



Arcillas cerámicas de Andalucía

IX. Yacimientos terciarios de la Región del Campo de Gibraltar (Cádiz) *

G. GARCIA RAMOS; F. GONZALEZ GARCIA y J. L. PEREZ RODRIGUEZ
*Sección de Silicatos del Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto
y Facultad de Ciencias, Universidad de Sevilla.*

RESUMEN

Se estudian 15 muestras de arcilla de interés cerámico procedentes de cuatro yacimientos en explotación situados en terrenos de origen terciario de la región del Campo de Gibraltar.

Las técnicas empleadas han sido las siguientes: análisis químico, capacidad de cambio, análisis térmico ponderal y diferencial, diagramas de difracción de rayos X, análisis mecánico, agua de moldeo, plasticidad (Riecke), porosidad, secado a 50° (diagramas de Bourry), contracción por calcinación, densidad real y aparente y resistencia a la compresión en probetas calcinadas a 900° C.

Se concluye que las arcillas citadas están compuestas, fundamentalmente, por mica (muscovita) e illita. Contienen caolinita, clorita y cuarzo como minerales secundarios; y goetita, lepidocrocita, boehmita, montmorillonita, vermiculita y otros, como accesorios.

Las pruebas tecnológicas señalan que se trata de arcillas de buenas propiedades para la obtención de materiales de construcción, que por cocción dan productos ocre claro hasta rojo intenso, de elevada resistencia a la compresión.

SUMMARY

Fifteen clay samples of interest for ceramic work are studied. They were taken from four different deposits, currently being worked, located near Campo de Gibraltar, in lands dating from the Tertiary period.

The following tests have been run: Chemical analysis, cation exchange capacity, ponderal and differential thermal analysis, X-ray diffraction analysis, mechanical analysis, moulding water, plasticity (Riecke), porosity, drying at 50° C (Bourry diagrams), firing shrinkage, true and apparent density, and resistance to compression of samples fired at 900° C.

The conclusions reached indicate that the samples are composed, mainly, of mica (muscovite) and illite. They contain kaolinite, chlorite and quartz as secondary minerals, and traces of goetite, lepidocrocite, boehmite, montmorillonite, vermiculite, and others.

* Recibido el 13 de marzo de 1971.

The technical tests show that these clays are appropriate for the production of building materials. Further, the tests show that these samples when fired give products from tan to deep red in color, which are highly resistant to compression.

RÉSUMÉ

On étudie 15 échantillons d'argile d'intérêt céramique provenant de quatre gisements en exploitation situés en des terrains d'origine tertiaire de la région de la Campagne de Gibraltar.

Les techniques employées ont été les suivantes: analyse chimique, capacité d'échange, analyse thermique pondérale et différentielle, diagrammes de diffraction de rayons X, analyse mécanique, eau de moulage, plasticité (Riecke), porosité, séchage à 50° C (diagrammes de Bourry), contraction par calcination, densité réelle et apparente et résistance à la compression en éprouvettes calcinées à 900° C.

On conclut que les argiles en question sont composées, essentiellement, par du mica (muscovite) et de l'illite. Elles contiennent de la caolinite, de la chlorite et du quartz comme minéraux secondaires et de la goéthite, de la lépidocrocite, boehmite, montmorillonite, vermiculite et d'autres, comme accessoires.

Les essais technologiques indiquent qu'il s'agit d'argiles à bonnes propriétés pour l'obtention de matériaux de construction, dont la cuisson donne des produits ocres-clairs allant jusqu'au rouge intense, à haute résistance à la compression.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden 15 Tonmuster untersucht, welche zu keramischen Zwecken interessant sind und aus vier in Ausbeutung begriffenen Lagerstätten stammen, und zwar in Tertiärformationen der Region des Vorfeldes von Gibraltar, genannt "Campo de Gibraltar".

Es wurden folgende Techniken angewandt: Chemische Analyse, Ionenaustauschverhalten D. T. G. und D. T. A. Röntgendiffraktion, mechanische Analyse, Formwasser, Plastizität (nach Riecke), Porösität, Trocknung bei 50° C (Diagramme nach Bourry), thermische, Schrumpfung wirkliche und scheinbare Dichte, sowie Kompressionsbeständigkeit, bei 900° C erhitzten Proben.

Es wird daraus gefolgert, dass die erwähnten Tonsorten grundlegend aus Glimmer und Illit bestehen. Sie enthalten Kaolinit, Chlorit und Quaz als sekundäre Mineralien, und ferner, als weitere Bestandteile, Goethit (Rubinglimmer), Lepidokrocit, Böhmit, Montmorillonit und Vermikulit.

Die technologischen Proben ergeben, dass es sich um Tonarten guter Eigenschaften zur Erlangung von Baumaterialien handelt, welche nach Brennen Produkte mit heller Ockerfarbe bis zu intensiv roter Tönung zeigen, mit hoher Pressfestigkeit.

1. Introducción

Continuando los trabajos ya publicados (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) y (8), completamos en esta comunicación el estudio de las arcillas cerámicas de Cádiz con las muestras procedentes de yacimientos en explotación situados en terrenos de origen terciario de la región del Campo de Gibraltar.

Se incluyen 15 muestras de yacimientos terciarios localizados en las proximidades de Algeciras y San Roque, describiéndose las propiedades fisicoquímicas y caracteres tecnológicos más importantes encaminados a su mejor aplicación práctica para la industria cerámica.

2. Yacimientos y métodos experimentales

Los yacimientos y muestras correspondientes se describen en la Tabla I. Su situación se señala en el croquis de la figura 1.

Se han realizado las siguientes determinaciones: análisis químico, capacidad de cambio, análisis térmico ponderal y diferencial, diagramas de difracción de rayos X, análisis mecánico, agua de desleimiento, plasticidad (Riecke), secado a 50° (diagramas de Bourry), porosidad y densidad real y aparente en probetas calcinadas, contracción por secado y calcinación y resistencia a la compresión en probetas calcinadas a 900° C.

En las determinaciones mecánicas y fisicoquímicas se han empleado los métodos usuales en el Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (9), (10), (11) y (12), y los ensayos tecnológicos se realizaron en los laboratorios de la Sección de Silicatos de Sevilla (13).

TABLA I
YACIMIENTOS DE ARCILLAS CERAMICAS DE CADIZ.—SEDIMENTOS
TERCIARIOS DEL CAMPO DE GIBRALTAR

SITUACIÓN	DESCRIPCIÓN	MUESTRA	APLICACIONES ACTUALES
Algeciras. — Carretera del cementerio, 1 Km. al N de Algeciras y 100 metros al O de aquél, en terrenos dentro de la factoría.	Gran corte de 120 m. de frente, orientación E. Se observan alternancias de finos estratos de arenisca de 1 dm. de espesor con otros arcillosos de 1 m. formados por capas verdes y rojas. Los estratos buzán al N. Eoceno (Flysch), margas, arcillas y calizas tabulares.	Ca-12. — Vetas verdes de 15 cm. de espesor, que alternan con otras rojas del mismo grosor. Esta arcilla, que llaman "greda verde" se agrieta y contrae mucho por secado. Con algunos nódulos blancos. Textura arcillo-limosa. Con carbonatos.	Ladrillo hueco y macizo de muy buen aspecto, por su color muy rojo. Fábrica de materiales de construcción.

ARCILLAS CERÁMICAS DE ANDALUCÍA

SITUACIÓN	DESCRIPCIÓN	MUESTRA	APLICACIONES ACTUALES
Algeciras. — Carretera del cementerio, 1 Km. al N de Algeciras y 100 metros al O de aquél, en terrenos dentro de la factoría.	Gran corte de 120 m. de frente, orientación E. Se observan alternancias de finos estratos de arenisca de 1 dm. de espesor con otros arcillosos de 1 m. formados por capas verdes y rojas. Los estratos buzcan al N. Eoceno (Flysch), margas, arcillas y calizas tabulares.	Ca-13. — Vetas rojas y más gruesas, que alternan con las verdes de la muestra anterior. Menor porcentaje de carbonatos. Textura arcillo-limosa.	Los mismos usos, mezclada con la anterior y siguiente.
" "	" "	Ca-14. — Arcilla más roja del centro de la cantera "Bizcornil" y que constituye la principal materia prima. Textura arcillo-limosa. Con carbonatos.	Para mezclar con las anteriores.
" "	" "	Ca-15. — Vetas blancuzcas con aspecto de areniscas, no utilizables en cerámica. Constituye un 5 % del volumen del corte. Pocos carbonatos. Textura arenosa.	Para relleno de cimientos y firme de carreteras.
" "	" "	Ca-16. — Bloque de arcilla roja compacta "Bizcornil", más blanda. Tomada al NE del yacimiento, junto a la carretera nueva. En su interior se aprecian nódulos ovoideos de gran tamaño y aspecto de óxidos de hierro. Textura limo-arcillosa. Muy pocos carbonatos.	Las de las muestras 12, 13 y 14.

SITUACIÓN	DESCRIPCIÓN	MUESTRA	APLICACIONES ACTUALES
Algeciras. — Los Pastores. Carretera de Algeciras a Cádiz, Km. 1, al E de la carretera.	Corte en explotación de orientación W y en la parte más alta del monte, que es propiedad de la factoría, próxima. Alternan masas arcillosas rojas con otras más blancas, en franca discordancia. Eoceno (Flysch).	Ca-17. — Barro colorado más arcilloso (impurificado por alguna veta más verde). El barro húmedo ofrece un aspecto achocolatado, que una vez seco presenta formas prismáticas de 0,5 a 1 cm. de lado. Con romboedros de yeso muy pequeños que le dan un brillo característico, translúcido a rojizo. Textura arcillo-limosa. Muy pocos carbonatos.	Fábrica aneja de ladrillo hueco y macizo, de gran producción.
" "	" "	Ca-18. — "Barro blanco" más silíceo, color gris verdoso, en bloques compactos. Con carbonatos. Tomada a unos metros al S de la anterior. Textura arcillo-limosa.	Mezclada con la Ca-17 y Ca-19, en la misma fábrica.
" "	" "	Ca-19. — "Barro verde". Margas compactas gris-verdosas, que alternan con las masas rojas más arcillosas (Ca-17). Con carbonatos. Tomada en la parte N del corte. Textura arcillo-limosa.	Para mezclar con las anteriores.

SITUACIÓN	DESCRIPCIÓN	MUESTRA	APLICACIONES ACTUALES
<p><i>San Roque.</i> — Km. 109,6 de la carretera de Cádiz a Málaga, frente a S. Roque. Pequeño carril al S de la carretera.</p>	<p>El yacimiento está junto a la fábrica. Corte en la marga con orientación este. El mapa geológico señala una zona de contacto del Eoceno (Flysch) con calizas ostioneras del plioceno.</p>	<p>Ca-20. — Roca gris verdosa muy compacta con dureza semejante a la de la pizarra y fractura en prismas muy alargados, con granos muy finos que le dan brillo micáceo. Llamada "llosa" por los ladrilleros. Muy dura en la cantera, aunque se disgrega por el efecto de la intemperie. Abundantes carbonatos. Textura limo-arcilloso.</p>	<p>Ladrillo hueco.</p>
<p>" "</p>	<p>" "</p>	<p>Ca-21. — Asperón". Material más arenoso, tomado en la parte sur de la cantera. Se presenta en estratos y menor abundancia que la anterior. Textura areno-limosa. Más rica en carbonatos. Tiene aspecto de una caliza blanda amarillenta.</p>	<p>Para mezclar a la muestra anterior.</p>
<p>" "</p>	<p>" "</p>	<p>Ca-22. — Tierra suelta tomada en la superficie del corte, de color pardo amarillento y estructura migajosa llamada "barro de cabeza". Con carbonatos. Textura arcillo-limosa.</p>	<p>Mezclada con las anteriores, para darles plasticidad.</p>

SITUACIÓN	DESCRIPCIÓN	MUESTRA	APLICACIONES ACTUALES
<i>San Roque.</i> — Km. 109,6 de la carretera de Cádiz a Málaga, frente a S. Roque. Pequeño carril al S de la carretera.	El yacimiento está junto a la fábrica. Corte en la marga con orientación este. El mapa geológica señala una zona de contacto del Eoceno (Flysch) con calizas ostioneras del plioceno.	Ca-23. — Roca amarillo - verdosa, con ligero brillo micáceo, del mismo yacimiento. Es una "llosa" más dura que la Ca-20. Textura areno-limosa. Abundantes carbonatos.	Para mezclar a las tres anteriores.
<i>San Roque.</i> — El Toril. Junto al cruce de carretera de Cádiz-Málaga y San Roque-La Línea.	Corte de 50 m. de frente por 4 a 6 de altura, orientado al N. Se aprecian tres tipos de rocas. Geológicamente, Plioceno en contacto con el Flysch (Eoceno). Junto a la fábrica.	Ca-24. — Roca verdosa muy oscura, con aspecto de pedernal por su untuosidad al tacto. Estructura hojosa que exfolia en láminas de varios cm ² de superficie. Textura limo-arcillosa. Abundantes carbonatos. La llaman "llosa negra fuerte".	Ladrillo hueco y macizo.
" "	" "	Ca-25. — Roca verde descompuesta, que constituye una pequeña parte de la roca anterior. Con pocos carbonatos que se presentan en la parte más blanca. Su aspecto recuerda el de la bentonita de Almería. Textura arcillo-limosa.	Para mezclar a la anterior.
" "	" "	Ca-26. — "Tierra amarilla", formada por caliza amarillo-verdosa, muy blanda. Es muy plástica. Abundantes carbonatos (19%). Textura limo-arcillosa.	Fabricación de tejas.

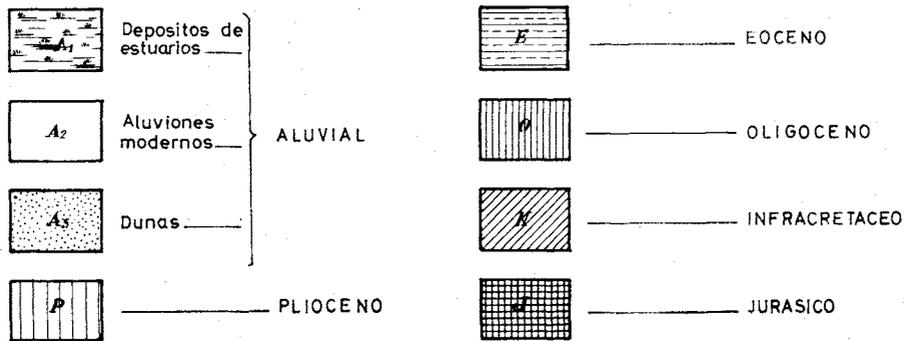
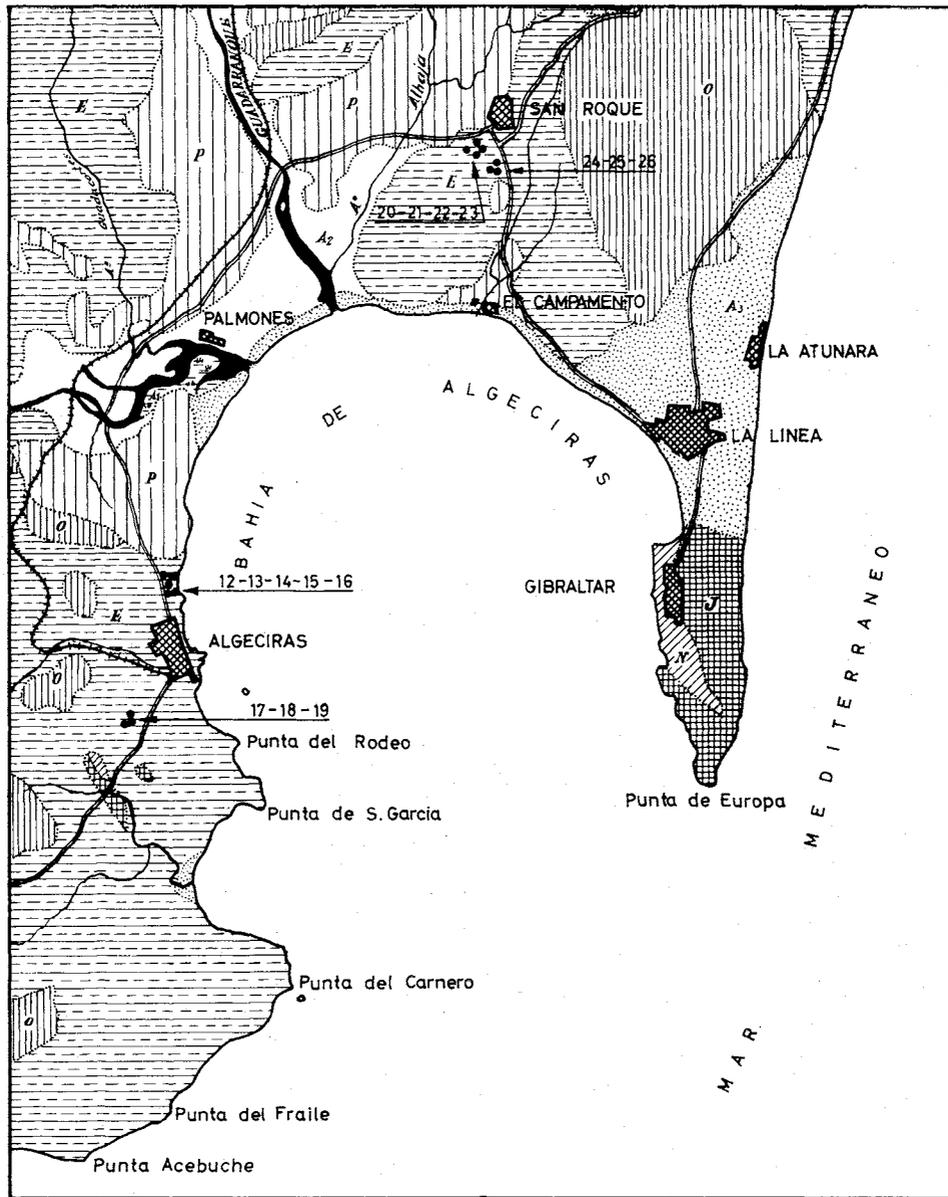


FIG. 1.—Croquis del mapa geológico de la zona en que se encuentran los materiales sedimentarios que se estudian.

3. Datos experimentales y discusión

Los datos del análisis químico y capacidad de cambio de estos materiales se incluyen en las Tablas II y III. Las figuras 2, 3, 4 y 5 muestran las curvas de deshidratación y los registros de A.T.D. Las Tablas IV, V, VI y VII contienen los diagramas de difracción de rayos X.

3.1. DETERMINACIONES FISICOQUÍMICAS

De los resultados del análisis químico de estas arcillas se desprende que, en general, están formadas fundamentalmente por illita, o mica potásica, a juzgar por el mediano hasta alto contenido en potasio en casi todas ellas, destacando las Ca-13 (6,18 %), Ca-14 (5,70 %), Ca-15 (5,09 %), Ca-26 (4,70 %), Ca-18 (4,63 %), Ca-19 (4,59 %), Ca-16 (4,54 %), Ca-12 (4,50 %) y descendiendo por este orden: Ca-17, Ca-25, Ca-23, Ca-22, Ca-24, Ca-20 y Ca-21 (2,42 %).

Asimismo, los valores de las razones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ son inferiores a 3 en las muestras Ca-19 (2,62), Ca-26 (2,70), Ca-24 (2,75), Ca-14 (2,80), Ca-18 (2,83), Ca-17 (2,84), Ca-15 (2,89), Ca-12 (2,95) y Ca-16 (2,97), que son indicio de una baja participación de montmorillonita.

El porcentaje de agua perdida a 100° es inferior a 6,43 % en todas las muestras, lo que está de acuerdo con lo que se afirma en el párrafo anterior. Por el contrario, el contenido en magnesio es relativamente alto: Ca-26 (3,00 %), Ca-25 (3,19 %), Ca-12 (3,24 %), Ca-14 (3,45 %), Ca-23 (4,96 %), Ca-22 (6,16 %) y Ca-20 (6,84 %), que podría significar la presencia, en cantidad apreciable, de minerales cloríticos, o de micas trioctaédricas conteniendo magnesio.

Las pérdidas por calcinación alcanzan valores medios, entre 7,08 % (Ca-18) y 8,76 % (Ca-15), lo que parece confirmar lo anterior sobre ausencia, o baja participación de minerales montmorilloníticos.

Los valores de las capacidades de cambio, comprendidos entre 22,56 meq./100 gr. (Ca-18) y 47,50 meq./100 gr. (Ca-19), parece ser que corresponden a arcillas cuyo componente principal sea illita, mica, cloritas, o al menos con un alto contenido de minerales inertes o con baja capacidad de cambio. Las muestras Ca-25 (65,05 meq./100 gr.), Ca-23 (57 meq./100 gr.), Ca-16 (52,85 meq./100 gramos) y Ca-13 (49,76 meq./100 gr.) pueden indicar un mayor contenido en minerales montmorilloníticos.

El aspecto de las curvas de deshidratación (figs. 2 y 3) es el que corresponde a minerales de naturaleza illítica, o a minerales montmorilloníticos con una alta proporción de minerales inertes. Las curvas correspondientes a las muestras Ca-13, Ca-14, Ca-15, Ca-17, Ca-18, Ca-19 y Ca-26 tienen más semejanza con

TABLA II

ANÁLISIS QUÍMICO Y CAPACIDAD DE CAMBIO.—ARCILLAS CERÁMICAS DEL CAMPO DE GIBRALTAR.—CADIZ

MUESTRA	Ca-12	Ca-13	Ca-14	Ca-15	Ca-16	Ca-17	Ca-18
SiO ₂	46,17	54,40	46,27	44,63	48,19	47,61	44,62
Al ₂ O ₃	25,37	19,35	28,06	26,22	28,50	28,43	26,77
Fe ₂ O ₃	9,12	6,34	7,63	10,08	8,58	9,61	10,01
TiO ₂	0,85	0,79	1,12	1,09	0,84	1,18	1,33
CaO	0,59	0,09	0,80	0,32	0,28	0,41	0,11
MgO	3,24	2,88	3,45	2,30	2,84	2,71	2,89
K ₂ O	4,50	6,18	5,70	5,09	4,50	3,79	4,63
Na ₂ O	1,17	1,56	1,50	1,58	0,23	0,62	0,84
Calcificación	7,23	7,17	7,23	8,76	7,64	7,56	7,08
Total	98,24	98,76	101,76	100,07	101,60	101,92	98,38
H ₂ O ⁻	5,34	3,19	3,66	2,82	4,00	3,73	3,29
SiO ₂ /R ₂ O ₃	2,40	3,94	2,38	2,32	2,48	2,33	2,28
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,95	4,77	2,80	2,89	2,97	2,84	2,83
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	12,91	22,82	16,13	11,78	14,95	13,21	11,88
Capacidad de cambio, meq./100 g.	41,04	49,76	26,95	35,87	52,85	34,36	22,56

Datos sobre muestras en las que se eliminaron materia orgánica y carbonato cálcico.

TABLA III

ANÁLISIS QUÍMICO Y CAPACIDAD DE CAMBIO.—ARCILLAS CERÁMICAS DEL CAMPO DE GIBRALTAR.—CADIZ

MUESTRA	Ca-19	Ca-20	Ca-21	Ca-22	Ca-23	Ca-24	Ca-25	Ca-26
SiO ₂	44,96	47,19	49,20	52,30	49,62	49,58	49,90	46,19
Al ₂ O ₃	29,16	16,63	19,97	17,15	20,52	30,64	22,55	29,07
Fe ₂ O ₃	7,25	11,87	15,74	11,46	13,25	7,28	7,93	8,32
TiO ₂	0,80	1,05	2,15	1,34	1,42	0,84	1,09	0,74
CaO	0,35	6,23	ind.	0,15	ind.	ind.	0,02	ind.
MgO	2,70	6,84	2,41	6,16	4,96	1,59	3,19	3,00
K ₂ O	4,59	2,60	2,42	3,11	3,21	2,64	3,22	4,70
Na ₂ O	0,72	0,72	0,64	0,56	0,73	0,57	2,40	0,32
Calcificación	7,58	7,46	8,16	7,84	7,83	7,82	7,40	8,43
Total	98,04	100,59	100,69	100,07	101,54	100,96	97,70	100,77
H ₂ O ⁻	3,64	4,20	3,09	4,59	4,84	4,93	6,43	3,81
SiO ₂ /R ₂ O ₃	2,26	3,31	2,78	3,63	2,91	2,38	3,07	2,29
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,62	4,82	4,18	5,18	4,11	2,75	3,76	2,70
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	16,54	10,59	8,34	12,17	9,97	18,16	16,76	14,79
Capacidad de cambio, meq./100 g.	47,5	40,79	35,09	45,85	57,00	47,2	61,05	38,27

Datos sobre muestras en las que se eliminaron materia orgánica y carbonato cálcico.

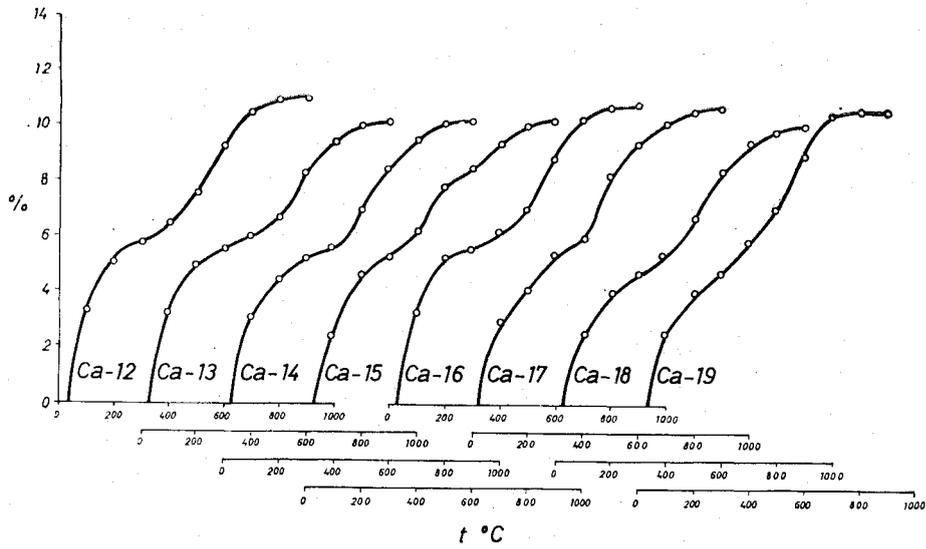


FIG. 2.—Curvas de análisis térmico ponderal de las muestras Ca-12, Ca-13, Ca-14, Ca-15, Ca-16, Ca-17, Ca-18 y Ca-19.

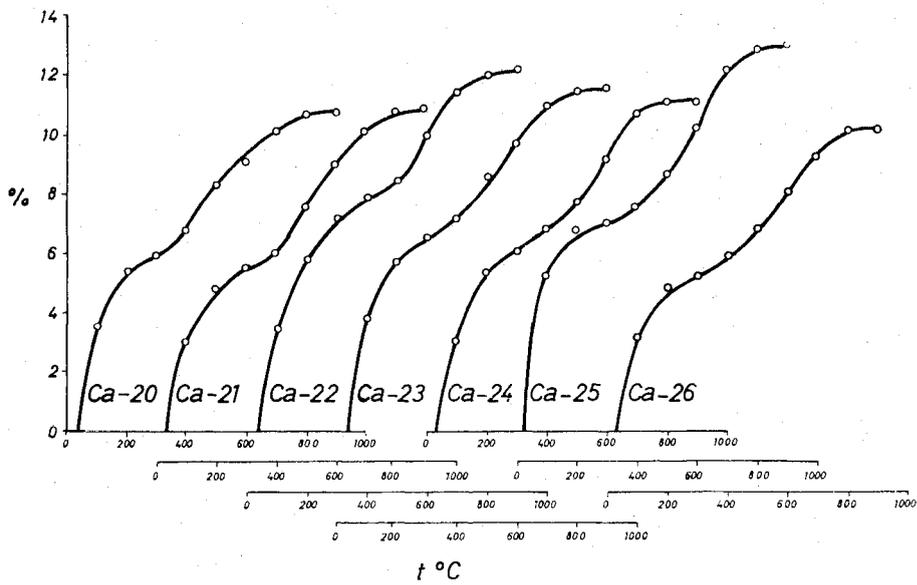


FIG. 3.—Curvas de análisis térmico ponderal de las muestras Ca-20, Ca-21, Ca-22, Ca-23, Ca-24, Ca-25 y Ca-26.

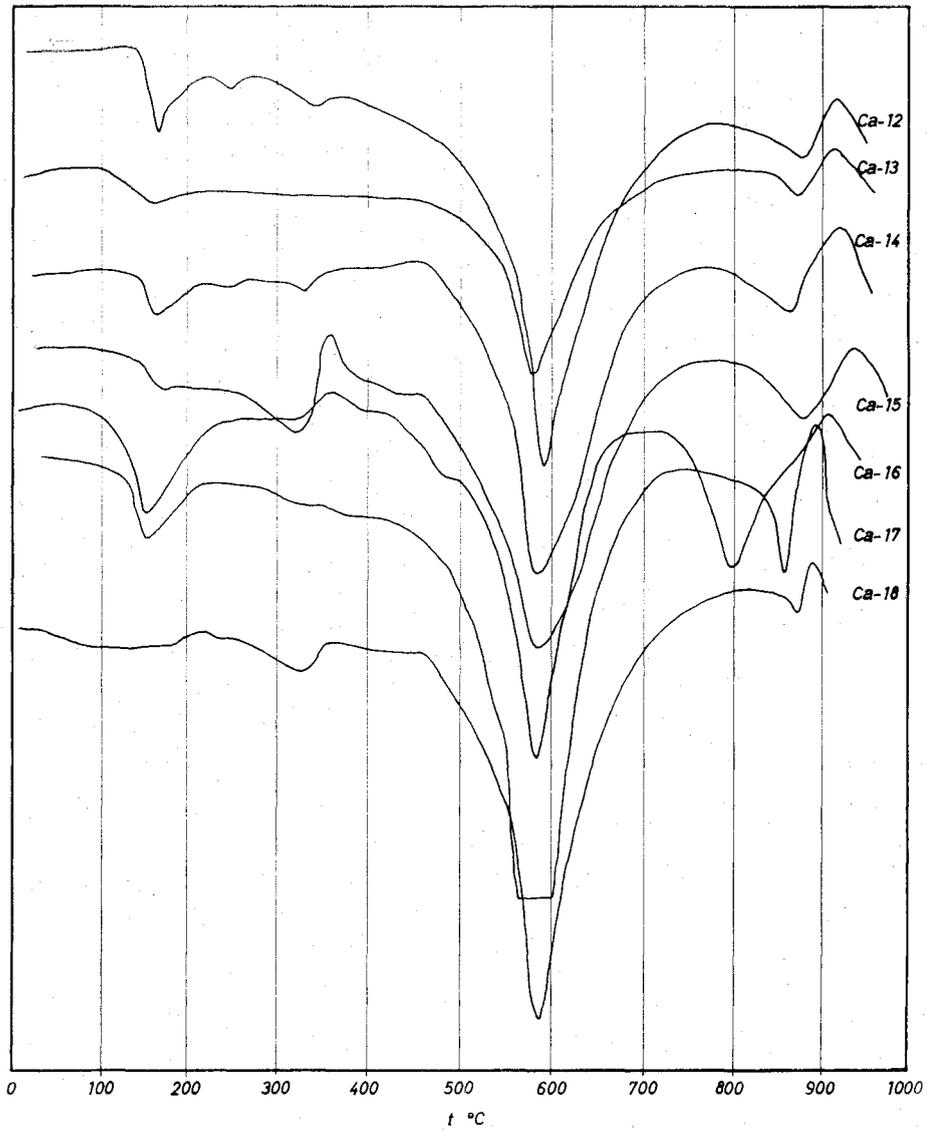


FIG. 4.—Curvas de análisis térmico diferencial de las muestras Ca-12, Ca-13, Ca-14, Ca-15, Ca-16, Ca-17 y Ca-18.

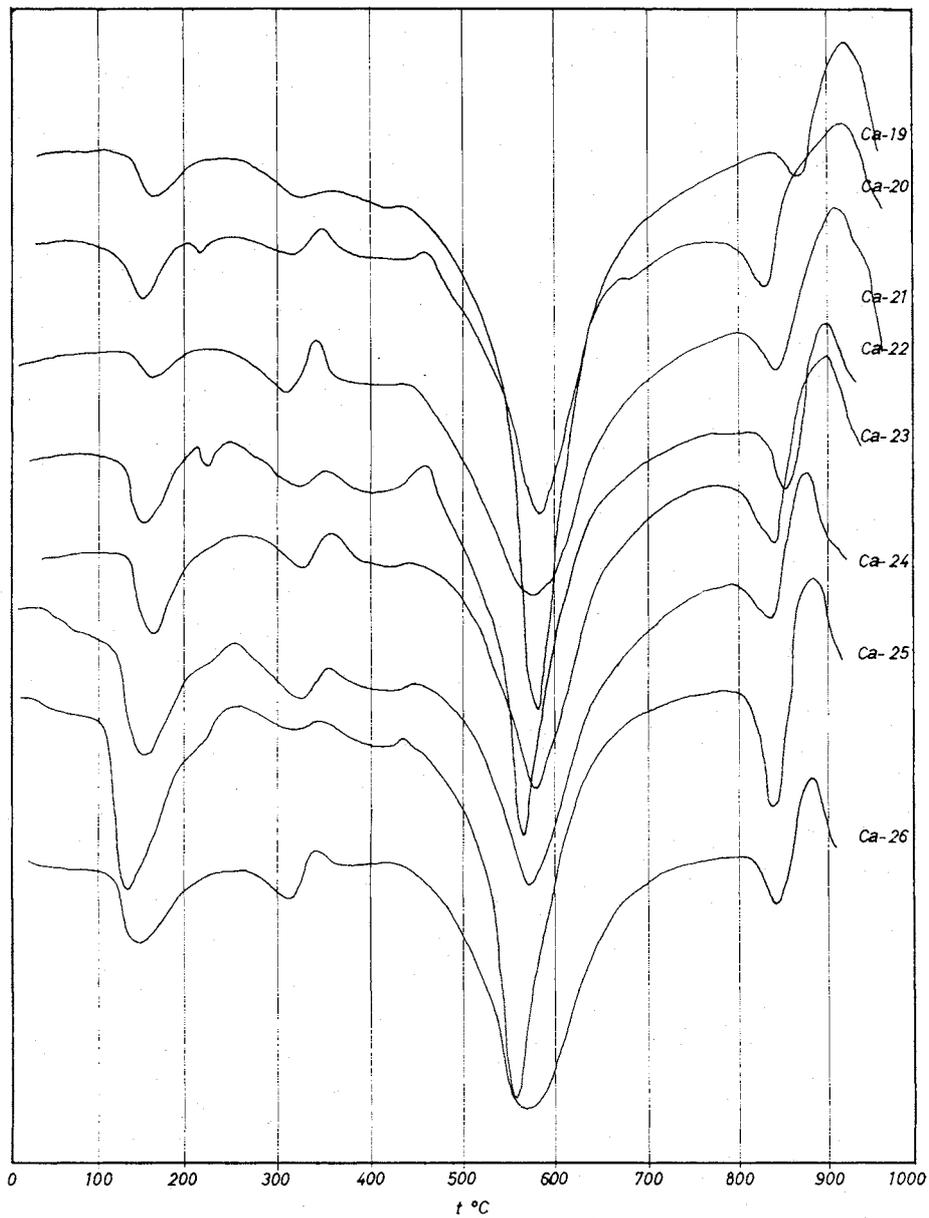


FIG. 5.—Curvas de análisis térmico diferencial de las muestras Ca-19, Ca-20, Ca-21, Ca-22, Ca-23, Ca-24, Ca-25 y Ca-26.

TABLE IV
DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS ARCILLAS CERÁMICAS DEL CAMPO DE GIBRALTAR (CADIZ)

Ca-12			Ca-13			Ca-14			Ca-15				
Diagrama ordinario	Agregado orientado		Diagrama ordinario	Agregado orientado		Diagrama ordinario	Agregado orientado		Diagrama ordinario	Agregado orientado			
dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀		
14,24	10,5	14,14	33,3	12,61	8,3	14,02	10,4	14,25	24,5	14,01	4,3		
11,04	7,3	9,99	100	9,92	46,6	9,92	48,6	9,99	100	9,92	37		
10,28	28	7,08	38,5	8,04	29,3	7,69	29,1	7,08	31,5	7,07	78,2		
7,07	100	4,98	19,4	7,07	79,3	7,07	94,4	4,99	19,2	4,92	54,3		
5,71	21	3,53	79,1	5,76	24	6,43	24,4	4,72	6,9	4,44	100		
4,92	17,5	3,31	73,7	4,92	56	4,92	83,3	3,57	10,8	3,50	54,9		
4,44	76			4,44	100	4,44	99,3	3,53	18	3,34	65,3		
4,22	45,7	<i>Glicerol</i>			4,22	62,3	4,22	52	3,33	34,1	3,18	61,8	
4,02	27,7			3,50	42,6	3,49	100	<i>Glicerol</i>			2,56	59,3	
3,46	39,4	14,27	11,1	3,34	70	3,34	86,1	<i>Glicerol</i>			2,44	52,7	
3,34	55,2	9,93	100	3,18	41,6	3,18	45,1	16,06	2,7	2,38	29,6		
3,18	40,8	7,08	44,6	2,99	25,3	2,96	41,6	14,14	11,4	2,25	17,3		
2,83	17,5	4,98	45,4	2,85	24	2,81	37,5	14,14	11,4	2,17	11,5		
2,56	66,6	4,25	69,1	2,79	26,6	2,67	17	9,93	100	2,12	8,6		
2,44	28			2,69	18,3	2,56	84	7,08	45,1	1,99	24,1		
2,38	24,5	<i>550° C</i>			2,44	24	2,43	22,9	4,99	35,8	1,72	8,2	
2,15	10,2			2,38	40	2,37	27,7	3,51	75,2	1,66	6,8		
2,11	10,2	13,69	29,1	2,25	10,6	2,24	19,4	3,39	79,4	1,64	8,2		
1,99	4,6	9,93	100	2,13	26,6	2,12	21,8	1,99	16,3	1,62	5,4		
1,88	4,6	<i>Tratamiento ácido</i>			1,98	16,3	1,98	19,4	<i>550° C</i>			1,54	4,3
1,81	4,1			1,78	5,3	1,69	12,1	<i>550° C</i>			1,50	6,5	
1,69	12,2			1,67	18,6	1,65	14,5	13,49	27,4	<i>Tratamiento ácido</i>			
1,54	13,8			1,65	18,6	1,53	8,6	9,93	100	10,04	100		
1,50	58			1,56	5,3	1,50	27,7	4,47	0,9	8,26	0,7		
				1,54	5,3	5,5	1,6	4,24	1,1	7,13	7,2		
				1,50	24	<i>Tratamiento ácido + glicerol</i>				6,32	0,7		
						12,98	5,8	<i>Tratamiento ácido</i>			6,06	0,7	
						9,81	100	10,04	100	4,97	14,3		
						7,13	14,3	7,13	8,6	<i>Tratamiento ácido + glicerol</i>			
								12,26	4,8	12,26	4,8		
								11,77	7,5	11,77	7,5		
								10,04	100	10,04	100		
								7,13	10,6	7,13	10,6		

TABLA VII

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LAS ARCILLAS CERAMICAS DEL CAMPO DE GIBRALTAR (CADIZ)

Ca-25				Ca-26			
<i>Diagrama ordinario</i>		<i>Agregado orientado</i>		<i>Diagrama ordinario</i>		<i>Agregado orientado</i>	
dÅ	I/I ₀						
10,07	12,9	10,40	100	14,1	5	14,02	21
7,07	29,6	7,13	5,4	9,92	26,1	9,88	100
6,32	5,5	4,98	6,6	7,07	66,6	7,05	13,4
5,36	7,4	3,57	4,8	4,52	58,3	4,95	19,2
4,92	13,7	3,31	12,8	4,44	100	4,73	8,2
4,44	100			4,22	37,6	4,18	3,2
3,55	28,3			3,49	68,7		
3,50	45,6	<i>Glicerol</i>		3,34	99,9		
3,34	71,1			3,18	55	<i>Glicerol</i>	
2,97	12,3	9,93	100	2,97	22		
2,87	10,8	7,13	31,4	2,56	50	13,80	12,5
2,79	7,4	4,99	54,2	2,42	20	9,88	100
2,56	86,4			2,24	16,6	7,08	25,4
2,38	21,5			2,12	22,5		
2,04	7,4	<i>550° C</i>		2,04	13,3		
1,99	9,2			1,85	5	<i>550° C</i>	
1,89	6,2	9,71	100	1,68	16,6		
1,82	4,9			1,64	16,6	13,69	13,3
1,69	14,8			1,57	12,5	12,44	11,1
1,64	14,8			1,55	12,5	9,82	100
1,59	7,4			1,50	26,2	4,97	26,6
1,56	86,4					3,33	61,4
1,51	10,8						
1,50	40,1						
						<i>Tratamiento ácido</i>	
						14,24	1
						10,04	100
						7,13	2,6
						4,97	8,5

las de arcillas de carácter ílítico, lo que coincide con un contenido más elevado en potasio según los datos del análisis.

Muestras de naturaleza más claramente montmorillonítica son las Ca-16, Ca-20, Ca-22, Ca-23 y Ca-25, a juzgar por el aspecto de las curvas, lo que está de acuerdo con los valores encontrados para las capacidades de cambio y su mayor porcentaje de agua perdida a 100°.

Las figuras 4 y 5 incluyen los registros de A.T.D.

Todas las muestras presentan curvas con un pequeño o leve efecto endotérmico en la región de 140°-160°, que indica una pequeña participación de montmorillonita, pudiendo asignarse a ilita o micas hidratadas, con un porcentaje variable de minerales inertes (cuarzo, feldespatos, óxidos no hidratados de hierro y aluminio, etc.).

El efecto endotérmico más intenso lo presentan todas las muestras en la región de 550° a 590°; más acusado en la Ca-17 y Ca-19; moderado en las Ca-12, Ca-14, Ca-15, Ca-16, Ca-18, Ca-22 y Ca-25 y menos intenso en las Ca-13, Ca-20, Ca-21, Ca-23, Ca-24 y Ca-26.

Es indicio de un mediano o bajo contenido en minerales montmorilloníticos el que el mayor efecto endotérmico se presente en todas las muestras antes de los 590°, pudiéndose asignar a ilita, caolinita, clorita, micas, etc.

Todas las muestras presentan efectos endotérmicos moderados en la región 840°-870°, seguidos de uno exotérmico, de intensidad media o débil, entre 890° y 930°, propio de micas, ilita, caolinita e incluso, en algunos casos, de montmorillonita. El efecto endotérmico que presenta la muestra Ca-20 alrededor de 700° se atribuye a clorita. En otras muestras este efecto es apenas perceptible.

Un acusado efecto exotérmico a 900° puede indicar un mayor contenido en caolinita, como se observa en las muestras Ca-17, Ca-19, Ca-21, Ca-22, Ca-23, Ca-24 y Ca-25.

La presencia de óxidos hidratados de hierro se manifiesta por sus efectos característicos. Hemos de recordar que el porcentaje de Fe_2O_3 , dado por análisis en estas muestras, está comprendido entre 8 y 12 %, llegando incluso hasta un 15,74 % en la Ca-21. Pequeños efectos endotérmicos en la región de 340° denotan la existencia de hierro goetítico, como se observa en las Ca-12, Ca-14, Ca-18, Ca-19, Ca-22, Ca-23, Ca-24 y Ca-25. Un efecto endotérmico, seguido de uno exotérmico en la región de 320°-350°, de las muestras Ca-15, Ca-16, Ca-20, Ca-21, Ca-23 y Ca-26 podríamos asignarlo a lepidocrocita.

De cuanto antecede, atendiendo a los registros de A.T.D., podemos resumir que este grupo de arcillas contiene un porcentaje elevado de minerales micáceos (micas e ilita). A juzgar por este dato la muestra Ca-13 parece corres-

ponder a una mica bastante pura. Les siguen en importancia a estos minerales: caolinita, óxidos hidratados de hierro, cloritas, minerales inertes y muy poca montmorillonita.

Podríamos añadir que un efecto endotérmico a 450° y más intenso (en otras muestras) a 550°, podría asignarse a bohemita.

Los diagramas de difracción de rayos X (Tablas IV, V, VI y VII), obtenidos por el método de polvo ponen de manifiesto que estas arcillas están constituidas, fundamentalmente, por minerales dioctaédricos que de ser micas sería muscovita.

En efecto, casi todos los diagramas presentan con intensidad fuerte o muy fuerte las siguientes líneas: 9,92 A a 10,07 A (MF); 4,92 A a 5 A (M a F); 4,44 A (MF); 3,50 A (M a F); 3,34 A (F a MF); 3,18 A a 3,20 A (M); 2,98 A - 3 A (M); 2,79 A (D a M); 2,56 A (M a F); 2,13 A (D a M); 1,99 A (D); 1,65 A (D); 1,50 A (D a M), etc., que atribuimos a micas (fundamentalmente muscovita) e illita; algunas líneas, a su vez, son comunes a caolinita, clorita, montmorillonita y vermiculita, etc. Las líneas de 2,45 A; 2,18 A y 1,54 A, que presentan algunas muestras pueden asignarse a biotita.

La técnica de agregados orientados que hemos aplicado a todas estas muestras refuerza la intensidad de los espaciados basales, en especial el de 10 A de las micas, que adquiere máxima intensidad entre todas las líneas del diagrama.

El hecho de que todos los diagramas presenten la línea de 7,07 A muy intensa, junto con la de 14 A, de intensidad débil hasta media, atribuibles a caolinita, clorita, montmorillonita o vermiculita, aconseja utilizar métodos especiales de diferenciación.

Como es sabido, un tratamiento con glicerol ensancha el espaciado basal de 14 A de la montmorillonita y no afecta a los otros minerales. Sólo se aprecia un ligero desplazamiento en las muestras Ca-14 y Ca-24. Desde 14,02 A hasta 16,06 y de muy poca intensidad en la primera y desde 12,61 A hasta 13,91, algo más apreciado que en la anterior, en la segunda. Con estas excepciones no se aprecia en las demás ningún desplazamiento por lo que excluimos la montmorillonita como componente, en grado apreciable, de estas arcillas.

Como es también conocido, por calentamiento de la muestra a 550° durante media hora, desaparece el espaciado de 7 A de la caolinita y se refuerza y adquiere nitidez el de 14 A de las cloritas. En nuestro caso se observa este fenómeno en las muestras Ca-12, Ca-14, Ca-15, Ca-16, Ca-19, Ca-20, Ca-21, Ca-23, Ca-24 y Ca-26, siendo las Ca-19 y Ca-20 las que lo presentan con mayor intensidad. De haber montmorillonita hubiera desaparecido con el calentamiento el espaciado de 14 A, que se desplazaría a 9,98 A.

Para confirmar el contenido en clorita y caolinita de estas arcillas hemos

empleado el tratamiento ácido hirviendo la muestra durante media hora a 100° C con CIH 6 N. Como es sabido, el ataque ácido hace desaparecer el espaciado de 14 Å de las cloritas mientras no se afecta el de 7 Å de la caolinita. Por este procedimiento hemos confirmado la existencia de clorita en las Ca-12, Ca-13, Ca-14, Ca-15, Ca-16, Ca-19, Ca-20, Ca-23 y Ca-24, especialmente en las Ca-19, Ca-20 y Ca-24.

A la mica (muscovita), illita, caolinita y cloritas siguen en importancia el cuarzo (observado por la intensidad de los espaciados de 4,22 Å; 3,35 Å; 1,81 Å; 1,54 Å y otros), que entra a formar parte en moderada o mediana proporción en las muestras Ca-13, Ca-14, Ca-16, Ca-22, Ca-23, Ca-24, Ca-20, Ca-18, Ca-19, Ca-26 y Ca-12, descendiendo su contenido por el orden citado.

No se aprecian claramente las líneas de goetita ni de lepidocrocita, si no es en la Ca-18, a pesar de que el A.T.D. parece confirmarlo. Líneas de bohemita, tales como las de 3,16 Å (M), la presentan casi todas las muestras, así como las de 2,34 Å (Ca-23) y 1,85 Å (Ca-26) y no aparecen líneas de calcita en ninguna muestra.

Los minerales encontrados en el grupo de muestras que se estudian en este trabajo se incluyen en el resumen de la Tabla VIII, en la que se realiza una estimación aproximada de los mismos clasificados en dominantes, secundarios y accesorios.

Del estudio fisicoquímico de la fracción arcilla extraída de estos materiales, después de eliminar carbonatos y materia orgánica, se desprende que el mineral fundamental de la mayor parte de las muestras es la mica (preponderantemente muscovita) y la illita. Como minerales secundarios se encuentran: caolinita, clorita y cuarzo.

Los minerales accesorios son: goetita, lepidocrocita, bohemita, algún otro óxido hidratado de hierro y aluminio, montmorillonita, vermiculita y otros en menor proporción. Alguna muestra, como la Ca-20, contiene biotita.

Arcillas con notable proporción de clorita son: Ca-19, Ca-20, Ca-23, Ca-12, Ca-16 y Ca-24. Las muestras brutas de las que hemos extraído estas arcillas cloríticas presentan una coloración verdosa característica, por lo que se las conoce con el nombre de "greda verde", "barro verde" y "llosa" en las industrias cerámicas de la comarca.

3.2. ENSAYOS TÉCNICOS

Las Tablas IX y X incluyen los datos de los ensayos técnicos realizados en las arcillas brutas y las figuras 6 y 7 muestran los diagramas de secado a la temperatura de 50° C.

TABLA VIII

PRINCIPALES COMPONENTES DE LAS ARCILLAS DE SEDIMENTOS Terciarios
DE LA REGION DEL CAMPO DE GIBRALTAR (CADIZ) (*)

Núm. de muestra	PRINCIPALES		Accesorios
	Dominante	Secundarios	
Ca-12	Mo.	I. Cl.	Q. K. Go.
Ca-13	Mo.	I. Q.	Cl.
Ca-14	Mo.	I. Q.	Cl. Go. M.
Ca-15	Mo.	I. Cl.	Le.
Ca-16	Mo.	I. Cl.	Q. Le.
Ca-17	K.	Mo. Q.	Le.
Ca-18	Mo.	K. Q.	Go.
Ca-19	Mo.	K. Cl.	Q. Go.
Ca-20	I.	B. Cl.	Q. Le.
Ca-21	Mo.	K.	Le. Go. V.
Ca-22	Mi.	K. Q.	Go. V.
Ca-23	I.	K. Cl.	Q. Bo. Le. Go. V.
Ca-24	I.	Mi. K. Cl.	Go. M. V.
Ca-25	I.	K.	Go. M. V.
Ca-26	Mo.	Cl. Q.	Bo. Le. Go.

M = Montmorillonita.

I = Ilita.

Mi = Mica.

Mo = Moscovita.

B = Biotita.

Cl = Clorita.

V = Vermiculita.

K = Caolinita.

Q = Cuarzo.

Go = Goetita.

Le = Lepidocrocita.

Bo = Boehmita.

(*) Fracción arcilla exenta de carbonatos y materia orgánica.

TABLA IX
ENSAYOS TECNOLÓGICOS DE LAS ARCILLAS CERÁMICAS DEL CAMPO DE GIBRALTAR

ENSAYOS	MUESTRAS								
	Ca-12	Ca-13	Ca-14	Ca-15	Ca-16	Ca-17	Ca-18	Ca-19	
<i>Análisis mecánico</i>									
% de humedad	3,40	3,40	1,10		3,70	2,70	2,80	3,90	
% de arena gruesa	0,70	0,50	0,30	arenosa	0,40	0,10	0,40	0,80	
% de arena fina	8,10	10,60	25,70		12,30	10,90	15,90	16,30	
% de limo	34,90	37,40	25,90		46,10	36,60	41,50	32,10	
% de arcilla	56,20	50,20	46,10		39,80	50,20	42,10	50,20	
% de carbonatos	8,80	2,00	8,00	6,00	0,16	0,40	7,20	7,20	
<i>Agua de desleimiento</i>									
cc. de agua/100 gr. de muestra seca a 100° C	31	30	25	13	27	28	30	27	
% de agua en muestra seca a 100° C	23,66	23,07	20	11,5	21,25	21,87	23,07	21,25	
<i>Plasticidad</i>									
Límite de adherencia	30,51	33,36	28,80		31,90	28,29	31,91	28,89	
Límite de arrollamiento	18,10	17,30	17,40		20,08	21,91	20,55	21,40	
Índice de Riecke	12,42	16,06	11,40		11,82	6,38	10,36	8,49	
<i>Resistencia a la compresión</i>									
Kg/cm ² (probeta calcinada a 900° C)	578,8	230,6	159,1	Muestra muy arenosa	328,1	528,10	415,7	557,6	
<i>Densidad real</i> (probetas calcinadas a 900° C. gr/cm ³) ...	2,90	2,60	2,80				2,61	2,82	2,61
<i>Densidad aparente</i> (probetas calcinadas a 900° C. gr/cm ³)	1,71	1,82	1,67			1,83	2,32	1,65	1,78
<i>Porosidad total</i> %	41,03	30	40,30				11,40	41,40	31,80
Contracción por secado a 100° C. %	8	4,40	5			5,80	6,00	3,60	4,00
Contracción por calcinación a 900° C (referida a muestra seca a 100° C)	0	0,7	0			2,30	3,10	1,40	1,04
Pérdida de peso por calcinación (referida a la muestra a 100° C)	11,90	9,40	14,20			6,80	5,70	9,92	10,30

TABLA X
ENSAYOS TECNOLOGICOS DE LAS ARCILLAS CERAMICAS DEL CAMPO DE GIBRALTAR (CONCLUSION).

ENSAYOS	MUESTRAS						
	Ca-20	Ca-21	Ca-22	Ca-23	Ca-24	Ca-25	Ca-26
<i>Análisis mecánico</i>							
% de humedad	2,6	2,40	2,48	1,30	5,80	6,30	2,80
% de arena gruesa	1,30	0,34	4,90	4,80	1,50	0,80	0,60
% de arena fina	22,40	41,30	21,56	50,60	27,70	15,50	6,30
% de limo	43,10	30,10	28,75	26,40	36,90	28,90	46,10
% de arcilla	33,30	27,30	43,25	18,50	36,60	54,40	45,20
% de carbonatos	14	16	8,80	11,20	15,20	5,28	18,96
<i>Agua de desleimiento</i>							
cc. de agua/100 gr. de muestra seca a 100° C	25	25	32	29	33	39	34
% de agua en muestra seca a 100° C	20	20	24,24	22,48	24,81	28,06	25,37
<i>Plasticidad</i>							
Límite de adherencia	26,25	28,41	29,96	24,43	26,06	39,02	34,6
Límite de arrollamiento	21,71	25,97	24,01	23,66	22,66	26,18	21,05
Índice de Riecke	4,54	3,44	5,98	0,77	3,40	12,84	13,55
<i>Resistencia a la compresión</i>							
Kg/cm ² (probeta calcinada a 900° C)	330,5	123,6	439,9	143,3	515,3	475,3	347,9
<i>Densidad real</i> (probetas calcinadas a 900° C. gr/cm ³)	3,43	2,78	2,81	2,83	2,82	2,64	3,07
<i>Densidad aparente</i> (probetas calcinadas a 900° C. gr/cm ³)	1,63	1,55	1,62	1,51	1,51	1,96	1,16
<i>Porosidad total</i> %	52,40	44,20	42,30	46,00	45,80	25,00	62,2
Contracción por secado a 100° C %	2	1,69	5	0,40	6	6	3
Contracción por calcinación a 900° C (referida a muestra seca a 100° C)	0	0	0	0	4,2	4	1,03
Pérdida de peso por calcinación % (referida a la muestra seca a 100° C)	12,4	12,9	7,43	9,5	12,1	6,3	12,4

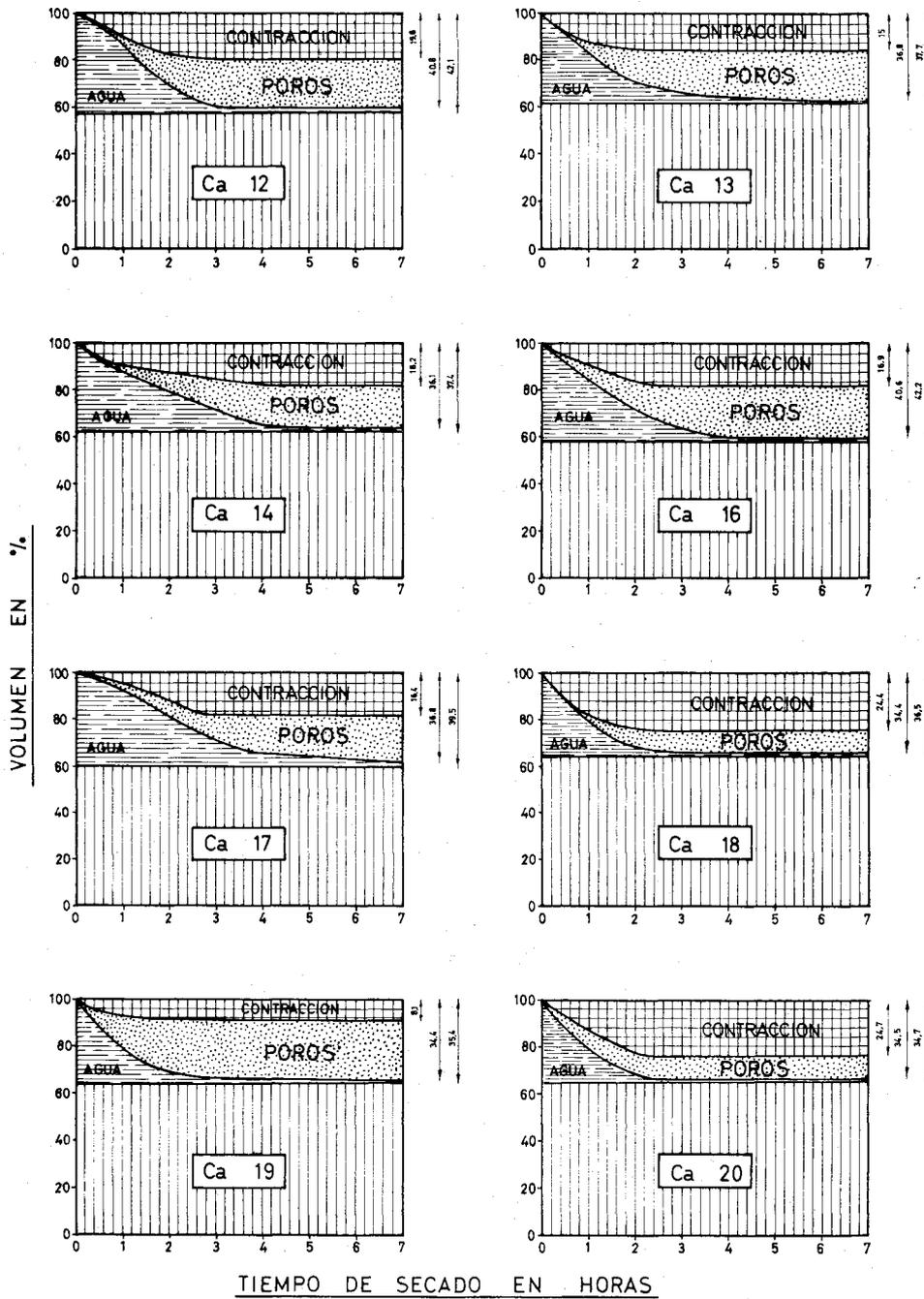


FIG. 6.—Diagramas de secado a 50° de las muestras Ca-12, Ca-13, Ca-14, Ca-16, Ca-17, Ca-18, Ca-19 y Ca-20.

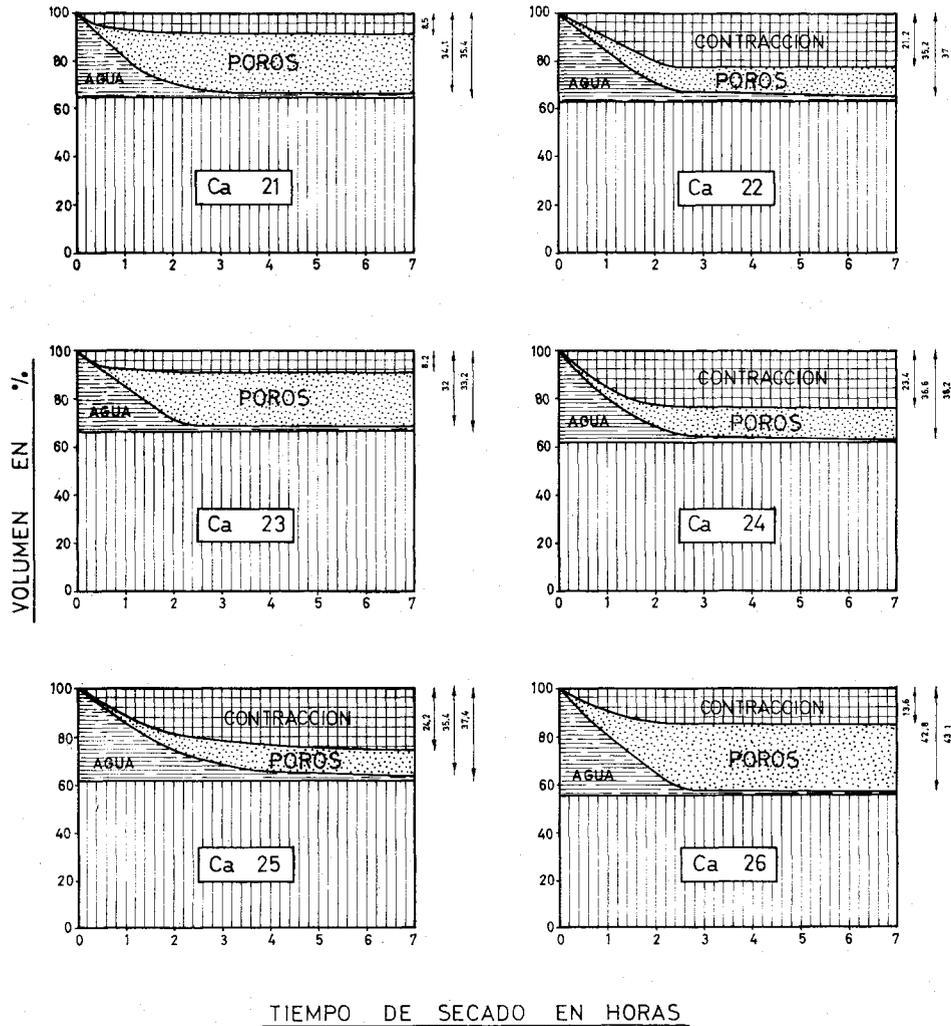


FIG. 7.—Diagramas de secado a 50° de las muestras Ca-21, Ca-22, Ca-23, Ca-24, Ca-25 y Ca-26.

Análisis mecánico

El análisis mecánico de estas muestras revela un contenido en fracción arcilla del 33,3 % (Ca-20) al 56,20 (Ca-12). Solamente dos muestras presentan valores inferiores: 27,30 % (Ca-21) y 18,50 % (Ca-23). La humedad está comprendida entre 1,10 % (Ca-14) y 6,30 % (Ca-25). El contenido en carbonatos está

comprendido entre 6 % (Ca-15) y 18,96 % (Ca-26). Se exceptúan las muestras Ca-13, Ca-16 y Ca-17, en las que estos valores alcanzan 2,00 %; 0,16 % y 0,40 % respectivamente, que corresponden a las arcillas rojas de los dos yacimientos próximos a Algeciras.

Plasticidad

El agua de moldeo de estas arcillas oscila entre 20 % (Ca-14); (Ca-20), (Ca-21) y 28,06 % (Ca-25). Se exceptúa la muestra arenosa Ca-15, con un 11,5 %.

La plasticidad es baja o media en la mayor parte de las muestras, variando el índice de Riecke entre 3,40 (Ca-24) y 16,06 (Ca-13), lo que es claro exponente de la destacada influencia de minerales micáceos poco plásticos. La muestra Ca-15, altamente arenosa, no se pudo determinar y la Ca-23 dio el valor más bajo (0,77), de acuerdo con su contenido en arena fina (50,60 %), superior a todas las demás.

Desecación

La contracción de volumen por secado a 50° C varía entre 8,1 % (Ca-19) y 24,4 % (Ca-18), referida al de la probeta fresca, lo que está de acuerdo con el mediano hasta alto contenido en fracción arcilla de estas muestras.

Contracción por calcinación

La pérdida de peso por calcinación a 900° C, referida al peso de la muestra seca a 100°, es baja y está comprendida entre 5,70 % (Ca-17) y 14,20 % (Ca-14), dato que coincide con el bajo contenido en carbonatos de estas muestras.

La contracción de volumen por calcinación, en las condiciones ya especificadas para la pérdida de peso, es muy baja, alcanzando un valor máximo del 4,2 % (Ca-24) y siendo muy pequeña o inapreciable en las restantes, de acuerdo con su elevado contenido en mica e ilita.

La densidad aparente del producto cocido varía entre 1,51 gr./c.c. (Ca-23 y Ca-24) y 1,96 gr./cm³ (Ca-25). Las muestras Ca-26 y Ca-17 presentan valores extremos, con 1,16 gr./cm³ y 2,32 gr./cm³.

La porosidad total está comprendida entre 11,40 % (Ca-17) y 46 % (Ca-23). Las muestras Ca-20 y Ca-26 superan estos valores, con 52,40 % y 62,2 %, respectivamente. La muestra arenosa Ca-15 no se pudo determinar por la dificultad de preparar una probeta para su cocción.

El color de estas probetas, por efecto de la cocción, varía desde rojo ladrillo intenso (Ca-12), (Ca-16), (Ca-17), (Ca-24), hasta ocre claro (Ca-20), (Ca-23), (Ca-26), con tonalidades intermedias en el resto de la serie.

No se observa disgregación manifiesta motivada por la acción de nódulos calizos, aunque alguna muestra (Ca-26) los posee con cierta profusión y de un color muy oscuro. Otras muestras (Ca-22) contienen nódulos blancuzcos y de marcado carácter calizo. Se puede resumir que el aspecto de las probetas cocidas es bastante uniforme en general.

Resistencia mecánica

La resistencia mecánica a la compresión en frío de las probetas calcinadas a 900° C, es alta en la casi totalidad de las muestras, variando desde 328 Kg./cm² (Ca-16) a 578,8 Kg./cm² (Ca-12) en 10 muestras y por el siguiente orden: Ca-16, Ca-20, Ca-26, Ca-18, Ca-22, Ca-25, Ca-24, Ca-17, Ca-19 y Ca-12. Valores más bajos se encuentran en las Ca-13, con 230,6 Kg./cm²; Ca-14, con 159 Kg./cm²; Ca-23, con 143,3 Kg./cm² y Ca-21, con 123,6 Kg./cm².

4. Conclusiones

De las anteriores consideraciones se puede resumir que las arcillas sedimentarias de Cádiz, procedentes de yacimientos terciarios en explotación, de las proximidades de Algeciras y San Roque, contienen mica, en especial muscovita, e illita como minerales principales. Los minerales secundarios son: caolinita, clorita y cuarzo, con goetita, lepidocrocita, boehmita, montmorillonita, vermiculita y otros en menor cuantía, como accesorios.

Las arcillas cloríticas Ca-19, Ca-20, Ca-23, Ca-12, Ca-16 y Ca-24 se corresponden con las denominadas "greda verde", "barro verde" y "llosa", muy estimadas en la comarca por dar lugar a materiales cocidos de muy buenas propiedades.

Los datos tecnológicos obtenidos a partir de las arcillas brutas, señalan sus buenas cualidades para la obtención de materiales de construcción, especialmente por la facilidad de elaboración y secado, debido a su elevado contenido en mica e illita y por el alto valor de la resistencia a la compresión en los productos cocidos, que en alguna muestra llega a alcanzar un valor de 578,8 Kg./cm² (Ca-12).

El ritmo de construcción existente en las ciudades del Campo de Gibraltar permite un consumo constante y cada vez mayor de materiales, por lo que resulta insuficiente la producción de estas fábricas.

BIBLIOGRAFIA

1. GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA RAMOS, G., "Arcillas cerámicas de Andalucía: 1. Yacimientos de las vegas del Guadalquivir y Corbones, en la provincia de Sevilla", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 3 (1964), 5, 481-502.
2. GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA RAMOS, G., "Arcillas cerámicas de Andalucía: 2. Yacimientos de La Campiña en la provincia de Sevilla", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 4 (1965), 1, 5-22.
3. GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA RAMOS, G., "Arcillas cerámicas de Andalucía: 3. Yacimientos terciarios de la margen derecha del Guadalquivir, en la provincia de Sevilla", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 5 (1966), 2, 229-245.
4. GARCÍA RAMOS, G., GONZÁLEZ GARCÍA, F. y FERNÁNDEZ VEIGUELA, D., "Arcillas cerámicas de Andalucía: 4. Yacimientos terciarios de La Campiña, en la provincia de Córdoba", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 5 (1966), 3, 337-359.
5. GARCÍA RAMOS, G., GONZÁLEZ GARCÍA, F., OLMEDO PUJOL, J., y PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L., "Arcillas cerámicas de Andalucía: 5. Yacimientos de terrenos ígneos y sedimentos primarios de la provincia de Huelva. Comarcas de Sierra Morena y Andévalo", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 5 (1966), 6, 791-821.
6. GARCÍA RAMOS, G., GONZÁLEZ GARCÍA, F., PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L. y OLMEDO PUJOL, J., "Arcillas cerámicas de Andalucía: 6. Yacimientos terciarios y cuaternarios de la provincia de Huelva. Comarcas de Huelva y El Condado", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 6 (1967), 2, 207-238.
7. GARCÍA RAMOS, G. y GONZÁLEZ GARCÍA, F., "Arcillas cerámicas de Andalucía: 7. a) Yacimientos terciarios de La Campiña de Córdoba (conclusión). b) Yacimientos terciarios y cuaternarios de las márgenes del Guadalquivir (Córdoba)", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 8 (1969), 1, 17-46.
8. GARCÍA RAMOS, G., y GONZÁLEZ GARCÍA, F., "Arcillas cerámicas de Andalucía: 8. Yacimientos terciarios de La Campiña y costa occidental de la provincia de Cádiz", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 9 (1970), 3, 265-296.
9. RICH, C. I. y KUMZE, G. W., "Soil Clay Mineralogy", Symposium. Edit. por The University of Nort. Carolina Press (1964).
10. BROWN, G., "The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals", *Min. Soc. London* (1964).
11. POWDER DIFFRACTION FILE, Index anorganic. A. S. T. M. (1966).
12. MACKENZIE, R. C., "Differential Thermal Analysis", vol. I. Edit. Academic Press. London and New York (1970).
13. SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA, "Memorias de la 1.^a, 2.^a, 3.^a y 4.^a Semanas de Estudios Cerámicos", Madrid (1963-1967).

