

# COMPOSICION QUIMICA Y MINERALOGICA DE LOS MATERIALES DE UN YACIMIENTO DE ARCILLA DE HINOJOSA DEL DUQUE (CORDOBA)

J.L. TIRADO COELLO\*  
y G. PANEQUE GUERREO\*\*

\* Dpto. Q. Agrícola, F. de Ciencias. Univ. de Córdoba.  
\*\* Cátedra Q. Agrícola, F. de Ciencias. Univ. de Sevilla.

## RESUMEN

Los autores estudian la composición química y mineralógica de distintos materiales de un yacimiento de arcilla de Hinojosa del Duque (Córdoba, España), en orden a una primera aproximación al conocimiento de la génesis y propiedades técnicas de los mismos. Se indica la exacta situación del yacimiento, constituido por pizarras arcillosas, con intercalaciones de estratos de areniscas y cuarcitas, y se hace referencia al estudio geológico de la zona (Hojas del Mapa Geológico de España 1:50.000 n<sup>o</sup> 858, realizada por Hernández Pacheco y Cabanás (1968)). El yacimiento se incluye, por Galán y Martín Vivaldi (1973), en una relación de denuncios y concesiones de caolín, donde previamente se clasifican estos materiales como caolines del tipo Asturias.

En base a los datos de análisis químicos de cuatro muestras seleccionadas en las pizarras arcillosas y de sus fracciones arcilla  $< 2 \mu$ , y en especial de los análisis térmicos (ATD, TG y TGD), difracción de rayos X y M.E., se prueba la existencia de pirofillita, illita y kaolinita, junto con los oxihidróxidos de hierro, goethita y lepidocrocita, en todas las muestras. Así mismo, se señala la presencia de montmorillonita, en baja proporción en la muestra H.D.4.

## SUMMARY

The authors study the chemical and mineralogical composition of several materials from a clay bed in Hinojosa del Duque (Córdoba, Spain) in order to a first approach to their genesis and technical properties. It is shown the exact situation of the bed, whose constitution is basically shale clay with interstratified Quartzite and sandstone. The geological study by Hernandez Pacheco and Cabanás (1968) is referred. The bed was included by Galan and Martin Vivaldi (1973) on their Kaolin concessions and denouncements relationship, where these materials were previously classified as Asturias type Kaolins.

Starting from the chemical analysis of four selected shale clay samples and their clay fraction ( $< 2 \mu$ ) and specially from their thermal analysis (DTA, TG and DTG), X-ray diffraction data and E.M. it is shown a mineralogical composition in which Pyrofillite, illite and Kaolinite are the main components in all samples, and the presence of Iron oxihydroxids, mainly goethite and lepidocrocite. Besides montmorillonite was identified in small proportion in the sample named H.D.4.

## RESUME

Les auteurs étudient la composition chimique et minéralogique des différents matériaux d'un gisement d'argiles à Hinojosa del Duque (Cordoue, Espagne) pour une première approximation à la connaissance de la genèse et des propriétés techniques des mêmes. On indique l'emplacement exact du gisement, qui est constitué par des ardoises argileuses, avec des intercalations de grès et quartzite. On fait référence à l'étude géologique de la zone (Feuille du Carte Géologique de l'Espagne 1:50.000 n<sup>o</sup> 858) réalisé par Hernandez Pacheco et Cabanás (1968). Galán et Martín Vivaldi (1973) ont inclus le gisement dans une relation de déclarations d'existence et concessions du Kaolin, où préalablement les matériaux ont été classés comme Kaolins type Asturias.

D'après les dates d'analyses chimiques de quatre échantillons sélectionnés des ardoises argileuses et de ses fractions argile  $< 2 \mu$ , et surtout des analyses thermiques (ATD, TG et TGD), diffraction de rayons X et M.E., a été montrée l'existence de pyrophyllite, illite et kaolinite, à côté des oxyhydroxides de fer, goethite et lépidocrocite, dans tous les échantillons. De la même façon, on marque la présence de monmorillonite en basse proportion dans l'échantillon H.D.4.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Autoren studieren die chemische und mineralogische Zusammensetzung von mehreren Materialien eines Tonfundortes im Hinojosa del Duque Dorf (Córdoba, Spanien), für eine erste Kenntnis der Genesis und technisches Eigenschaften von ihnen. Hier wird auch die genaue Lage des Fundortes angezeigt. Der Fundort ist aus Tonschiefer mit Zwischenschaltungen von Sandsteinschichten und Quarzit zusammengesetzt. Es macht Referenz den geologischen Bericht der Zone (Blatt der spanischen geologischen Karte 1:50.000 Nr. 858 von Herren Hernandez Pacheco und Cabanás, 1968). Nach den Herren Galan und Martín Vivaldi (1973), der Fundort ist in einen Verhältnis von Mutungen und Kaolinzutaten eingeschlossen, daran diese Materialien wie Kaolin Type Asturias Klassefizieren sind.

Auf Grund von Daten der chemischen Analysen für vier ausgewählte Tonschieferproben und ihrer tonigen Brüche  $< 2 \mu$ , und insbesondere der thermischen Analysen (ATD, TG und TGD), Röntgenstrahlenbeugung und M.E., kann es in den ganzen Proben das Vorhandensein von Pyrophyllit, Illite und Kaolinit, mit den Eisenoxyhydroxyden, Goethit und Lepidokrokite verbunden geprüft. Gleichfalls tritt in der Probe H.D. 4 einen Keinen Montmorillonitgehalt auf.

## I. INTRODUCCION

En el presente trabajo se realiza el estudio de la composición química y mineralógica de materiales de un yacimiento de arcilla de Hinojosa del Duque (Córdoba), en orden a una aproximación al conocimiento de la génesis y de las propie-

dades técnicas de los mismos.

El yacimiento se encuentra al NO del cerro de Cabeza Mesada; sus coordenadas son, 5<sup>o</sup> 10'02" de longitud y 38<sup>o</sup> 23'02" de latitud; se explota a cielo abierto, en cantera, con

entrada orientada al NO; el frente de explotación presentaba en el momento del muestreo (Mayo de 1979) una potencia media visible de 8 m, con una cobertura, de coluvión y suelo, de menos de 1 m. Los materiales observables son, principalmente, pizarras, en las que se intercalan algunos estratos de areniscas y cuarcitas.

La cartografía geológica y memoria de la zona (Hoja 858 "El Viso") fué realizada por Hernandez Pacheco y Cabanás (1968). En un trabajo posterior de Galán y Martín Vivaldi (1973), el yacimiento figura en una relación de denuncios y concesiones de caolín, clasificándose sus materiales como caolines del tipo Asturias.

## II. MATERIALES ESTUDIADOS Y METODOS EXPERIMENTALES

Para el estudio de la composición de las arcillas del yacimiento se tomaron las siguientes muestras:

H.D. 1.— **Pizarra muy alterada.** Color (s) 10 YR 8/4 (pardo muy pálido), (h) 10 YR 5/8 (pardo amarillento); franco-arenosa; laminar fina; consistencia (s) dura, friable (h) y plástica (m).

H.D. 2.— **Pizarra alterada.** Color (s) 7,5 YR 8/4 (rosa), (h) 7,5 YR 6/8 (amarillo rojizo); limo-arcillo-arenosa; laminar fina; consistencia (s) dura, friable (h) y plástica (m).

H.D. 3.— **Pizarra amarilla (alterada).** Color (s) 10 YR 8/2 (blanco), (h) 10 YR 7/6 (amarillo); limo-arcillo-arenosa; laminar fina; consistencia (s) dura, friable (h) y plástica (m).

H.D. 4.— **Pizarra (alterada) de cantera próxima a la anterior.** (Cantera situada a 150 m. al SO de la cantera principal). Color (s) 2,5 YR 6/8 (rojo brillante), (h) 2,5 YR 5/8 (rojo); limo-arcillo-arenosa; laminar fina; consistencia (s) dura, friable (h) y plástica (m).

En las muestras preparadas se realizaron las siguientes determinaciones: Análisis químico (Pinta, 1971), análisis térmicos (Mackenzie, 1970), difracción de rayos X (Brown, 1972) y microscopía electrónica (Beutherspacher y Van der Marel, 1968).

## III. RESULTADOS Y DISCUSION

### 1. ANALISIS QUIMICOS

Las tablas 1 y 2 contienen la composición química de las cuatro muestras y de las fracciones arcilla  $\phi < 2 \mu$  correspondientes.

TABLA 1

Composición química, %/o, de las muestras totales H.D. 1 a H.D. 4.

Muestras:	H.D. 1	H.D. 2	H.D. 3	H.D. 4
SiO <sub>2</sub>	67.01	61.53	72.75	54.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.77	22.48	11.11	28,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.67	3.52	2.14	6.07
TiO <sub>2</sub>	1.11	1.14	2.30	2.27
CaO	1.09	1.11	1.47	1.02
MgO	0.16	0.06	0.02	0.06
K <sub>2</sub> O	1.56	1.52	1.42	1.82
Na <sub>2</sub> O	0,31	0,36	0.24	0.47
P.calc.	5.54	7.39	7.79	4.16
Total	100.24	99.10	99.24	98.99
SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.90	4.23	9.91	2.89
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.28	4.65	11.14	3.28
SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.58	46.48	90.39	24.01

TABLA 2

Composición química, %/o, de las arcillas 1 a 4,  $\phi < 2 \mu$ .

Muestras:	1 < 2 $\mu$	2 < 2 $\mu$	3 < 2 $\mu$	4 < 2 $\mu$
SiO <sub>2</sub>	62.37	65.89	51.10	60.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.02	16.71	33.70	23.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.22	2.39	2.52	2.38
TiO <sub>2</sub>	0,44	1.66	2.37	0.78
CaO	0.03	0.07	0.27	0.02
MgO	0.09	0.26	0.06	0.21
K <sub>2</sub> O	1.90	1.82	1.28	2.02
Na <sub>2</sub> O	0.38	0.53	0.30	0.55
P.Cal.	8.39	9.83	9.45	11.09
Total	99.83	99.16	100.81	100.86
SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.29	6.14	2.46	4.19
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.81	6.70	2.58	4.47
SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.35	73.45	53.94	67.84

En las muestras totales los contenidos en SiO<sub>2</sub> son altos (55-73<sup>o</sup>/o) y los de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11-28<sup>o</sup>/o) bajos. Los elevados valores de las razones molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3-11) apuntan a una composición mineralógica que no debe ser predominantemente caolinítica, si bien las pérdidas por calcinación moderadamente elevadas (4 - 8<sup>o</sup>/o), hacen pensar en la presencia de minerales del grupo del caolín. Por otro lado, los contenidos bajos en MgO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permiten descartar la presencia de cloritas, mientras que las proporciones de óxidos alcalinos pueden relacionarse con la existencia de cantidades apreciables de micas o minerales relacionados.

En las muestras de arcilla, las citadas razones molares se aproximan más a la de caolinita; al mismo tiempo, aumentan los valores de las pérdidas por calcinación (8-11<sup>o</sup>/o).

Puesto que el contenido en MgO se conserva bajo, los aumentos en Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O podrían indicar que existen micas muy finamente divididas o que realmente son ilitas.

### 2. ANALISIS TERMICOS.

Se aprecia, en general, una gran similitud en los análisis (ATD, TG y TGD) correspondientes a las diferentes muestras estudiadas, indicando, por consiguiente, pocas variaciones en la composición mineralógica de las mismas.

La figura 1 contiene las curvas de ATD de las muestras totales y de sus fracciones de arcilla. En la zona de 95 a 120<sup>o</sup>C existe, para todas las muestras, un pico endotérmico, de identidad media, que puede atribuirse a ilitas. En la muestra H.D. 4, un efecto débil a 170<sup>o</sup>C puede corresponder a montmorillonitas; en la fracción arcilla, este efecto podría estar oculto por el más ancho a 110<sup>o</sup>C.

De los picos que aparecen en la zona de 300 a 350<sup>o</sup>C, los situados a 305<sup>o</sup>C indican la presencia de goethita; el pico entre 330 y 350<sup>o</sup>C, presente en los diagramas de H.D. 1 y H.D. 3, corresponde al efecto de deshidratación de lepidocrocita (MACKENZIE, 1957).

Los efectos endotérmicos presentes en la zona de 585-600<sup>o</sup>C corresponden a la deshidroxilación de caolinita, y los que aparecen, más o menos patentemente, en la zona de 660-680<sup>o</sup>C, son característicos de la pirofilita.

En las curvas de TG (fig. 2) y TGD (fig. 3) se observa que a todos los efectos endotérmicos mencionados les corresponde una pérdida de peso. En el primer intervalo de temperatura se presenta una clara diferencia entre la muestra

H.D. 4 y su fracción arcilla y las restantes. La pérdida de peso superior es aplicable a la presencia de montmorillonita en esta muestra.

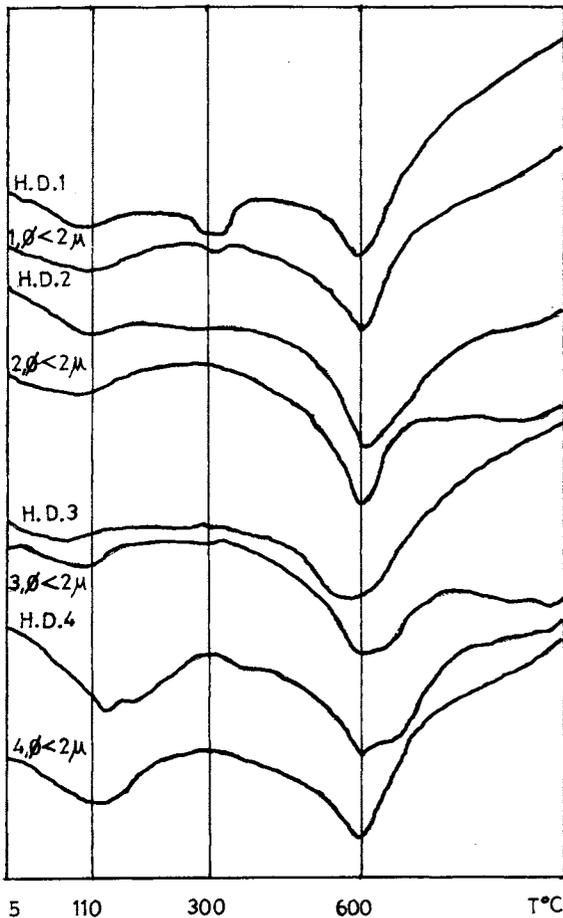


Figura 1. Curvas de ATD de las muestras totales H.D. 1 á H.D. 4 y de sus fracciones arcilla.

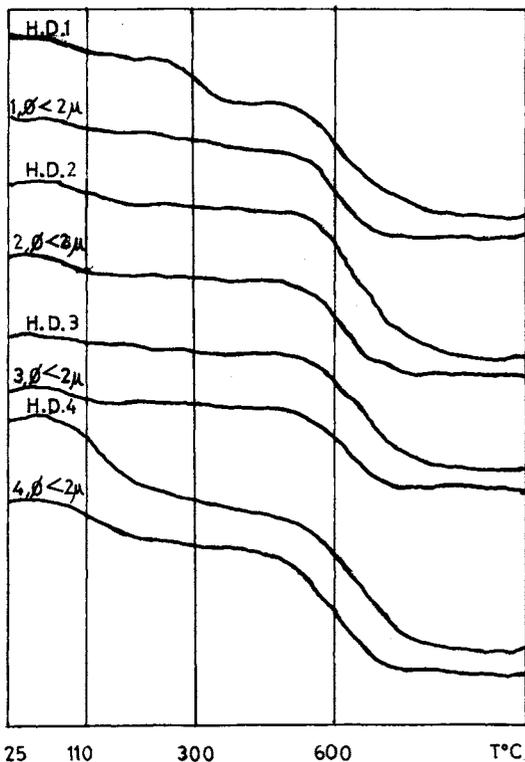


Figura 2. Curvas de TG de las muestras totales H.D. 1 á H.D. 4 y de sus fracciones arcilla.

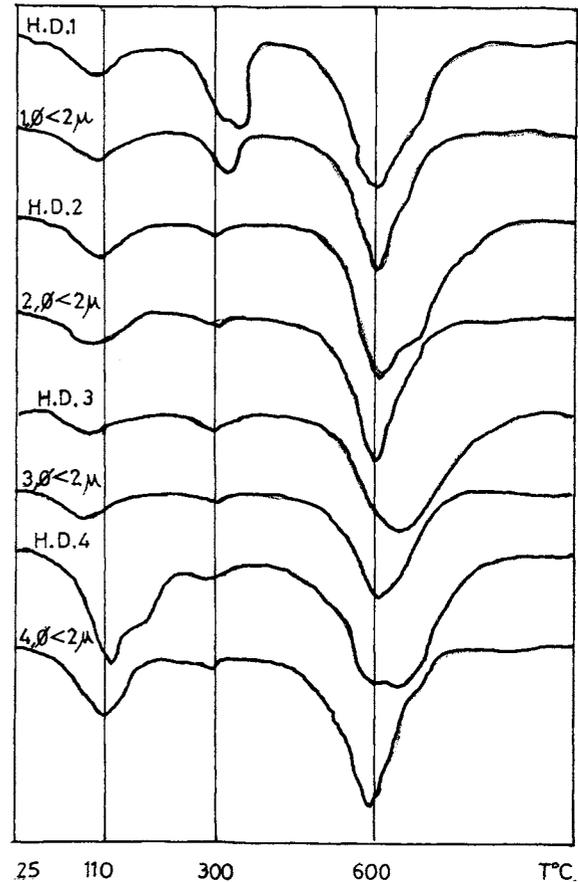


Figura 3. Curvas de TGD de las muestras totales H.D. 1 á H.D. 4 y de sus fracciones arcilla.

### 3. DIFRACCION DE RAYOS X

Las figuras 4 y 5 contienen los diagramas de difracción de rayos X de la muestra sin tratamiento previo y sus respectivas fracciones finas. De acuerdo con ellos, los componentes principales son illita, pirofilita y caolinita; en el diagrama de la muestra H.D. 4 puede observarse, además, una difracción correspondiente a un mineral de 14 A, existente en pequeña proporción, en los citados diagramas se aprecia que la proporción de illita es mayor en las fracciones finas y que la relación pirofilita/caolinita aumenta progresivamente de la muestra H.D. 1 a H.D. 4. (La tabla 3 presenta los datos de difracción de rayos X, en muestras desgelificadas, que no pueden apreciarse en los difractogramas de las figuras 4 y 5).

Los difractogramas obtenidos de la muestra H.D. 4 y de su fracción arcilla, tras tratamiento ácido, mostraron respectivamente, picos a 11.936 y 12.612 A; la muestra H.D. 4 solvatada con etilenglicol dió un pico a 18.017 A. Estos datos indican la existencia de montmorillonita en dicha muestra.

### 4. MICROSCOPIA ELECTRONICA

Las figuras 6, 7, 8 y 9 presentan aspectos al m. e. de la muestra H.D. 1 y de las arcillas 1 y 4. Como componentes fundamentales pueden observarse: placas de grandes dimensiones, sin contornos cristalinos precisos, de pirofilita y láminas pseudohexagonales de caolinita; se aprecia, además, goethita en baja proporción.

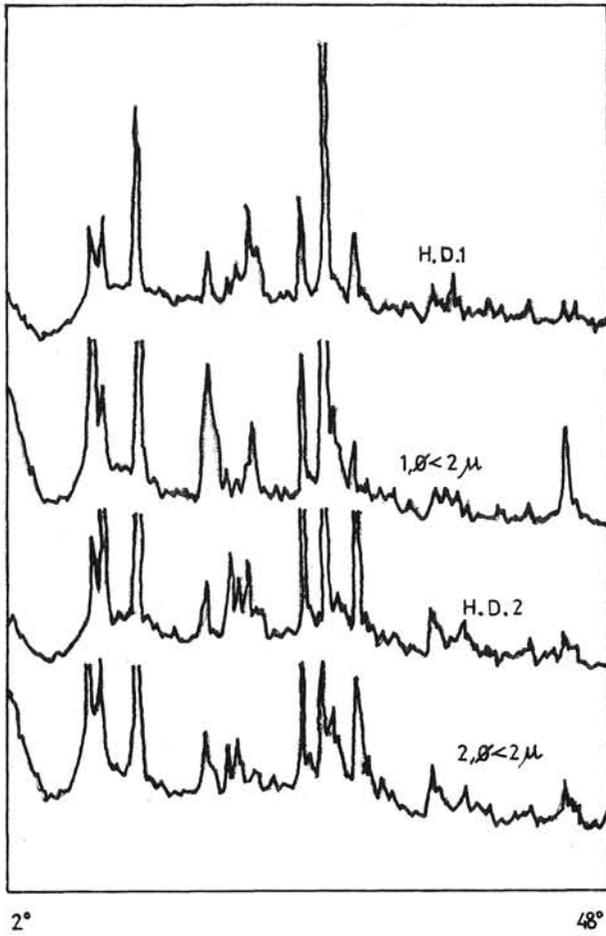


Figura 4. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras H.D. 1 y H.D. 2 y de sus fracciones arcilla sin tratamiento previo.

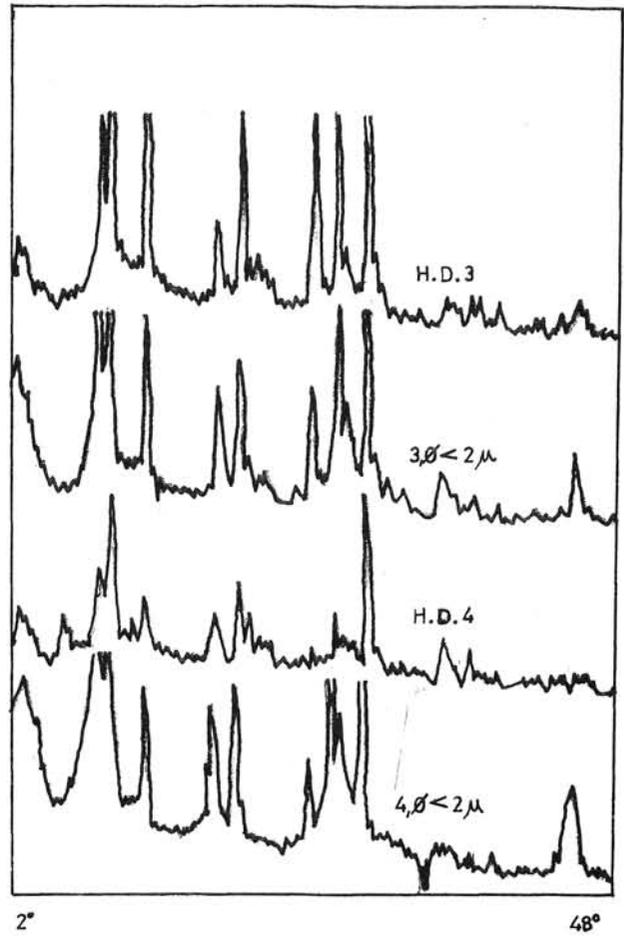


Figura 5. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras H.D. 3 y H.D. 4 y de sus fracciones arcilla sin tratamiento previo.



Figura 6. Aspecto al m.e. de la muestra H.D. 1. (x 10260 aumentos).  
C: Caolinita.

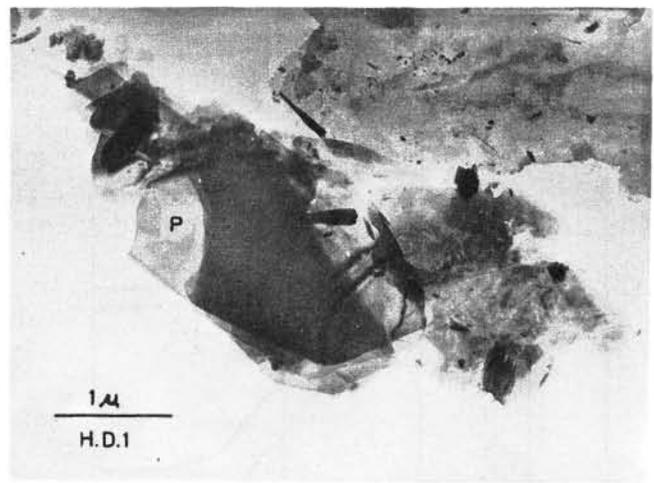


Figura 7. Aspecto al m.e. de la muestra H.D. 1 (x 15960 aumentos).  
P: Pirofilita.

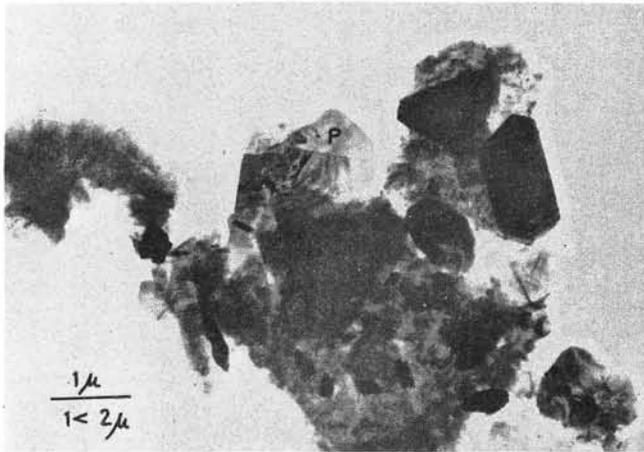


Figura 8. Aspecto al m.e. de la muestra 1 ( $< 2 \mu$ ). (x 10260 aumentos).  
P: Pirofilita.

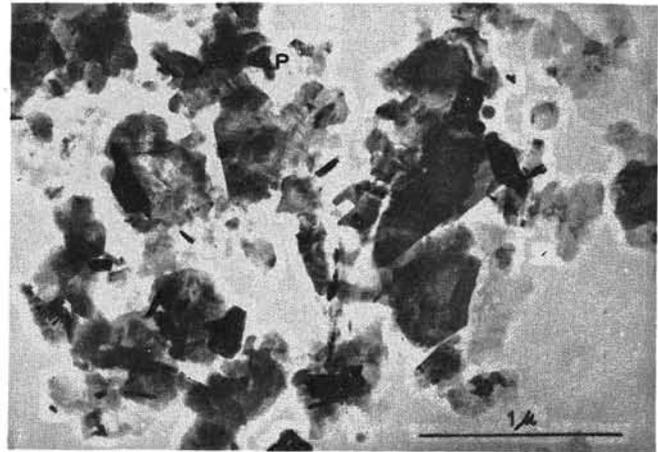


Figura 9. Aspecto al m.e. de la muestra 4 ( $< 2 \mu$ ). (x 25080 aumentos).  
P: Pirofilita.

TABLA 3

Datos de difracción de rayos X en muestras totales y arcillas desgelificadas.

Muestras:	H.D. 1		1 $< 2 \mu$		H.D. 3		H.D. 4		3 $< 2 \mu$	
	d(a)	I/Io	d(A)	I/Io	d(A)	I/Io	d(A)	I/Io	d(A)	I/Io
	4.817	1	4.817	1	4.817	1	4.741	1	4.480	37
	4.571	1			4.715	1	4.618	1	3.517	1
					4.480	2			3.217	2
					3.880	1				
					3.005	1				

#### IV. RESUMEN

Se ha aprobado la existencia de pirofilita en las arcillas del yacimiento estudiado por el efecto endotérmico, con pérdida de peso, a 660-680°C, las difracciones características de este mineral y la observación de sus cristales al microscopio electrónico.

Han sido puestas de manifiesto ilitas coloidales por el efecto endotérmico con pérdida de peso a 95-120°C, las difracciones características del mineral y el aumento de ambos efectos en las fracciones más finas.

Ha sido identificada caolinita y diferenciada de otras Kanditas en los diagramas de difracción, en el efecto endotérmico de 585 a 600°C y por su detección en m.e.

Se ha demostrado la existencia de montmorillonita en la muestra 4 y la presencia de goethita y lepidocrocita en todas las muestras.

Queda pues fijada una composición mineralógica base para los materiales del yacimiento consistente en la asociación pirofilita-ilita-caolinita, en proporciones variables, según la muestra de que se trate, y, como minerales acompañantes, montmorillonita, goethita y lepidocrocita.

#### V. BIBLIOGRAFIA

BEUTLERSPACHER, H. and VAN DER MAREL, H.W. (1968). Atlas of electro microscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Publishing Company.

BROWN, G. (1972). The X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals. Ed. Brown. Mineralogical Society, London.

GALAN HUERTOS, E. y MARTIN VIVALDI, J.L. (1973). Caolines españoles: geología, mineralogía y génesis. I, II y III. Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr., 12: 79-98.

MACKENZIE, R.C. (1975). The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineralogical Society, London.

MACKENZIE, R.C. (1970). Differential Thermal Analysis. I Academic Press. London and N.Y.

PINTA, M. (1971). Spectrométrie d'absorption atomique. II. Masson et Cie. Paris.

**REFRACTARIOS PARA INCINERADORES  
INDUSTRIALES Y TRATAMIENTO  
DE RESIDUOS URBANOS**

**XXI Coloquio Internacional sobre Refractarios**  
Aachen (R. F. A.), 19 - 20 Octubre 1978

**SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO**  
ARGANDA DEL REY (MADRID)  
en colaboración con  
**INSTITUTO CERAMICA Y VIDRIO (C. S. I. C.)**  
I. N. I. T. E. C.

**PRECIO  
DEL EJEMPLAR  
3.500 PTAS.**

Forma de Pago:  
Talón nominativo o giro postal.

## **REFRACTARIOS PARA INCINERADORES INDUSTRIALES Y TRATAMIENTO DE RESIDUOS URBANOS.**

**UN VOLUMEN EN EL QUE SE RECOGEN EN CASTELLANO TODOS LOS TRABAJOS Y CONFERENCIAS PRESENTADOS EN EL XXI COLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE REFRACTARIOS, CELEBRADO EN AACHEN, EN OCTUBRE DE 1978.**

- Desarrollo del revestimiento refractario en Escandinavia. P. HAVRANEK, L. IVARSON, HOGANÄS (S)
- Mantenimiento de las plantas de calcinación de aguas residuales industriales. H. LANDOLT, MONTHY (Suiza).
- Problemas en la combustión de residuos de la industria química. H. W. FABIAN, M. SCHÖN, K. CAPEK, LEVERKUSEN.
- Empleo de ladrillos refractarios en plantas de incineración de residuos industriales y domésticos. H. LEUPOLD, WIESBADEN - H. STEIN, GRÜNSTADT.
- Técnica de aplicación de masas refractarias en plantas de incineración de basuras y residuos industriales; revestimiento de cámaras de fuego refrigeradas con aprovechamiento del calor. G. GELSDORF, WIESBADEN - M. SCHWALB, H. STEIN, GRÜNSTADT.
- Materiales refractarios para plantas de incineración de basuras en Holanda. M. W. ARTS, L. L. VAN BREUKELEN y J. T. VAN KONIJNENBURG, GELDERMALSEN.
- Carburo de silicio en el revestimiento refractario de las plantas de incineración de basuras. E. H. P. WECHT, DÜSSELDORF.
- Relación entre la estructura cerámico-mineralógica de los revestimientos refractarios y su desgaste en plantas de incineración de residuos durante la combustión de basuras domésticas. H. SCHWEINSBERG, DUISBURG - M. CLAVERIS, KREFELD - K. H. THÖMEN, DÜSSELDORF.
- Criterios de elección de materiales refractarios utilizados para plantas de incineración de basuras o para plantas de aprovechamiento de residuos. K. BURGSMULLER, W. KLEIN, J. KNOF, K. WOLTER, GROSSALMERODE - G. SLANGE, R. WIEST, SIEGBURG.
- Factores que influyen en la duración del revestimiento refractario de las plantas de incineración de residuos químicos. R. KREBS, HANGELAR - W. KRÖNERT, AACHEN.
- Revestimientos refractarios monolíticos en plantas de incineración de basuras urbanas de bajo rendimiento. JAN VAN LIT, PARIS.
- Experiencias obtenidas con materiales refractarios durante la combustión de residuos salinos. H. A. HERBERTZ, E. RUHL, FRANKFURT, am Main.
- Abrasión de refractarios a altas temperaturas. J. T. MALKIN y G. C. PADGETT, STOKE -on- TRENT (GB).
- Estudio de ladrillos de carburo de silicio para incineradores. S. YOSHINO, BIZEN-CITY (Japón).
- Técnica de protección de tubos de caldera, puesta en obra en la planta de incineración T.I.R.U. de IVRY/PARIS. A. MOREAU, IVRY (Francia) - A. FAUTIER, MONTROUGE (Francia).

Pedidos a: **SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO**

Carretera de Valencia, Km. 24,300 ARGANDA DEL REY (Madrid) - Telf.: 871 18 00