



Aplicación de pizarras carboníferas y residuos de explotaciones de carbón de diversos yacimientos de Sierra Morena Occidental como materias primas cerámicas

Autor: Luis Pérez Villarejo

Institución: Universidad de Jaén

Otros autores: Sergio Martínez-Martínez (Universidad de Jaén); Bartolomé Carrasco-Hurtado (Universidad de Jaén); Eduardo Garzón-Garzón (Universidad de Almería); Pedro José Sánchez-Soto (Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Sevilla)

Resumen

Se estudiaron una serie de yacimientos de pizarras carboníferas localizadas en Sierra Morena occidental. Corresponden a explotaciones de materiales carbonosos a cielo abierto que se han abandonado, originando un problema medioambiental al formarse escombreras con los estériles y materiales de lavado. Con este tipo de investigaciones se intentan utilizar dichos materiales como materias primas en la industria cerámica. Se trata de pizarras carbonosas, algunas arenosas, muy compactas.

La caracterización físico-química de estos materiales, tras molienda y homogeneización, se realizó mediante distintas técnicas de análisis (DRX, FRX, AA, SEM-EDX, ATD-TG, Dilatometría), y la determinación del contenido de materia orgánica relacionado con el contenido de carbón. Se prepararon probetas mediante prensado uniaxial y posterior tratamiento térmico en horno y algunas experiencias de ciclo industrial para evaluar posibles aplicaciones cerámicas como: contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente, porosidad abierta y resistencia mecánica a la flexión.

Los resultados obtenidos han mostrado que estos materiales presentan contenidos variables de filosilicatos y feldespatos, principalmente caolinita e illita, además de cuarzo. De ahí que sean fundamentalmente illítico-caoliníticos y silico-aluminosos, con contenidos variables en álcalis (de la illita y feldespatos) que no superan el 6 % en peso, además de óxidos de hierro y titanio (3-7 % en peso), además no suelen presentar carbonatos. Los contenidos en materia orgánica son variables (5-35 % en peso).

De las experiencias realizadas se dividieron las muestras en dos grupos. Las del grupo (I) resultan ser aptas para su empleo como ladrillos de construcción, soportes porosos para esmaltes, azulejos o vidriados cerámicos, realizando tratamientos térmicos a 900-1100°C y obteniéndose productos de porosidad media y buena resistencia mecánica. Las materias primas del grupo (II) se pueden utilizar en la fabricación de materiales cerámicos de tipo gres por su mayor contenido relativo de álcalis. Un tratamiento térmico a 1250°C durante 2 horas permite obtener materiales completamente gresificados con una densidad aparente de 2.4 g/cm³.

Palabras clave: Contaminación, escorias, cerámicas, gres

1. Introducción

1.1. Nuevas materias primas para la Industria Cerámica

La necesidad de encontrar fuentes alternativas de materias primas de interés cerámico, en particular para la fabricación de materiales cerámicos estructurales, que supongan un ahorro energético ha impulsado desde hace años diversas investigaciones para el aprovechamiento, recuperación y el reciclaje de multitud de subproductos de la industria minera. De este modo, también se resuelve o se consigue paliar, en parte, un verdadero problema medioambiental. Sin ser de carácter exhaustivo, se pueden destacar numerosos ejemplos estudiados [1-23]. Entre todos ellos, las pizarras pirobituminosas, materiales sedimentarios que contienen bitumen y complejos orgánicos, como el kerógeno y las pizarras que contienen carbón, son de interés debido al ahorro energético a que dan lugar durante los procesos cerámicos que implican tratamientos térmicos [10-23].

Los subproductos sólidos del procesado de algunas de estas pizarras pirobituminosas y de explotaciones de carbón, estériles de lavado almacenados en escombreras, contienen minerales de la arcilla (filosilicatos) y carbonatos y pueden ser utilizados en la fabricación de materiales cerámicos tradicionales que implican un consumo importante de materias primas [13-16]. La presencia de materia orgánica, carbón, puede incluso mejorar el comportamiento de las suspensiones preparadas que constituyen las pastas cerámicas [15,24], así como las propiedades mecánicas de los productos cerámicos finales [25, 26]. A todo ello se le une el aumento de la capacidad como aislantes térmicos que se puede originar en los materiales cerámicos estructurales así obtenidos y el ahorro en consumo energético [14,16].

Incluso los residuos de procesado de pizarras son de interés debido a nuevas aplicaciones, por ejemplo las espumas cerámicas que presentan baja masa, baja densidad y son de baja conductividad térmica [27-29].

En el presente trabajo se estudian una serie de yacimientos de pizarras carboníferas localizadas en Sierra Morena Occidental. Corresponden a explotaciones de materiales carbonosos a cielo abierto que se han abandonado, originando un problema medioambiental al formarse escombreras con los estériles y materiales de lavado. Con este tipo de investigaciones se intentan utilizar dichos materiales como materias primas en la industria cerámica.

1.2. Geología de las cuencas carboníferas

Los yacimientos de donde se tomaron las muestras estudiadas se encuentran en la zona de Sierra Morena Occidental en la Península Ibérica, situados en las provincias de Badajoz (zona Sur) y Sevilla (zona Norte). Desde un punto de vista geológico y mineralógico, según los trabajos de diversos autores [30-33], se pueden agrupar en dos grandes bloques:

(I) Yacimientos de edad Westfaliense y Namuriense, intensamente deformados por la orogenia hercínica, siendo representativos los de Casas de Reina (Badajoz), denominándose a la muestra estudiada CR, y Villanueva del Río y Minas (Sevilla), denominándose VRM.

En el primero de ellos, la cuenca se asienta discordante sobre terrenos cámbricos y consta de una serie que comienza con un conglomerado poligénico de clastos medianos, al que sigue una alternancia de niveles lenticulares de pizarras y areniscas con varias capas de carbón que localmente alcanzan hasta 7 m de espesor. Todo el conjunto, que puede representar unos 500 m de potencia, está intensamente deformado.

En el segundo, los yacimientos se encuentran sobre pizarras y cuarcitas devónicas en clara discordancia, comenzando la serie con un conglomerado de cantos heterométricos con predominio de los tamaños del orden de 10-15 cm de diámetro, abundando los de naturaleza pizarrosa y cuarcítica. Están representados también otros materiales metamórficos e ígneos procedentes del desmantelamiento de los relieves que circundaron la cuenca. Sobre el tramo de conglomerados, de unos 20 m de espesor, alternan pizarras y areniscas con características de sedimentos someros e intercalaciones carbonosas. Por encima se encuentra un nuevo episodio de conglomerados, conocido como “pudinga de techo” y una nueva secuencia detrítica más delgada y con lechos de carbón. La potencia estimada de estos yacimientos es del orden de los 500 m en el centro de la cuenca. La estructura principal es un sinclinal disimétrico de orientación NW-SE, sensiblemente oblicuo a la dirección regional y cuyo eje buza hacia el SE.

(II) Yacimientos de cuencas postorogénicas de edad Estefaniense, siendo representativos los de Fuente del Arco (Badajoz), denominándose a la muestra estudiada FA, Malcocinado (Sevilla), denominándose MC, San Nicolás del Puerto (Sevilla), denominándose SN, y Guadalcanal (Sevilla), denominándose G. Se trata de una serie de depósitos de inferior potencia que permanecen sin deformaciones. Constituyen pequeños retazos de una longitud en torno a la decena de kilómetros y una anchura que no sobrepasa los 3-4 km.

Las cuencas postorogénicas, en su conjunto están aproximadamente alineadas NW-SE, son discordantes sobre materiales cámbricos e ígneos y sus series, muy parecidas, son inferiores a los 50 m de espesor. La base está formada por grauvacas de grano grueso y/o conglomerados a los que siguen lutitas y areniscas con un par de capas de carbón. Encima llevan una nueva secuencia que comienza con un material fino, con o sin lechos carbonosos, para terminar en areniscas o conglomerados.

En general, en estos yacimientos se destacan los clastos medianos y niveles de pizarras y areniscas con varias capas de carbón explotable, con tramos pizarrosos y cuarcíticos y otra serie de materiales metamórficos e ígneos.

2. Experimental

2.1. Materiales

Se ha realizado una toma de muestras representativa en los diversos yacimientos que se estudian en este trabajo, con particular énfasis en los materiales de las escombreras correspondientes a explotaciones de carbón y estériles sin lavar. En general, se trata de pizarras más o menos carbonosas, algunas arenosas, de color negro, gris o violáceo, bastante compactas pero que conservan su esquistosidad aunque también existen otras pizarras fácilmente deleznable.

Las muestras se han denominado como ya se ha descrito en el apartado de la geología de las cuencas carboníferas, aunque en el caso de estudiar varias del mismo yacimiento se numeran consecutivamente. Por ejemplo, dos de las muestras de Guadalcanal (G) que se han estudiado se denominaron G-1 y G-2, otra G-CL por extraerse directamente del yacimiento como materia prima para la obtención de ladrillos (CL=Cantera de ladrillos), o bien si se ha estudiado una fracción de tamaño de partículas determinado, caso de Villanueva del Río y Minas (VRM), se denota VRM < 63 μ m.

2.2. Métodos experimentales

2.2.1. Preparación de las muestras

Para realizar el estudio, todas las muestras se secaron al aire durante 48 horas y se sometieron a un tratamiento de molienda primario en un molino de mandíbulas seguido por otro en un molino de martillos, si se trataba de pizarras o estériles con un alto grado de compactación, seguido de una molienda final en molino de bolas, hasta obtener en todas ellas un rechazo por tamizado de tamiz de 0.063 mm (63 μ m) inferior al 5% en peso. La molienda en molino de bolas se estudió realizando diversos ensayos para no prolongarla demasiado en el tiempo, puesto que las fases minerales, más aún silicatos laminares, pueden verse afectadas por este tipo de tratamiento que produce importante efectos mecanoquímicos [34-36].

2.2.2. Análisis químico

El análisis químico se llevó a cabo por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) empleando un equipo Siemens SRS-3000 tubo de Rodio, calibrado para análisis de materiales silicoaluminosos una vez obtenidos los espectros de dispersión de longitudes de onda de los elementos presentes y, a partir de ellos, se calculó la composición química, expresando los resultados en forma de óxidos. Se prepararon pastillas por prensado a 400 MPa de las muestras molidas en una matriz cilíndrica.

La pérdida total de peso (pérdida por calcinación o pérdida por tratamiento térmico) se realizó sobre 1.0000 g de muestra seca a 110°C durante 24 horas, exactamente pesada, sometida a tratamiento térmico a 1000°C durante 1 hora hasta peso constante.

En la determinación de la materia orgánica se siguió el método de oxidación mediante tratamiento con disolución de dicromato potásico (0.4 N) en ácido sulfúrico y valorando el exceso de dicromato, una vez oxidada la muestra y realizando un ensayo en blanco, empleando sal de Mohr (0.1 N) y ácido fenilantranílico como indicador, hasta viraje de azul violeta a verde brillante, expresando el resultado en porcentaje de carbono [37].

2.2.3. Análisis mineralógico

El análisis mineralógico se realizó por Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un equipo Siemens modelo B-500, con radiación $\text{CuK}\alpha$ y monocromador de grafito, a 40 kV y 20 mA, desde 2 hasta 70 ° 2 θ . En la identificación de las fases cristalinas se utilizaron las correspondientes fichas JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) y se llevó a cabo una estimación semicuantitativa siguiendo métodos previamente establecidos y contrastados [38-41].

2.2.4. Microscopía electrónica de barrido y análisis químico por energías dispersivas de rayos X

La textura y microestructura de las muestras originales antes de someterlas a molienda se estudió también por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Para ello se utilizó un microscopio JEOL JSM-5400 con analizador Oxford Link de Energías Dispersivas de Rayos X (EDX) con detector Si-Li y ventana fina de Be.

2.2.5. Análisis térmicos dilatométricos, gravimétricos y térmico diferencial

Para el estudio dilatométrico se empleó un dilatómetro horizontal Malkin (Malkin and Co. Ltd.) de Stoke-on-Trent (Reino Unido), provisto de registro automático y temperatura máxima de trabajo de 1100°C, con una velocidad de calentamiento de 6°C/min, estudiando las muestras desde temperatura ambiente hasta 1000°C.

Se prepararon probetas cilíndricas por prensado en moldes cilíndricos de yeso, empleando como aditivo 5% de dextrina para conseguir, en caso necesario, una adecuada consistencia para la obtención de las mismas. También se prepararon así otra serie de probetas prismáticas para las medidas de resistencia mecánica a la flexión. Las probetas obtenidas se secaron previamente a 110°C durante 24 horas, realizándose las medidas sobre las mismas (en verde o crudo) y una vez sometidas a un tratamiento térmico a 1000°C y enfriando seguidamente dentro del mismo horno.

Para el análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) se utilizó un analizador térmico Shimadzu, en flujo de aire, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, 30 mg de muestra y alúmina calcinada (1200°C) como material de referencia en ATD, hasta 1000°C.

2.2.6. Pruebas cerámicas

Las pruebas cerámicas, ensayos tecnológicos de ceramicidad, se realizaron sobre probetas obtenidas mediante prensado uniaxial del polvo, con un 5% de humedad, en dos tiempos a 40 MPa empleando una prensa CMH-120 AF seguida de secado en estufa a 110 ° durante 24 horas. Las probetas secas se sometieron a un posterior tratamiento térmico en aire empleando un horno Carbolite de resistencias de carburo de silicio, primero con una subida lenta de la rampa de temperatura (2°C/min) para evitar la rotura de las probetas al contener carbón que se quema al aire, después más rápida (10°C/min) desde 900 hasta 1400°C, manteniéndolas durante 2 horas a cada temperatura y dejando enfriar dentro del horno. También se realizaron algunas experiencias de ciclo industrial.

En las probetas obtenidas se realizaron las siguientes determinaciones para evaluar sus posibles aplicaciones cerámicas: contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente, porosidad abierta (siguiendo el método de Arquímedes y empleando una balanza hidrostática) y la resistencia mecánica a la flexión, en este último caso empleando probetas prismáticas por prensado en moldes de yeso, tal y como se ha descrito en estudios anteriores [4,8,42,43].

2.2.7. Desarrollo y evolución de fases cristalinas con la temperatura

Los materiales térmicamente tratados se sometieron a molienda y se estudiaron por DRX para conocer el desarrollo y evolución de las fases cristalinas con la temperatura desde 1000°C hasta 1350°C, empleando las condiciones de trabajo indicadas en el apartado de análisis mineralógico.

3. Resultados y discusión

3.1. Composición química

Los resultados de análisis químico de las muestras estudiadas indicaron el carácter silicoaluminoso de las mismas, pues los contenidos de sílice (como dióxido de Silicio) de todas ellas es mayoritario y se encuentra comprendido entre 50-70% en peso y el de alúmina, que le sigue en porcentaje, desde un 15 hasta 22% en peso salvo excepciones. Un alto contenido relativo en alúmina, siempre y cuando no existan muchos componentes alcalinos, posee un gran interés por su influencia en las propiedades cerámicas de los productos obtenidos. Datos analíticos de una selección de todas las muestras estudiadas se incluyen en las Tablas 1 y 2.

Las muestras con mayor contenido en carbón (VRM), que se aprecia a simple vista por su coloración más negra, presentan un mayor porcentaje relativo de la pérdida por calcinación en relación a otras en las que esta pérdida se atribuye sólo a la deshidroxilación de los filosilicatos (silicatos laminares hidroxilados) que pueden estar presentes. En este sentido, la variación en los contenidos de materia orgánica, expresados como porcentaje de carbón, guarda cierta relación con la pérdida de peso por calcinación. Los porcentajes de materia orgánica deducidos por análisis químico en todas las muestras estudiadas son del orden del 5% como máximo o inferiores, exceptuando a las muestras más carbonosa, como es la denominada VRM (Tabla 1) y que presenta contenidos de materia orgánica de un 15% o mayor. Este resultado es de interés en cuanto al ahorro energético que puede lograrse al utilizar estos materiales como materias primas cerámicas [10-23].

Los contenidos en óxidos de hierro y titanio son variables y, en general, son inferiores al 10% en todas las muestras estudiadas. Otros óxidos, como los de calcio y magnesio, se encuentran también en proporciones muy inferiores, del orden del 2% como máximo salvo excepciones, lo que asegura que los carbonatos de calcio y magnesio, si estuviesen presentes, deben ser bastante reducidos.

En cuanto a los elementos alcalinos, sodio y potasio, considerados dentro de los fundentes o formadores de fases vítreas por tratamiento térmico que influirán en su comportamiento cerámico, los resultados obtenidos indicaron porcentajes medios del orden de 2.5-4%, aunque en alguna muestra llegaron hasta un 6% en peso, atribuyéndose a la posible presencia de minerales de tipo mica potásica (illita) y feldespatos alcalinos.

Tabla 1. Resultados del análisis químico realizado por FRX de muestras representativas VRM, G-1 y G-2 de los yacimientos estudiados

% en peso	Muestra VRM	Muestra G-1	Muestra G-2
SiO₂	34.60	61.67	65.73
Al₂O₃	18.19	20.75	19.33
Fe₂O₃	8.03	4.29	3.20
TiO₂	1.20	0.90	2.01
CaO	1.40	0.66	0.68
MgO	0.77	0.96	0.44
Na₂O	0.28	0.42	0.52
K₂O	1.50	2.65	2.44
PPC*	34.58	8.66	5.89
Total	100.55	100.96	100.24

* PPC = “pérdida por calcinación” o pérdida de peso por tratamiento térmico a 1000°C durante 1 h.

Tabla 2. Resultados del análisis químico realizado por FRX de muestras representativas CR-1, SN y MC de los yacimientos estudiados

% en peso	Muestra CR-1	Muestra SN	Muestra MC
SiO₂	61.60	70.12	55.95
Al₂O₃	21.30	17.45	20.45
Fe₂O₃	3.42	4.14	4.50
TiO₂	1.10	0.65	1.65
CaO	0.45	0.30	0.50
MgO	0.32	0.35	1.20
Na₂O	0.25	0.32	0.34
K₂O	3.15	2.25	3.56
PPC*	8.51	3.90	11.73
TOTAL	100.01	99.48	99.88

* PPC = “pérdida por calcinación” o pérdida de peso por tratamiento térmico a 1000°C durante 1 h.

Si se considera el intervalo de composiciones de arcillas empleadas en la fabricación en nuestro país de los denominados *productos de arcilla cocida*, según la bibliografía [44], los valores de sílice y óxidos de hierro y potasio de la mayoría de las muestras estudiadas entrarían dentro del mismo (45-55% de sílice, inferior al 10% de óxido de hierro y 1.5-5% de óxido de potasio). Del mismo modo, teniendo en cuenta el intervalo de composiciones de CaO y MgO, que ha de ser inferior al 20% y el de óxido de titanio, inferior al 4%, también se verifica en estas muestras.

En cuanto al óxido de sodio, según el mismo criterio [44], éste ha de ser inferior al 0.5%, lo que también se cumple en estas muestras, si bien en algunas es ligeramente elevado (por ejemplo, 0.52% en la G-2).

Así pues, teniendo en cuenta las características químicas descritas, además de los *productos de arcilla cocida*, podría ser factible la aplicación de estas pizarras carboníferas y residuos de las explotaciones de carbón que aquí se estudian como materias primas por ejemplo en la fabricación de ladrillos pero mejor aún, en la fabricación de gres rojo, con ahorro energético debido al contenido de carbón, e incluso potencialmente en la preparación de agregados ligeros obtenidos por piroexpansión según precedentes de interés [42,45-46].

3.2. Análisis mineralógico

En la Figura 1 se presentan una serie de difractogramas de rayos X de muestras representativas de los materiales estudiados y que corresponden a las dos series geológicas mencionadas en la parte introductoria de este trabajo. Se han identificado silicatos laminares (filosilicatos, minerales de la arcilla) en todas las muestras estudiadas (VRM, CR, FA, MC, SN, G) y que son mica moscovita (illita) y caolinita, además de cuarzo, presente en todas ellas y otros silicatos no laminares como son los feldespatos. En algunas de ellas se han identificado también otros minerales, como es el caso de la siderita, carbonato de hierro, en la muestra G-1 y que puede convertirse en óxido de hierro, pero en ningún caso carbonatos de calcio (calcita) o de calcio y magnesio (dolomita). Los óxidos de hierro están presentes en muy baja proporción (<5%) o forman parte del contenido en material amorfo.

Por otra parte, la presencia de carbón se puede apreciar indirectamente por el aumento del fondo del diagrama DRX, como es el caso de las muestras VRM y su fracción VRM < 63 µm, siendo muestras del yacimiento con mayor contenido en carbón y mayor pérdida por calcinación de todas las estudiadas (Tabla 1).

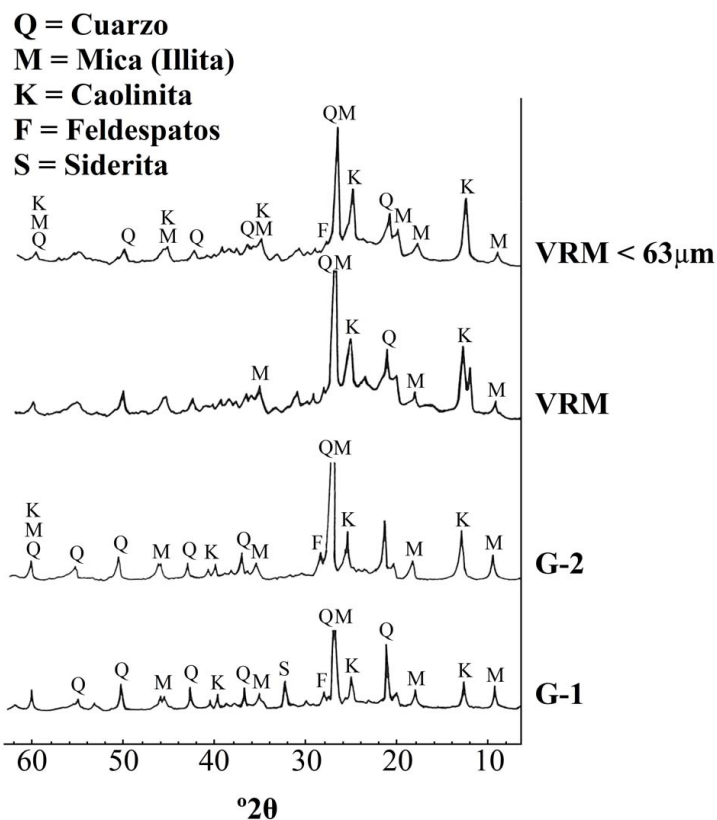


Figura 1. Diagramas DRX de muestras representativas de los distintos yacimientos estudiados (G-1, G-2, VRM and VRM < 63 μ m). Se indican los minerales identificados: Cuarzo, Mica (Illita), Caolinita, Feldespatos y Siderita

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la composición mineralógica de las muestras, deducida por análisis mediante DRX. Se puede apreciar que el cuarzo es mayoritario en algunas muestras (20-40%) o bien hay predominancia del contenido en los filosilicatos caolinita (15-30%) e illita (10-30%), estando los feldespatos en baja proporción relativa que no supera el 20%.

Es importante mencionar que incluso en un mismo yacimiento, aunque la mineralogía es prácticamente idéntica, series de muestras que se han estudiado pueden presentar variaciones relativamente importantes en los contenidos mineralógicos, como por ejemplo las muestras de la serie CR (CR-1, CR-2 y CR-3) o de la serie G (G-CL, G-1 y G-2).

Tabla 3. Composición de fases minerales mayoritarias (% en peso), deducida por DRX, de muestras representativas de los yacimientos (VRM, SN, MC, G-CL, G-1, CR-1, CR-2 y CR-3)

Muestra	Caolinita	Mica (Illita)	Cuarzo	Feldespatos
VRM	30	10	30	10
SN	20	25	40	15
MC	25	20	35	10
G-CL	15	25	35	10
G-1 (*)	30	25	20	10
CR1	25	15	35	15
CR2	30	20	40	10
CR3	20	30	40	10

Notas: La mineralogía de la muestra G-1 es similar a la G-2. El análisis mineralógico por DRX indica que todas las muestras pueden contener óxidos de hierro en baja proporción (<5%) o como material amorfo y están exentas de carbonatos (calcita, dolomita), excepto la muestra G-1 que contiene carbonato de hierro (siderita) estimándose en un 15-20% en peso.

Así pues, la mayoría de las muestras de pizarras carboníferas y residuos de explotaciones de carbón aquí estudiados son materiales illítico-caoliníticos o caolinítico-illíticos, quizás más predominante la caolinita en la mayoría de ellas, con contenidos variables de cuarzo y feldespatos. Teniendo en cuenta lo anterior, podrían considerarse bajo la denominación de pizarras aluminicas caolinítico-illíticas con carbón [47]. En otros estudios sobre pizarras aluminicas se han encontrado, además de los minerales anteriores, otros filosilicatos como son pirofilita [48], si bien en este caso no se ha encontrado cuarzo presente en las pizarras, o incluso clorita y minerales interestratificados [49].

La mineralogía de las muestras deducida por DRX se confirmó mediante estudio por MEB-EDX de las mismas antes de someterlas a molienda. Se observó la morfología laminar de las pizarras en paquetes más o menos agregados debido a los filosilicatos presentes. Estos se identificaron por análisis químico mediante EDX, en particular la illita por su contenido en potasio y la caolinita por su mayor contenido en alúmina y la ausencia de potasio. Los bordes de los filosilicatos se encontraron bastante definidos y se identificaron tanto los granos de cuarzo, con su morfología característica y distintos tamaños de partícula, como óxidos de hierro y titanio (espectros puntuales de EDX con Fe, Ti y O).

3.3. Análisis térmicos: estudio dilatométrico

En las Figuras 2 y 3 se incluyen las curvas dilatométricas, tanto en verde como tratadas térmicamente a 1000°C, de algunas muestras representativas de todas las estudiadas (VRM y G) y que corresponden a las dos series de materiales distinguidos por sus características geológicas. Los materiales procedentes de estériles (VRM y VRM < 63 µm) presentan un hábito de marcado aspecto caolinítico pero con influencia debida al contenido en carbón (Figura 2). Este componente, junto a la materia orgánica, se va eliminando progresivamente en el calentamiento al aire y contrarresta el efecto de la illita presente, puesto que las probetas contraen rápidamente a medida que la temperatura se incrementa por encima de 500°C, siguiendo el programa lineal de tratamiento térmico (6°C/min). La contracción de las probetas prosigue hasta por encima de 800°C debido a la sinterización y la presencia de óxidos fundentes, fundamentalmente alcalinos y alcalinotérreos. Se observa la influencia del tamaño de partículas, ya que en la muestra de menor tamaño la velocidad de contracción parece ser superior.

En las curvas de los materiales térmicamente tratados a 1000°C se observa únicamente un cambio en la pendiente de la curva lineal de dilatación, que tiene su origen en el efecto de transformación de fase del cuarzo $\alpha \rightarrow \beta$ que se produce a 575°C. Por encima de 900°C prosigue el aumento de contracción del material.

Las curvas dilatométricas de las muestras de la serie G son prácticamente idénticas (Figura 3), dada su composición mineralógica similar, con aspecto propio del hábito de materiales con alto contenido en illita y en este caso sin carbón o materia orgánica, pues se produce una dilatación intensa por tratamiento térmico, más rápida a partir de 500-600°C, que tiene su origen en la expansión de las láminas hasta un máximo de 800°C, aproximadamente. A partir de esta temperatura, el tratamiento térmico produce una contracción progresiva de las probetas a causa del proceso de sinterización. No se manifiesta un efecto de la caolinita presente ni de otros minerales, como puede ser la siderita en la muestra G-1 (Tabla 3). En las curvas dilatométricas de las probetas tratadas a 1000°C se destaca su aspecto lineal y el cambio de pendiente a 500-600°C asociado al cambio de fase del cuarzo libre presente, como en el caso anterior.

Según los resultados anteriores, si las muestras térmicamente tratadas se quieren someter a un vidriado a temperaturas inferiores a 900°C, en todas ellas han de tenerse en cuenta las variaciones en dimensiones que se producen en las probetas al estar presente cuarzo libre. Del mismo modo, si se trata de enfriar los materiales térmicamente tratados, ha de tenerse en cuenta este efecto de cambio de fase del cuarzo en el enfriamiento, pues al ser reversible pueden producirse grietas en los materiales, lo que produce una disminución de la resistencia mecánica y notables defectos del producto final.

Con respecto a las curvas dilatométricas de filosilicatos, cabe destacar la falta de estudios sistemáticos en la bibliografía que se remonta a trabajos generales, muy anteriores, sobre filosilicatos [50-52]. Sin embargo, en el caso de pizarras, el comportamiento dilatométrico observado para las estudiadas en este trabajo es similar a otros resultados más recientes [29].

Los análisis térmicos simultáneos mediante ATD-TG confirman la presencia de las fases minerales identificadas por DRX y las características principales mostradas por análisis dilatométrico. Cabe destacar las pérdidas de peso en TG asociadas a la presencia de

carbón o materia orgánica que se elimina por combustión al aire, con un efecto exotérmico en la curva de ATD. Por último, se destaca también en ATD el efecto de transformación de fase del cuarzo apreciado por dilatometría.

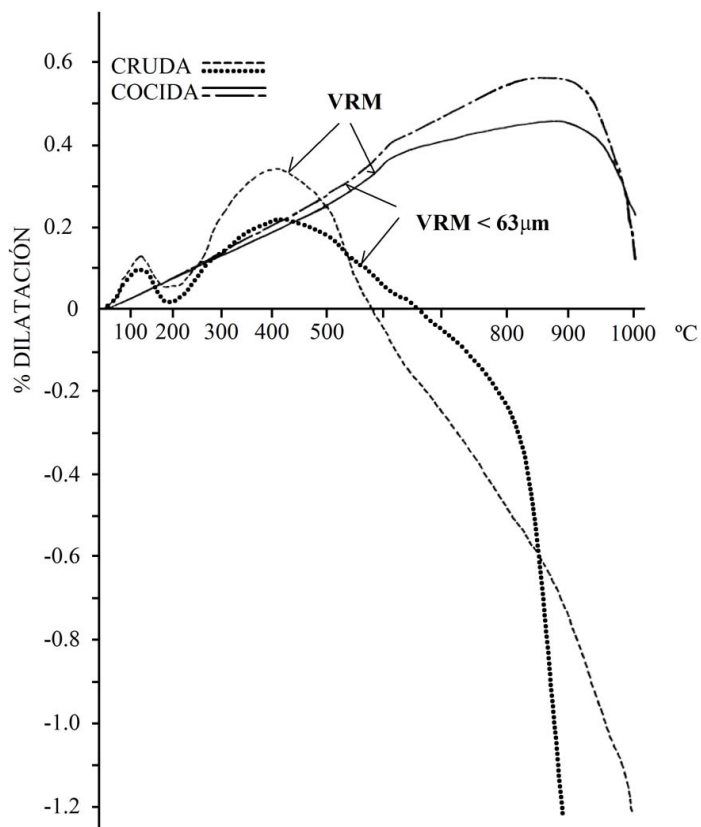


Figura 2. Curvas dilatométricas de muestras representativas VRM y VRM < 63 µm realizadas en verde (green) y una vez tratadas a 1000°C

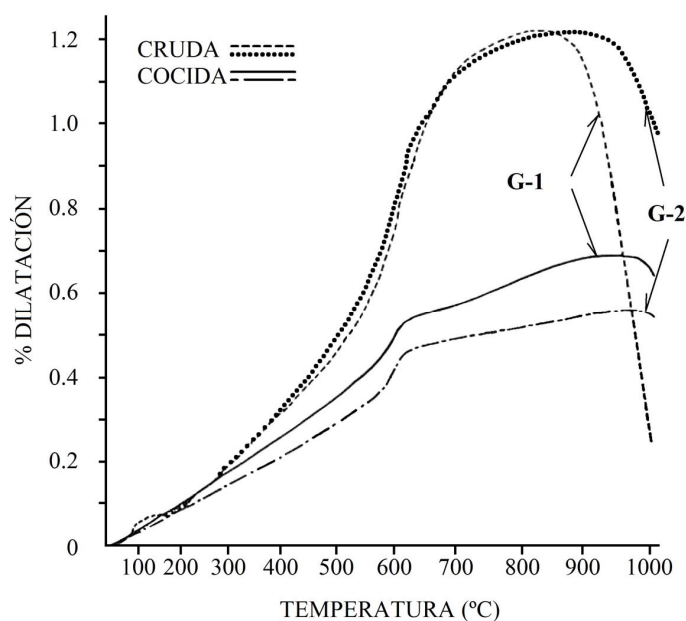


Figura 3. Curvas dilatométricas de muestras representativas G-1 y G-2, postorogénicas, realizadas en verde (green) y una vez tratadas a 1000°C

3.4. Pruebas cerámicas: ceramidad

Para evaluar posibles aplicaciones cerámicas de estas pizarras carboníferas y residuos de explotaciones de carbón como materias primas illítico-caoliniticas con cuarzo, se sometieron una serie de probetas a distintos tratamientos térmicos desde 900 a 1400°C durante 2 horas a cada temperatura, realizándose las determinaciones siguientes en las probetas así tratadas: contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente, porosidad abierta y resistencia mecánica a la flexión. Mediante distintas representaciones gráficas se obtuvieron las denominadas curvas de ceramidad o diagramas de gresificación que permitieron así realizar dicha evaluación. Estos diagramas suministran información sobre el comportamiento y las condiciones más óptimas de un material en cuanto a sus propiedades para admitir un vidriado o esmalte cerámico, para la fabricación de ladrillos de construcción, para la fabricación de gres cerámico, productos totalmente vitrificados, o bien para la fabricación de productos refractarios [53,54].

Las Figuras 4, 5 y 6 representan una serie de resultados representativos para estos materiales y la Tabla 4 resume todos los resultados obtenidos. En la Figura 4 se representa la variación de la contracción lineal y la capacidad de absorción de agua en función de la temperatura para las muestras G-1 y G-2. En la Figura 5 se representa la variación de la densidad aparente y la porosidad abierta para estas mismas muestras en función de la temperatura de tratamiento, siempre con un tiempo de permanencia de 2 horas a cada temperatura.

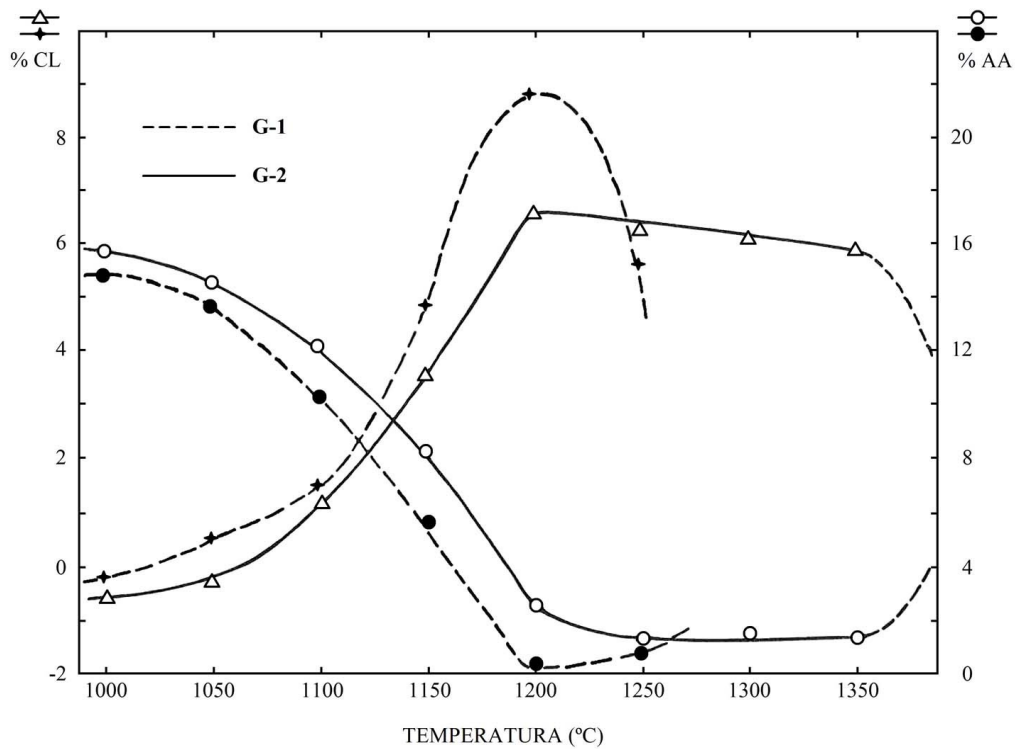


Figura 4. Curvas de ceramicidad de las muestras G-1 y G-2, donde se representan la contracción lineal por cocción a distintas temperaturas de las probetas tratadas durante 2 horas a cada temperatura y la variación de la capacidad de absorción de agua

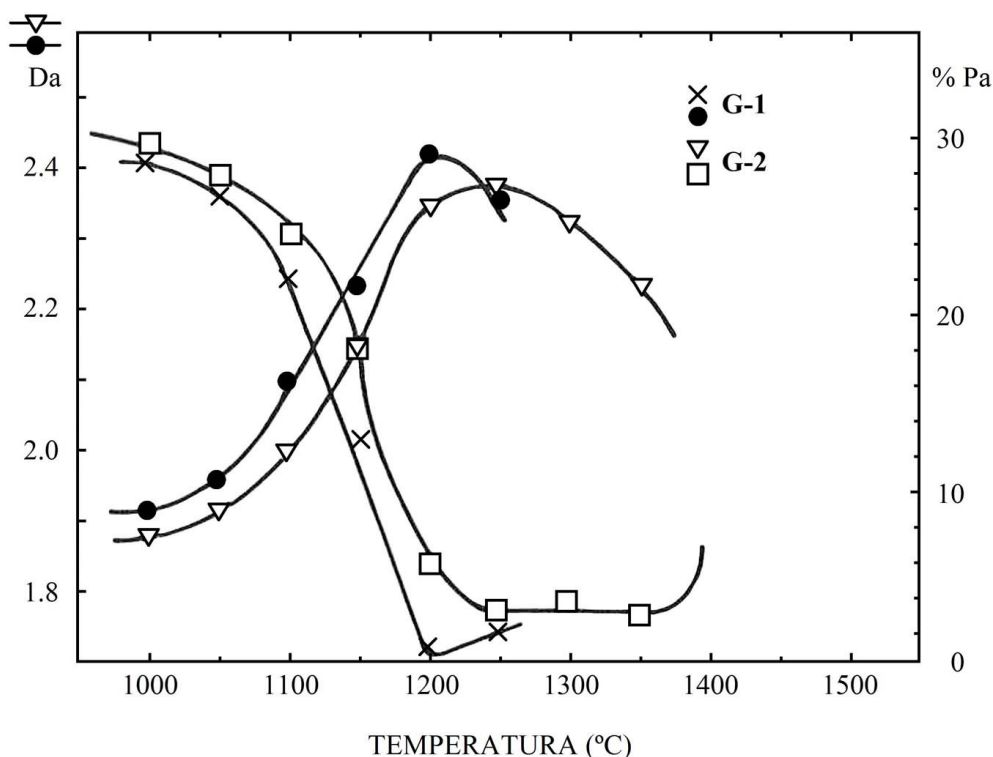


Figura 5. Variación de la densidad aparente y porosidad abierta de las muestras G-1 y G-2 en función de la temperatura de tratamiento durante 2 horas

Estas dos muestras G-1 y G-2 presentan ciertas diferencias, en contraste de lo que ocurría en el estudio dilatométrico (Figura 4). La muestra G-1 contrae hasta un máximo de 8.5% a unos 1200°C, sin mantener las dimensiones más que en un corto intervalo, en contraste con la muestra G-2 que mantiene las dimensiones (contracción lineal casi constante) hasta los 1350°C. Con capacidades de absorción de agua similares, del orden de 16% a 1000°C, en ambas muestras decrece hasta anularse en la G-1 a 1200°C pero no se mantiene y en la G-2 esto sucede a temperatura superior y se mantiene próxima a anularse en un amplio intervalo de temperaturas. Las curvas parecen ser más simétricas en el caso de la muestra G-2.

Consideraciones análogas se pueden realizar para las variaciones en densidad aparente y porosidad abierta para estas dos muestras (Figura 5), con valores máximos próximos a 2.4 g/cm³ a 1200°C y 1250°C para la G-1 y G-2, respectivamente. La porosidad abierta sigue un perfil similar a la capacidad de absorción de agua, anulándose en la G-1 pero no ocurre así en la G-2, en la que se mantiene con valores mínimos hasta los 1350°C.

En cuanto a los materiales con mayor contenido en carbón (VRM), la Figura 6 muestra a título de ejemplo ilustrativo, la variación de la densidad aparente y porosidad abierta en función de la temperatura. Según estos resultados, los valores de porosidad abierta, que son relativamente elevados (55% en volumen), disminuyen con la temperatura, pero no llegan a anularse (15% en volumen a 1350°C). Los valores de densidad aparente son algo inferiores en relación a las muestras G-1 y G-2, con un máximo a 1350°C.

La abundancia de caolinita junto a la illita y la presencia de cuarzo (Tabla 3), a igualdad de otros factores, influyen en el comportamiento térmico observado en estas muestras, puesto que la existencia de fundentes (fundamentalmente alcalinos y alcalinotérreos) junto a óxidos de hierro y titanio modifican notablemente la aparición de fase vítrea, líquida cuando se alcanza una determinada temperatura, que comienza a rellenar los poros del material [17,20,42,53,54].

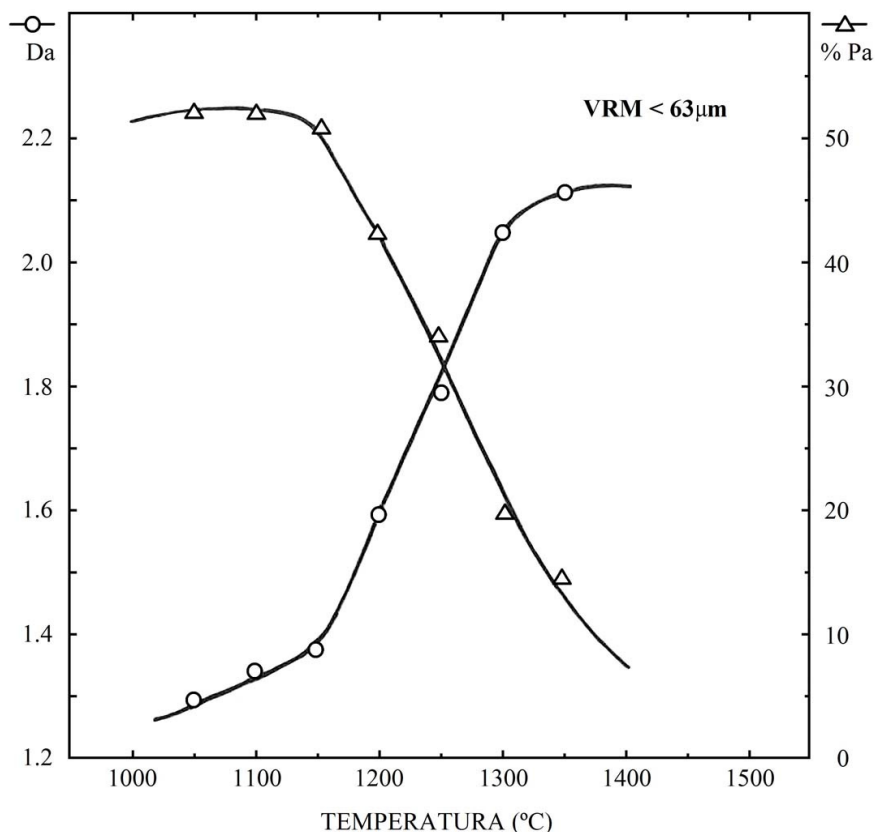


Figura 6. Variación de la densidad aparente y porosidad abierta de la muestra VRM < 63 μm en función de la temperatura de tratamiento durante 2 horas

Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos en cuanto a ceramidad, se ha elaborado un resumen de las principales conclusiones a las que se ha llegado en su estudio, presentándose en la Tabla 4. En la misma se han incluido una serie de parámetros de interés, determinados como temperaturas características, y que son los siguientes: (1) la temperatura de vitrificación, T_v (°C), temperatura a la cual la capacidad de absorción de agua es próxima a cero o se anula debido a la vitrificación (sinterización) que se produce por tratamiento térmico; (2) la temperatura del valor máximo de densidad aparente, T_d (°C); (3) la temperatura de máximo valor de la contracción lineal por tratamiento térmico, T_c (°C), y (4) la temperatura de inicio de deformaciones en las probetas, T_D (°C) que es una indicación de la temperatura “de fusión” de los materiales, pues verdaderamente lo que se da no es una fusión como tal, sino el inicio de reblandecimiento debido a la alta viscosidad del vidrio formado que se produce por tratamiento térmico y que origina deformaciones en las probetas.

Puede ocurrir, asimismo, que la probeta no cierre poros y en ese caso, la capacidad de absorción de agua no se anula, tal y como ocurre en la fracción $< 63 \mu\text{m}$ de la muestra VRM (Figura 6) y que asocia a su contenido en carbón, el cual al eliminarse genera grandes poros que no llegan a cerrarse.

De acuerdo con los datos de la Tabla 4, los materiales estudiados presentan una serie de características de interés. Si los materiales han de someterse a un proceso de esmaltado o vidriado cerámico, es necesario que el producto tratado térmicamente presente una alta porosidad y que esta se mantenga en un amplio rango de temperaturas. Al mismo tiempo, es preciso que dicho producto no sufra variaciones notables en sus dimensiones. También esto es lo ideal para la fabricación de ladrillos de construcción. Para la fabricación de productos refractarios ($>1300^\circ\text{C}$) y semirrefractarios ($<1200^\circ\text{C}$), estos últimos por ejemplo para la construcción de hornos que trabajen a temperaturas inferiores a 1000°C (como son los propios hornos de ladrillería), se consideran estas mismas propiedades, aunque con la máxima temperatura posible.

De este modo, teniendo en cuenta los resultados expuestos, para el esmaltado de piezas cerámicas son más idóneas prácticamente todas ellas, destacando las muestras VRM y CR-1, con porosidad manifiesta (Figura 6), seguidas por G-1 y G-2 pero con ciertas diferencias (Figuras 4 y 5), G-CL y MC.

Para la obtención de productos gresificados, tales como pavimentos y revestimientos cerámicos [54], es necesario conseguir que la porosidad sea mínima ($<0.5\%$) y la contracción máxima dentro del intervalo de temperaturas más amplio. Y para la obtención de productos refractarios y semirrefractarios, que suceda esto mismo pero a la mayor temperatura posible.

Según este criterio, una de las muestras más idóneas para la obtención de productos gresificados es la muestra G-2 (tabla 4), que además puede ser de utilidad en la preparación de productos semirrefractarios y refractarios, con temperaturas en servicio de 1200°C o inferiores ya que por encima de 1350°C se producen deformaciones (Figura 4). Le sigue la G-2 pero se debe proceder con cautela, debido al estrecho margen de cocción que presenta en torno a 1200°C (Figura 4), ya que el intervalo de cocción hay que mantenerlo entre estrechos límites.

Las muestras G-CL y MC son también de gran interés para la fabricación de productos gresificados, pues alcanzan el valor máximo de la contracción a 1200 y 1150°C , respectivamente, vitrifican a 1150°C y el valor máximo de densidad aparente está muy próximo a esa temperatura, manteniéndose las dimensiones en un amplio margen de temperaturas. Asimismo, para productos gresificados y semirrefractarios es idónea la muestra SN, siendo la VRM $< 63 \mu\text{m}$ (Figura 6) ideal para refractarios, aunque la presencia de óxidos de hierro según los análisis químicos (Tabla 1) puede ir en detrimento de la temperatura de utilización en atmósferas reductoras.

La illita y las micas en general, como la sericita con muy pequeño tamaño de partículas, son fases minerales de tipo fundente por el aporte de elementos alcalinos en detrimento de la refractariedad, a diferencia de la caolinita (sólo contiene sílice y alúmina si es pura) y el cuarzo, mucho más refractarios. Sin embargo, se ha encontrado que la illita muestra interesantes propiedades tecnológicas en cuanto a contribuir a la ampliación del intervalo de vitrificación, sobre todo en combinación con un tamaño de partículas pequeño [20,55].

Por tanto, es de interés su presencia en porcentajes medios-altos a la hora de obtener materiales totalmente vitrificados como el gres.

Tabla 4. Tabla-resumen de los principales resultados de las pruebas de ceramicidad para la serie de muestras seleccionadas de pizarras carboníferas y residuos de explotaciones de carbón

Muestra	Tv (°C)	Td (°C)	Tc (°C)	TD (°C)
VRM	1250	1200	1150	1300
VRM < 63 µm	NC	1350	1300	>>1350
SN	1250	1250	1200	>1300
MC	1150	1150	1100	1200
G-CL	1150	1200	1150	1200
G-1	1200	1200	1200	1250
G-2	1250	~1250	1200	1350
CR-1	1250	1200	1200	1300

Notas: Tv (°C) = Temperatura de vitrificación (capacidad de absorción de agua próxima a cero o se anula); Td (°C) = Temperatura del valor máximo de densidad aparente; Tc (°C) = Temperatura de máximo valor de la contracción lineal por tratamiento térmico; TD (°C) = Temperatura de inicio de deformaciones en las probetas (indicación de la temperatura “de fusión” de los materiales). NC = No cierra poros. Tratamientos térmicos realizados en probetas prensadas desde 900 hasta 1400°C durante 2 horas.

Las muestras estudiadas se pueden así dividir en dos grupos, aunque esta división no es categórica al tener características comunes muchos de los materiales. Las del grupo (I) serían aptas para su empleo en cerámica como ladrillos de construcción, soportes porosos para esmaltes y azulejos o vidriados cerámicos, realizando tratamientos térmicos a 900-1100°C y obteniéndose así productos de porosidad media y buena resistencia mecánica (como se expondrá en el siguiente apartado). Las materias primas del grupo (II) se pueden utilizar en la fabricación de materiales cerámicos, principalmente de tipo gres por su mayor contenido relativo de álcalis o incluso semirrefractarios y refractarios, dependiendo de su comportamiento en cuanto a la temperatura de vitrificación y constancia de dimensiones con la temperatura (Tabla 4).

Cabe destacar que un tratamiento térmico a 1250°C durante 2 horas en algunas de ellas permite obtener materiales completamente gresificados, porosidad mínima o nula, con una densidad aparente máxima de 2.4 g/cm³. En otras no se registran deformaciones a 1300°C y pueden ser de utilidad en la fabricación de productos semirrefractarios o refractarios de cierta porosidad.

Es importante destacar que dependiendo del contenido en carbón en este tipo de materias primas existirá un ahorro energético de más o menos importancia a la hora de un ciclo industrial de tratamiento, pero han de evitarse los problemas que pueden originarse y que las experiencias de laboratorio se deben dirigir a estudiarlos. Por

ejemplo, el defecto de “corazón negro” que se produce en las muestras por una incompleta combustión del carbón y la materia orgánica [15], además del efecto de la transformación de fase del cuarzo, como ponen en evidencia los análisis térmicos (Figuras 3 y 4). Todos ellos son de importancia a la hora de diseñar un programa de calentamiento y otro de enfriamiento de los materiales una vez tratados en el horno. En el caso presente, los resultados obtenidos con estos materiales sometidos a un ciclo de cocción industrial no han sido definitivos y es necesario realizar aún más experiencias en este sentido, seleccionando las mejores composiciones para monococción y las condiciones experimentales para evitar este tipo de defectos.

3.5. Resistencias mecánicas a la flexión

La Tabla 5 incluye los valores de la resistencia mecánica a la flexión para los materiales térmicamente tratados a distintas temperaturas y que complementan los datos de ceramidad descritos en el apartado anterior. Según estos resultados, la resistencia mecánica a la flexión aumenta al aumentar la temperatura de tratamiento, lo que era de esperar ya que el material va progresivamente sinterizando (vitrificando) y cerrando poros, por lo que aumenta su grado de compactación. El máximo de 55 MPa se registra en la muestra MC a 1200°C, que ya se ha mencionado es idónea para la fabricación de productos gresificados. La mayoría de ellas superan los 40 MPa a 1200°C, valores que seguramente podrían ser más elevados de haber realizado la preparación de las probetas por prensado uniaxial en vez de prensado en moldes de yeso (véase experimental).

En general, todas las muestras presentan valores aceptables o muy aceptables en ese intervalo de temperaturas estudiado, excepto la VRM que se atribuye a la existencia de abundantes poros por la eliminación de carbón.

Tabla 5. Resistencia mecánica a la flexión (MPa) de un conjunto de muestras representativas de los yacimientos (VRM, SN, MC, G-CL, G-2, CR-1, CR-2 y CR-3) tratadas térmicamente a varias temperaturas (900, 1000, 1100 y 1200°C) durante 2 horas

Muestra	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
VRM	15	20	23	25
SN	20	25	40	45
MC	21	28	52	55
G-CL	22	36	43	44
G-1	20	30	37	42
CR1	22	24	35	38
CR2	22	26	45	49
CR3	20	24	40	43

3.6. Transformaciones por tratamiento térmico

Por último, los materiales térmicamente tratados desde 1000°C hasta 1350°C se estudiaron por DRX para seguir el desarrollo y evolución de fases cristalinas con la temperatura, puesto que la fase vítrea es amorfa a los rayos X.

La Figura 7, a título de ejemplo, ilustra las variaciones observadas en la mayoría de las muestras, con variaciones relativas en las temperaturas de las distintas fases formadas, considerando la muestra VRM < 63 µm, la más refractaria de todas ellas (Tabla 4). Se observa a 1000°C que se encuentran presentes cuarzo y los feldespatos, originalmente en la muestra (Tabla 3), además de illita (mica) deshidroxilada por efecto del tratamiento térmico. Se detecta la formación de fases de alta temperatura como es mullita, originada por descomposición de caolinita [56-62], además de hematites, asociada a un proceso de cristalización de los óxidos de hierro en estado amorfo (Figura 1). Estos posiblemente estaban también presentes en la muestra estudiada, según los datos de análisis químico (Tabla 1). También se descompone la siderita, carbonato de hierro presente en una de las muestras (G-1) y origina más óxido de hierro.

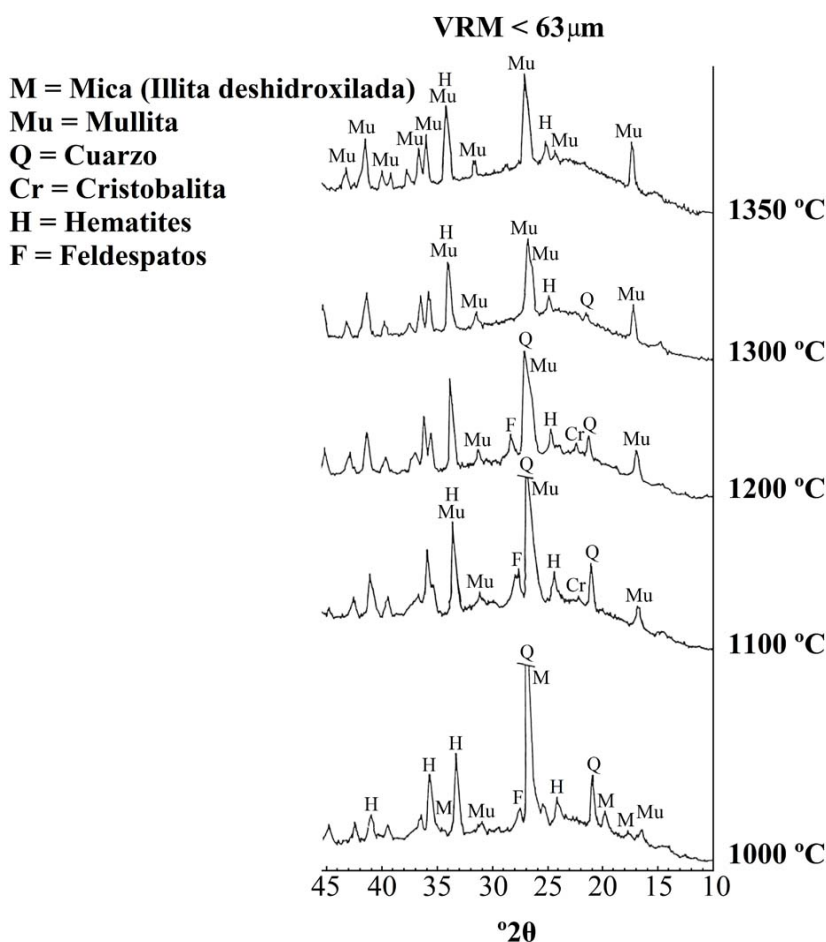


Figura 7. Diagramas DRX de muestras sometidas a tratamiento térmico: muestra VRM < 63 µm representativa del conjunto, tratada a distintas temperaturas desde 1000°C a 1350°C durante 2 horas

A 1100°C desaparece la illita deshidroxilada y destaca el aumento de la mullita formada, en parte por la propia descomposición de la illita, además de cuarzo que sigue presente. Comienza a detectarse cristobalita, originada por cristalización de la sílice amorfa producida en la descomposición de la caolinita y que ha formado previamente mullita, de acuerdo con diversos estudios previos [35,56-59]. Esta fase prácticamente ha desaparecido a 1300°C, disminuyendo a esta temperatura el cuarzo por disolución en la fase vítrea y detectándose una mullita mejor formada.

Junto al resto de hematites, la mullita es la fase predominante 1350°C y la que imprime el carácter de refractario al material obtenido, aunque el fondo del diagrama DRX indica la presencia de cantidad relativamente elevada de una fase amorfa que se identifica con fase vítrea, líquida a la temperatura estudiada y que comenzará a rellenar los poros del material hasta su máxima vitrificación [60-64].

4. Sumario y conclusiones

En este trabajo se han estudiado una serie de yacimientos de pizarras carboníferas localizadas en Sierra Morena Occidental. Corresponden a explotaciones de materiales carbonosos a cielo abierto que se han abandonado, originando un problema medioambiental al formarse escombreras con los estériles y materiales de lavado. Con este tipo de investigaciones se intentan utilizar dichos materiales como materias primas en la industria cerámica. Se han descrito las principales características geológicas de las cuencas carboníferas donde se encuentran los yacimientos, destacándose las post-orogénicas donde existen varios yacimientos de posible interés.

Se ha realizado la caracterización físico-química de estos materiales, tras una molienda y homogeneización. Para ello se utilizaron distintas técnicas de análisis, como son DRX para análisis mineralógico, FRX para análisis químico, MEB-EDX para análisis textural y microquímico, ATD-TG y Dilatometría para análisis térmicos, además de la determinación del contenido de materia orgánica, que está relacionado con el contenido de carbón. Asimismo, para la evaluación de las posibles aplicaciones cerámicas de estos materiales, se prepararon probetas mediante prensado uniaxial y posterior tratamiento térmico en horno y se determinó su contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente, porosidad abierta y resistencia mecánica a la flexión.

Estos materiales son pizarras alumínicas que contienen carbón, algunas muy compactas y otras arenosas. Es necesario, en la mayoría de ellas, realizar una molienda previa empleando distintos dispositivos hasta lograr una reducción óptima sin rechazo para su mejor aprovechamiento empleando molino de bolas.

Los resultados obtenidos han mostrado que estos materiales presentan contenidos variables de filosilicatos (silicatos laminares), principalmente caolinita e illita, además de cuarzo y feldespatos. De ahí que sean fundamentalmente materiales illítico-caoliníticos o caolinítico-illíticos desde un punto de vista mineralógico, con contenidos de caolinita e illita que pueden superar conjuntamente el 50% en peso, además de contener cuarzo como otro componente mayoritario. Son materiales silico-aluminosos desde un punto de vista químico, debido a la abundancia de sílice y alúmina, con contenidos variables en álcalis. Estos últimos tienen su origen en la illita y feldespatos y no superan, en general, el 6% en peso. Existen, además, óxidos de hierro y titanio (3-7% en peso), pero los primeros en estado amorfo al no detectarse por DRX o su contenido ser inferior al 5% en peso.

Las muestras estudiadas no suelen presentar carbonatos, calcita o dolomita, pero en una de ellas se ha hallado siderita (carbonato de hierro). Los contenidos en materia orgánica son variables (5-35% en peso), estando relacionados con el contenido en carbón, destacando la muestra VRM con el máximo.

De las experiencias llevadas a cabo en cuanto a propiedades tecnológicas, principalmente para servir los resultados a efectos de realizar las curvas de ceramicidad, las muestras se dividieron en dos grupos, aunque esta división no es categórica al tener características comunes muchos de los materiales. Las materias primas del grupo (I) resultan ser aptas para su empleo en cerámica como ladrillos de construcción, soportes porosos para esmaltes y azulejos o vidriados cerámicos, realizando tratamientos térmicos a 900-1100°C. Se pueden obtener así productos de porosidad media y buena resistencia mecánica. Las del grupo (II) se pueden utilizar en la fabricación de materiales cerámicos principalmente de tipo gres por su mayor contenido relativo de álcalis (Tablas 1 y 2) o incluso semirrefractarios y refractarios, dependiendo de su comportamiento en cuanto al parámetro Tv (°C) (Tabla 4) y su constancia de dimensiones con la temperatura.

En algunas muestras prensadas uniaxialmente se ha encontrado que un tratamiento térmico a 1250°C durante 2 horas permite obtener materiales completamente gresificados, porosidad mínima o nula, presentando una densidad aparente máxima de 2.4 g/cm³. En otras no se registran deformaciones a 1300°C y pueden ser de utilidad en la fabricación de productos semirrefractarios o refractarios de cierta porosidad.

En cuanto a propiedades mecánicas, las muestras presentan valores aceptables o muy aceptables de resistencia a la flexión siempre y cuando no exista abundancia de poros, superando algunas de ellas los 40 MPa a 1200°C, lo cual es de interés para sus aplicaciones cerámicas.

La formación de mullita por tratamiento térmico de estas muestras, fase cristalina de elevada refractariedad, se asocia a la presencia de caolinita e illita que se descomponen térmicamente, con una fase de cristobalita transitoria, cristalizando hematites a partir de los óxidos de hierro amorfos.

La mullita, que se encuentra presente a 1350°C junto con restos de cuarzo, es la fase responsable del carácter refractario de estos materiales en relación a su resistencia a alta temperatura, la cual se ve modificada por la presencia de elementos alcalinos y alcalinotérreos. Estos elementos, junto a los óxidos de hierro y titanio, favorecen la formación de fase vítrea y el relleno de los poros, siempre y cuando no existan cantidades de carbón que los hayan generado por combustión y persistan con los tratamientos térmicos.

En definitiva, con el presente trabajo se ha puesto de manifiesto la utilidad de este tipo de pizarras carboníferas y residuos de la explotación de carbón, como materias primas en la Industria Cerámica, con un cierto ahorro energético e intentando paliar el problema medioambiental que origina su almacenamiento en escombreras.

Agradecimientos

Se agradece a la Junta de Andalucía el apoyo económico al Grupo de Investigación y Desarrollo Tecnológico TEP 204.

Referencias

1. Tauber E., Hill R. K., Crook D. N., Murray M. J., J. Aust. Ceram. Soc., 7, 12-17, 1971.
2. Isakovski S. and Kovacevic S. Ziegelind. Int. 36, 452-455, 1983.
3. Palmonari C. and Tenaglia A., Miner. Petrog. Acta, 29A, 547-562, 1985.
4. Sánchez-Soto P. J., Ruiz M. T., Raigón M., García-Ramos G., Mesa J. M^a, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 28, 187-194, 1989.
5. Beretka J, de Vito B., Santero L., Sherman N., Valenti G.L., Resour. Conserv. Recycling, 9, 179-190, 1993.
6. Ay N., Caki N. and Kara A., Am. Ceram. Soc. Bull., 73, 47-48, 1994.
7. Chan Y. K., Ho C. C., Lee K. C., Yeap E. B., Appl. Clay Sci., 9, 83-96, 1994.
8. Raigón-Pichardo M., García-Ramos G., Sánchez-Soto P.J., Resour. Conserv. Recycling, 17, 109-124, 1996.
9. Pérez J., Terradas R. Manent M., Seijas M., Martínez S., Ind. Ceram., 16, 7-10, 1996.
10. Yalcin N., Sevinc V., Ceram. Int., 26, 485-493, 2000.
11. Mangrich A., Tessaro L., Dos Anjos A., Wypych F., Soares J., Environ. Geol. 40, 1030-1036, 2001.
12. Andreola F. Barbieri L., Corradi A., Lancelotti I., Manfredini, J. Eur. Ceram. Soc., 22, 1457-1462, 2002.
13. Gazulla M., Gómez M., Barba A., Orduña M., Geostand. Geoanal. Res. 28, 203-212, 2004.
14. Hajjaji M., Khalfaoui A., Constr. Build. Mater. 23, 959-966, 2009.
15. Kara-sal B. K., Sat D. K., Kaminskii Y. D., Ochur-ool A. P., Glass Ceram., 65, 84-87, 2008.
16. Melnick V., Pianaro S. A., cava S., Tebcherani S. M., Appl. Clay Sci., 50, 311-314, 2010.
17. Singer F., Singer S. S., Cerámica Industrial, Edit. Urmo, Bilbao, 1971.
18. Fierens P. et al., Silic. Indust., 2, 59-64, 1976.
19. Anseau M., Biloque J. P., Fierens P., Ceram. Inform. 2, 73-77, 1978.

20. Alvarez Estrada D., Espinosa de los Monteros J., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 19, 17-23, 1980.
21. Castell X. E., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 20, 25-32, 1981.
22. Fabbri B., Fiori C., Miner. Petrogr. Acta, 29 A, 535-545, 1985.
23. Parras J., Sánchez C. J., Sánchez V., Higuera, Geogaceta, 20, 717-720, 1996.
24. Rahier H., VanMele B., Wastiels J., J. Mater. Sci., 31, 80-85, 1996.
25. Bernardo E., J. Non-Cryst. Solids, 354, 3486-3490, 2008.
26. Wen Z. H., Hang Y. S., Liang L., Li J. B., Mater. Charact., 59, 1335-1338, 2008.
27. Pritchard T. U., Development of expanded slate for horticultural and aggregate use, Eurotherm 2000, Lisbon, 19-21 January, 2000.
28. Regueiro M., Lombardero M., Innovaciones y avances en el sector de las rocas y minerales industriales, Summa S. A., Madrid, 1997.
29. Cambronero L. E. G., Ruiz-Román J. M., Ruiz M., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 44, 368-372, 2005.
30. Mingarro Martín F., Bol. I. G. M. E. 73, 475-499, 1962.
31. Vázquez Guzmán F., Fernández Pompa F., Memorias del I. G. M. E., 89, Madrid, 1976.
32. García-Loygorri A., Bol. Geol. Min., 90, 68-73, 1979.
33. González Quesada R. et al., Bol. Soc. Esp. Min., 211-223, 1983.
34. D. R. Glasson, Thermochim. Acta, 51, 45-52, 1981.
35. Sánchez-Soto P. J., Jiménez de Haro M. C., Pérez-Maqueda L. A., Varona I., Pérez-Rodríguez J. L., J. Am. Ceram. Soc., 83, 1649-1657, 2000.
36. Sánchez-Soto P. J., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 48, 59-68, 2009.
37. Kononova M. M., Soil Organic Matter, Pergamon Press, 1966.
38. Schultz L. G., US Geological Survey, Professional Paper, 391-C-3, 31 pp., 1964.
39. López F., Galán E., Martín J. L., Est. Geol., 27, 145-152, 1971.
40. Parras J., Sánchez-Jiménez C., Rodas M., Luque J., Appl. Clay Sci., 11, 25-41, 1996.
41. Jordán M. M., Boix A., Sanfeliú T., De la Fuente C., Appl. Clay Sci., 14, 225-234, 1999.
42. Sánchez-Soto P. J. et al, Br. Ceram. Trans. J., 93, 196-204, 1994.

43. Sánchez-Soto P. J. et al., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 39, 119-134, 2000.
44. Sánchez E., García-Ten M., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 45, 1-12, 2006.
45. Bachiorini A., Bottino G., Stafferi L., Ceramurgia, 6, 233-238, 1981.
46. Decler J., Viaene W., Appl. Clay Sci., 8, 111-128, 1993.
47. Mesa López-Colmenar J. M^a, Los materiales cerámicos y vítreos en Extremadura, Ed. J. M^a Rincón, UNED e ICV (CSIC), Mérida, págs. 6-31, 1988.
48. Sánchez-Soto P. J., Justo A., Jiménez M. C., Pérez J. L., Raigón M., Pascual J., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 33, 199-205, 1994.
49. Sánchez-Soto P. J. Ruiz-Conde A., Bono R., Raigón M., Garzón E., J. Thermal Anal. Calorim., 90, 133-141, 2007.
50. Sánchez Conde C., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 7, 293-321, 1968.
51. Mackenzie R. C., Differential Thermal Analysis, Vol. I, Academic Press, London, 1970.
52. Schomburg J., Thermochim. Acta, 93, 521-524, 1985.
53. Norris A. W., Taylor D., Thorpe I., Br. Ceram. Trans. J., 78, 102-108, 1979.
54. Escardino Benlloch A., Amorós Albaro J. L., Enrique Navarro J. E., Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 20, 17-24, 1981.
55. Urban H., Babczinski L., Wedemeyer U., Proc. 5 th Meeting of The European Clay Groups, Euroclay'93, Prague, 1983, Editor J. Konta, Charles University, 529-533, 1985.
56. Sanz J., Madani A., Serratosa J. M^a, Moya J. S., Aza de S., J. Am. Ceram. Soc., 70, 837-842, 1988.
57. Pask J. A., Tomsia A. P., J. Am. Ceram. Soc., 74, 2367-2373, 1991.
58. Aksay I. A., Dabbs D. M., Sarikaya M., J. Am. Ceram. Soc., 74, 2343-2354, 1991.
59. Schneider H., Okada K., Pask J. A, Mullite and Mullite Ceramics, Wiley, Chichester, U. K., 1994.
60. Liu K. C., Thomas G., Caballero A., Moya J. S., Aza de S., Acta Metall. Mater., 42, 489-495, 1994.
61. Requena J., Bartolomé J. F., Moya J. S., Aza de S., Guitián F., Thomas G., J. Eur. Ceram. Soc., 16, 249-254, 1996.
62. Carty W. M., Senapati U., J. Am. Ceram. Soc., 81, 3-20, 1998.
63. Chen Y. F., Wang M. C., Hon M. H., J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2389-2397, 2004.
64. Okada K., J. Eur. Ceram. Soc., 28, 377-382, 2008.