{O}$	432,18	55,5	23,4	21,0	-



neralogicas y porcentajes de oxidos las que se incluyen en la Tabla 5-5-IV. Redondeando dichos valores se observa que en la mayoria de las muestras, la formula es proxima a la de la metahaloisita, teniendo las muestras 2 y 4 un exceso de  $\text{SiO}_2$ , y la n° 3 un exceso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en las proporciones para formar diasporo. En la n° 6, la  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  restantes estan en razón 1 : 1 pero en las muestras 7, 8 y 9, el exceso de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estan aproximadamente en proporción molar 2 : 1.

Todos estos hechos hacen pensar que la haloisita ha cristalizado en un medio de razon  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próximo a 2 : 1

En la Tabla 5-5-IV se dan los resultados de haloisita potencial y alofana ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), descontando la gibsitita, alunita y montmorillonita.



T A B L A 6-5-IV

Haloisita potencial, y alofana según los resultados del análisis químico, descontando la Gibbsita, alunita y montmorillonita.

Nuestra número	Ha. pot. en %	% $SiO_2$	% $Al_2O_3$	% $H_2O$
2	60	11'4	-	-
3	71	-	8'7	2'3
4	49	13'7	-	7'5
5	71	-	-	3'5
6	70	11'4	17'4	-
7	50	17'7	15'0	-
8	66	6'6	5'6	-
9	22	18'6	12'8	-
10	62	-	-	-



6.- Capacidad de cambio de cationes.- En la Tabla 1-6-IV se incluyen los valores para capacidad de cambio de cationes de las diversas muestras, determinados por saturación con acetato amónico y con acetato bórico.

Indiquemos en primer lugar que los valores obtenidos con acetato amónico fueron muy variables dependiendo de la molienda previa y especialmente del número de centímetros cúbicos de alcohol metílico empleados para el lavado. En la muestra nº 3 llegaron a obtenerse valores del orden de 56 meq./100 y en la nº 6 de 80 meq./100., lavando solo con 50 c.c. de alcohol. Esta última lavando con 100 c.c. de alcohol dió un valor de 26'6 meq/100. En segundo lugar, si bien se observa que los valores más altos se obtienen con este método en las últimas muestras de la serie, no existe una marcada diferencia entre los distintos valores. En tercer lugar no es lógico el valor medio de 46 meq/100 para la muestra nº 6 que solo contiene metahaloisita y haloisita, según hemos deducido de las anteriores determinaciones aun siendo la de mayor contenido en haloisita (hidratada).

Analizando los resultados obtenidos con el método del acetato bórico se observa una bien marcada diferencia entre los dos grupos de muestras 2 a 6 y 7 a 10, éstas últimas conteniendo esmectita. Además la capacidad de cambio de la muestra 6 aun conteniendo mayor porcentaje de haloisita, da una capacidad de cambio del mismo orden de magnitud que las muestras 2 a 5. De todos modos los valores son altos para todas las muestras. En efecto si se calcula el orden de magnitud de la capacidad de cambio que deben presentar las muestras a partir de la composición mineralogica media deducida por difracción de rayos X, A.T.D. y desorción



de E.G., el primer grupo debería tener una capacidad de cambio del orden de 10 m.e./100 y el segundo grupo de 13 á 25 m.e./100. Si el porcentaje utilizado es el deducido de A.T.G. debería dar respectivamente 15 y 40 m.e./100. Resulta por tanto evidente:

1º) que el método del acetato amónico no es útil para arcillas conteniendo haloisita por la retención de sal (12) (55) en cuantía dependiente de la intensidad del lavado. (59).

2º) La capacidad de cambio de haloisita es del mismo orden de magnitud que la de metahaloisita, pero es frecuente obtener valores altos por la retención de sales interlaminaadas.

3º) Debe existir sustancia amorfa en la serie de muestras estudiadas que contribuye de modo importante a la capacidad de cambio global del material.

T A B L A 1-6-IV

Capacidad de cambio de cationes de las muestras de Maazza

Número de la muestra	Con acetato amónico	Con acetato bórico
2	19	24
3	16 (2)	25
4	30 (5)	25 (4)
5	22	25
6	46 (7)	25
7	43	51 (2)
8	36 (4)	47
9	45	47 (2)
10	51	47

NOTA: La cifra entre parentesis indica el número de determinaciones de las que se dedujo el valor medio citado.



7.- Superficie especifica.- Los resultados correspondientes a la desorción de etilenglicol (EG) se recogen en las Tablas 1-7-IV y 2-7-IV

De los datos de retención de E.G. para las muestras evacuadas, Tabla 1-7-IV, comparadas con las de la Tabla 2-7-IV se observa que es necesaria una previa eliminación del agua para que pueda formarse el solvato, como habían comprobado MacEwan (18) y Kinter (145). El área interna para cada una de las muestras se recoge en la Tabla 3-7-IV. Este cálculo se ha efectuado teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

Las dimensiones de la celdilla del mineral haloisita son:  $a = 5'14 \text{ \AA}$ , y  $b = 8'93 \text{ \AA}$ , y el peso molecular de media celdilla es 258. Siguiendo el mismo procedimiento de cálculo empleado por Dyal y Handricks (47), el desarrollo superficial del mineral haloisita es  $5'14 \cdot 8'93 \cdot 6'02 \cdot 10^{23} = 2'76 \cdot 10^9 \text{ cm}^2$  y por gramo de muestra,  $1070 \text{ m}^2$ .

Para la montmorillonita, el mismo cálculo conduce, a los autores citados, a  $810 \text{ m}^2/\text{gr}$ . En este caso como el solvato interlaminares es de dos capas y encuentran que se necesitan  $0'25 \text{ gr}$ . de E.G. para formar el solvato, deducen que el factor por el que ha de dividirse la retención de E.G. para encontrar la superficie interna es de  $3'10 \cdot 10^{-4} \text{ gr}$  de etilenglicol por metro cuadrado.

En haloisita solvatada, con un período según  $c$  de  $11 \text{ \AA}$ , se deduce que solo se forma una monocapa, de acuerdo con los resultados de MacEwan (18). La cantidad de etilenglicol necesaria para cubrir un metro cuadrado debe ser, por tanto, la mitad, es decir el factor a emplear será  $1'5 \cdot 10^{-4} \text{ gr.EG/m}^2$ , o dicho de otro



T A B L A 1-7-IV

Haloisita de Maazza. Retención de Etilenglicol

Muestra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + vacío			110°C			600°C		
	Peso de muestra	gr.E.G.	<u>gr.E.G.</u> <u>gr.mues</u> <u>tra.</u>	Peso de muestra	gr.E.G.	<u>gr.E.G.</u> <u>gr.mues</u> <u>tra.</u>	Peso de muestra	gr.E.G.	<u>gr.E.G.</u> <u>gr.mues</u> <u>tra.</u>
2	1,0640	0,0558	0,0525	1,1322	0,0487	0,0435	0,9612	0,0376	0,0392
3	1,0350	0,0478	0,0462	1,0755	0,0403	0,0375	0,9432	0,0239	0,0253
4	1,0081	0,0474	0,0470	1,0170	0,0389	0,0383	0,8964	0,0299	0,0334
5	1,1034	0,0552	0,0500	1,0082	0,0384	0,0356	0,9343	0,0326	0,0349
6	1,0043	0,0670	0,0667	0,9430	0,0501	0,0532	1,0179	0,0342	0,0336
7	1,0363	0,0718	0,0698	0,9714	0,0500	0,0515	1,0001	0,0380	0,0380
8	1,0241	0,0878	0,0857	0,9679	0,0621	0,0643	0,9755	0,0351	0,0360
9	0,9653	0,1042	0,1078	0,9692	0,0813	0,0856	0,9818	0,0318	0,0324
10	1,0327	0,1224	0,1092	0,9577	0,0891	0,0930	1,0422	0,0329	0,0317



T A B L A 2-7-IV

Retención de E.G. (sin tratamiento alguno)

Muestra	Peso de muestra	Gr. E.G.	gr. E.G./gr.muestra
M-2	1'0072	0'0118	0'0117
M-3	1'0143	0'0246	0'0243
M-4	1'0267	0'0251	0'0245
M-5	1'0042	0'0120	0'0119
M-6	0'9998	0'0232	0'0233
M-7	1'0224	0'0408	0'0400
M-8	1'0206	0'0475	0'0465
M-9	1'0449	0'0287	0'0275
M-10	1'0652	0'0350	0'0329



T A B L A 3-7-IV

SUPERFICIES ESPECIFICAS Y PORCENTAJES DEDUCIDOS DE LAS MISMAS PARA HALOISITA Y MONTMORILLONITA EN LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Muestra No	Superficies especificas				Porcentajes estimados		
	Externa	Interna			Halosisita		Montmori- llonita
		Halosisita		Montmori- llonita	3	4	
		1	2				
2	127	60	241	---	6	24	---
3	82	58	254	---	6	25	---
4	108	58	487	---	6	49	---
5	113	96	246	---	10	25	---
6	108	90	297	63	9	30	8
7	123	122	452	44	12	45	6
8	116	157	361	91	16	36	12
9	104	124	503	172	12	50	23
10	102	196	600	198	20	60	26

1 y 3 - Después de 24 h. en E.G.

2 y 4 - Después de 4 meses en E.G.



modo, si usamos el factor de la montmorillonita, la superficie será aparente y con un valor de  $535 \text{ m}^2$ . Kinter ha obtenido para haloisita el valor de  $430 \text{ m}^2/\text{gr.}$  (145).

Para la medida de la superficie externa, y permitir con ello el de la interna, sugieren Dyal y Hendricks calentar la muestra a  $600^\circ\text{C}$ . En sus experiencias encuentran para caolinita y haloisita una retención de  $0.014 \text{ gr.}$  de EG/gr. de muestra, obteniéndose un área externa del orden de los  $50 \text{ m}^2/\text{gr.}$ , con lo que la superficie interna teórica debe ser del orden de los  $1000 \text{ m}^2/\text{gr.}$ , cifra que utilizaremos para estimar el porcentaje de haloisita en las muestras estudiadas.

En montmorillonita la superficie externa es del orden de  $60 \text{ m}^2/\text{gr.}$  (47) (145) (146), con lo que queda para la superficie interna  $750 \text{ m}^2/\text{gr.}$ , valor que utilizaremos en la estimación del porcentaje de montmorillonita en las muestras estudiadas.

El área interna de haloisita hinchable en la serie de muestras se ha calculado restando a la retención de EG de las muestras desecadas previamente a vacío en presencia de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , la retención de EG de las desecadas a  $110^\circ\text{C}$  hasta peso constante y dividiendo por el factor  $1.5 \cdot 10^{-4}$ .

Desde la muestra n.º 6 inclusive en adelante se observa una gran diferencia entre la retención de EG de las calentadas a  $600^\circ\text{C}$  y la de las calentadas a  $110^\circ\text{C}$ , lo que atribuimos a la presencia de montmorillonita. Esta se ha calculado, en dichas muestras, restando a la retención de EG a  $110^\circ\text{C}$ , la retención a  $600^\circ\text{C}$  y dividiendo por el factor  $3.1 \cdot 10^{-4}$ . Como las muestras 2 a 5, que no contienen montmorillonita, sufren una ligera disminución en la retención de EG al calentar a  $600^\circ$  respecto a las muestras calentadas a  $110^\circ$ , probablemente debido a una reorganización



del material amorfo existente, es de suponer que la disminución en la retención de EG en las muestras 6 á 10 sea también en parte debido a este efecto, por lo que las cantidades de montmorillonita estimadas serán probablemente altas en un 3 %.

Las areas externas se han calculado dividiendo la retención de EG á 600°C por el factor  $3 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$ . Si se comparan estos valores con los encontrados en la Bibliografía para este tipo de minerales se observa que son casi dobles lo que atribuimos a la Atofana existente. En la Tabla 4-7-IV se incluyen las retenciones de EG para la serie de muestras estudiadas después de un periodo de 4 meses con EG, antes de la desorción. Como puede observarse es mucho mas elevada, lo que atribuimos a que gran parte de la metahalosita se hizo hinchable.

En la Tabla 3-7-IV se recogen los porcentajes estimados para halosita y montmorillonita, en las distintas muestras. En la misma se incluyen los porcentajes de halosita en las muestras tratadas con EG durante 4 meses.

La cantidad de montmorillonita es pues creciente hacia el final de la serie de muestras y marcha su crecimiento paralelo con el de la proporción de halosita.



T A B L A 4-7-IV

Retencion de E.G. de las muestras evacuadas en atmosfera desecada con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , en contacto con E.G. durante 4 meses

Muestra número	Peso de muestra	gr. E.G.	$\frac{\text{gr. E. G.}}{\text{gr. muestra}}$
2	0'9648	0'0767	0'0797
3	0'9772	0'0737	0'0756
4	0'9742	0'1082	0'1113
5	0'9789	0'0710	0'0725
6	0'9505	0'0929	0'0977
7	0'9433	0'1123	0'1193
8	0'9421	0'1116	0'1185
9	0'9305	0'1452	0'1610
10	0'9209	0'1684	0'1830
13	0'9280	0'1521	0'1638



8.- Microscopio electrónico.- La observación microscópica mostró en todos los casos la morfología tubular característica del grupo de la haloisita. Junto a estas partículas aparecen en algunas muestras otras laminares muy ténues, material de aspecto geliforme y unas masas algodonosas. En las figuras 1 a 9 (8-IV) se reproducen las microfotografías de algunas muestras estudiadas.

En la muestra nº 1 se observa casi exclusivamente tubos, de unas dimensiones medias: 0,5 / long. x 0,1 / de diámetro. Existen tubos muy ténues hasta de 20 m / de  $\phi$  (700 Å) y otros mas gruesos de 0,15 /  $\phi$ . Son frecuentes las formas de "destornillador" producidas por la presencia de tubos concéntricos con diferente crecimiento. Los bordes son en general limpios pero a veces tienen aspecto astiloso e incluso recuerdan una lámina enrollada.

En la nº 2, cuyo análisis mineralógico acusó la presencia de gibsita, aparecen, junto a los tubos y en elevada proporción agrupaciones de partículas laminares que cuando aparecen sueltas son muy ténues aunque de bordes netos. Algunos tubos de haloisita son extremadamente largos ( $> 3 \mu$  long.) sin crecimiento desigual en capas concéntricas.

Las partículas laminares citadas aparecen también en la muestra 5 que igualmente contiene gibsita. Los tubos de haloisita son extremadamente largos y gruesos; hasta de 5  $\mu$  long. y 0,5  $\mu$   $\phi$ .

Es curioso el cristal de la figura 3-8-IV(a), por su crecimiento en ángulo. Al de la fotografía 3-8-IV-(b) presenta 4 ó 5 secciones diferentes con el aspecto característico de destornillador.



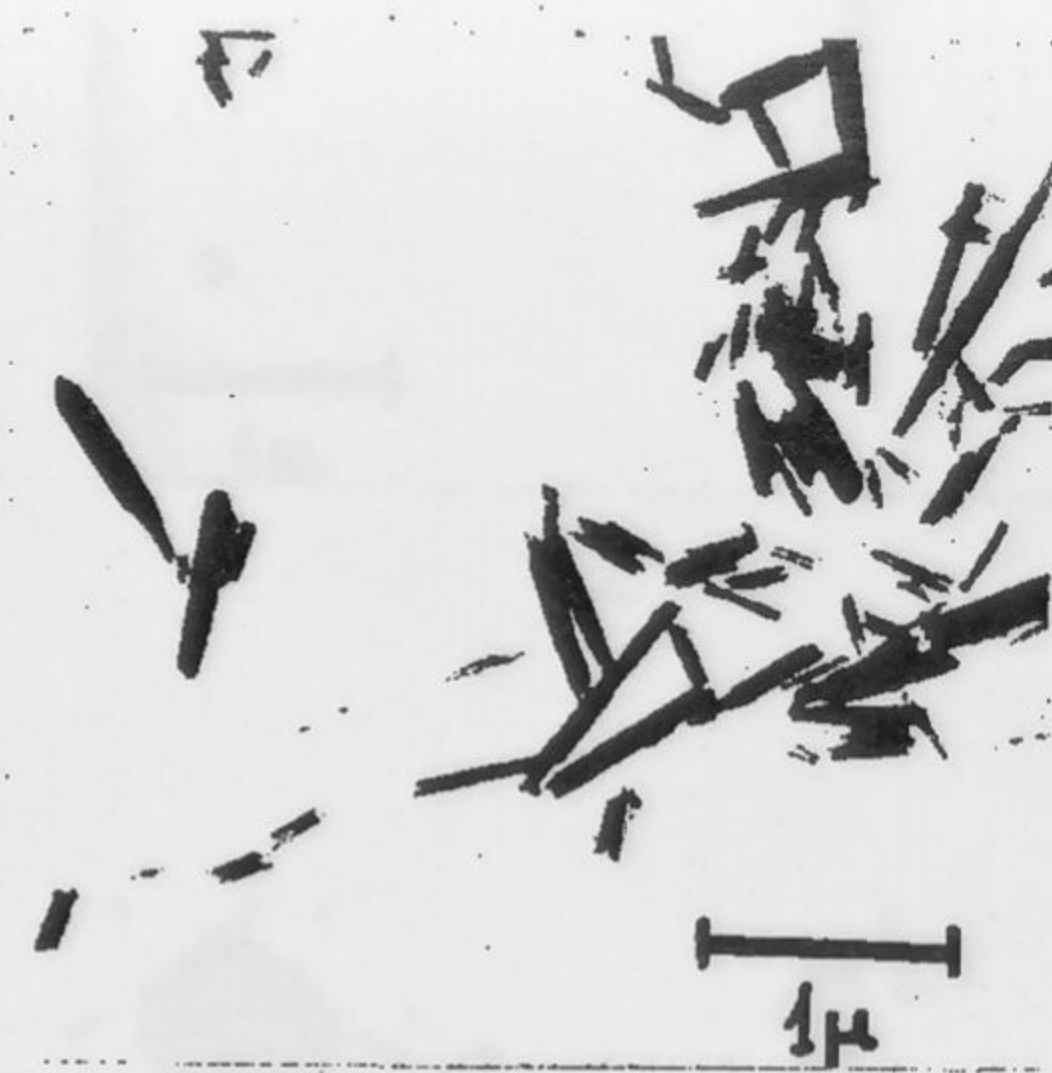
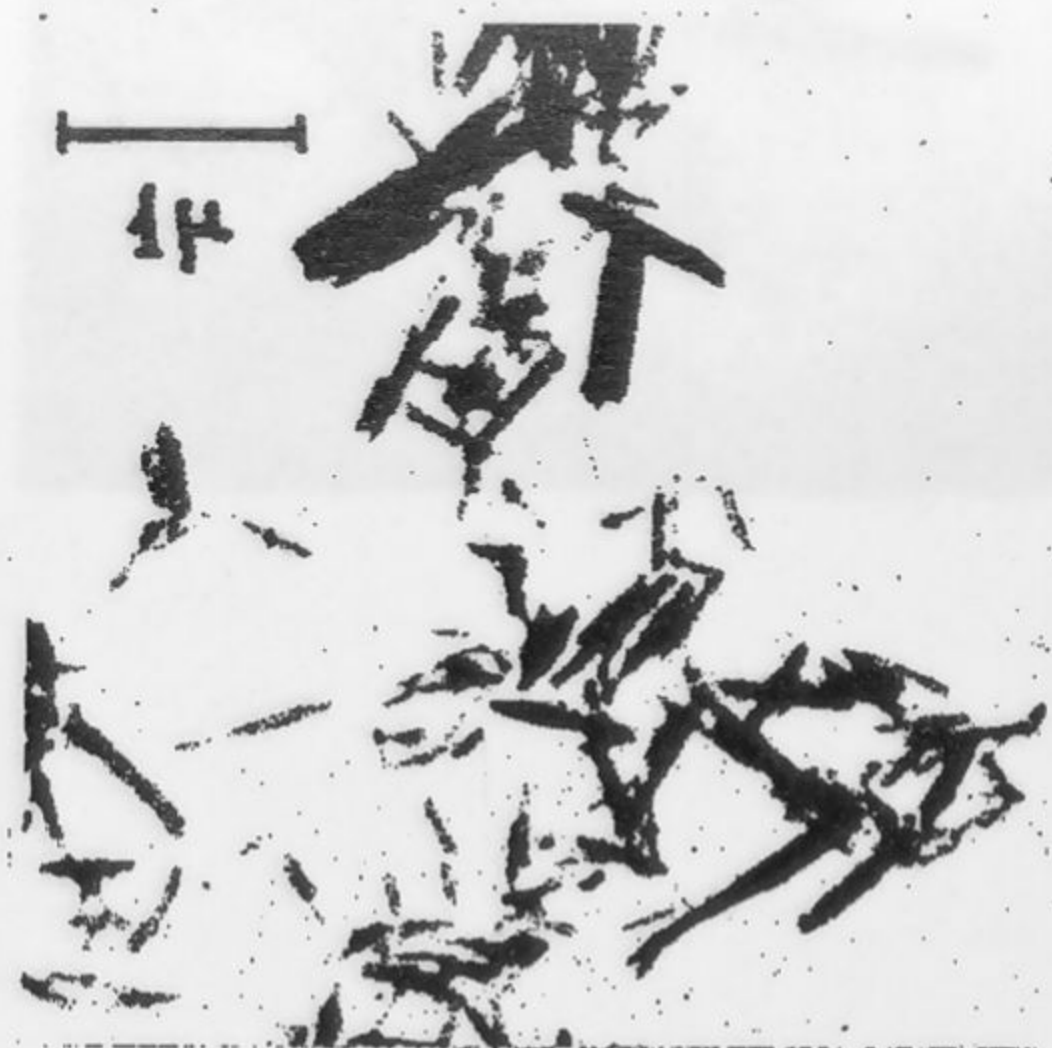


Fig 1-8-IV

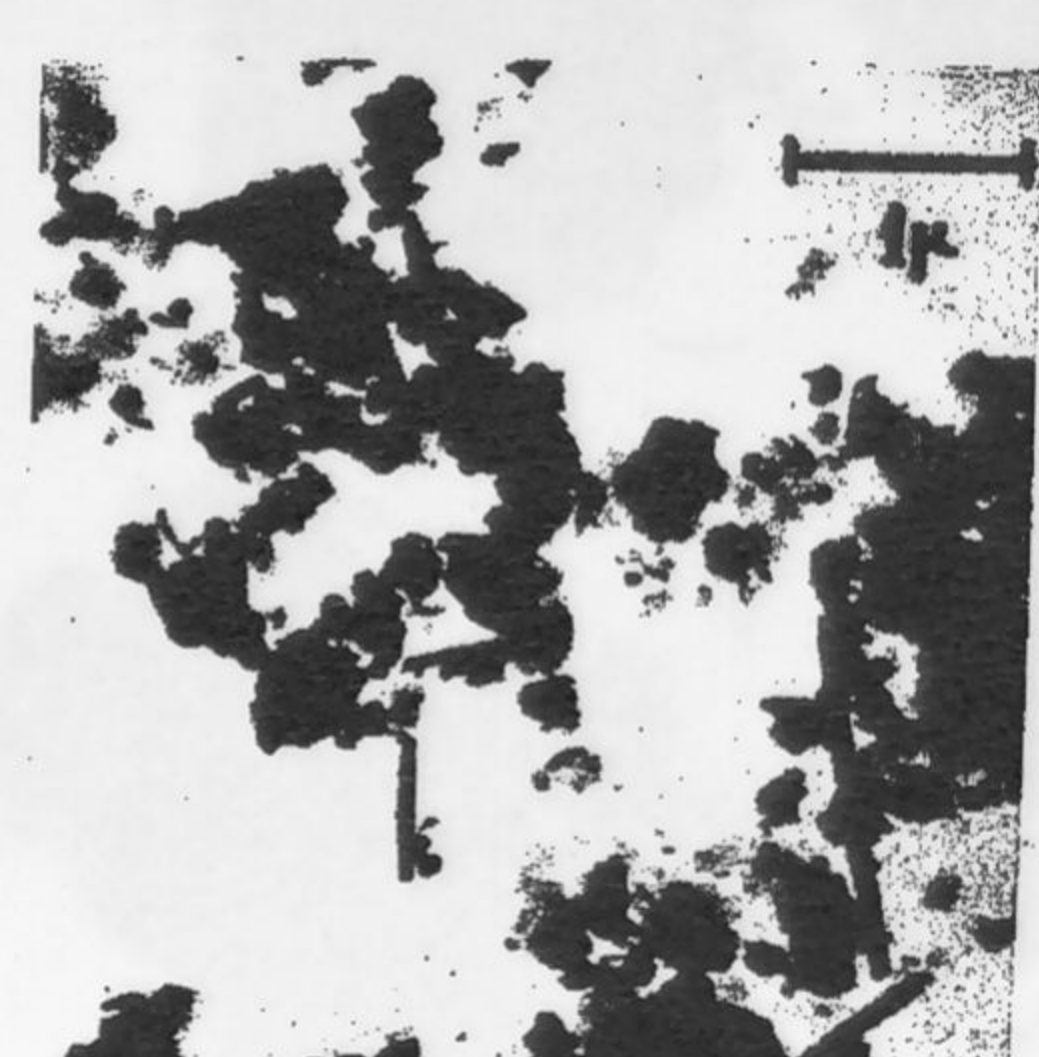
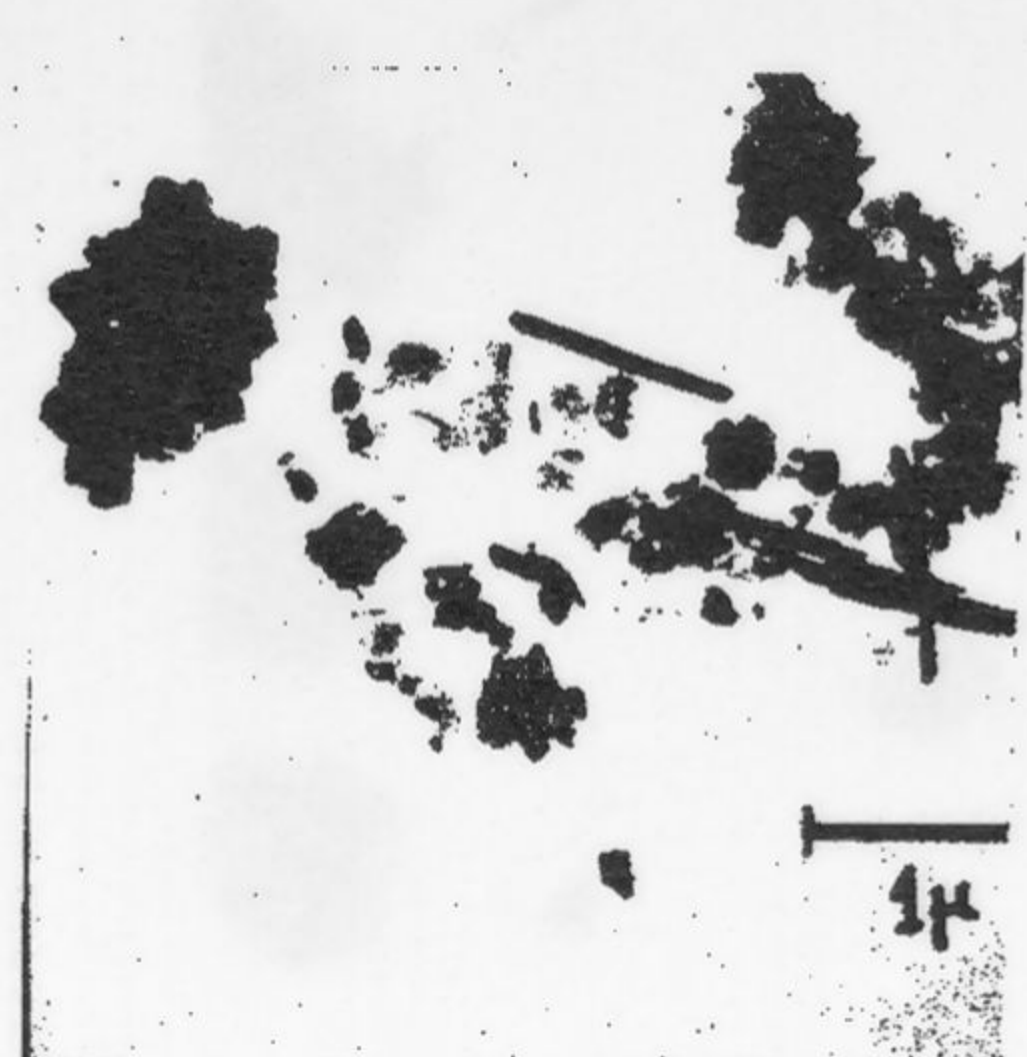
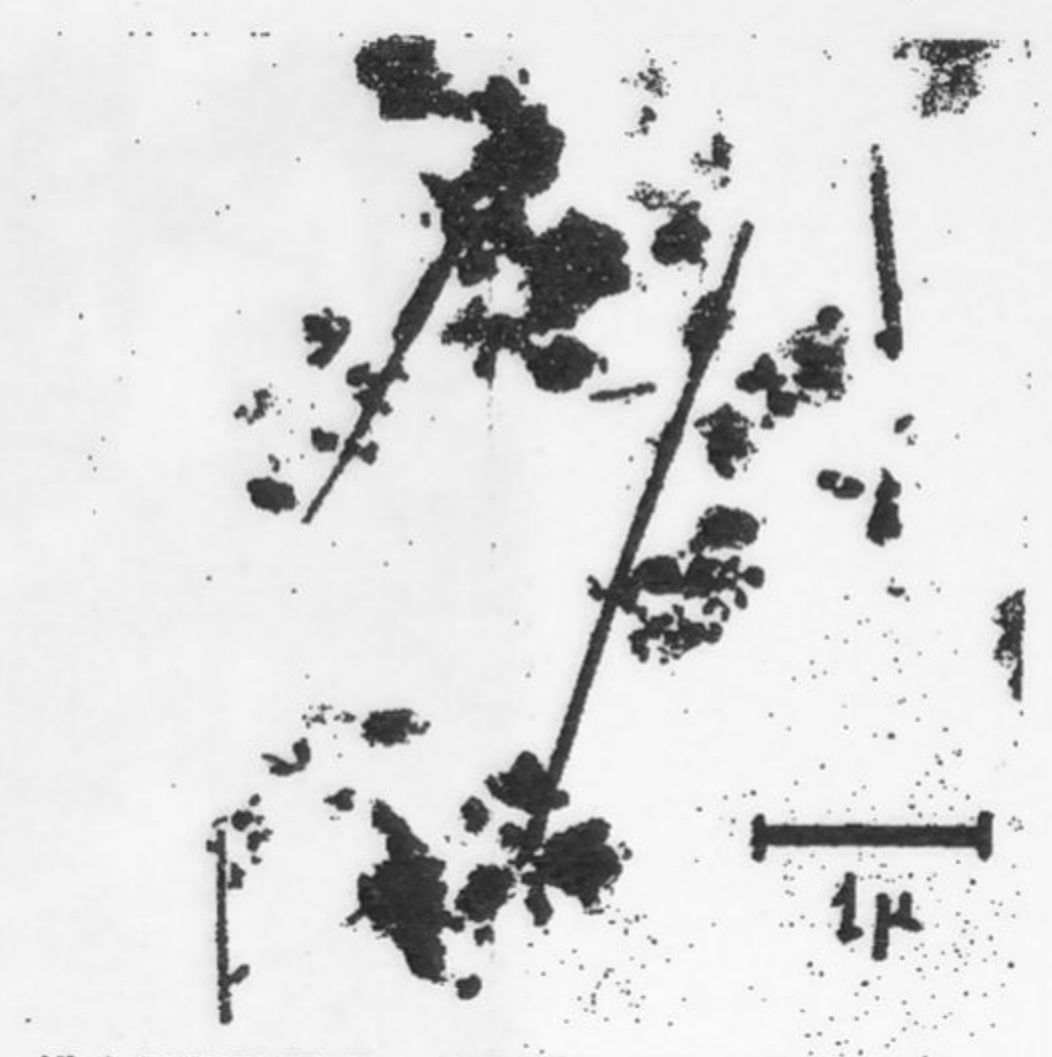
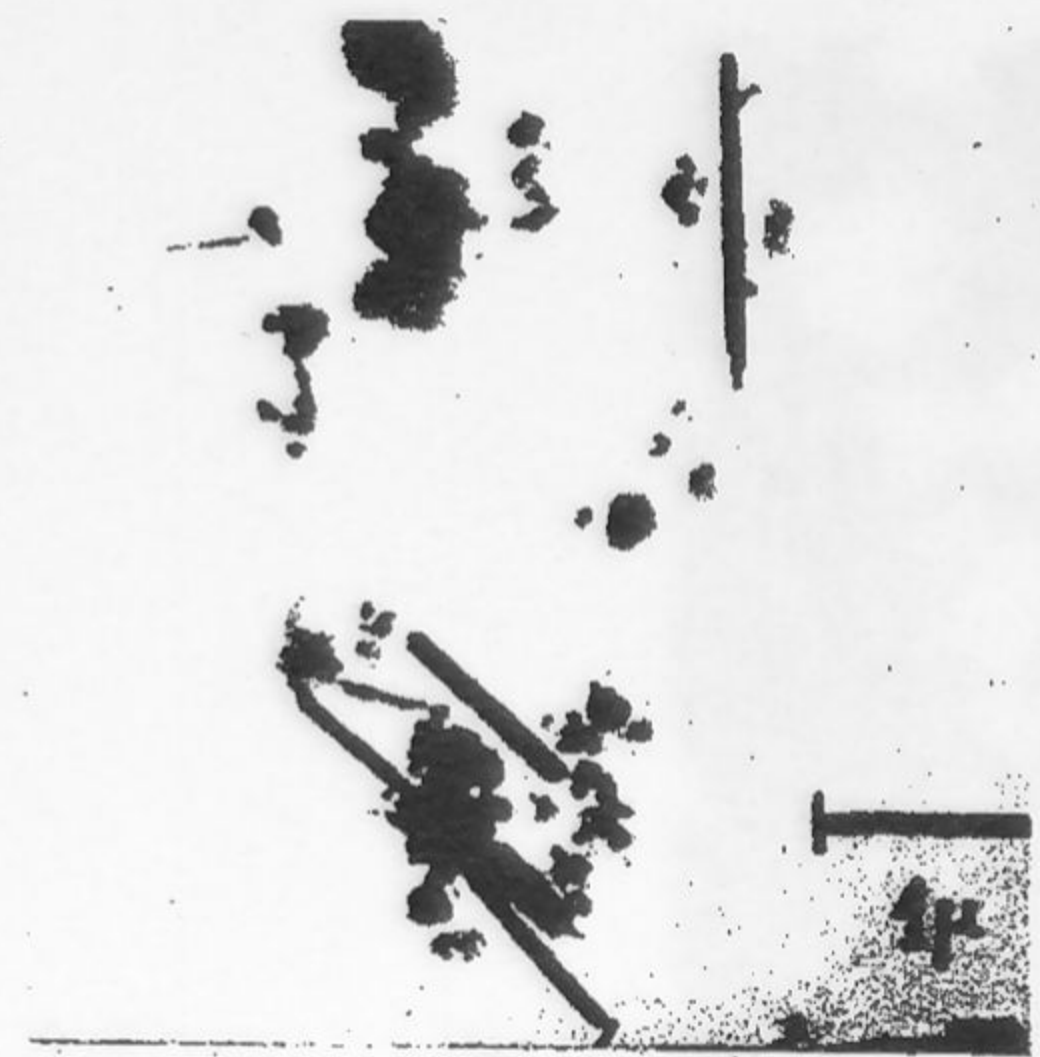
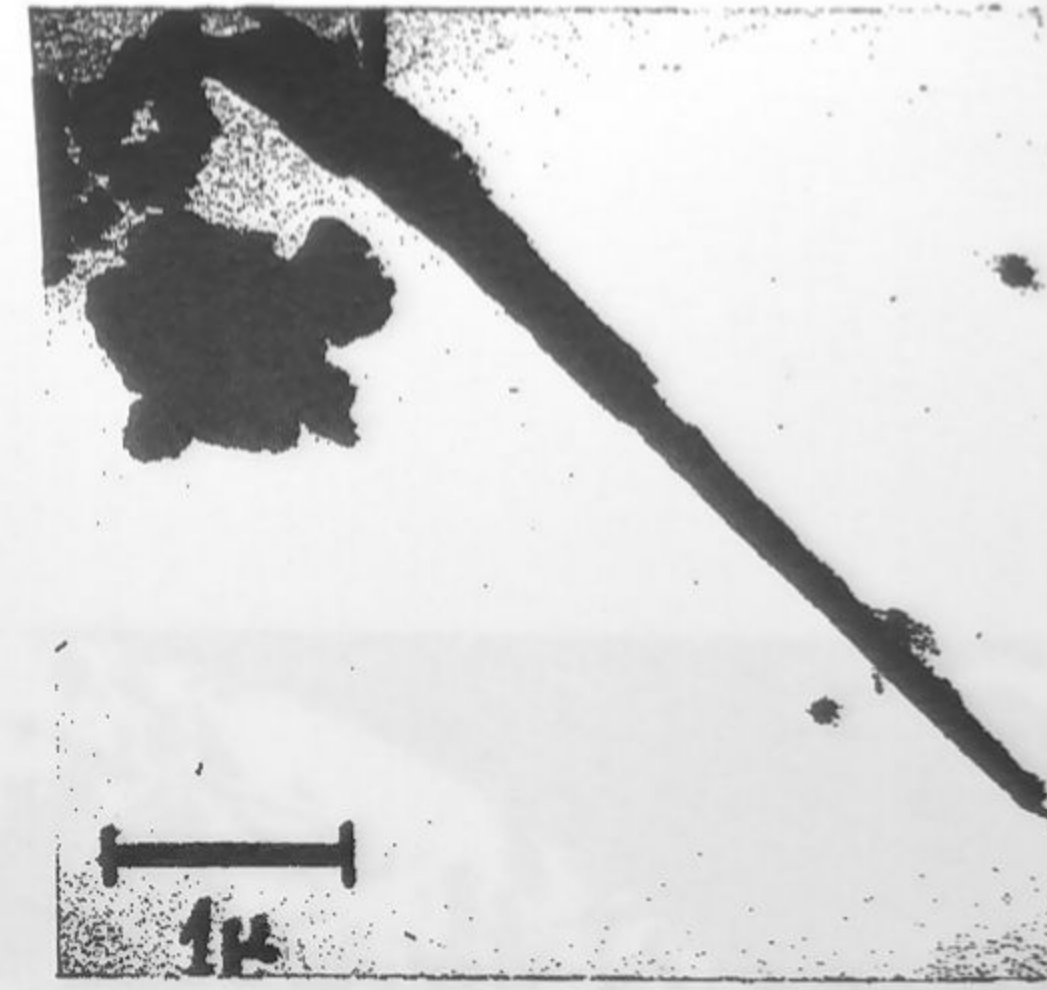
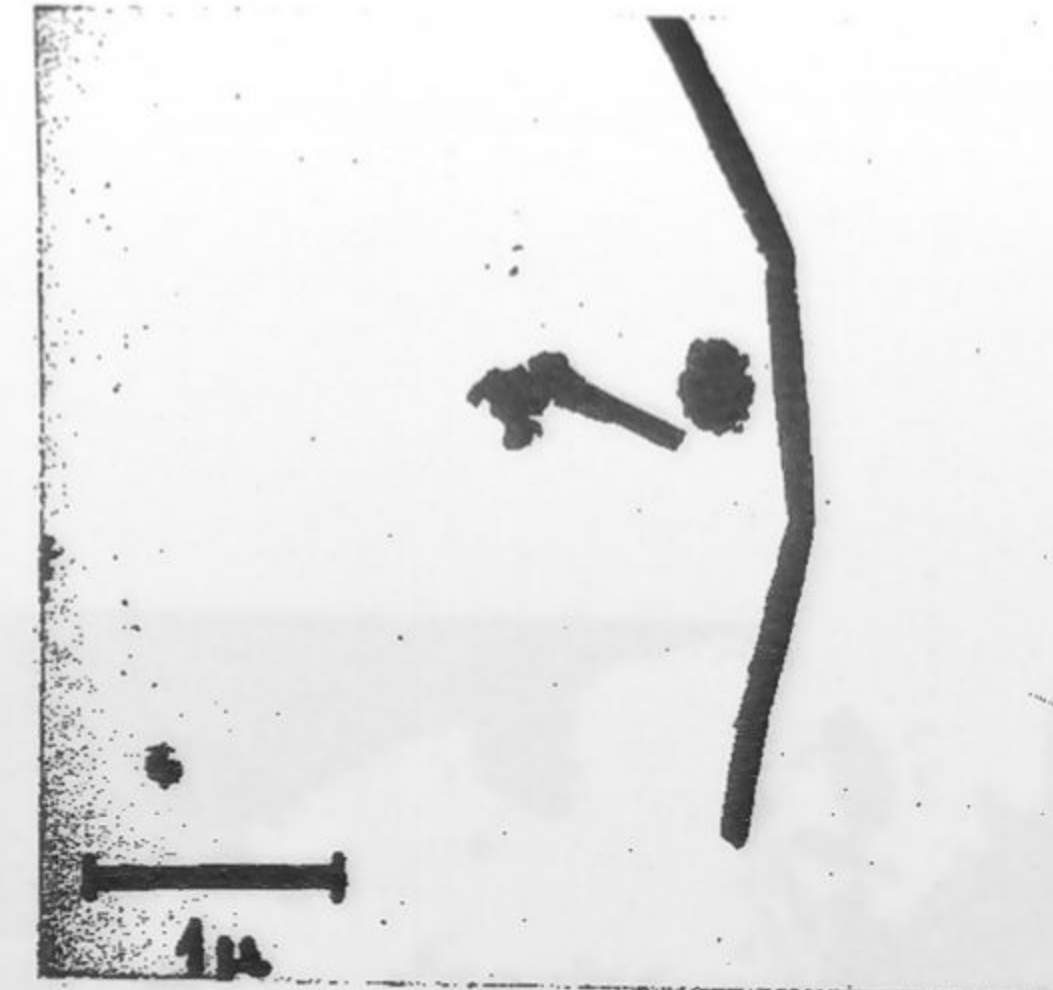
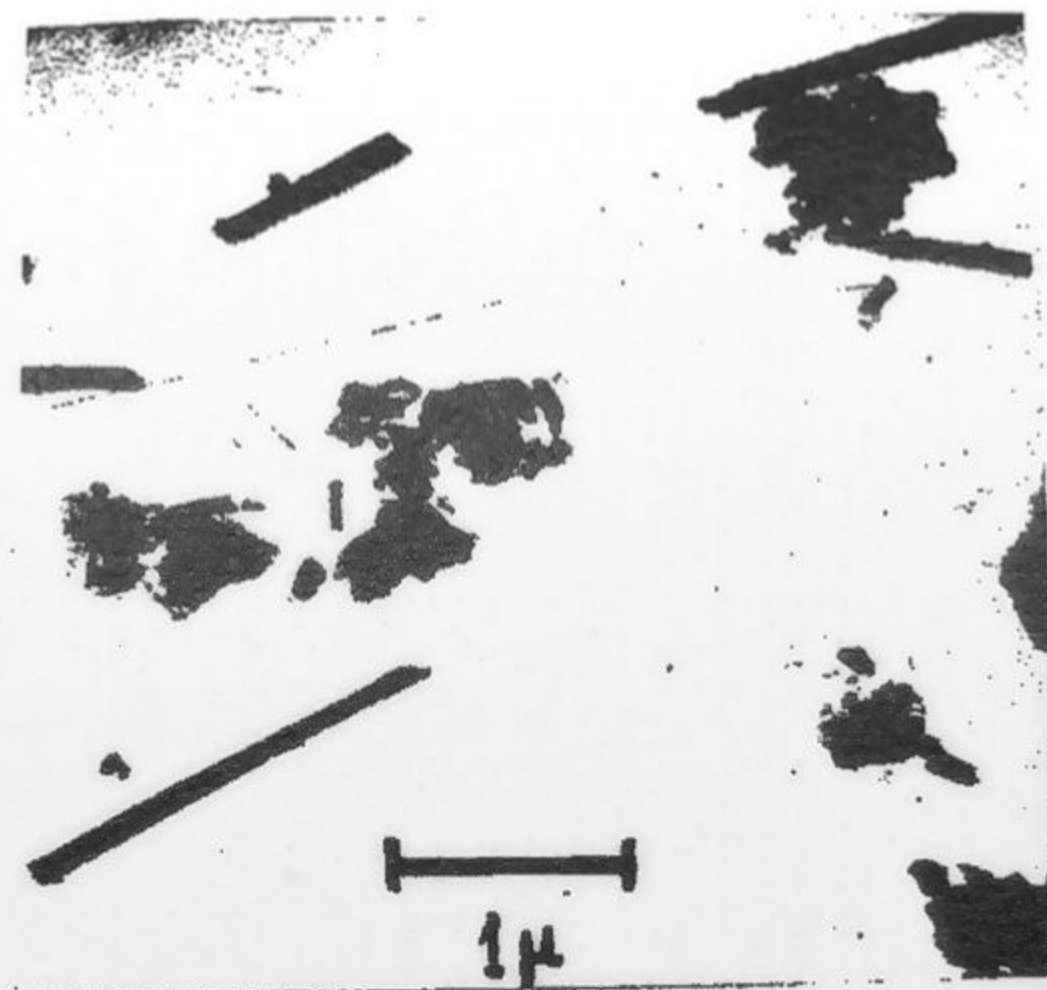
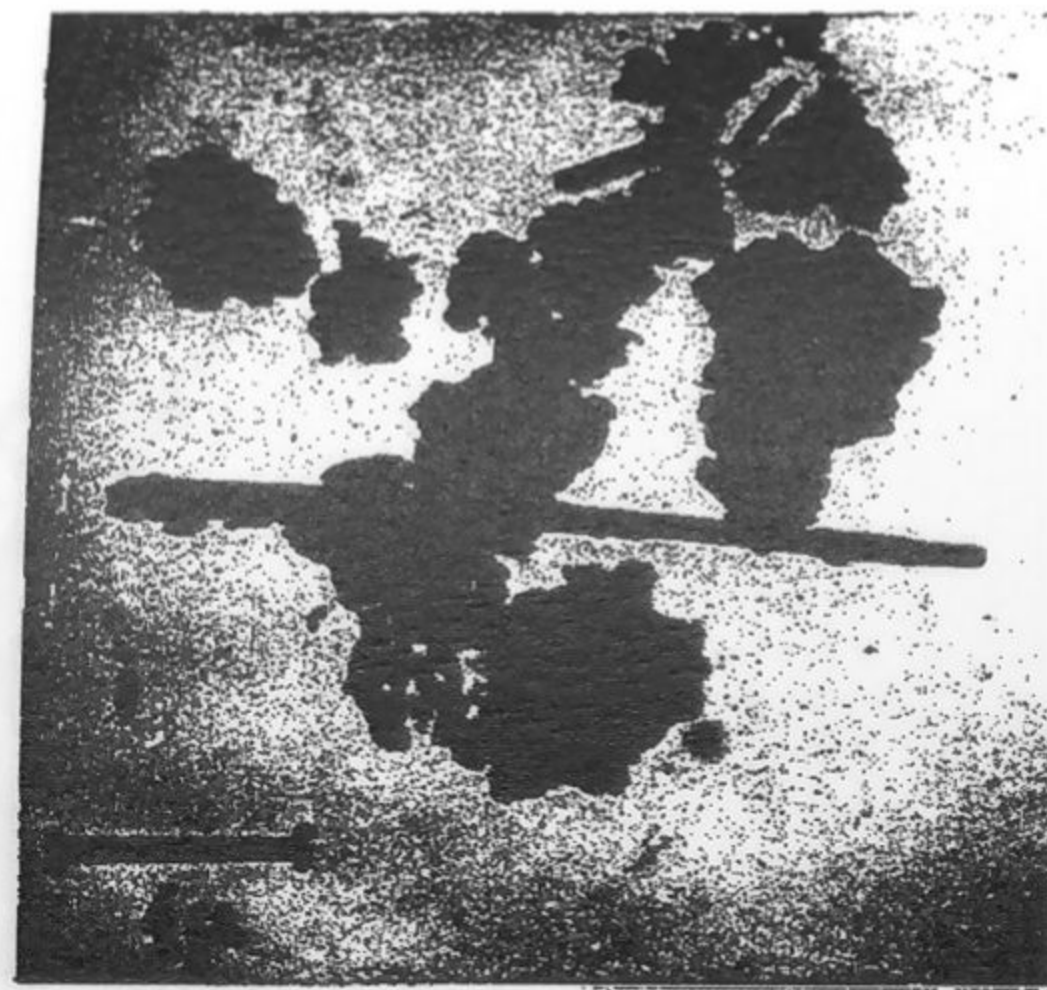
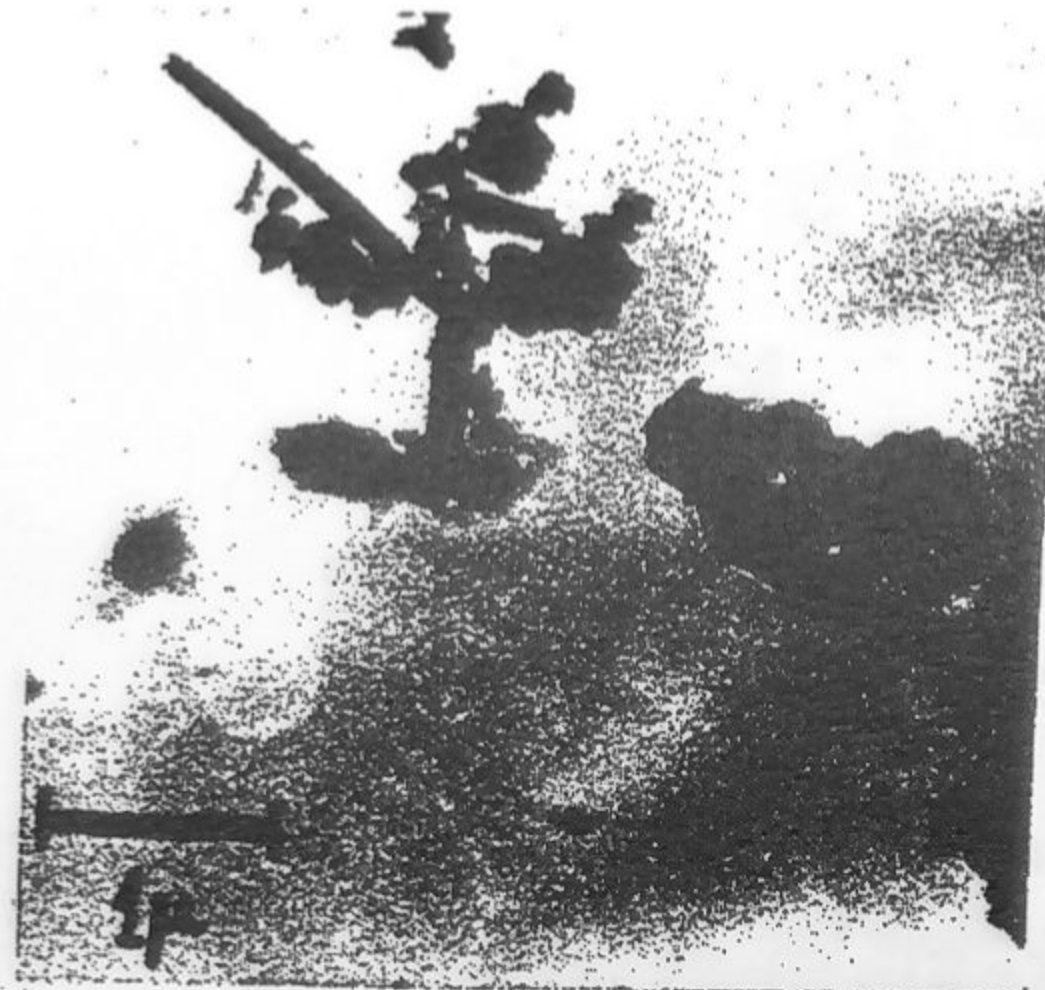


Fig 2-8-IV





a

b

Fig 3-8-IV

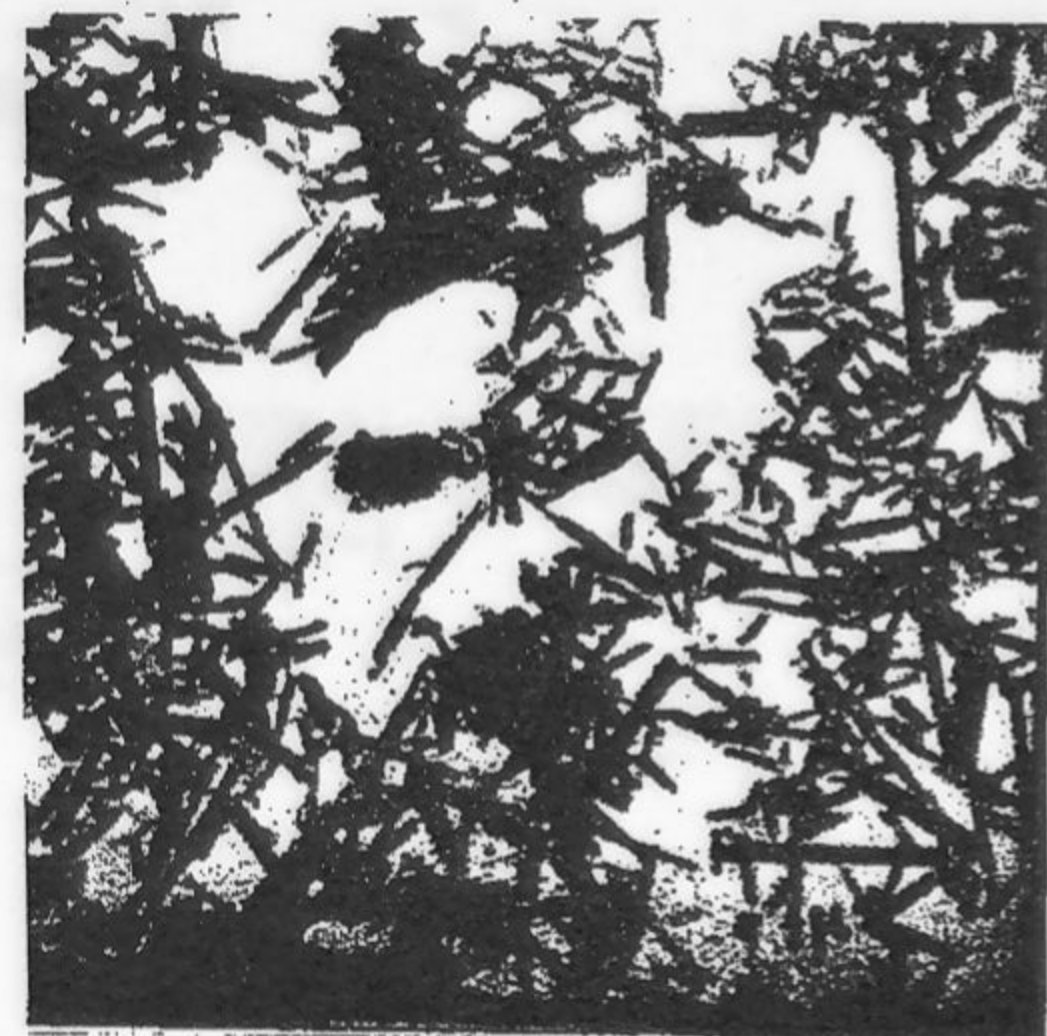


Fig 4-8-IV

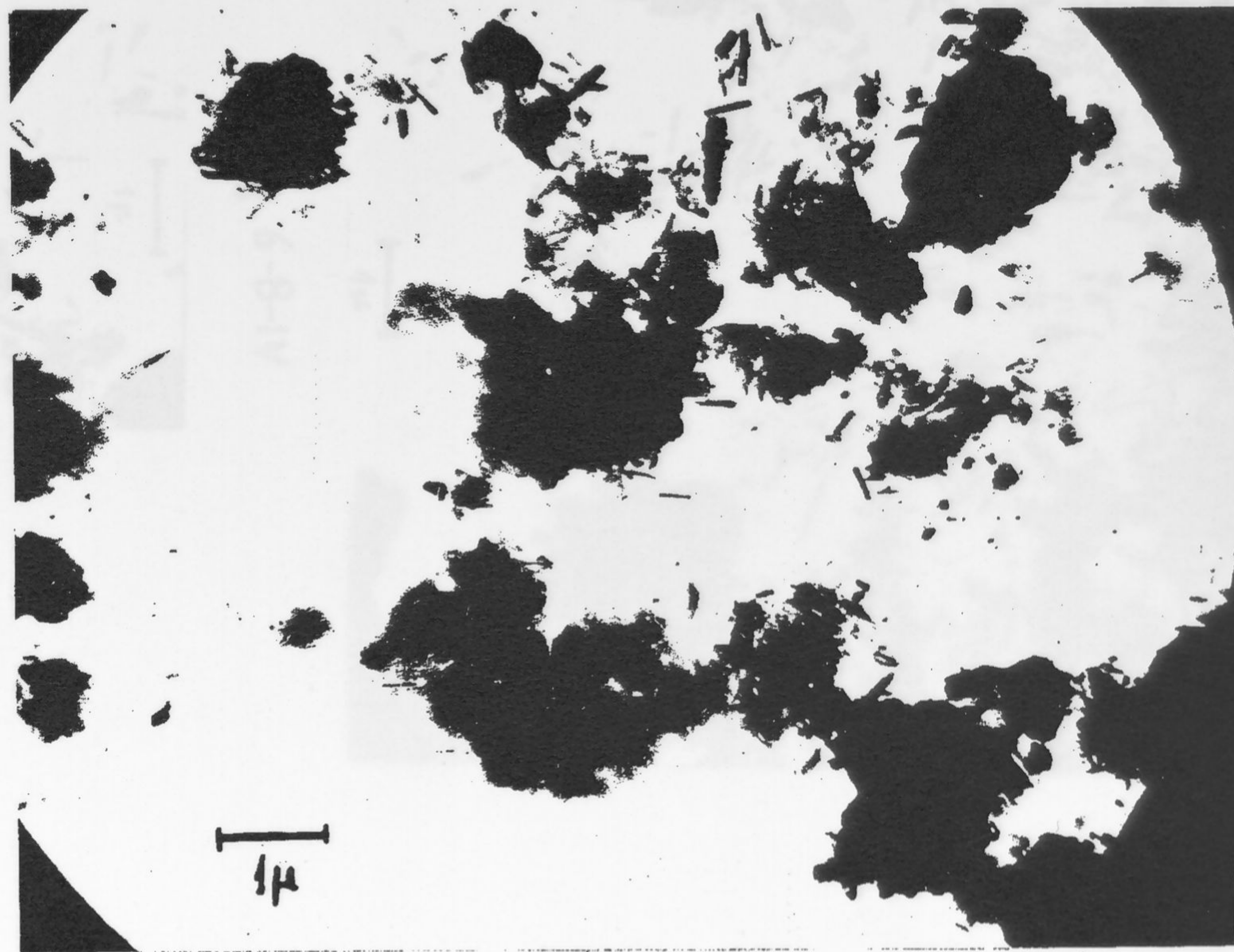


Fig 5-8-IV



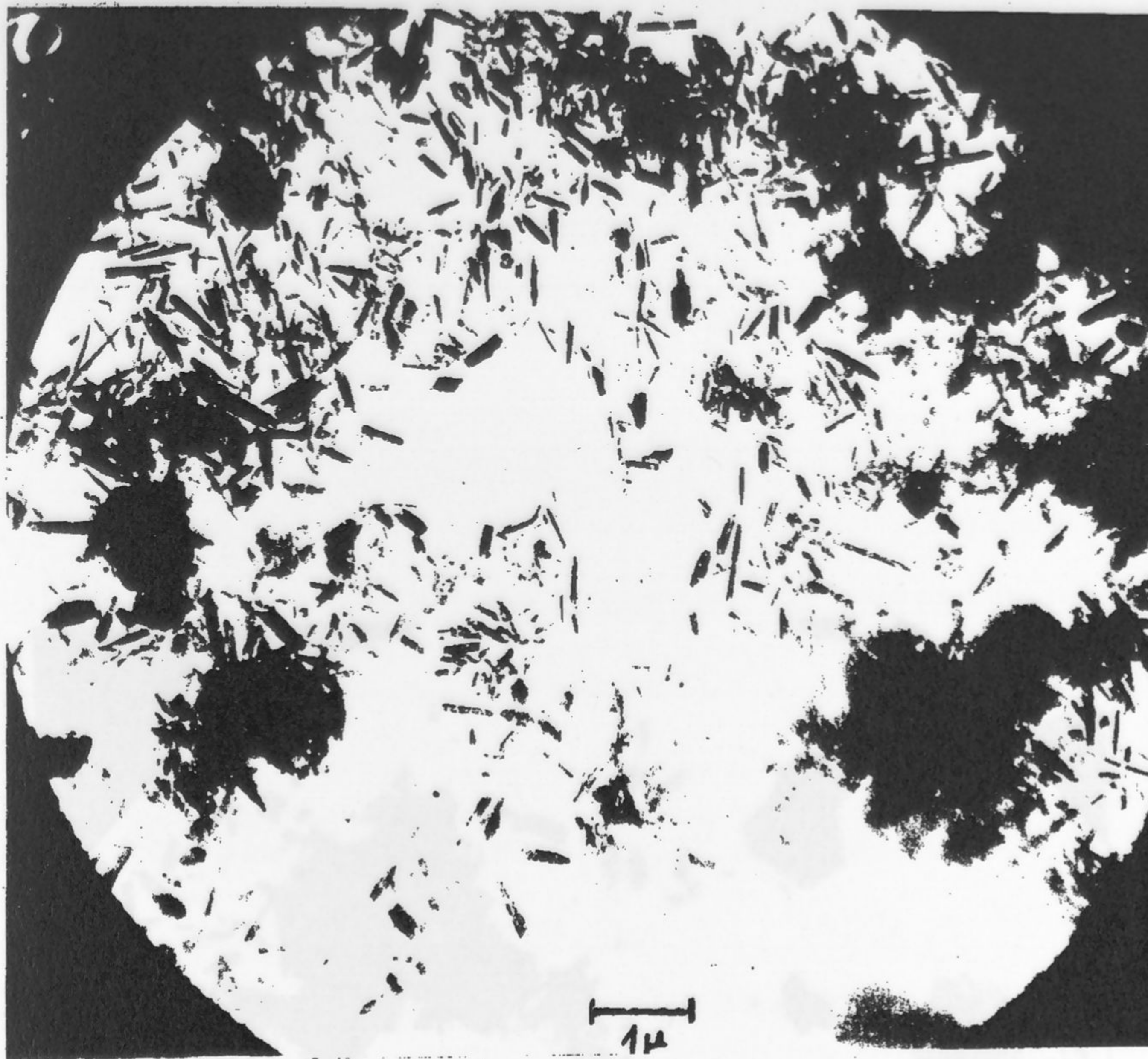


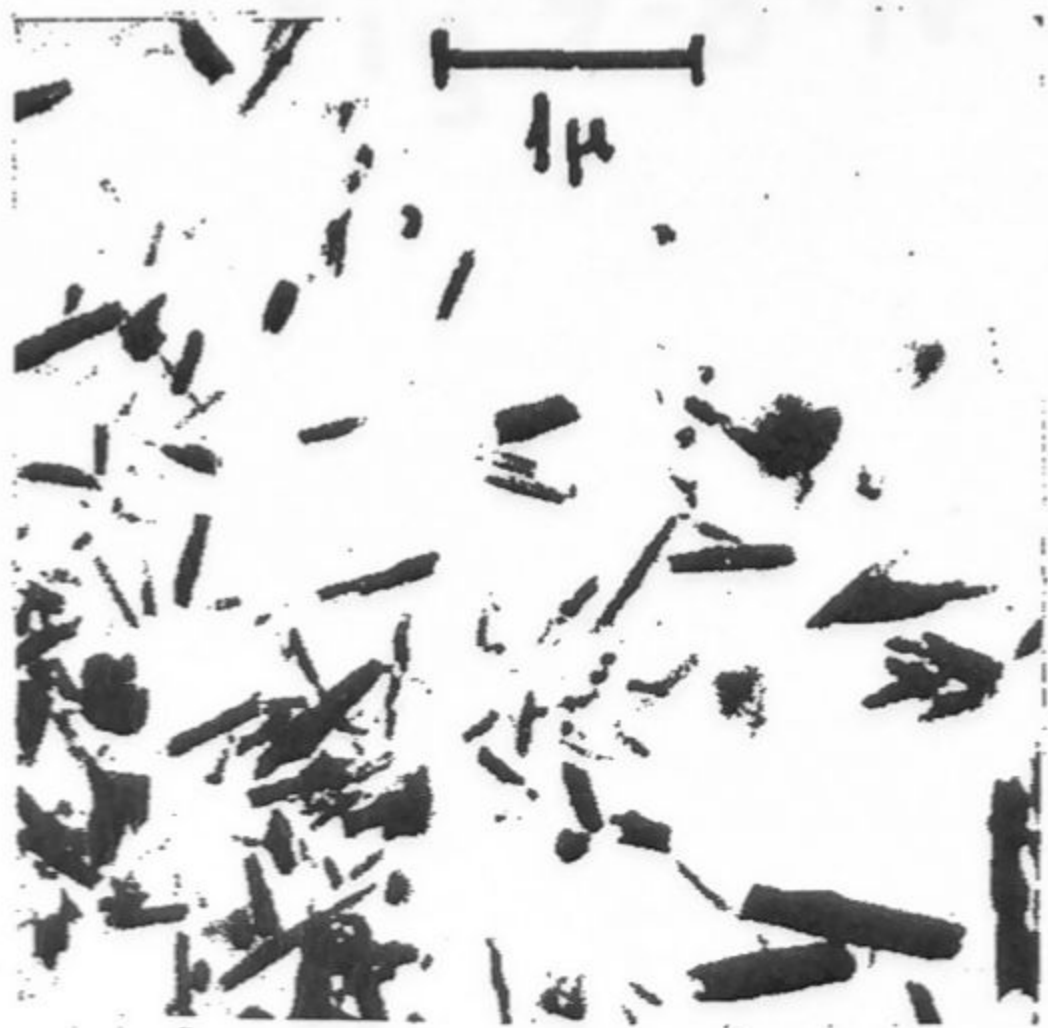
Fig 6-8-IV



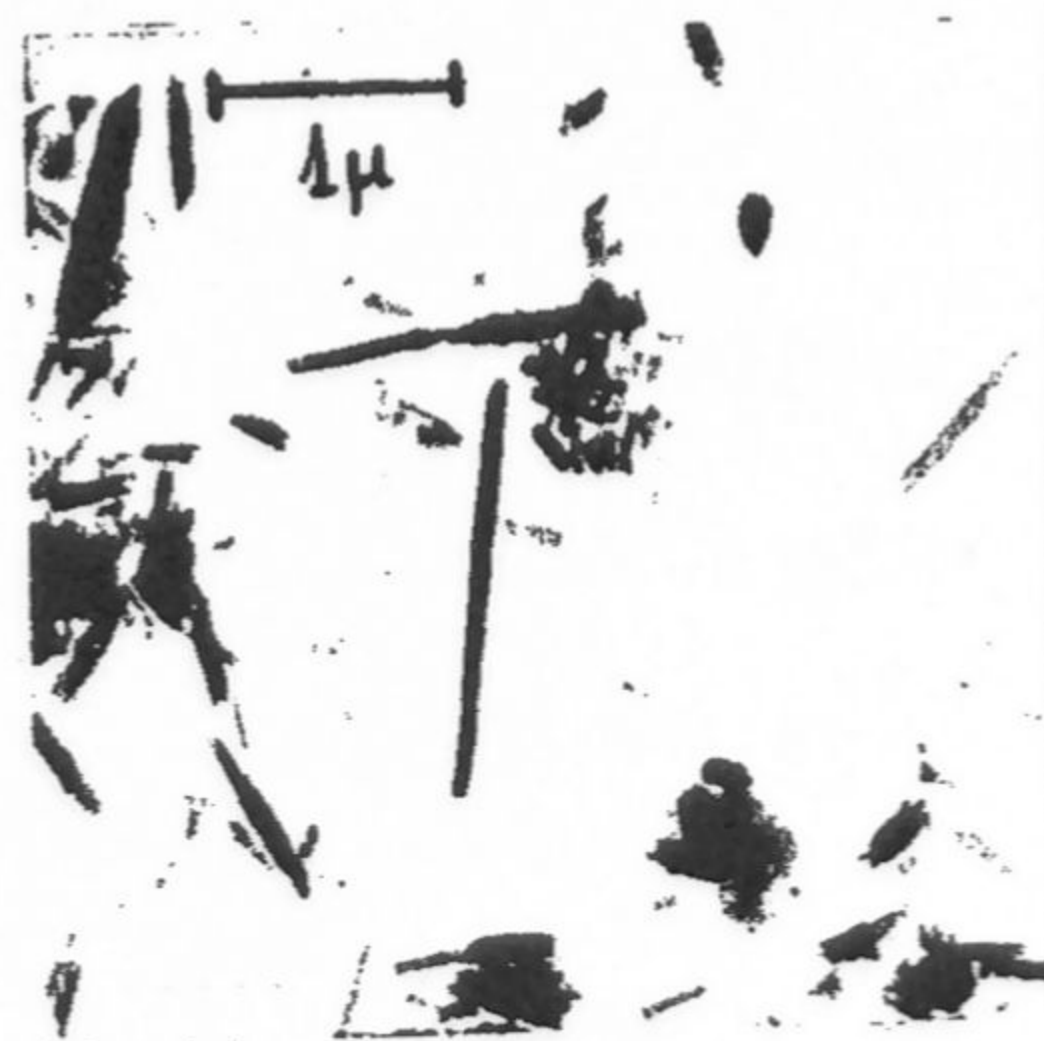
Fig 7-8-IV



a



b



c

Fig 8-8-IV





Fig 9-8-IV



En la fig. 4-8-IV se muestra un campo más denso para la muestra 6 con objeto de dar idea del aspecto general que presentan todas las muestras ya que las fotos anteriores se hicieron en regiones con poca concentración de partículas para estudiar mejor los detalles de las mismas. Las partículas son aquí por término medio más finas que las de las muestras anteriores siendo frecuentes las dimensiones  $0,5 \mu$  long. y  $50 m \mu$   $\phi$ . Existen algunas partículas laminares como las descritas y los tubos aparecen cementados formando agregados.

La fig. 5-8-IV a 9.000 aumentos muestra una visión aún más general y representativa de dicha muestra nº 6, en caso de no efectuar una alta dispersión aparecen unas masas densas, amorfas que cementan las partículas.

La fig. 6-8-IV es una foto de la muestra 13, que corresponde a la muestra media extraída al nivel de la muestra 5.

Existen tubos de diámetros variadísimos desde  $0,5 \mu$  hasta  $< 20 m \mu$ . Las mayores recuerdan de nuevo un enrollamiento de láminas. Existen partículas muy ténues de aspecto geliforme y conglomeradas algodonosas cementando las partículas tubulares.

La fig. 7-8-IV es un detalle de la misma muestra donde puede observarse en el centro una típica forma de "destornillador". Las figuras 8-8-IV a, b, c son detalles de tres fracciones de d.e.  $> 20 \mu$ ,  $20-2 \mu$  y  $< 2 \mu$  respectivamente. Como puede observarse no existe una tal separación por sedimentación. Precisamente <sup>Gutiérrez Ríos y</sup> González García (147) hizo un fraccionamiento de dicha muestra dispersado con polimetacrilato obteniendo 7 fracciones desde  $> 140 \mu$  hasta  $< 0,2 \mu$ .

Su análisis químico, curvas de A.T.G. adsorción de azul de metileno, y



capacidad de cambio de cationes, fueron muy similares. Hemos obtenido las fotografías de difracción de dichas fracciones y muestran una semejanza extraordinaria. Solamente se encuentra como diferencia que la alunita parece concentrarse en las fracciones finas mientras que la haloisita ( $\text{Ha}_4$ ) solo se encuentra en las fracciones 6 ( $2-140 \mu$ ) y 7 ( $> 140 \mu$ ). En resumen de todo lo dicho se observa que aun predominando las partículas tabulares de haloisita en conjunto la masa es muy heterogénea conteniendo otras partículas y conglomerados de los que deben ser responsables la alofana, gibsita y montmorillonita existentes.

La fig. 9-8-IV muestra una fotografía a 10.000 aumentos de la fracción nº 5 ( $1,5-2 \mu$ ). De todos modos la separación no debió ser buena pues la  $\Sigma$  de los porcentajes de fracciones  $< 2 \mu$  solo alcanzó el 37 %



9.- Otras determinaciones complementarias.-

Estudio optico de la fraccion arena.- Un examen previo de las fracciones gruesas al microscopio polarizante y a rayos X, demuestra que la mayor parte son agregados de haloisita y materia amorfa. Una laboriosa desintegracion mecanica y quimica, segun se ha descrito, se efectuó sobre las muestras 2 y 9, es decir, de una muestra de la zona inferior y otra de la superior. En la muestra nº 9 pudieron aislarse algunos cristales que estudiados por rayos X y microscopio petrografico se identificaron como sanidina.

En la muestra nº 2 se identificaron opticamente ortosa y microclino a mas de turmalina, zircon, rutilo, granate, anatasa y biotita.

Analisis espectral semicuantitativo.- Con la idea de buscar algunas relaciones de tipo geoquimico en el sedimento, se hizo un analisis espectrografico semicuantitativo de la serie de muestras.

El resultado de dicho analisis se ha representado de modo comparativo en la Fig. 1-9-IV donde la abundancia se expresa como "muy abundante", "medianamente abundante", "escaso" y "ausente". Esta mayor o menor abundancia se esquematiza mediante la altura del rectangulo correspondiente. Por muy abundante se entiende una cantidad tal que en general seria determinable quimicamente y medianamente abundante representa proporciones tales que seria dudoso el poder determinarlo quimicamente. Para Na y K no se han podido estimar su cuantia aproximada y solo se indica si existen o no.

Como puede observarse no hay diferencias acusadas de unas muestras a otras. Todas contienen abundantes el aluminio, silicio y magnesio, medianamente abundantes el Ca, Fe, y Ti y en cantidad escasa Cr, Cu, Li, Mn y Na.

El potasio sin embargo, presente en todas las muestras de la mitad inferior, solo existe en alguna de la superior. Igual sucede al Ba, que solo existe en una de las muestras de la zona inferior



y en tres de la superior.

El Sr que no existe en los estratos intermedios y el Ni y el Zn que solo existen en la parte inferior del yacimiento.

Es pues notable que la mitad inferior de la formacion sea en cuanto a distribucion geoquimica de los elementos, diferente a la superior, analogamente a lo que sucede con la composicion mineralogica.

Si esta formacion ha nacido de una accion hidrotermal sobre las cineritas y rocas volcanicas, aquellas o éstas sufrieron un cambio manifiesto que dio lugar a diferencias en la distribucion de los elementos y de los componentes mineralogicos.

El caso del potasio puede estar en relacion con la accion mineralizante que conduce a la formacion de alunita.

El caso del Ni podria indicar una procedencia de un magmatismo de rocas mas basicas durante la formacion de la parte inferior del yacimiento. Sin embargo, los estudios del vulcanismo de la region (95) parecen indicar que las fases de emision volcanica fueron por el contrario mas basicas en la epoca mas tardia. Tambien resulta contradictorio que el Ni exista junto a minerales de capas 1:1 en vez de en la zona superior donde existe esmectita, capaz de retener el Ni por su tamaño ionico apropiado. Igual sucede con el Zn. Es posible por tanto que la ligera concentracion de estos elementos en la capa inferior se deba a la existencia de alofana abundante.

En cuanto al Mn, en la Tabla I-9-IV reproducimos los resultados del analisis efectuados por Hoyos y Garcia Chicano (148). Como puede observarse las diferencias no son muy notables, y volvemos a encontrar el hecho paradójico de que si el Mn esta como  $Mn^{2+}$  en la capa octaédrica de algun mineral 2:1 como suponian tales autores, deberia ser mas abundante en las capas superiores donde existe una esmectita. La razon puede estar sin embargo en que durante la formacion de los materiales que dieron



T A B L A 1-9-IV

Porcentajes de MnO en la serie de muestras de Maazza según Hoyos y Chicano (148)

Muestra. Número	% MnO . 10 <sup>-4</sup>
2	303
3	63
4	105
5	138
6	56
7	35
8	40
9	44
10	47



lugar a las capas inferiores, reinaron condiciones mas reductoras dando una mayor movilizacion. Como por otra parte, segun el analisis mecanico, esta parte del sedimento parece que se deposito en aguas mas someras, la oxidacion fue mayor inmovilizandose.

Extraccion con NaOH.- Con la idea de asegurar que el pico de 300° C en la curva de ATD era de gibbita y no de un hidroxido de hierro, y de hacer una determinacion quimica de la gibbita y de los geles existentes se intento aplicar el metodo de extraccion con disolucion de hidroxido sodico descrito por Miss Foster (118), y Taboadela (90). Este habia obtenido resultados positivos en una arcilla de un suelo que contenia como minerales de la arcilla, caolinita e illita, tratando 1 gr. de la muestra con 50 c.c. de solucion de Na OH al 5 % durante 20 minutos a 90° C, tratamiento que no afecta a la limonita. El metodo de Miss. Foster consiste en tratar durante cuatro horas con 75 c.c. de Na OH al 2 %, 1 gr. de muestra a baño maria en tubo de acero inoxidable, lavando por centrifugacion cuatro veces con 50 c.c. de NaOH al 1 %.

Se comenzo efectuando un tratamiento sobre 1 gr. de muestra con 75 c.c. de NaOH al 5% durante 4 horas, introduciendo los tubos en el baño maria a ebullicion. Las curvas de la Fig. 2-9-IV muestran que la gibbita se ha disuelto en las cuatro muestras (2, 3, 4, y 5), pero el pico de la haloisita se ha afectado profundamente, lo que demuestra que la extraccion ha sido demasiado energica. Las fotografias de difraccion muestran muy debilitada la linea a 7'15 y ha desaparecido en efecto la linea de la gibbita. Se ensayo entonces el metodo con NaOH al 2% tal como indica Miss. Foster y el tratamiento fue tambien demasiado riguroso pues se disuelve la haloisita en gran proporcion. Por ello pensando que el ataque era muy riguroso debido



4h

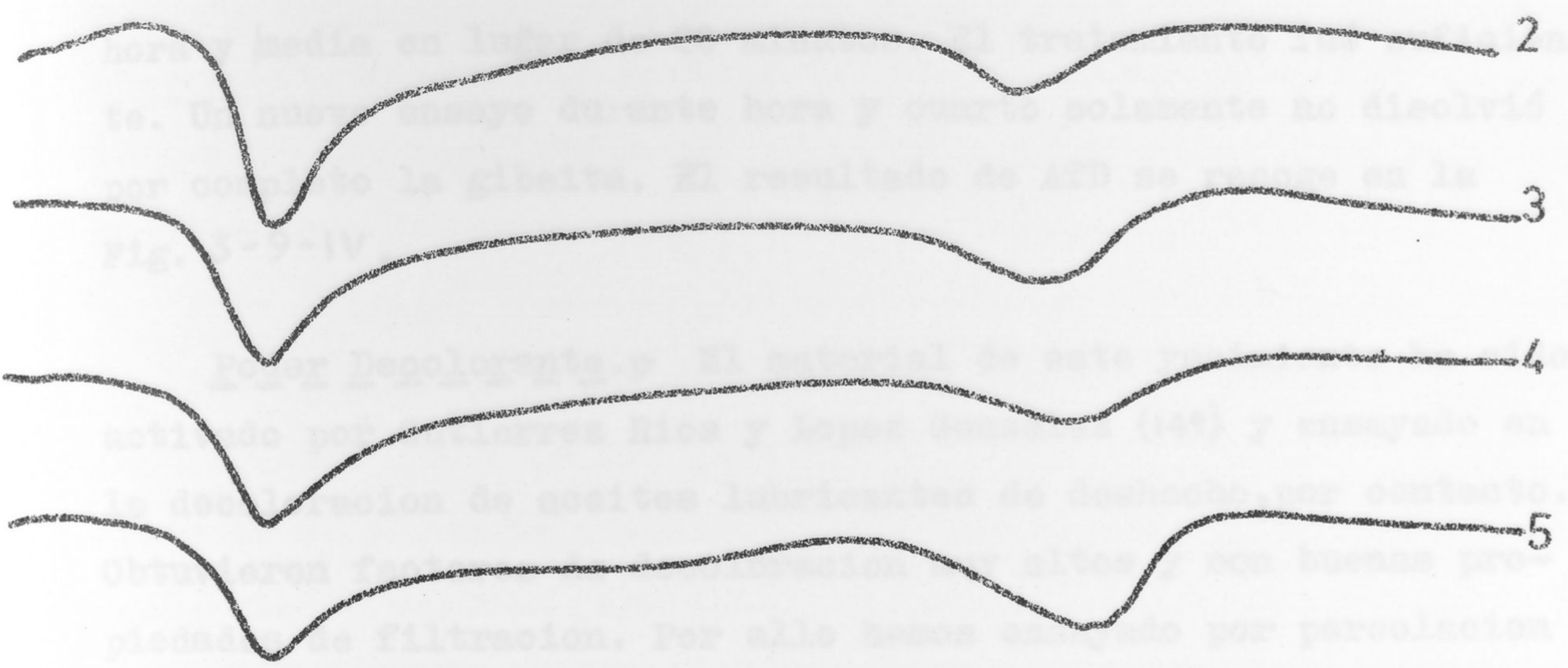


Fig 2-9-IV

1-1/4 h.

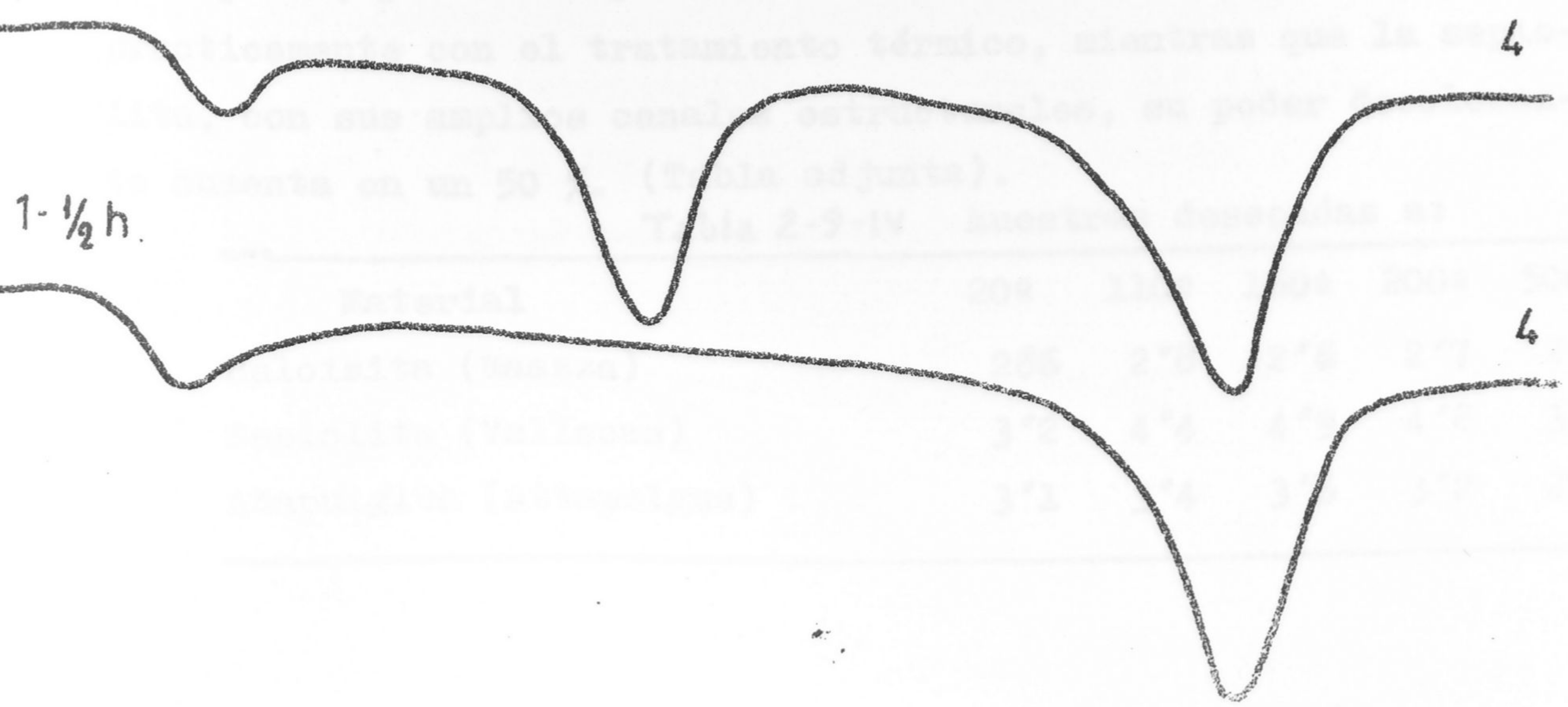


Fig 3-9-IV



al tiempo de tratamiento, se volvió a la concentración recomendada por Taboadela pero manteniéndolo a baño maria durante una hora y media en lugar de 20 minutos. El tratamiento fué suficiente. Un nuevo ensayo durante hora y cuarto solamente no disolvió por completo la gibsita. El resultado de ATD se recoge en la Fig. 3-9-IV.

Poder Decolorante. El material de este yacimiento ha sido activado por Gutierrez Rios y Lopez Gonzalez (149) y ensayado en la decoloracion de aceites lubricantes de deshecho, por contacto. Obtuvieron factores de decoloracion muy altos y con buenas propiedades de filtracion. Por ello hemos ensayado por percolacion previa desecacion a varias temperaturas, es decir, activandolo térmicamente. En la Tabla 2-9-IV se dan los factores de decoloracion a varias temperaturas comparados con los obtenidos en iguales condiciones para Sepiolita de Vallecas y Atapulgita de Atapul-gus Co. En los tres casos se trata de la muestra bruta tamizada a 40-60 serie francesa y calentada a las temperaturas que se indican.

Como puede observarse el poder decolorante es bastante bueno, pero inferior al de los minerales fibrosos. Ademas, como era de esperar, por su composicion mineralogica, no sufre activacion practicamente con el tratamiento térmico, mientras que la sepiolita, con sus amplios canales estructurales, su poder decolorante aumenta en un 50 %. (Tabla adjunta).

Tabla 2-9-IV Muestras desecadas a:

Material	20°	110°	160°	200°	500°
Haloisita (Maazza)	2'66	2'8	2'6	2'7	2'6
Sepiolita (Vallecas)	3'2	4'4	4'9	4'8	3'6
Atapulgita (Attapul-gus)	3'1	3'4	3'6	3'2	2'7



10.- a) Consideraciones generales sobre la composición mineralógica cuantitativa.- En la Tabla 1-10-IV se da una visión comparativa de los resultados del análisis cuantitativo de la serie de muestras con los distintos métodos empleados.

Para Gibbsite los resultados son bastante concordantes y desde luego del mismo orden de magnitud y con una correlación manifiesta (Fig. 1-10-IV A). Los resultados de rayos X son por término medio un 20 % más altos. Las diferencias son sin embargo variables, siendo mayores para aquellos materiales que pierden más agua en la región de 100°C. La razón parece estar en que, como es sabido, una de las causas que más modifican la proporcionalidad entre "area del pico" y "calor de reacción" es la atmósfera que llena los poros del material.

En metahalosita los resultados son altos de modo manifiesto con ATG. Las cantidades estimadas son irreconciliables incluso con la halosita potencial determinada a partir de la sílice y alumina del análisis químico. Puesto que los resultados de rayos X son mucho más bajos, la razón residirá en la existencia de alofana de composición variable y con distinto grado de hidratación. En efecto la alofana pierde su agua de una manera continua (Ross y Kerr) (3), importando el 10 al 15 % hasta 110°C y una cantidad equivalente desde esta temperatura hasta 1000°C. Existe incluso una inflexión a unos 500°C, ligeramente manifestada en las curvas publicadas por Ross y Kerr y muy acusada en las publicadas por Nutting (31). El agua de esta región afectará considerablemente los resultados de la estimación de halosita a base de la pérdida de peso.

Por ello aunque evidentemente existe correlación entre los



10.- a) Consideraciones generales sobre la composición mineralógica cuantitativa.- En la Tabla I-10-IV se da una visión comparativa de los resultados del análisis cuantitativo de la serie de muestras con los distintos métodos empleados.

Para Gibsita los resultados son bastante concordantes y desde luego del mismo orden de magnitud y con una correlación manifiesta (Fig. I-10-IV A). Los resultados de rayos X son por término medio un 20 % más altos. Las diferencias son sin embargo variables, siendo mayores para aquellos materiales que pierden más agua en la región de 100°C. La razón parece estar en que, como es sabido, una de las causas que más modifican la proporcionalidad entre "área del pico" y "calor de reacción" es la atmósfera que llena los poros del material.

En metahalosisita los resultados son altos de modo manifiesto con ATG. Las cantidades estimadas son irreconciliables incluso con la halosisita potencial determinada a partir de la sílice y alumina del análisis químico. Puesto que los resultados de rayos X son mucho más bajos, la razón residirá en la existencia de alofana de composición variable y con distinto grado de hidratación. En efecto la alofana pierde su agua de una manera continua (Ross y Kerr) (3), importando el 10 al 15 % hasta 110°C y una cantidad equivalente desde esta temperatura hasta 1000°C. Existe incluso una inflexión a unos 500°C, ligeramente manifestada en las curvas publicadas por Ross y Kerr y muy acusada en las publicadas por Nutting (31). El agua de esta región afectará considerablemente los resultados de la estimación de halosisita a base de la pérdida de peso.

Por ello aunque evidentemente existe correlación entre los



T A B L A 1-10-IV

Resultados de la determinación cuantitativa con los diversos métodos empleados

Mineral	Gibsita			Halosisita y Metahalosisita					Montmorillonita			Alunita		
	Técnica Nº	A.T.G.	A.T.D.	R-X	A.T.G.	A.T.D.	Rayos X		A.T.G.	Desor- ción de E.G.	R-X	A.T.G.	A.T.D.	R-X
						H <sub>2</sub>	H <sub>4</sub>	ΣH						
2	17	17	25	69	35	42	-	42	-	-	-	-	-	-
3	11	12	14	83	45	40	1	41	-	-	-	-	-	-
4	29	32	36	78	32	36	3	39	-	-	-	-	-	-
5	19	16	25	72	33	40	-	40	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	87	40	33	10	43	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	61	32	31	5	36	(26)	6	3	9	5	10
8	-	-	-	61	27	15	5	20	(22)	12	13	13	6	13
9	-	-	-	54	18	20	5	25	(16)	23	5	24	26	24
10	-	-	-	62	18	21	3	24	(16)	26	15	15	13	19

H<sub>2</sub> = Metahalosisita

H<sub>4</sub> = Halosisita



resultados, la oscilación es considerable y siempre con resultados, más altos por ATG (Fig. 1-10-IVB). La correlación entre los resultados de ATD y rayos X (Fig. 1-10-IVC) se ajustan mejor a una recta de 45° aunque por igual razón con notables oscilaciones. Probablemente el calor de deshidratación del agua ligada a la alofana es bajo y hace que los resultados de ATD sean más comparables con los de rayos X que los de ATG.

Los porcentajes de haloisita determinados por difracción de rayos X y desorción de E.G. muestran una gran discrepancia.

La posibilidad de que los resultados de desorción de E.G. sean altos parece poco probable. En efecto, una de las razones podría ser la contribución de la alofana a la retención de E.G. pero esto no parece lógico en nuestro caso ya que el cálculo está hecho por diferencia entre la retención de E.G. de las muestras naturales y las calentadas a 110° y ésta temperatura parece muy baja para que la alofana pierda su capacidad de solvatación.

Tampoco puede suponerse que se deba a una solvatación de parte de la metahaloisita ya que los ensayos de tratamiento térmico de la MPI-13 demostraron que la temperatura y el tiempo elegidos fueron suficientes para que perdiese su capacidad de solvatación interlaminar.

La razón de la discrepancia puede ser entonces debida a que los valores deducidos por difracción de rayos X sean efectivamente bajos, bien por la dificultad de segregación del área bajo el pico a 11 Å o bien porque hemos utilizado como relación entre los poderes reflectantes de metahaloisita y haloisita el valor aproximado 4 y en nuestro caso se trata de un solvato con E.G. desconociendo la contribución de la sustancia orgánica interlaminada. el poder reflectante.



En montmorillonita, los resultados de más confianza deben ser los obtenidos por medida de área interna a no ser que intervenga de modo importante la materia amorfa existente si esta pierde su poder de solvatación a la temperatura de 600°C. Los de ATG se han deducido por cálculo según se indica en la página 114 ) y por tan to arrastran el error del agua de la materia amorfa. En conexión con ello debe estar el que las capacidades de cambio, como se indi- co anteriormente, estén más de acuerdo con la composición mineraló- gica deducida por ATG que la deducida de otros métodos.

Los resultados de rayos X deben ser bajo por el error que se comete al leer las áreas bajo el pico en una zona de fondo muy al- to. Posiblemente trabajando con agregados orientados los resultados serian de mayor garantía que los obtenidos.

Los resultados para Alunita muestran una clara correlación es- pecialmente los de ATG y rayos X (Fig. 1-10-IV D) aunque estos son en general más altos. Respecto a ello téngase en cuenta que la descom- posición del sulfato aluminico de la alunita sucede en un interva- lo de temperatura amplio y sin una inflexión manifiesta en la cur- va termogravimétrica, por lo que la pérdida de peso correspondien- te es difícil de estimar con exactitud, en una mezcla como la pre- sente. Los resultados de ATD respecto a los de difracción de rayos X son bajos por la dificultad de segregar el área del pico corres- pondiente.

Si se hace una media de la composición mineralógica obtenida con los métodos de más garantía (Tabla 2-10-IV) y se suman los resul- tados teniendo en cuenta que las impurezas de feldespato, cuarzo, etc. no deben llegar al 10 %, resulta que las muestras tienen por término medio un 40 % de alofana.



Fig. 1 - m.l.v.

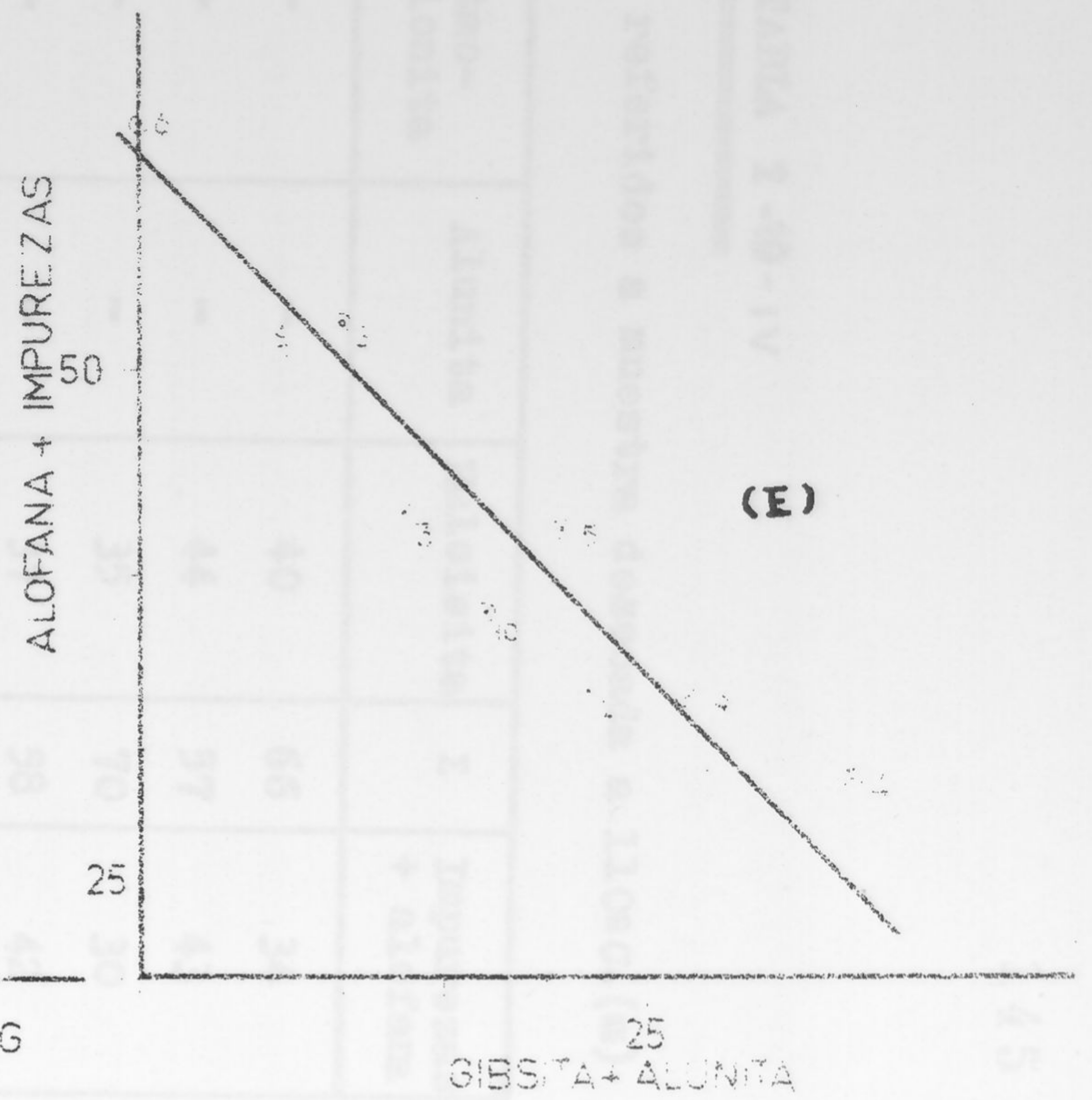
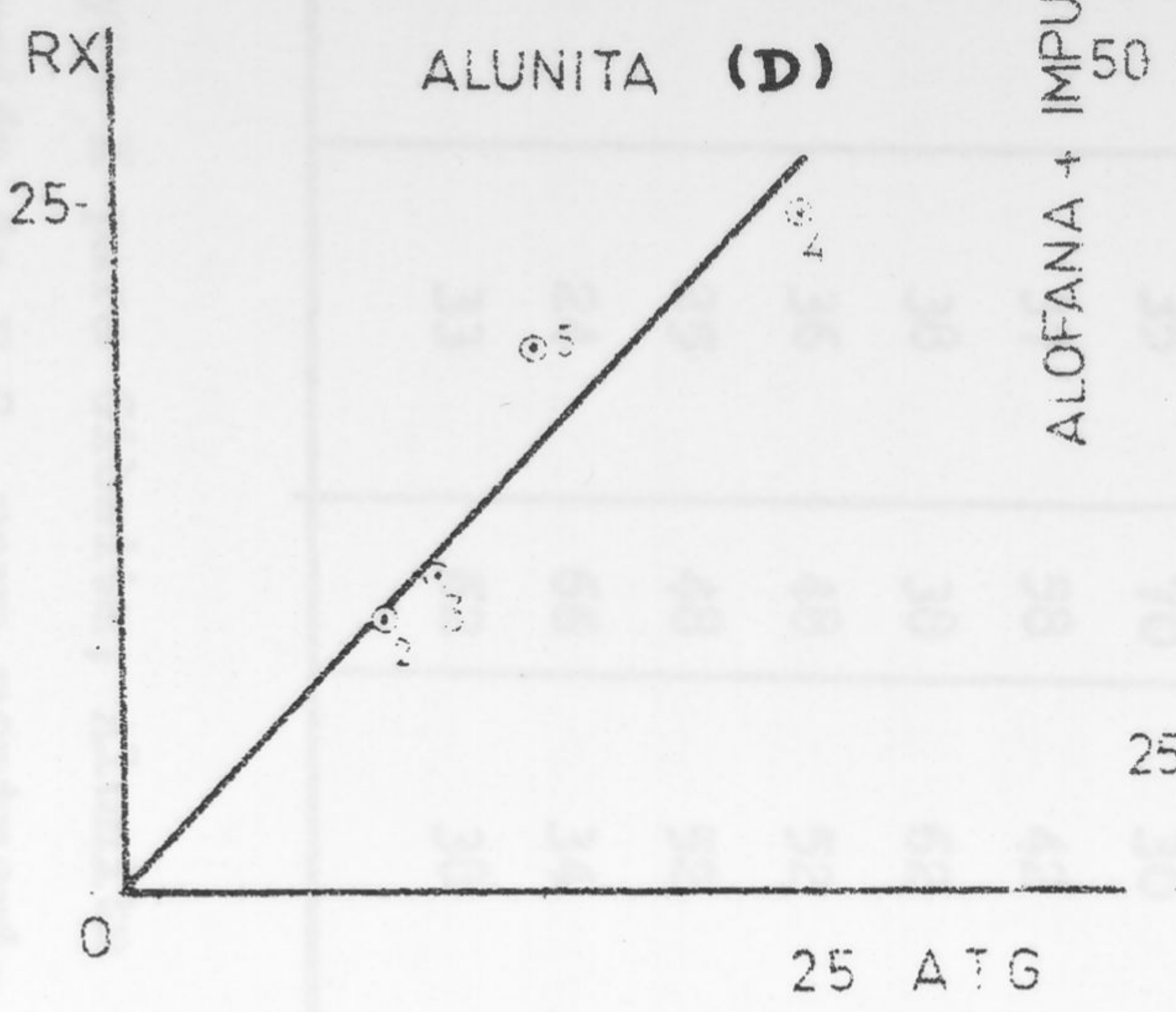
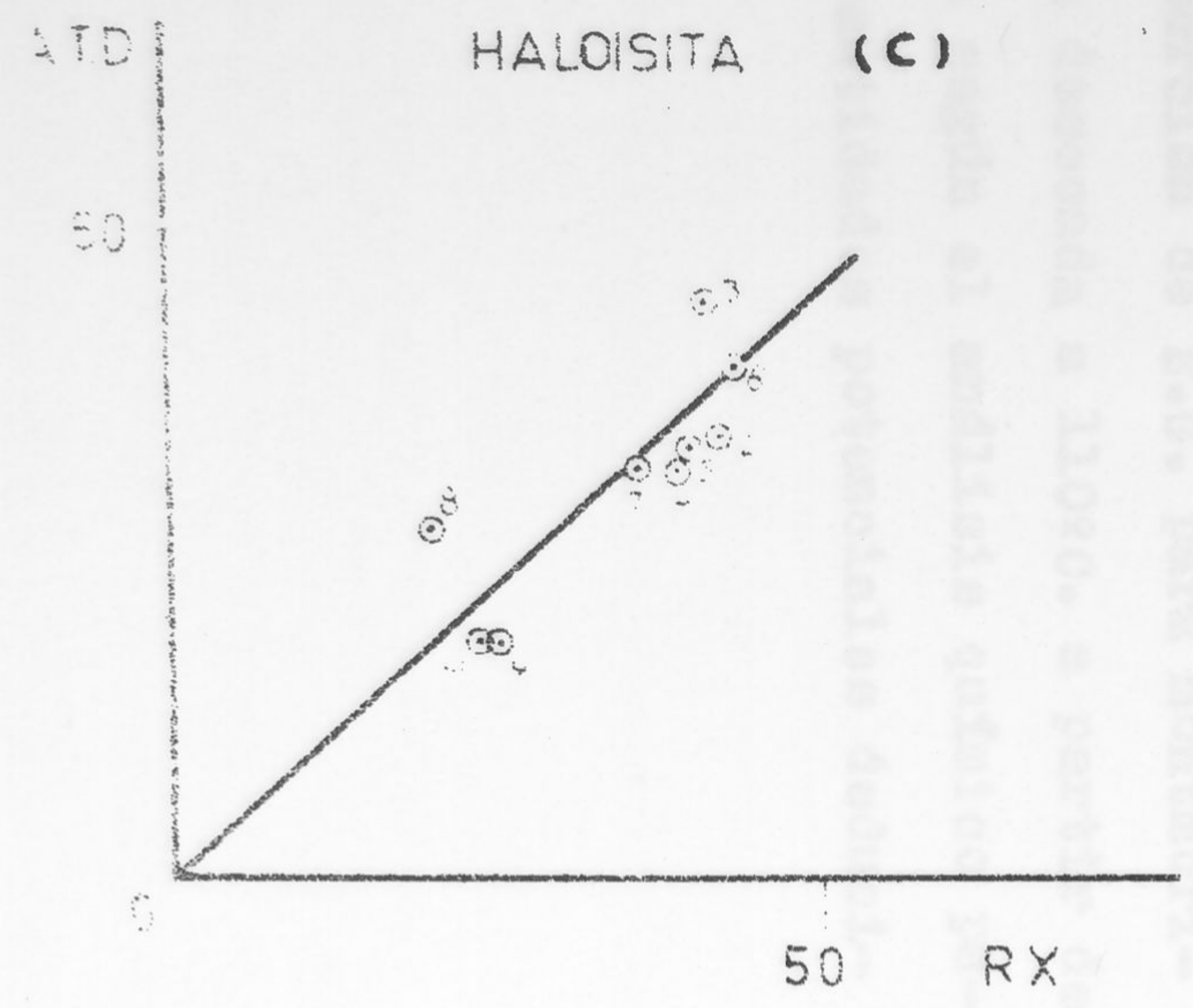
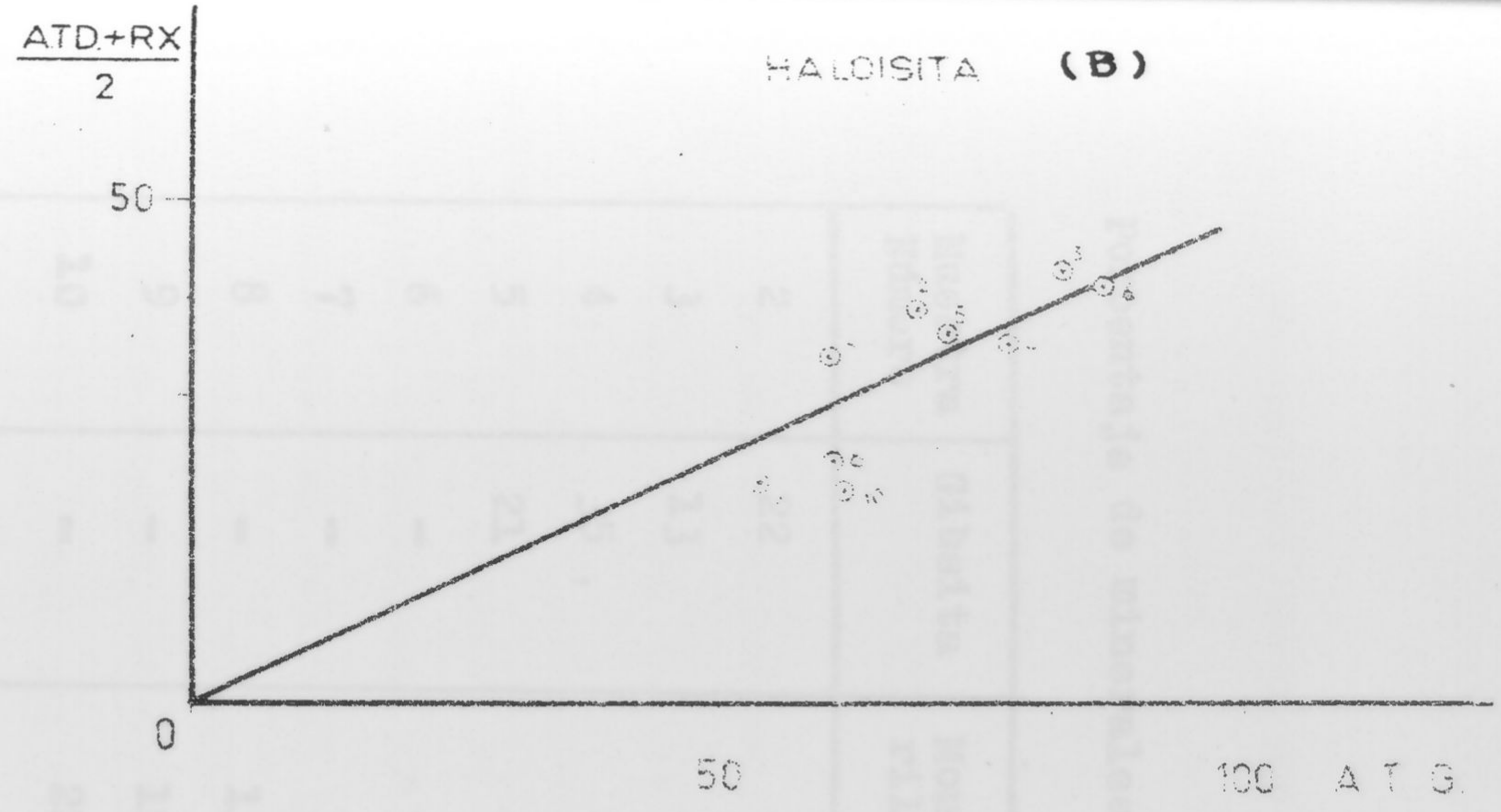
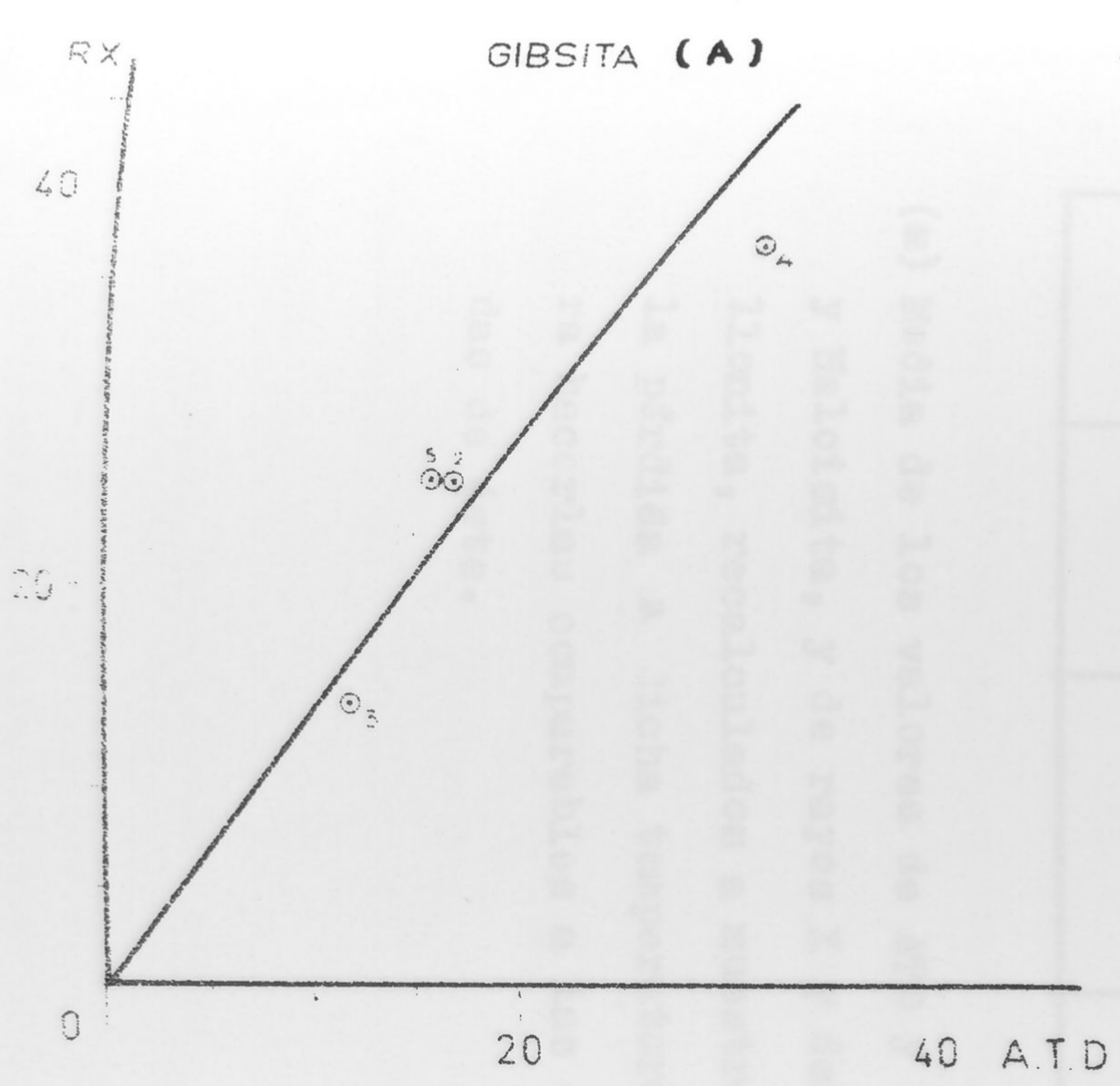




TABLA 2-10-IV

Porcentaje de minerales referidos a muestra desecada a 110°C. (≡)

Muestra Número	Gibsita	Montmo- rillonita	Alunita	Haloisita	Σ	Impurezas + alofana
2	22	-	-	40	66	34
3	13	-	-	44	57	43
4	35	-	-	35	70	30
5	21	-	-	37	58	42
6	-	-	-	38	38	62
7	-	5	7	36	48	52
8	-	13	10	25	48	52
9	-	15	27	24	66	34
10	-	22	17	33	62	38

(≡) Media de los valores de ATD y rayos X para Gibsita, Alunita y Haloisita, y de rayos X y desorción de E.G. para montmorillonita, recalculados a muestra desecada a 110°C. a partir de la pérdida a dicha temperatura según el análisis químico para hacerlas comparables a las cantidades potenciales deducidas de éste.



Es curioso hacer notar que no existe prácticamente correlación entre la cantidad de haloisita y la de alofana. Sin embargo existe una clara correlación inversa entre la cantidad de ésta y la de gibsita más alunita (Fig. 1-10-IV E). Este hecho parece sugerir que tanto la gibsita como la alunita se han formado a expensas de dicha alofana.

En la Fig. 2-10-IV se da un resumen gráfico de la composición mineralógica media de las muestras estudiadas.

b).- Origen del yacimiento.- Aunque para un conocimiento más exacto de la génesis se requeriría un estudio más detallado del campo y un muestreo más amplio, los resultados anteriores nos animan a razonar sobre el problema del origen de la formación.

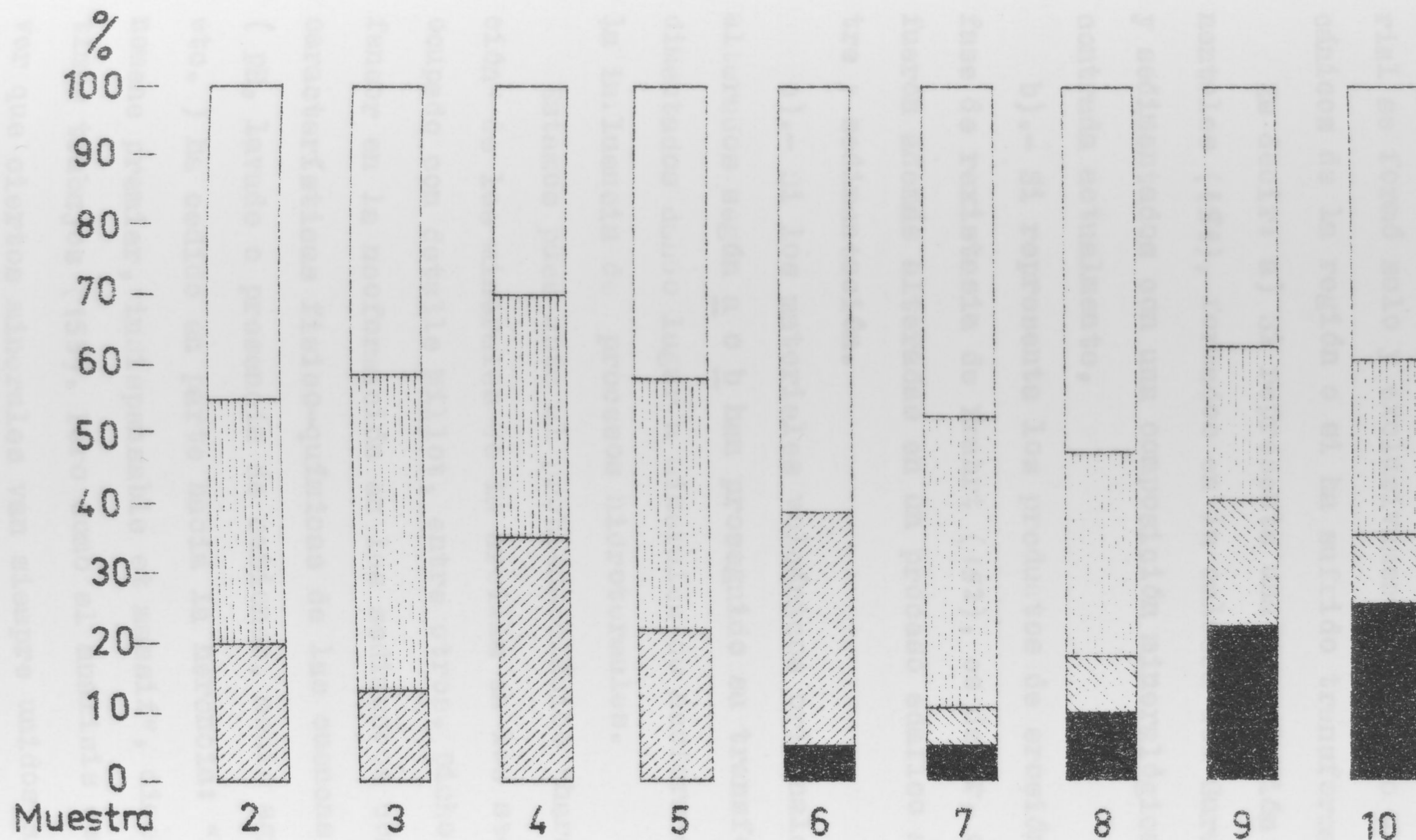
Es claro que el yacimiento se ha formado por un proceso sedimentario durante el neógeno bajo un régimen de aguas someras. Jeannette (150) opina que debió ser un estuario y lo hace pertenecer al Plioceno. Los gasteropodos y lamelibranquios identificados por Melendez (98) le hacen atribuir una edad miocena. Muster (95) indica solamente que la actividad volcánica de la Guelaya queda restringida al Terciario Superior.

La naturaleza volcánica de los materiales que se sedimentaron en las zonas superiores del yacimiento es evidente; la sanidina encontrada acredita la rapidez del proceso de enfriamiento.

Sobre los materiales que forman el depósito actuó un proceso hidrotermal, de carácter ácido, que ha conducido a la formación de alunita.

La situación del Monte Maazza, la existencia de bancos de cineritas y la naturaleza mineralógica le hacen pertenecer al complejo volcánico del Gurugú. Jeannette (150) cree incluso que los ma-





COMPOSICION MINERALOGICA MEDIA DE LA SERIE.

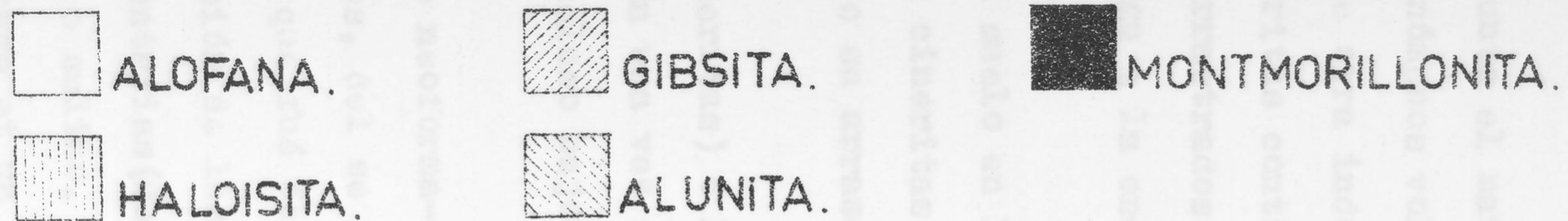


Fig 2-10-IV



teriales sedimentados proceden de una acción fumarólica en la caldera del Gurugú.

Ahora bien, el problema está en saber hasta que punto el material se formó solo y exclusivamente asociado a los fenómenos volcánicos de la región o si ha sufrido transformación de otra índole.

Es decir: a) Si representa una acumulación de detritus continentales (151), formados en la caldera del Gurugú y arrastrados y sedimentados con una composición mineralógica análoga a la encontrada actualmente,

b).- Si representa los productos de erosión de un suelo en la fase de rexiestasia de Brahrt (152), es decir, que las cineritas fueron además alteradas en un proceso edáfico antes de su arrastre y sedimentación.

c).- Si los materiales volcánicos originales (cineritas) o los alterados según a o b han proseguido su transformación una vez sedimentados dando lugar a minerales de neoformación incluso bajo la influencia de procesos hidrotermales.

Estamos pues ante el problema clásico "herencia o neoformación" de los minerales de la arcilla en los sedimentos, del se ha ocupado con detalle Millot, entre otros. Dicho autor que fué defensor en la neoformación en los sedimentos como función de las características fisico-químicas de las cuencas sedimentarias (153 y 154) (pH, lavado o presencia de cationes, medio agresivo o salino, etc.) ha cedido en parte hacia la herencia: "l'héritage et un phénomène premier, indispensable et massif", dice en uno de sus últimos trabajos (155). Pero como el análisis estadístico le hace ver que ciertos minerales van siempre unidos a determinadas facies piensa que, en ciertas condiciones, si el material arrastrado no



había alcanzado aun el equilibrio y en el sedimento reinan condiciones análogas, la neoformación opera en el propio sedimento. Otras veces si el material es aportado a un medio de características físico-químicas muy diferentes, la neoformación (transformación) también opera.

Riviera (156) es por el contrario un partidario extremo de la herencia y desde luego para las formaciones de bentonitas estudiadas por él en Argelia. Del mismo tipo son las ideas de Weaver aunque éste acepta la neoformación en los sedimentos de cenizas volcánicas (157), depositadas en el mar y transformadas en montmorillonita.

En favor de la neoformación esta la observación de Jung (156b) quién llama la atención respecto a las enormes cantidades de sílica y alumina, coloidal e iónica que se aportan al sedimento. Las ideas de Correns (158) y las experiencias de Henin (159) aplicadas a largos períodos geológicos facilitan el creer en la neoformación en los sedimentos.

En lo que se refiere al problema de la haloisita conviene recordar algunos de los trabajos citados en la parte general relativos a los depósitos de haloisita y a su genética. Recordemos que Jackson (160) indica la asociación "alofana-haloisita-gibbsite" como muy frecuente. La haloisita puede proceder de la resilificación de alofana, y si la resilificación no es muy intensa persistirá ésta junto a gibbsite y haloisita.

Sudo (82) encuentra también con frecuencia alofana en haloisita procedente de cenizas volcánicas y supone que la alteración procede en el orden:

Vidrio  $\xrightarrow{1}$  alofana  $\xrightarrow{2}$  haloisita  $\xrightarrow{3}$  metahaloisita



En cuanto a la alunita, ésta se ha encontrado también con frecuencia asociada a haloisita. Tal es el caso citado de Miss. Swinford et al. (81). La alunita procede en este caso de la acción del sulfúrico originado por oxidación de la pirita; la haloisita se forma en el contacto alunita-pizarra, sustituyendo a la alunita. Alunita también se encuentra en el yacimiento de Bedford (Indiana) (77), por haber precipitado en aguas profundas con un pH muy bajo producido por  $\text{SO}_4\text{H}_2$  procedente, como el caso anterior, de la oxidación de piritas.

Respecto al origen hidrotermal, recordemos las investigaciones de Loughnam y Craigh (161) quienes asignan un origen de esta naturaleza a la haloisita de Muswellbrook, así como el estudio general de formaciones de arcillas cerámicas efectuado por Sand y Ames (80) los cuales deducen que la haloisita se formó en zonas próximas a travertinos, por acción de aguas termales ascendentes por fallas. La haloisita precisamente no es pura, sino impurificada casi siempre por montmorillonita. También el yacimiento de Eureka (Utah) (77) se cita como de origen hidrotermal.

Es curioso, sin embargo que la haloisita no haya sido sintetizada a partir de sistemas sílice-alumina-agua (73). Por ello Ames y Sand (83) creen, apoyándose además en la existencia de un medio calizo allí donde se encuentra la haloisita, que la genética de este mineral puede ser compleja, pasando el vidrio volcánico a haloisita, por intermedio de aluminatos y silicatos de calcio.

Conviene recordar a este respecto, la conclusión de Roy (162) como resultado de sus numerosos estudios de síntesis. Según éste autor el factor más importante en la formación de un determinado tipo de silicato es la composición de los materiales de partida mucho más que las condiciones termodinámicas.



En cuanto al origen sedimentario conviene recordar que Grim<sup>(163)</sup> pensando que el medio sedimentario marino es contrario a la formación de kaolinitas dice que "un sedimento marino caolinitico significa un area de formación caolinitica que la aporta ya que la caolinita no se forma en el mar. Significa además una acumulación relativamente rápida para que persista en un medio poco favorable a ella".

(163)

Aunque Grim se refiere a Caolinita, cabe pensar igual para haloisita. Así se pronuncia también Bates contestando a Lovering en el symposium sobre lateritas antes mencionado,<sup>(164)</sup> pues dice que no ha encontrado haloisita ni metahaloisita en depósitos arcillosos de origen sedimentario.

Volviendo a nuestro caso, si el complejo mineral se formó únicamente por acción hidrotermal, las temperaturas no han podido ser muy altas, al menos en cuanto a la formación de los minerales de la zona inferior del yacimiento: la presencia de gibsita con temperaturas de deshidratación de 200°C es el factor limitante. Además la gibsita no se ha sintetizado por vía hidrotermal. Roy (73) opinando dicho autor que solo se formaría a bajas temperaturas pasando a bohemita ya a unos 120°C. Karsulin y Stubikan (76) dicen haberla obtenido por precipitación de geles sembrando cristales de haloisita y quedando cristalizada junto a muchos geles de sílice.

Hay que buscar además una justificación al hecho de que los estratos inferiores contengan gibsita y no los superiores, en los que a la metahaloisita acompañan haloisita, alunita y esmectita, es decir, si estas diferencias son solo debidas a modificaciones en la naturaleza de los gases y de los materiales volcánicos o



si cabría suponer que las cineritas, aparte de la acción hidrotermal hayan sufrido la acción pedogénica al formar parte de un suelo que haya llevado diversas vicisitudes, entre ellas una bauxitización. Hay que recordar que precisamente la asociación "haloisita-gibsita" es típica de ello, tal vez relacionadas con un fenómeno de éste tipo estén esas arcillas rojas que yacen sobre la haloisita según el corte geológico descrito.

En cuanto a la preponderancia de metahaloisita, en la parte inferior del yacimiento cabe atribuirlo en parte al efecto de la presión sobre la haloisita, como material original, pues de las experiencias de Brindley y Goodyear (28) se deduce que el aumento de presión es uno de los factores capaces de transformar haloisita en metahaloisita. La alanita puede ser de origen hidrotermal inicial o de una acción posterior sobre las capas superiores del sedimento ya in situ.

Si ha ocurrido una silificación in situ ha debido ser descendente dando lugar a una formación de minerales 2:1 en la parte superior y solo 1:1 en la inferior, incluso con un sobrante de alumina ( $Al_2O_3$ ), que ha cristalizado como gibsita. La silificación ha podido efectuarse sobre las cenizas arrastradas, sobre la alofana o incluso sobre la propia gibsita.

Resumiendo los hechos comentados y teniendo en cuenta la composición mineralógica encontrada, parece lo más lógico suponer que el yacimiento es coetáneo de la actividad volcánica del Gurugú. Las cineritas han sufrido una acción hidrotermal de temperaturas moderadas que ha representado un enérgico lavado de sílice, dando lugar a la transformación del vidrio volcánico en un producto rico en alumina cuya parcial cristalización dió origen a haloisita y gibsita. La parte inferior del yacimiento representaría la fase 2 de la



serie sugerida por Sudo ( 82 ), que indicamos anteriormente quedando la metahalosisita justificada como derivada de la halosisita original por efecto de la presión. La acción hidrotermal efectuó en etapas posteriores un menor lavado de sílice por la presencia de una mayor cantidad de ácido sulfúrico. Esto justifica que el contenido en sílice sea más alto, aparezcan minerales de capas 2:1 (esmectita) e importante cantidad de alunita a expensas, especialmente, de la alofana. De todos modos la esmectita formada debe ser de tipo beidellitico por la abundancia de ión aluminio. El aporte de potasio debe estar en relación con las andesitas con elevada proporción de feldespatos potásicos que cita Fuster ( 95 ).

El no haberse encontrado halosisita ni caolinita de franca neoformación en sedimentos marinos y lo revuelto y heterogéneo de los materiales del depósito hacen pensar que, como supone Jeannette, los materiales se alteraron in situ y fueron transportados al mar. Hasta que punto ha habido una continuación de recristalización en el sedimento o que participación puede haber tenido una acción pedogénica, queda sin aclarar con los datos de que se dispone en la actualidad.



Como resultado de las investigaciones que se realizaron respecto a las técnicas de Análisis Térmico Diferencial (A.T.D.), Análisis Mineralógico Cuantitativo y Mineralogía del yacimiento de Magasa, se llega a las siguientes CONCLUSIONES:

19.- El programa de calentamiento del equipo de A.T.D. instalado permite obtener una velocidad de calentamiento lineal, variable entre límites.

20.- El sistema de termopares hace posible el poder seguir la marcha de la temperatura del horno y de la diferencial independientemente del registro, registrar éstas en muestra inerte o problema y consultar aquellas con facilidad a tres hornos independientes.

21.- Las características del bloque diseñado permiten un reparto uniforme de la temperatura lo que hace comparables las dos curvas registradas simultáneamente. Al ser desmontable se tiene un fácil acceso a los termopares facilitando su control, de tanto interés en las investigaciones de las curvas, así como la sustitución de un termopar por otro.

**V. CONCLUSIONES**

22.- El interruptor del haz, accionado con un motor eléctrico, permite el determinar la velocidad de calentamiento a lo largo de toda la experiencia.

23.- Los resultados del calibrado por diversos métodos han permitido observar que se tiene un error muy bajo en el cálculo gráfico de temperaturas.

24.- La serie de correcciones calculadas y la constancia en la marcha del aparato de unas determinaciones a otras, dan como resultado la reproducibilidad en las temperaturas de los efectos para una muestra suelta.

25.- Efectuada la normalización con las muestras tipo recomendada por C.I.P.A.I. se observa una buena concordancia en las temperaturas de los efectos con la media de las obtenidas en otros laboratorios con diferentes equipos de A.T.D. lo que hace comparable nuestra metodología con las empleadas en la bibliografía.

26.- Los resultados anteriores unidos a la solidez y facilidad de manejo, gracias a la centralización y automatización de las operaciones, y a la rapidez de trabajo de muestra en la práctica de trabajo del equipo diseñado, lo hace muy útil para trabajos de investigación de rutina.



Como resultados de las investigaciones que anteceden respecto a las técnicas de Análisis Térmico Diferencial (A.T.D.), Análisis Mineralógico Cuantitativo y Mineralogía del yacimiento de Magza, se llega a las siguientes **C O N C L U S I O N E S** :

1º.- El programa de calentamiento del equipo de A.T.D. instalado permite obtener una velocidad de calentamiento lineal, variable entre amplios límites.

2º.- El sistema de termopares hace posible el poder seguir la marcha de la temperatura del horno y de la diferencial independientemente del registro, registrar éstas en muestra inerte o problema y conmutar aquellos con facilidad a tres hornos independientes.

3º.- Las características del bloque diseñado permiten un reparto uniforme de la temperatura lo que hace comparables las dos curvas registradas simultáneamente. Al ser desmontable se tiene un fácil acceso a los termopares facilitando su centrado, de tanto interés en la reproducibilidad de las curvas, así como la sustitución de sustancia aún en casos de una fuerte sinterización.

4º.- El interruptor del haz, accionado con un motor sincrónico, posibilita el determinar la velocidad de calentamiento a lo largo de toda la experiencia.

5º.- Los resultados del calibrado por diversos métodos han permitido observar que se tiene un error muy bajo en el cálculo gráfico de temperaturas.

6º.- La serie de correcciones calculadas y la constancia en la marcha del aparato de unas determinaciones a otras, dan como resultado la reproducibilidad en las temperaturas de los efectos para una determinada muestra.

7º.- Efectuada la normalización con las muestras "tipo" recomendada por C.I.P.E.A. se observa una buena concordancia en las temperaturas de los efectos con la media de las obtenidas en numerosos laboratorios con diferentes equipos de A.T.D. lo que hace comparables nuestras determinaciones con las demás existentes en la bibliografía.

8º.- Los resultados anteriores unidos a la solidez y facilidad de manejo, gracias a la centralización y automatización de las operaciones, y a la capacidad de trabajo (8 muestras en la jornada de trabajo) del equipo diseñado, le hace apto para trabajos de investigación como de rutina.



9º.- La corrección de temperaturas en el pico mediante el  $\Delta T$  correspondientes, resulta innecesaria en reacciones de recristalización (caso de la haloisita a 900°C), siendo importante en reacciones de deshidratación rápidas. Se asegura con ello una mayor constancia en dichas temperaturas al modificarse el porcentaje de sustancia activa, aumentándose así el valor diagnóstico de las mismas.

10º.- La técnica de A.T.D. se ha aplicado a la determinación cuantitativa de los minerales haloisita, montmorillonita, gibsita y alunita, preparando diversas mezclas de los mismos con alúmina calcinada. Las gráficas "area-% de material activo" para los diversos efectos endotérmicos presentan una buena linealidad, con coeficientes de correlación próximos a la unidad.

11º.- Las correlaciones "altura del pico respecto a la línea base-% de material activo" son buenas en general y pueden sustituir al método engorroso de integración gráfica cuando no existe gran desviación de la curva respecto a la línea base y especialmente cuando se trata de transformaciones rápidas.

12º.- Una simplificación del cálculo que todavía suministra buenos resultados consiste en medir las alturas o áreas de los triángulos contruidos con las tangentes a los puntos de inflexión de los efectos y la recta que une dichos puntos.

13º.- La técnica fotográfica de difracción de rayos X sobre polvo cristalino con standard interno de sepiolita, para los minerales citados, suministra buenas correlaciones entre el cociente "area bajo la línea problema/area bajo la línea standard" y el porcentaje de mineral problema en la mezcla, habiéndose elegido las reflexiones a 17, 7,2, 4,82 y 4,94 Å respectivamente para montmorillonita, metahaloisita, gibsita y alunita y la línea a 12,2 Å para el standard.

14º.- Para obtener una buena correlación se necesita un extremo cuidado en la homogenización de las mezclas, -lo que se consigue utilizando unos tubos de plástico especiales-, y una normalización en el llenaje de los capilares. Operando de este modo no es necesario el método de la cuña recomendado por Jackson como único posible para obtener buenos resultados.

15º.- El yacimiento de bentonita del monte Maazza tiene origen sedimentario durante el Neógeno en un régimen de aguas someras, y está en relación con el vulcanismo de las postrimerias de los plegamientos alpidicos y es por ende coetáneo de las restantes formaciones de bentonita de la Guelaya y posiblemente también de las de Cabo de Gata (Almería).

16º.- El análisis mecánico muestra un predominio de fracciones finas y la curva cumulativa es típica de un predominio de alteración química. Indica además que después de depositarse el tramo medio la zona muestral quedó mas alejada del litoral posiblemente en relación con una acentuación del régimen de transgresión.



17º.- En materiales como el presente, el análisis mecánico, aun con dispersión energética puede resultar falseado en lo que se refiere a la distribución real de partículas elementales, ya que la fuerte cementación por los geles existentes da como fracciones gruesas verdaderos agregados de partículas. La homogeneidad de las diversas fracciones separadas en nuestro caso se confirmó por microscopio electrónico y difracción de rayos X

18º.- El análisis químico pone de manifiesto que el yacimiento es más aluminico en su mitad inferior y mas silicico en la superior. Si se aplica el criterio químico de Wilson queda caracterizado el material de todo él como "bauxítico".

19º.- El análisis mineralógico por difracción de rayos X muestra que el yacimiento está formado en su ~~tramo~~ inferior por metahaloisita y gibsita con algo de haloisita y alunita en algunas muestras. Su ~~tramo~~ superior contiene metahaloisita, una esmectita dioctaédrica, alunita potásica. Como componentes accesorios contiene pequeñas cantidades de cristobalita, cuarzo y feldespato.

20º.- Las curvas de A.T.D. están en general en buena concordancia con la composición mineralógica señalada especialmente para las muestras de la mitad inferior del yacimiento. Las curvas de las muestras de la zona superior son complejas por la coincidencia de los efectos térmicos de alunita, esmectita, metahaloisita y haloisita y por la interacción de unos minerales sobre otros que modifican sus efectos característicos en posición e intensidad. La haloisita quedó confirmada por las curvas de A.T.D. utilizando el método de Sand (complejo con E.G.) y la esmectita por el de Sudo (complejo con piperidina).

21º.- La mencionada interacción de unos minerales con otros es probablemente la causa de que la alunita no presente su curva característica apareciendo unicamente bien delimitado su efecto en dotérmico de temperaturas medias aunque se presenta a temperatura anormalmente baja. El efecto exotérmico tan característico no aparece y el segundo endotérmico queda reducido a un bucle de poca intensidad sobre un amplio margen de temperaturas.

22º.- Por igual razón las curvas de A.T.D. obtenidas por calentamiento intermitente, son poco informativas, dando una curva de pérdida de peso sin las inflexiones significativas. El A.T.G. dinámico es mucho mas informativo confirmando la presencia de gibsita, haloisita y alunita.

23º.- Aunque el A.T.G. es en general menos informativo que el A.T.D. como método de análisis mineralógico puede serle superior cuando los procesos de descomposición abarquen un margen amplio de temperaturas y sin embargo representen pérdidas importantes de peso como es el caso de la descomposición del sulfato aluminico de la alunita.

(1) haloisita



24<sup>o</sup>.— Los valores de la capacidad de cationes están de acuerdo con la presencia de esmectita en las muestras de la mitad superior del yacimiento.

25<sup>o</sup>.— Se confirma el hecho observado recientemente por otros investigadores de la retención de sales amónicas por haloisita por lo que la capacidad de cambio no puede determinarse en este mineral por el método del acetato amónico. Si se opera de este modo los valores son altos, en general, y variables con la intensidad del lavado alcohólico. El método del acetato bórico da resultados concordantes.

26<sup>o</sup>.— Un componente universal de las muestras es la alofana. Como material amorfo es de difícil identificación. Su presencia queda demostrada :

- a) por la capacidad de cambio de cationes excesivamente alta para la composición mineralógica señalada.
- b) Por los valores altos para haloisita deducida de las curvas de A.T.G. en comparación con las deducidas por Rayos X y A.T.D.
- c) Por la determinación cuantitativa de los minerales cristalinos por difracción de Rayos X con standard interno.
- d) Por el excesivo valor para el área externa deducida de la retención de E.G. en muestras calentadas a 600°C.

27<sup>o</sup>.— La técnica de desorción de E.G. confirma la presencia de montmorillonita y haloisita. Esta puede determinarse en presencia de montmorillonita a partir de la retención de E.G. en muestras desecadas a vacío y 110°C

28<sup>o</sup>.— Para la formación del solvato en haloisita y montmorillonita se requiere una evacuación previa con vacío y fosfórico. De lo contrario se obtiene una solvatación parcial que sin embargo es suficiente para dar los espaciados basales de 11 Å y 17 Å respectivamente.

29<sup>o</sup>.— Si la metahaloisita se mantiene prolongados períodos de tiempo en contacto con E.G. se hace hinchable como lo demuestra la retención elevada de E.G. quemisorbido.

30<sup>o</sup>.— La observación al microscopio electrónico pone de manifiesto la morfología característica de haloisita con sus típicas formas de destornillador por la existencia de capas concéntricas con crecimiento diferente. Los diámetros externos de los cristales oscilan entre 20 m $\mu$  y 500 m $\mu$ . La longitud máxima observada es de 5  $\mu$ .

31<sup>o</sup>.— El examen óptico y por difracción de rayos X de los pocos cristales de feldespato sin alterar existentes en las fracciones gruesas ha permitido identificar sanidina en las capas inferiores del yacimiento.



32º.- El método de Miss Foster es excesivamente energético para extraer gibsita en presencia de haloisita mientras el de Taboada resulta insuficiente. Resulta útil la concentración de hidróxido sódico recomendada por este último pero con temperaturas ligeramente superiores y tiempos más largos.

33º.- El análisis espectro-químico muestra que existen algunas diferencias en la distribución de elementos en las zonas superiores e inferiores del yacimiento, siendo frecuente el potasio en la inferior y raro en la superior. Lo contrario sucede a Ni y Zn.

34º.- La composición mineralógica cuantitativa se ha deducido a partir de las fotografías de difracción con standard interno, de las áreas en las curvas de A.T.D., de la intensidad de las pérdidas bruscas de peso en A.T.G. de la retención de E.G. y del análisis químico.

35º.- Los resultados del análisis químico en este tipos de materiales si bien de interés para la genética del yacimiento, no son útiles para la estimación de los minerales existentes. En efecto las cantidades potenciales calculadas están en completo desacuerdo con las deducidas de los métodos de análisis mineralógico.

36º.- Un cálculo efectuado desglosando del análisis los porcentajes de óxidos correspondientes a los minerales determinados por otros métodos, parece indicar que la haloisita ha cristalizado de un medio silícico aluminico de razón próxima a 2:1 en concordancia con lo deducido por Roy mediante síntesis hidrotermal, acerca de la importancia de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del medio en cuanto a la cristalización de un determinado mineral de la arcilla.

37º.- La Gibsita se determina bien por cualquiera de los tres procedimientos (A.T.G. A.T.D. y R-X) La correlación entre las cantidades determinada por los tres métodos es buena aunque los resultados por difracción de rayos X son los mas altos.

38º.- Para <sup>meta</sup>Haloisita existe una correlación aceptable entre A.T.D. y Rayos X. Con A.T.G. la correlación es más baja y además da resultados muy altos incompatibles incluso con los resultados del análisis químico, atribuyéndose esto a existencia de alofana. Esta debe ser así mismo la causa de que incluso para R-X y A.T.D. la correlación sea peor para haloisita que para gibsita, No obstante a causa de que el calor de deshidratación del agua de hidroxilo de la alofana debe ser mas bajo, los resultados de A.T.D. guardan correlación con los de difracción de rayos X.

39º.- Para Montmorillonita los únicos resultados de confianza son los de desorción de etilenglicol, a no ser que la materia amorfa existente contribuya a falsear los resultados del area interna ya que los resultados de difracción de rayos X, muy bajos en general, son de poca garantía por las razones discutidas.



409.- Para Alunita las correlaciones son aceptables aunque los métodos térmicos dan resultados más bajos por la difícil separación gráfica del pico de alunita en A.T.D. y por la inflexión poco marcada en A.T.G. a ~~la~~ causa del amplio margen en que sucede la descomposición del sulfato alúminico.

419.- Por el conjunto de resultados obtenidos y de los datos existentes en la bibliografía acerca de la síntesis de laboratorio y de la mineralogía y genética de otras formaciones naturales de haloisita parece lógico suponer que el yacimiento de haloisita de Maazza se originó por sedimentación de materiales procedentes de la alteración hidrotermal de cineritas, con un intenso lavado de  $\text{SiO}_2$  y a temperaturas moderadas, al menos para los materiales primeramente depositados. El vidrio volcánico se alteró a alofana con una razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próxima a dos, de la que cristalizó parcialmente haloisita, y un exceso de alumina que lo hizo comogibsite.

429.- Los materiales sedimentados en la mitad superior de la formación debieron originarse mediante acción hidrotermal rica en ácido sulfúrico lo que produjo un lavado menor de  $\text{SiO}_2$ , dando lugar a la cristalización conjunta de esmectica y haloisita y a la formación de alunita. El aporte de potasio para la formación de esta puede estar en relación con las andesitas con elevada proporción de K, que se cita como rasgo característico de la provincia volcánica de la Guolaya.

439.- El silicato de capas 1:1 original debió ser haloisita que en parte por presión ha debido transformarse en metahaloisita en las capas superiores.

449.- El material bruto aun sin activación ácida, muestra un poder decolorante<sup>(1)</sup> frente a aceites lubricantes de deshecho, próximo al de atapulgita pero inferior al de sepiolita y no es activable térmicamente.

459.- Puesto que el nombre haloisita ha sido usado unas veces para indicar la forma mas hidratada y otras la menos, se acepta la propuesta de MacEwan de que el nombre haloisita se use genericamente independientemente del grado de hidratación del mineral, e siendo útil el de endellita propuesta por Alexander y colaboradores para la forma mas hidratada.

Se sugiere, en cambio, se abandone la voz metahaloisita para la forma exenta de agua interlamilar, proponiéndose el de Mehmelita al ser Mehmel el que primero diferenció el producto deshidratado como diferente de caolinita.

(1) por percolación



## VI.- AGRADECIMIENTO

Un trabajo amplio como el presente, con la instalación y estudio de varios métodos y técnicas, y la aplicación de los mismos a un material complejo, no hubiera podido realizarse sin colaboración y ayuda efectivas.

Agradezco pues al Prof. Madan sus primeros estudios con el microscopio electrónico. Al Dr. Mandriks y colaboradores de B.P.I.S. A.E. (Maryland) por haber facilitado la realización de los primeros estudios mineralógicos, así como los esquemas para la instalación del equipo de A.T.U. De sus colaboradores, es especial el Dr. Dyal

### VI.- AGRADECIMIENTO

por su celo en el estudio del material necesario para dicho equipo. Al Dr. Mackenzie (Aberdeen) por facilitarnos las muestras patron para la normalización. Al Dr. Swardlow del N.B.S. (Washington D.C.) por su colaboración en el estudio del microscopio electrónico. A los Profesores Gutierrez Rios y Gonzalez Garcia por facilitarnos las muestras. Al Prof. Melendez por la caracterización de los fósiles. Al Dr. Jeannette (Service Geologique du Maroc) por sus orientaciones y datos sobre la Geología de la formación. Al Dr. Cellini y colaboradores de la Division de Química de la J.N.R. por la cuidadosa obtención de las curvas difracción de A.T.U. Finalmente a los compañeros Dr. Alías, Dr. Lachica, Dr. Rodriguez Gallego, Dr. Garcia Ruiz, Sr. Linares, Srta P. Pascall y Sr. Hernandez por su colaboración y ayuda en diversas determinaciones petrográficas, micrográficas, químicas y tecnológicas. A los talleres C. Muñoz por la cuidadosa realización de la parte mecánica del equipo de A.T.U.



## VI.- A G R A D E C I M I E N T O

---

Un trabajo amplio como el presente, con la instalación y estudio de varios métodos y técnicas, y la aplicación de las mismas a un material complejo, no hubiera podido realizarse sin colaboración y ayuda efectivas.

Agradezco pues al Prof. Mañas sus primeros estudios con el microscopio electrónico. Al Dr. Hendricks y colaboradores de B.P.I.S. A.E. (Maryland) por haber facilitado la realización de los primeros estudios mineralógicos, así como los esquemas para la instalación del equipo de A.T.D. De sus colaboradores, en especial al Dr. Dyal por su celo en adquirir para nosotros parte del material necesario para dicho equipo. Al Dr. Mackenzie (Aberdeen) por facilitarnos las muestras patron para la normalización. Al Dr. Swerdlow del N.B.S. (Washington D.C.) por su colaboración en el estudio al microscopio electrónico. A los Profesores Gutierrez Rios y Gonzalez Garcia por facilitarnos las muestras. Al Prof. Melendez por la caracterización de los fósiles. Al Dr. Jeannette (Service Geologique du Maroc) por sus orientaciones y datos sobre la Geología de la formación. Al Dr. Cellini y colaboradores de la Division de Química de la J.E.N. por la cuidadosa obtención de las curvas dinámicas de A.T.G. Finalmente a los compañeros Dr. Alias, Dr. Lachica, Dr. Rodriguez Gallego, Dr. Garcia Ruiz, Sr. Linares, Srta P. Fenoll y Sr. Hernainz por su colaboración y ayuda en diversas determinaciones petrográficas, espectrográficas, químicas y tecnológicas. A los talleres C. Mateo por la esmerada realización de la parte mecánica del equipo de A.T.D.

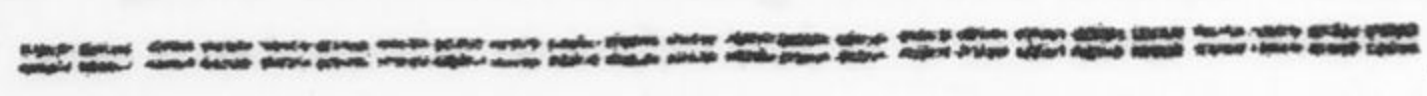


APENDICE I

Corrección de No Linealidad. - Esta corrección es por supuesto innecesaria si se utiliza dicho aparato en el Densar, aun sin operar de este modo bastaría sumar a la temperatura de los termopares. Por falta de esta linealidad se por lo que se precisa la siguiente corrección:

Siendo  $t_a$  la temperatura de la soldadura "Pia" durante el registro de la curva de inversión del curvas, los valores de la diferencia  $(57) - t_a$  corresponden (según las tablas internacionales de f.e.m. en función de la temperatura para el par Pt-Pt-10 % Rh. (123) a una f.e.m. igual a  $(4.75 - a)$  milivoltios, siendo  $a$  el valor en

**VII.- A P E N D I C E S**



card para el número de mv para cada milivoltio de deflexión. Se debe así la sensibilidad del galvanómetro en el registro de temperatura, basta para establecer la proporcionalidad

$$\frac{4.75 - a}{h} = \frac{h}{h}$$

La corrección, o sea los milivoltios =  $h$  para cada deflexión sería  $h \times \frac{h}{h} = h$ . Siendo  $h$  el valor de la deflexión y  $a$  el número de milivoltios  $a$  por cada mv de las tablas. Con los diferentes valores de  $h$  para cada valor de  $a$ , se construye la gráfica de corrección deseada.

APENDICE II

Corrección de no linealidad "f.e.m. temp". Para establecer esta corrección se ha operado del siguiente modo:



## A P E N D I C E I

Corrección de Soldadura fría.- Esta corrección es por supuesto innecesaria si se utiliza nioio fundente en el Dewar. Aún sin operar de este modo bastaría sumar a la temperatura de los termopares. Por faltar esta linealidad es por lo que se precisa la corrección <sup>calculada</sup> del siguiente modo:

Siendo ta la temperatura de la soldadura "fría" durante el registro de la curva de inversión del cuarzo, los valores de la diferencia (573 - ta) corresponden (según las tablas internacionales de f.e.m. en función de la temperatura para el par Pt-Pt-10 % Rh. (125) a una f.e.m. igual a (4'95-m) milivoltios, siendo m el valor en mV para la temperatura ta. El cociente  $\frac{4'95-m}{H}$  dará pues el número de mV para cada milímetro de deflexión. Conocida así la sensibilidad del galvanómetro en el registro de temperatura, basta ahora establecer la proporcionalidad:

$$\frac{4'95-m}{H} = \frac{m}{h}$$

La corrección, o sea los milímetros a sumar a cada ordenada serán por tanto  $h = \left(\frac{m}{4'95-m}\right) H$ . Siendo h el valor de la corrección y m el número de milivoltios para cada una de las ta tabuladas. Con los diversos valores de h para cada valor de m, se constituye la gráfica de corrección deseada.

## A P E N D I C E II

Corrección de no linealidad "f.e.m.-temp". Para establecer esta corrección se ha operado del siguiente modo:



Se supone que la respuesta del termopar es lineal y se establece, para una serie de temperaturas, la proporcionalidad siguiente (por ejemplo para 200°C):

$$\frac{573}{200} = \frac{4.95}{n}$$

Estos n mV, según las tablas, corresponden en realidad a 233°C por no ser lineal. La corrección es pues +33°. Los valores T de la tabla (2-1-III) representan las temperaturas deducidas a partir de ordenadas p + h previa multiplicación por K, en el su puesto de respuesta lineal y por tanto son temperaturas no corre gidas.



## VIII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- BERTHIER P. (1826). Analyse de l'hallyosite. Ann. Chim. et Phys. 32, 332-335
- 2.- DANA J.D. (1892). "System of Mineralogy" 5th ed. Wiley N.Y. (1914) (citado por Grim R. B., p. 31, cap. III de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co. Inc. N.Y. 1953)
- 3.- ROSS C.S. and Kerr P.P. (1934) U.S. Geol. Survey Profess. Paper 185 G, pp 135-148
- 4.- HOFFMANN U., Endell K. and Wilm P. (1934) Vortragenographische und Kolloidchemische Untersuchungen über Ton. Angew. Chem. 47, pp 32-33
- 5.- MEHREL M., Ueber die Struktur von Halloysit und Metahalloysit, Z. Krist., 92, pp.35-43 (1935).
- 6.- CORNHIS C.W. und Mehrel M. (1936). Ueber die optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit. Z. Krist. 94, 337-348
- 7.- HENDRICKS S.B. (1938). Dickite and halloysite. Amer. Min. 21, 295-301.
- 8.- ALEXANDER L.F., Faust G. and Hendricks S.B. Relationship of the clay minerals halloysite and endellite. Am. Mineral. 28 1-18 (1943).
- 9.- MACHWAN D.M.O. (1947) Halloysite Nomenclature. Mineralog. Mag. 28, 36-44
- 10.- FAUST G. (1955) The endellite-halloysite nomenclature. Am. Min. 40, 1110-1113
- 11.- MACKENZIE R.C. (1959) The classification and nomenclature of clay minerals. Clay Min. Bull. 4, 52-68
- 12.- GARRETT and Walker (1959) The cation exchange capacity of dried halloysite and the formation of halloysite-water complexes. Clay Min. Bull. 4, 75-80



VIII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- BERTHIER P. (1826). Analyse de l'halloysite. Ann. Chim. et Phys. 32, 332-335
- 2.- DANA J.D. (1892). "System of Mineralogy" 6th ed. Wiley N.Y. (1914)  
(citado por Grim R. E., p. 31, cap. III de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co. Inc. N.Y. 1953
- 3.- ROSS C.S. and Kerr P.F. (1934) U.S. Geol. Survey Profess. Paper 185 G, pp 135-148
- 4.- HOFFMANN U., Endell K. und Wilm P. (1934) Röntgenographische und Kolloidchemische Untersuchungen über Ton. Angew. Chem. 47, pp.539-547
- 5.- MEHMEL M., Ueber die Struktur von Halloysit und Metahalloysit, Z. Krist., 90, pp.35-43 (1935).
- 6.- CORRENS C.W. und Mehmel M. (1936). Ueber die optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Haloosyt und Montmorillonit. Z. Krist. 94, 337-348
- 7.- HENDRICKS S.B. (1938). Dickite and halloysite. Amer. Min. 23 295-301.
- 8.- ALEXANDER L.T., Faust G. and Hendricks S.B. Relationship of the clay minerals halloysite and endellite. Am. Mineral. 28 1-18 (1943).
- 9.- MACEWAN D.M.C. (1947) Halloysite Nomenclature. Mineralog. Mag. 28, 36-44
- 10.- FAUST G. (1955) The endellite-halloysite nomenclature. Am. Min. 40, 1110-1118
- 11.- MACKENZIE R.C. (1959) The clasification and nomenclature of clay minerals. Clay Min. Bull. 4, 52-66
- 12.- GARRET and Walker (1959) The cation exchange capacity of hydrated halloysite and the formation of halloysite-salt complexes. Clay Min. Bull. 4 , 75-80



- 13.- PAULING L. (1930). The structure of the Chlorites. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 16, 578-582
- 14.- GRUNER J.W. (1932) The crystal structure of kaolinite. Z. Krist. 83, 75-88
- 15.- ROSS C.S. and Kerr P.F. The Kaolin minerals. U. S. Geol. Survey Profess. Paper 165 E pp. 151-176 (1931)
- 16.- BRINDLEY G.W. and Robinson K. (1946) The structure of kaolinite Mineralog. Mag. 27, 242-253
- 17.- BRINDLEY G.W. The kaolin minerals "X-ray identification and structure of the clay minerals" cap. II, pp. 32-75 (Mineralogical Society of Great Britain Monograph) 1951.
- 18.- MACEWAN D.M.C. (1948) Organic complexes of halloysite and montmorillonite. Trans. Farad. Soc. 44, 349-367
- 19.- GRIM R.E. and Bradley W.F. (1948) Rehydration and Dehydration of the clay minerals. Am. Mineral 33, 50-59
- 20.- BRADLEY W.F. (1945) Diagnostic criteria for clay minerals. Am. Mineral. 30, 704-713.
- 21.- BRINDLEY G.W. and Goodyear J. (1948). X-ray studies of halloysite and metahalloysite. II.-The transition of halloysite to metahalloysite in relation to relative humidity. Min. Mag. 28, 407-423.
- 22.- HENDRICKS S.B. and Jefferson M.E. (1938) Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays. Am. Mineral. 23, 863-875
- 23.- EDELMANN C.H. and Favejge J.C.L. (1940) On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. Z. Krist. 102, 417-431. (citado por Grim R.E., p.52, cap. IV de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co. Inc. N.Y. 1953.
- 24.- BRINDLEY G.W., Robinson K, and MacEwan D.M.C. (1946) Halloysite and metahalloysite. Nature 157, 225.
- 25.- BRINDLEY G.W. and Robinson K. (1948) X-ray studies of halloysite and metahalloysite. I.-The structure of metahalloysite



- an example of a random layer lattice. *Min. Mag.* 28, 393-407.
- 26.- BRINDLEY G.W. and Robinson K. (1946) Randomness in kaolin clays  
*Trans. Farad. Soc.* 42 B, 198-205.
- 27.- BRINDLEY G.W. and Robinson K. "Fireclay" *Trans. Brit. Ceramic Soc.* 46, 49-62 (1947)
- 28.- BRINDLEY G.W., Robinson K. and Goodyear J. (1948) Dehydration of halloysite in relation to temperature and pressure. *Min. Mag.* 28, 423-428.
- 29.- BATES Th.F., Hildebrand F.A. and Swineford A. (1950) Morphology and structure of endellite and halloysite. *Am. Mineral.* 35, 463-484.
- 30.- MACEWAN D.M.C. (1946) Halloysite organic complexes. *Nature* 157, 159.
- 31.- NUTTING P.G. (1943). Some standard thermal dehydration curves of minerals. U.S. Geol. Survey Profess. Paper 197 E, 197-216
- 32.- MIELENZ R.C., Schieltz N.C. and King M.E. (1954). Thermogravimetric analysis of clay and clay-like minerals. *Clays and clay minerals* 327, 285-314.
- 33.- HENDRICKS S.B. and Teller E. (1942) Random layer lattices. *J. Chem Phys.* 10, 147-167 (citado por Brindley G.W. cap. II pag. 53 en "X-ray identification and structure of the clay minerals" (Mineralogical Society of Great Britain Monograph 1952).
- 34.- MERING J. (1949). X-ray interferences by disordered layer lattices *Acta Cryst.* 2, 371-377.
- 35.- GRIMSHAW R.W., Heaton E. and Roberst A.L. (1945). Constitution of refractory clays. II.- Thermal analysis methods. *Trans Brit. Ceram. Soc.* 44, 76-92.
- 36.- KERR, P.F., Kulp J.L., and Hamilton P.K. (1949). Differential thermal analyses of reference clay minerals specimens. Prelim. Rep. No. 3 of "Reference Clay Minerals A.P.I. Research



Project 49". American Petroleum Institute, New York.

- 37.- BRAMAO L, Cady J.H., Hendricks S.B. and Swerdlow M. (1952) Characterization of kaolin minerals. Soil Sci. 73, 273-287.
- 38.- GLASS, H.D. Illinois State Geological Survey (comunicacion personal citada por Grim, R.E. cap. IX, pag 219 de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co. Inc. N.Y. 1953.
- 39.- RICHARDSON, H.M., Phase Changes Which occur on heating kaolin minerals. (citado en cap. III, pp. 76-85 de "X-ray identification and structure of the clay minerals" Mineralogical Society of Great Britain Monograph 1951).
- 40.- HYSLOP J.F. and Mac Murdo A. (1938). The thermal expansion of some clay minerals. Trans. Ceram. Soc. (England) 37, 180-182.
- 41.- BRADLEY, W.F. (1945) Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. J. Am. Chem. Soc. 67, 975-981.
- 42.- MACEWAN, D.M.C. (1944). Identification of the montmorillonite group of minerals by X-rays. Nature 154, 577-578
- 43.- MACEWAN, D.M.C. (1946). The identification and estimation of the montmorillonite group of clay minerals with special reference to soil clays. J. Soc. Chem. Ind. (London) 65, 298-305.
- 44.- SAND, L.B. and Bates T.F. (1953) Quantitative analysis of some kaolinites by differential thermal analysis. Amer. Min. 38, 271-278.
- 45.- BRUNAUER, S. (1943) "The adsorption of gases and vapours" Princeton University Press., Princeton, N.J.
- 46.- NELSON, R.A. and Hendricks, S.B. (1944) Specific surface of some clay minerals soils, and soil colloids. Soil Sci. 56, 285-296.
- 47.- DYAL, R.S. and Hendricks, S.B. (1950) Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index. Soil Sci. 69,



421-432.

- 48.- KINTER, E.B. and Diamond S. (1956). Surface areas of clay minerals as derived from measurement of glycerol retention Proc. 5th. National Conference on Clays and clay minerals 334, 347.
- 49.- MAIN, M.S., Kerr, P.F. and Hamilton, P.K. (1950) Occurrence and microscopy examination of reference clay mineral specimen. Amer. Petrol. Inst. Project 49, rep. 5, Columbia University N.Y. 59 p.
- 50.- GRIM, R.E. (1953). "Clay Mineralogy" p.129, cap.VII, Mac Graw-Hill Book Co.Inc. N.Y.
- 51.- GRIM, R.E. (1953). "Clay Mineralogy" p.132, cap.VII, Mac Graw-Hill Book Co.Inc. N.Y.
- 52.- HARMON, C.G. and Fraulini, F. (1940). Properties of kaolinite as a function of its particle size. J. Ame. Ceram. Soc. 23, 252-258.
- 53.- SAMSON, H.R. and Schofield R.K. (1953). Clay Min. Bull. 2, 45
- 54.- ROBERTSON, R.H.S., Brindley, G.W. and Mackenzie R.C. (1954) Amer. Min. 39, 118
- 55.- THOMAS, G.W. (1960) Soil Sci. 90, 344-347
- 56.- GARRETT, W.G. and Walker, F.G. (1959) Clay Min. Bull. 4, 75-80
- 57.- RIVIERE, A. (1948) On the base exchange capacity of halloysites, (paper read before the French Commission des argiles, Summary in Clay Min. Bull. 1950, 1, 121.
- 58.- WADA, K. (1958) Adsorptions of alkali chloride and ammonium halide on halloysite. Soil and plant food 4, 137-144.
- 59.- WADA, K. (1959) Oriented penetration of ionic compounds between the silicate layers of halloysite. Amer. Mineral. 44, 153-165.
- 60.- JEANNETTE, A. Mme. Monition A. et Ortelli, L. (1958) Présence d'halloysite a  $10 \text{ \AA}$  dans les niveaux bentinitiques pliocènes du gite de Maaza (Rif Oriental). Notes du Service



géologique du Maroc 16, 247-249

- 61.- MAKOWER, B., Shaw, T.M. and Alexander, L.T. (1937) The specific surface and density of some soils and their colloids, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 2, 101-109 (citado por Grim R.E. p.312, cap.XII de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co.Inc. N.Y. 1953).
- 62.- BOSAZZA, V.L. (1939). The specific gravity of clays, S. African J. Sci. 36, 155-157 (citado por Grim, R.E. p.312, cap.XII de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co.Inc.N.Y.1953)
- 63.- MIELENZ, R.C., King, M.E. and Schieletz, M.C., "Staining Tests", Rept 7, American Petroleum Institute Project 49, Columbia University, New York (1950).
- 64.- THIEBAUT, J.L. (1925). "Sediments argilo-calcaires du bassin de Paris" Nancy, France (citado por Grim, R.E. p.297, cap.XII de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co.Inc. N.Y. 1953)
- 65.- MEHMEL, M. (1937) Beiträge zur Frage des Wasserhaltes der Minerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit, Chem. Erde, 11, 1-16 (citado por Grim, R.E. p279, cap. XI, de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co.Inc. N.Y. 1953).
- 66.- CORRENS, C.W. and Mehmel, (1936). Ueber den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit, und Montmorillonit, Z.Krist. 94, 337-348. (citado por Grim, R.E. p. 281, cap.XI de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co.Inc. N.Y. 1953).
- 67.- LARSEN, E.S. and Werrens, E.T. (1917). Leverrierite from Colorado J. Wash Acad. Sci. 7, 208-217.
- 68.- ALEXANDER, L.T., Faust, G.T., Hendricks, S.B., Insley, H., and McMurdie, H.F. (1943). Relationship of the clay minerals halloysite and endellite, Am. Mineral. 25, 1-18.
- 69.- ADLER, H.H. et al. (1950) Infrared spectra of reference clay minerals Rept. 8, Amer. Petrol.Inst. Project 49, Columbia University, N.Y.
- 70.- BUSWELL, A.M. and Dudenbostel, B.F. (1941). Spectroscopic studies



- of base exchange materials. J. Am. Chem. Soc. 63, 2554-2558.
- 71.- BATES, T.F. Comunicacion personal al Dr. Grim. (citado por Grim R.E. p.110, cap.VI de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co. Inc. N.Y. 1953.)
- 72.- NOLL, W. (1935) Mineralbildung im System  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Neues Jahrb. Mineral. Geol. Beilage Bd. A. 70, 65-115. (citado por Grim. R.E. p.316 cap.XIII. de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co. Inc. N.Y. 1953).
- 73.- ROY, R., and Osborn E.F. (1951) Studies in the system  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , presented at American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, St. Louis. (citado por Grim. R.E. p. 317, cap XIII de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co. Inc. N.Y. 1953).
- 74.- ROY, R. and Brindley, G.W. (1956) A study of the hydrothermal reconstitution of the kaolin minerals. Clays and Clay Minerals, 4th Nat. Conf. 125-132.
- 75.- KARSŪLIN, M. und Stubičan, V. (1951). Sonder Abdruck aus der Kolloid Zeitschrift, 124, 169-176
- 76.- KARSŪLIN, M. et Stubičan V. (1953). Contribution a l'étude de la structure des halloysites et essais de synthese. Bull. Soc. Franç Miner. Crist. 76, 434-437.
- 77.- MAIN, M.S. (1950). Rept. 5, Amer. Petrol. Inst. Project 49, Columbia University, N.Y.
- 78.- LOVERING, T.S., (1949). "Rock Alteration as a Guide to Ore- East Tintic District Utah". Economic Geology Monograph I.
- 79.- LOUGHNAN, F.C. and Craig, D.C. (1960) An occurrence of fully-hydrated halloysite at Muswellbrook, New South Wales. The Amer. Mineral. 45, 783-790.
- 80.- SAND, L.B. and Ames, Jr., L.L. (1958) Altered siliceous volcanics as a source of refractory clay. Proc. of Fifth Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals. 566, 39-45



- 81.- SWINEFORD, A., Mc.Neal, J.D., and Crumpton, C.F. (1954). Hydrated halloysite in Blue Hill shale. Clays and Clay Minerals. 2th.Nat.Conf. 327, 158-170
- 82.- SUDO, T. (1954). Clay mineralogical aspects of the alteration of volcanic glass in Japan. Clay Min.Bull.2, 96-106
- 83.- AMES, L.L. and Sand, L.B. (1958). Halloysite formed in a calcareous hot spring environment. Proc.of the 6th. Nat.Conf. on Clays and Clay minerals.
- 84.- SAND, L.B. (1956) On the genesis of residual kaolins. Amer.Mineral. 41, 28-40
- 85.- BAYLEY, W.S. (1920) Kaolin in North Carolina, with a Brief Note on Hydromica. Econ.Geol. 15, 236-246 (citado por Grim, R.E. p.344, cap.XIII de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co.Inc.N.Y.1953)
- 86.- BATES, T.F. (comunicacion personal al Dr.Grim, citado por éste en p.344, cap.XIII de "Clay Mineralogy", Mac Graw-Hill Book Co.Inc. N.Y.1953)
- 87.- LIPPI-BONCAMBI, Mackenzie, R.C. and Mitchell, W.A. (1955). The mineralogy of some soils from Central Italy. Clay Min. Bull.2, 281-288.
- 88.- HOYOS DE CASTRO, A. y Rodriguez, J, (1956). Suelos de Guinea Insular española. An.Edaf. y Fis.Veg. XV, 1-55.
- 89.- HOYOS DE CASTRO, A. y Rodriguez, J. (1956). Suelos de Guinea Insular española. An.Edaf. y Fis.Veg.XV, 333-383.
- 90.- TABOADELA, M.M. (1953). The Clay Mineralogy of some soils from Spain and from Rio Muni (West Africa). J.Soil Sci. 4, 48-55.
- 91.- ALIA, M., Alvira, T. y Taboadela, M.M. (1952). Estudio geológico-edáfico de algunos suelos de la Guinea Continental Española. An.Edaf. y Fis. Veg. XI, 1-32.
- 92.- CORRENS, C.W. et alt. (1937). Die Sedimente des Äquatorialen atlantischen Ozeans, Deutsche atlantische Exped. Me-



- teor 1925-1927, *Wiss. Ergeb.*, 3, Teil 3. (citado por Grim, R.E. p.348, cap. XIV, de "Clay Mineralogy", Mac Graw+Hill Book Co. Inc. N.Y. 1953).
- 93.- PARGA-PONDAL I. (1935) Quimismo de las manifestaciones magmáticas cenozoicas de la Península Iberica. Trabajos del Museo Nacional de Ciencias Naturales. Serie Geologica nº 39 p.1.
- 94.- CALDERON, S. (1882). Estudio petrografico sobre las rocas volcanicas del Cabo de Gata e isla de Alboran. Bol. Com. Mapa Geol. IX, 333-414
- 95.- FUSTER, J.M. (1956). La Provincia Volcanica de la Guelaya (Marruecos Español) *Rev. Est. Geol.* 29-30, 59-94
- 96.- FUSTER, J.M. (1957). Evolucion magmatica de la Provincia de la Guelaya (Norte de Marruecos). *Cong. Geol. Int. seccion I. Vulcanologia del Cenozoico*, 71-100.
- 97.- HOLMES, A. (1916). The origin of igneous rocks. *Sci. Progress.* 66-73.
- 98.- GUTIERREZ RIOS, E. (1948) Bentonitas Españolas. C.S.I.C. Patronato Juan de la Cierva de Investigacion Tecnica.
- 99.- GUTIERREZ RIOS, E. y Hernando L. (1947). Yacimiento de Bentonita en Marruecos Español. *An. Edaf. y Fis. Veg.* VI, 53-77.
- 100.- GUTIERREZ RIOS, E. y Hernando, L. (1948) Yacimiento de Bentonita en Marruecos Español II. *An. Edaf. y Fis. Veg.* VII, 623-31
- 101.- GUTIERREZ RIOS, E. y Gonzalez Garcia, F., Sobre la Serie isomorfa montmorillonita-beidellita (1948) *An. Edaf. Ecol y Fis. Veg.* VII, 605-621.
- 102.- MARTIN VIVALDI, J.L. (1949). Bentonitas Españolas. *Bol. Uni. de Granada* nº 87, pp. 1-4
- 103.- GUTIERREZ RIOS, E, Martin Vivaldi, J, L. y del Pino Vazquez, C. (1957) Genesis de la Montmorillonita de Marruecos español II. *An. Edaf. y Fis. Veg.* XVI, 1-12 (1957).
- 104.- MARTIN VIVALDI, J.L. y del Pino Vazquez, C. (1956) Sobre las condiciones de formación de montmorillonita en la naturaleza



3ª Reunion Intern.sobre reactividad de solidos.  
Madrid. 1956.

- 105.- GONZALEZ GARCIA,F. y Martin Vivaldi,J.L. (1949). Caracterización y propiedades de una bentonita de Almeria. An.Edaf. y Fis. Veg. VIII, 567-582.
- 106.- MARTIN VIVALDI,J.L. y Gonzalez Garcia,F. (1951). Caracterización y propiedades de una bentonita de Almeria. An. Edaf. y Fis. Veg. X, 1-24
- 107.- MARTIN VIVALDI,J.L. Cano Ruiz,J. y Fonboté,J.M. (1956) The bentonites from the volcanic region of Cabo de Gata (Almeria,Spain). Proceeding of 4th. Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals. 456, 181-184
- 108.- MARTIN VIVALDI,J.L. y Linares Gonzalez,J. A random intergrowth of sepiolite and attapulgite. 9th. Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals. Laffayette (Indiana) (en prensa).
- 109.- MARTIN VIVALDI,J.L. and Girela Vilchez,F. (1958). A study of the halloysite from Maazza (North Morocco). Silicates Industriels. juillet-Août 1959.
- 110.- KILMER,U.J. and Alexander,L.T. (1949) Methods of making Mechanical Analyses of Soils. Soil Sci. 68, 15
- 111.- RADU,I.F. (1940). Uber die Basenaustausch-capacität der Böden. Bodenk. u. Pflanz, 21/22 -574.
- 112.- MARTIN VIVALDI,J.L.,Girela Vilchez,F. and MacEwan,D.M.C. (1958) Modifications to standard Philips powder cameras for Clay Mineral work. "Technical Data Philips" and Clay Min. Bull. 4, 110-112 (1959).
- 113.- HELLMAN,N.N. and Jackson,L.M. (1944).Photometric interpretation of X-ray diffraction patterns for quantitative estimation of minerals in clay. Soil Sci. 8,135-143
- 114.- KLUG and Alexander. "X-ray Difrraction Procedures".New York (1954) John Wiley.
- 115.- SHEARER,J. (1948). J.Royal Soc. West Australia. 35, 9-25



- 116.- JACKSON, M.L. Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs. N.J. 1958.
- 117.- J.E.N. (1956) Practica 6<sup>a</sup>. Control Termogravimetrico de producción de UO<sub>2</sub> en el proceso metalurgico.
- 118.- FOSTER, M.D. (1953). Geochemical studies of clay minerals. III.- The determination of free silica and free alumina in montmorillonites. Geochimica et Cosmochimica Acta 3, 143-154.
- 119.- GUTIERREZ RIOS, E. y Lopez Gonzalez, J. de D. (1952) Accion de los acidos fuertes sobre los silicatos de la serie isomorfa montmorillonita-beidellita, I, II, y III. An. Edaf. XI, 225-54, 525-38, 539-51.
- 120.- MACKENZIE, R.C. (1957) "The differential thermal investigation of Clays" Mineralogical Soc. (Clay Minerals Group) London. cp. I, pag. 2.
- 121.- KERR, P.F. and Kulp, J.L., and Hamilton, P.K. (1949). Differential thermal analysis of reference clay minerals specimen Prelim. Report No. 3 of "Reference Clay Minerals API Research Project 49". American Petroleum Institute, New York.
- 122.- MACKENZIE, R.C. and Farquharson, K.R. (1952). Standardization of d.t.a. technique. C.R. XIX Congr. Geol. Int. Alger 18, 183-200
- 123.- FAUST, T.G. (1948). Thermal analysis of quartz and its use in calibration in thermal analysis studies. Amer. Min. 33, 337-345.
- 124.- BARSHAD, I. (1952) Calibration of d.t.a. apparatus. Amer. Min. 37, 667-694.
- 125.- HENRY, S., Lauritzen, J.I. and Corruccini, R.J. Reference Tables for thermocouples. National Bureau of Standards. Circular 508.



- 126.- GRIM, R.E. and Rowland, R.A. (1944). Differential thermal analysis of clays and shales; a control and prospecting method. J. Am. Ceram. 27, 65-76.
- 127.- MACKENZIE, R.C. (1952) Aparato de A.T.D. para trabajos en serie e investigación. An. Edaf. y Fis. Veg. XI, 159-184.
- 128.- GRIMSHAW, R.W., Heaton, E. and Roberts, A.L. (1945) Constitution of refractory clays II. Trans. Brit. Ceram. Soc. 44, 76-92.
- 129.- HONJO, G., Kitamura, N., and Mihama, K. (1954). A study of clay minerals by means of single-crystal electron diffraction diagrams. The structure of tubular kaolin. Clay Min. Bull. 2, 133-141
- 130.- BRINDLEY, G.W. (1951). X-ray identification and Crystal structures of Clay Minerals. The Mineralogical Society (Clay Minerals Group) London.
- a).- cap. II, tabla II-3
- b).- cap. IV, tabla IV-1
- c).- cap. X, tabla X-1
- d).- cap. XIII, tabla XIII-5
- e).- cap. XIII, tabla XIII-4
- 131.- A.S.T.M. Special Technical Publication 48-G American Society for Testing Materials. Philadelphia 3, Pa.
- 132.- MACKENZIE, R.C. (1957). The differential thermal investigation of Clays. Mineralogical Society (Clay Minerals group) London. p.105, cap. IV.
- 133.- MACKENZIE, R.C. (1957). The montmorillonite differential thermal curve .-I. General variability in the Dehydroxilation Region. Bull. Gr. franc. argiles IX, 7-15
- 134.- ALEXANDRE FERRANDIS, V. et al. (1954). Estudio mineralógico y técnico de algunas tierras de moldeo españolas. I. Identificación mineralógica de la fracción aglomerada An. Edaf. y Fis. Veg. XIII, 151-175



- 135.- KULP, J.L. and Adler, H.H. (1950) Thermal study of jarosite.  
Amer. J.Sci. 248, 475-487
- 136.- TSVETKOV, A.I. and Val'yashikhina. (1953) Thermal characteristics of minerals of the alunite group. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 89, 1079-82. (cita del Chem Abs. 7453 h 1955).
- 137.- TSVETKOV, A.I. and Val'yashikhina (1953). Thermoanalytical characteristic of the alunite group. Doklady Akad. Sci. U.S.S.R. 89, 1079-81 (cita del Min. Abst. XXX, 450, 1954.)
- 138.- VINNICHENKO, N.T. (1952) Comparative investigation of loewigitz from Central Asia and Caucasus. Trudy Sredneaziat. Gosudarst Univ. Geol. Nanki. 30, No. 3, pp. 29-38 (citado en Chem. Abst. 5643 a. 1957).
- 139.- MACKENZIE, R.C. (1957). The Differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society. (Clay Minerals Group.) London. cap. XII. pp. 314-317.
- 140.- KERR, P.F., Hamilton, P.K. and Pill, R.J. (1950). Analytical data on reference Clay minerals. Amer. Petrol. Inst. Project 49, rep. 7, Columbia University N.Y.
- 141.- SAND, L.B. and Bates, T.F. (1953) Quantitative analysis of endellite, halloysite and kaolinite by differential thermal analysis. Am. Min. 38, 271-278
- 142.- NORTON, F.H. (1939). Identification of clay minerals by D.T.A. J.Amer. Ceram.Soc. 22, 54-63
- 143.- MARTIN VIVALDI, J.L. (1949) Hidratacion de silicatos de estructura laminar con cationes de cambio. An. Edaf. y Fis. Veg. VIII, 289-366.
- 144.- WILSON, G.V. (1922) The Ayrshire Bauxitic clay. Memoirs of the Geological Survey Scotland.
- 145.- KINTER, E.B. and Diamond, S. (1958) Gravimetric determination of monolayer glycerol complexes of Clay minerals. 5th. Nat. Cong. on Clays and Clay Minerals.



- 566, 318-333.
- 146.- LOPEZ GONZALEZ, J. de D. and Deitz, R.F. (1952) Surface changes in an original and activated bentonite. J. Res. Nat. Bureau Stand. 48, 325-333.
- 147.- GUTIERREZ RIOS, E. y Gonzalez Garcia, F. (1949) Sobre los silicatos de la serie isomorfa montmorillonita-beidellita. Anales R.S. Esp. Fis. y Quim. B. XLV 1047-66
- 148.- HOYOS DE CASTRO, A. y Garcia-Chicano, J.L. (1949) Geoquímica del manganeso en los yacimientos de bentonita del Marruecos Español. An. Edaf. y Fis. Veg. VIII, 559-566
- 149.- GUTIERREZ RIOS, E. y Lopez González, J. de D. (1952). Acción de los ácidos fuertes sobre los silicatos de la serie isomorfa Montmorillonita-Beidellita. I, II y III, An. Edaf. y Fis. Veg. XI, 225-54 ; 525-38 ; 539-51.
- 150.- JEANNETTE, A. (1961). Comunicación privada.
- 151.- MILLOT, G. (1957). Des cycles sédimentaires et de trois modes de sédimentation argileuse. C.R. des Séances de l'Académie des Sciences. 244, 2536-2539.
- 152.- ERAHRT, H. (1956) "La genese de sols en tant que phenomene geologique". Paris.
- 153.- MILLOT, G. (1949). Geologie appliquée et Prospection minière Bulletin de l'association des Ingenieurs géologues de l'Université de Nancy. II, Nos. 2, 3, y 4.
- 154.- MILLOT, G. (1952) The principal sedimentary faises and their characteristic clays. Clay Min. Bull. 1, 235-237.
- 155.- MILLOT, G. (1953). Mineraux argileux et leurs relations avec la Géologie. Revue de l'Institut Français du Pétrole et Annales des Combustibles. liquides VIII, 75-86.
- 156.<sup>(\*)</sup> RIVIERE, A. (discusion en el trabajo de Millot, 155).
- 157.- WEAVER, CH.E. (1958). A discussions on the origin of clay minerals in sedimentary rocks. 5th. Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals 566, 159-173.
- 156 bis JUNG. (discusion en trabajo Millot, cita 155)



- 158.- CORRENS, C.W. (1940). Die Chemische Verwitterung der Silikate  
"Die Naturwissenschaften" 28, p. 369.
- 159.- HENIN, S. (1956). Synthesis of clay minerals at low temperatures. 3th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals 456,  
54-60.
- 160.- JACKSON, M.L. (1958). Frequency distribution of clay minerals  
in major great soil groups as related to the factors  
of soil formation. 6th. Nat. Conf. on Clays and  
Clay Minerals. 133-143.
- 161.- LOUGHNAN, F.C. and Craig, D.C. (1960). Occurrence of fully-hy-  
drated halloysite at Muswellbrook N.S.W. Am. Min.  
45, 783-790
- 162.- ROY, R. (1953). The application of phase equilibrium data to  
certain aspects of clay mineralogy. 2th. Nat. Conf,  
on Clays and Clay Minerals. 125-140.
- 163.- GRIM, R.E. (1951) The Depositional Environment of Red and  
Green Shales. J. Sediment. Petrol. 21, 226-232.
- 164.- BATES, T.F. (1951). "Problems Of Clay and Laterite Genesis"  
Symposium at Annual Meeting Of The Amer. Inst. of  
Mining and Metallurgical Engineers (St. Louis, Mi-  
ssouri) (Discussion, pag. 204).