

Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones

L.A. DÍAZ RODRÍGUEZ, R. TORRECILLAS

Instituto Nacional del Carbón (CSIC). Dpto. de Química de Materiales
La Corredoria, s/n, 33080 Oviedo. España

La palabra arcilla posee un significado muy distinto según sea el ámbito industrial o científico de su utilización. Aunque hoy en día las aplicaciones de las materias primas arcillosas son muy variadas, es en el ámbito cerámico donde reside el primer origen de su consumo. Por tanto, es aquí donde se ha centrado este trabajo para exponer, en primer lugar, una definición del concepto arcilla y, con posterioridad, establecer una clasificación de las arcillas según criterios cerámico-geológicos. Se describen los distintos tipos existentes en la Naturaleza y se hace mención a su mineralogía, propiedades en general y usos principales. Finalmente, se exponen las arcillas españolas de aplicación cerámica, y su distribución dentro del territorio español.

Palabras clave: arcilla, definición, arcillas cerámicas, tipos, arcillas comunes, arcillas especiales, caolines primarios y secundarios

Ceramic clays: a review of their different types, meanings and applications

Clay is a word which has many meanings depending on the use to which it is put. However, it is in the ceramic field where the application of clay began and so it is here where this work will try to find a definition and establish a classification based on ceramic-geological criteria. The different kinds of clays found in Nature and their mineralogy are discussed in detail. Their properties and main uses are pointed out and finally the geographical and geological distribution of Spanish clays which have ceramic applications is presented.

Key words: clay, definition, ceramic clays, types, common clay, special clays, kaolin, ball clay, fire clay, flint clay

1. INTRODUCCIÓN

El concepto de "arcilla cerámica" converge hacia la aplicación industrial más habitual y de mayor raigambre dentro de la historia de la Humanidad: la utilización del barro para la confección de los primeros recipientes u otros utensilios, tanto crudos como cocidos, empleados por nuestros antepasados. La Historia Geológica de la Tierra, desde los albores arcaicos (4500 m.a.) hasta el Cenozoico (Cuaternario: 1,6 m.a.), procuró a los primigenios pobladores (aparición del hombre hace unos 2 m.a.) un conjunto de sedimentos con unos variados afloramientos de materiales arcillosos. Así, estos hombres primitivos pudieron tener a su disposición una serie de materias primas arcillosas para comenzar el desarrollo de la actividad cerámica, cuya expansión fue totalmente paralela al de su capacidad intelectual.

El diccionario de la Real Academia Española dice con respecto a la palabra arcilla: "Substancia mineral, ordinariamente blanca, combinación de sílice y alúmina; empapada en agua, da olor característico y se hace muy plástica, y por la calcinación pierde esta propiedad y se contrae (arcilla figulina: la que contiene caliza, arena, óxidos de hierro, etc., y es de uso corriente en alfarería)". Desde que en 1546 el concepto arcilla fuese introducido por vez primera por Agrícola (1), son numerosas las monografías y publicaciones donde se pueden encontrar variadas definiciones de las arcillas o una exposición de su terminología, siempre tan extensa, que suscita encontradas opiniones, sobre todo si intervienen diferentes colectivos científicos, organismos,

comités de trabajo y profesionales afines. En este sentido, la nomenclatura científica es bastante amplia, existiendo abundantes revisiones que pueden ser consultadas en diversas obras de referencia (2)(3) y generalmente esa nomenclatura tiende a desorientar, tanto al industrial como al consumidor, con variadas diferencias de opinión, ya que no existe una definición concreta del término "arcilla" que satisfaga a todos, aunque sin embargo este término sea generalmente entendido por quienes lo utilizan. Además, existen trabajos diversos acerca de las materias primas cerámicas, en general, y sus respectivos yacimientos (4), también de los depósitos de arcillas y caolines (5) (6) (7) pero en ninguno de ellos se aborda la problemática sobre nomenclatura que la palabra arcilla conlleva. En esta breve revisión, subjetiva hacia un campo determinado de la ciencia, se intentará hacer una escueta descripción del significado de las arcillas cerámicas "sensu stricto", sus diferentes tipos, así como también sus principales aplicaciones en este sector industrial.

2. DEFINICION DE ARCILLA Y CLASIFICACION

El término "arcilla" encierra en sí mismo un significado bastante ambiguo que requiere varias acepciones para su comprensión (tamaño de partícula, mineralogía, petrografía, propiedades físicas, etc.). Las arcillas son fruto de los agentes de

meteorización físico-químicos actuantes sobre la roca madre original y se las puede considerar como unas acumulaciones naturales, consolidadas o no, de tamaño de grano fino ($< 1 \mu\text{m}$ según los químicos que estudian los coloides, $< 2 \mu\text{m}$ según los mineralogistas e investigadores del suelo, y $< 4 \mu\text{m}$, según los sedimentologistas) y constituidas por variados minerales arcillosos (silicatos aluminicos hidratados, con iones principalmente de Mg, Fe, K y Na) y otros minerales acompañantes como el cuarzo, los feldespatos, los carbonatos, etc. Además, salvo excepciones, poseen un comportamiento físico muy peculiar frente al agua cual es la plasticidad, e incluso endurecen cuando son secadas o sometidas a tratamientos térmicos a alta temperatura. Como se puede observar, en la definición del término arcilla intervienen tres aspectos fundamentales como son el tamaño de grano, la composición mineralógica y, por ejemplo, entre otras, una propiedad física fundamental, su plasticidad en contacto con el agua. De hecho, la definición más reciente del concepto "arcilla" (8), según la nomenclatura de los comités de la AIPEA y de la Clay Minerals Society (CMS) es la siguiente: "Naturally occurring material composed primarily of fine-grained minerals, which is generally plastic at appropriate water contents and will harden when dried or fired", "Materia prima natural con una constitución de partida compuesta por minerales de tamaño fino, que se comporta plásticamente con el agua y que endurece al ser secada o calentada".

Por otro lado, las arcillas, desde el punto de vista petrográfico, pueden ser clasificadas atendiendo a multitud de parámetros; así, las rocas que contienen minerales arcillosos en su composición pueden clasificarse atendiendo a su mineralogía (ricas en caolinita), a su quimismo (alto contenido en alúmina), a su origen geológico (de tipo sedimentario), a sus propiedades físicas (plasticidad, reología, etc.), a su utiliza-

ción industrial (sector refractario), a su comportamiento geotécnico (ingeniería geológica), etc.

Atendiendo a la mineralogía, como se ha comentado en la definición del comienzo, las arcillas contienen fundamentalmente minerales arcillosos (filosilicatos) y no arcillosos que en conjunto son los que imparten tanto la plasticidad del material como las propiedades de secado y de cocción de las piezas elaboradas con dichas materias primas. El término filosilicato, Weaver (3) lo denomina "physil" de manera abreviada a la palabra y no tiene connotaciones de tamaño de partícula. Así, los "physils", según Weaver (op. cit.), serían los silicatos de aluminio, hierro y magnesio hidratados con estructuras en capas incluyendo a las palygorskitas y las sepiolitas.

Una clasificación generalmente aceptada de la familia de los filosilicatos, se expone en la Tabla 1 (9), pudiendo ser considerado su armazón estructural como un polímero inorgánico constituido por dos estructuras monómeras. Una de ellas es un tetraedro de $[\text{SiO}_4]$ y la otra un octaedro o bien de gibsita (hidróxido de aluminio) o de brucita (hidróxido de magnesio) (Fig. 1). Cuando un conjunto de tetraedros comparte entre sí tres vértices formando una hoja continua, se obtendrá una hoja tetraédrica, mientras se obtendrá una hoja octaédrica cuando dichos octaedros estén en contacto unos con otros conformando una cara triangular (Fig.1). Además, cuando el catión octaédrico es de tipo Al^{3+} o Fe^{3+} el balance de carga dentro del retículo del mineral arcilloso requiere que sólo dos de cada tres posiciones octaédricas estén llenas y la hoja se denomina dioctaédrica. Por el contrario, cuando el catión predominante es de tipo Mg^{2+} o Fe^{2+} todas las posiciones octaédricas presentan un balance de cargas completo y la hoja se denomina trioctaédrica (Fig.2). Por lo tanto, según el apilamiento combinado de estas dos hojas básicas se obtienen las estruc-

TABLA 1.- CLASIFICACIÓN DE LA FAMILIA DE LOS FILOSILICATOS (Di: DIOCTAÉDRICO;Tr: TRIOCTAÉDRICO) EN RELACIÓN CON SU MINERALOGÍA CORRESPONDIENTE [SEGÚN (9) Y (62)].

Tipo de capa	Grupo (X= carga)	Subgrupo	Minerales
1:1	Caolín / serpentina $X \sim 0$	Caolines (Di) Serpentinas (Tr)	caolinita, dickita, nacrita crisotilo, antigorita
2:1	Talco / pirofilita $X \sim 0$	Talcos (Tr) Pirofilitas (Di)	Talco Pirofilita
	Esmectita $X \sim 0,2-0,6$	Montmorillonitas (Tr) Saponitas (Di)	montmorillonita saponita
	Vermiculita $X \sim 0,6-0,9$	Vermiculitas dioctaédricas y trioctaédricas	vermiculita dioct. vermiculita trioct.
	Mica $X \sim 1-2$	Micas y micas frágiles dioctaédricas y trioctaédricas	biotita, moscovita, clintonita, margarita
2:1:1	Clorita $X \sim \text{variable}$	Cloritas dioctaédricas y trioctaédricas	clinocloro, chamosita, sudoita, nimita
2:1 Capas invertidas	Sepiolita / palygorskita	Sepiolitas Palygorskitas	sepiolita, loughlinita, palygorskita

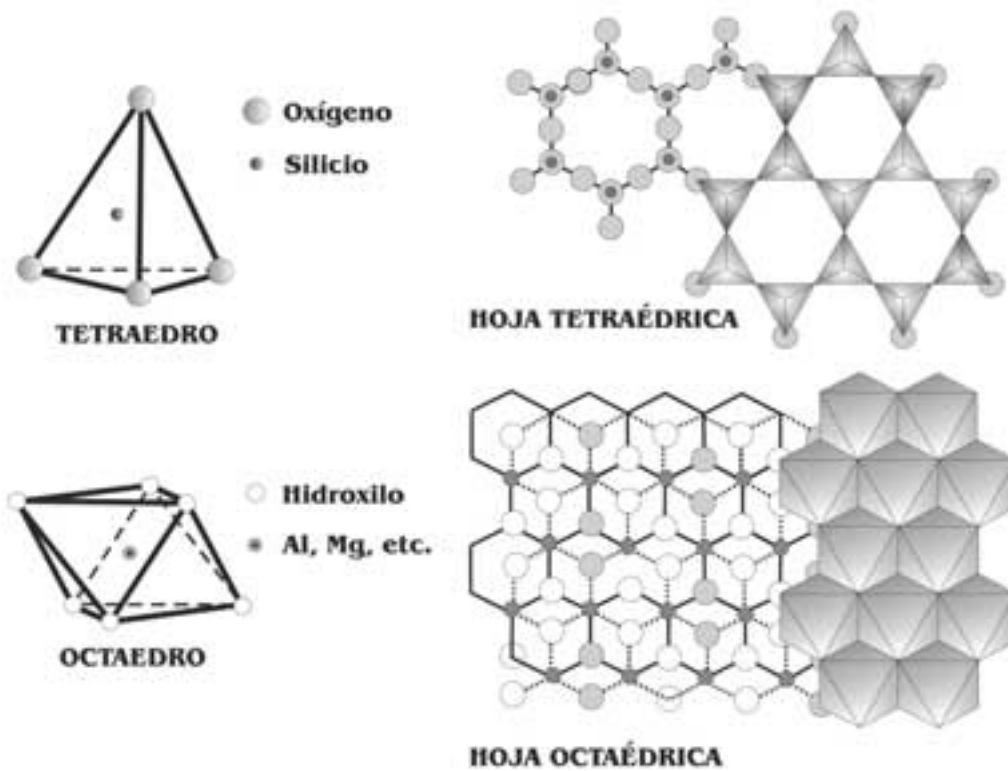


Fig.1.- Estructuras monómeras básicas de los filosilicatos junto con la disposición en hoja tetraédrica y octaédrica que presentan.

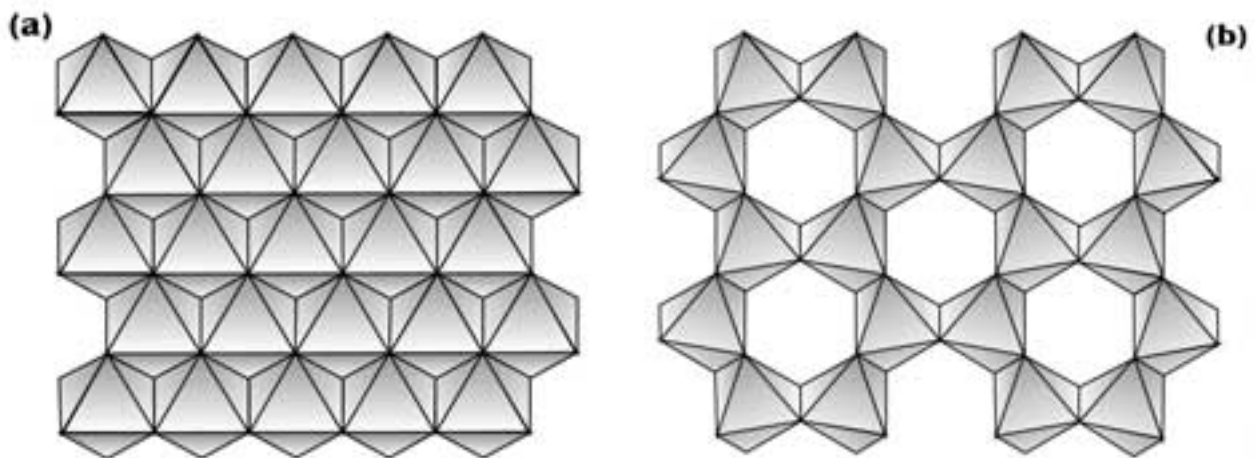


Fig. 2.- a) Vista parcial de una hoja octaédrica (con una ocupación completa); b) en una hoja trioctaédrica 1/3 de los octaedros no están ocupados y la distorsión de la red favorece la presencia de posiciones vacantes.

turas de la familia de los filosilicatos. La ordenación de este apilamiento, a semejanza de una secuencia digital como las que existen en biología molecular, constituye una de las principales maneras para poder clasificar a esta familia tan compleja y con diferentes asociaciones. Existen tres grupos fundamentales que se resumen en la Figura 3. Los filosilicatos de tipo 1:1 están constituidos por una hoja tetraédrica y una hoja octaédrica (capas TO). Los del tipo 2:1 poseen una hoja octaédrica insertada a modo de sándwich entre dos hojas tetraédricas (capas TOT). Los filosilicatos 2:1:1 poseen una hoja octaédrica adicional intercalada entre dos capas TOT.

En este artículo, teniendo en cuenta la definición de yacimiento (10): "Sector de la corteza terrestre en el que a raíz de uno u otro proceso geológico se produjo la acumulación de una sustancia mineral, que puede utilizarse industrialmente, dadas su cantidad, calidad y condiciones del yacimiento", las arcillas, que están englobadas dentro del grupo de yacimientos minerales no metálicos, se han dividido, desde el punto de vista cerámico-geológico, según el organigrama de la Tabla 2. Con esta clasificación se pretende ubicar a todo material arcilloso existente en la Naturaleza dentro de su grupo correspondiente y a partir de ahí describir su composición y aplicaciones cerámicas. Este uso

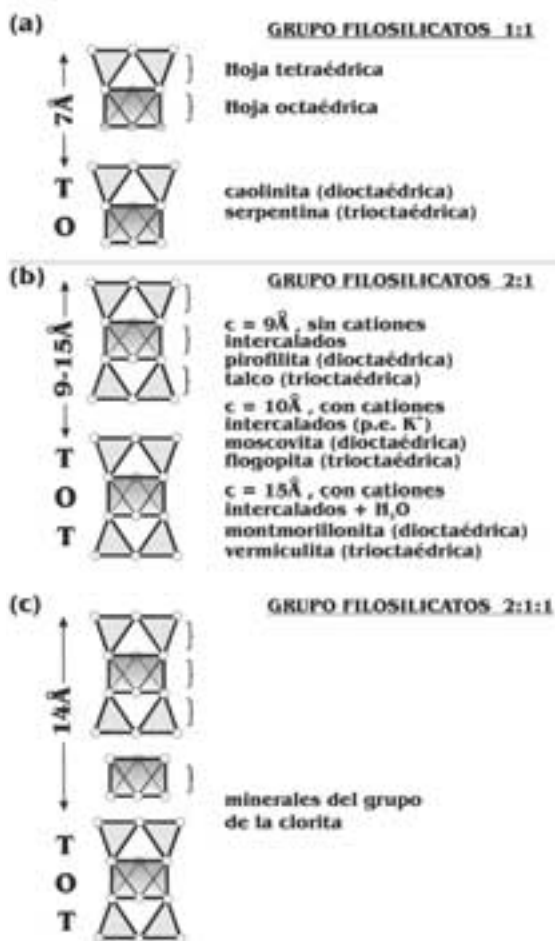


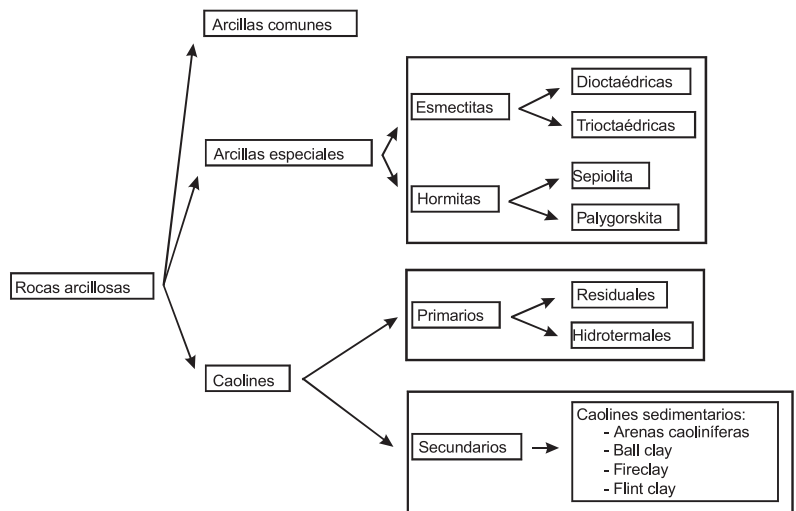
Fig. 3.- Representación estructural esquemática de los tres grupos principales de la familia de los filossilicatos [tomado de Putnis (62)].

cerámico de las rocas arcillosas se sustenta principalmente en los grupos de las arcillas comunes y el de los caolines, quedando las arcillas especiales en segundo término ya que, aunque el sector cerámico es uno de los que utiliza una amplia variedad de todo tipo de materias primas, por algunas de sus propiedades físicas, como son por ejemplo sus comportamientos tanto reológico como frente al secado, no son muy adecuadas emplearlas en grandes proporciones. Tampoco serán descritos los depósitos de talcos y pirofilitas que aunque son minerales del grupo de los filossilicatos y se emplean en determinadas aplicaciones cerámicas poseen una entidad propia como minerales industriales y una génesis totalmente distinta al resto de las arcillas que se van a describir.

3. ARCILLAS COMUNES

Por "arcilla común" o "common clay" ("miscellaneous clay") (7) se sobreentiende a toda materia prima arcillosa de amplia distribución de afloramiento, que, por sus propiedades físicas y sus no muy exigentes especificaciones químico-mineralógicas, se utiliza, principalmente, en el sector cerámico de la construcción y en alfarería. Su constitución mineralógica es muy variada y posee minerales arcillosos funda-

TABLA 2.- ESQUEMA GENERAL DE CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES ARCILLOSOS DE APLICACIÓN CERÁMICA



mentalmente del grupo de las micas (illitas, moscovitas, etc.) y en menores proporciones los de los grupos del caolín, cloritas, esmectitas y hormitas. La presencia de desgrasantes, como el cuarzo, los carbonatos, etc., y sus diferentes tamaños de grano hace que sus propiedades cerámicas sean muy variadas, tendiendo hacia plasticidades bajas y puntos de vitrificación inferiores a los 1100°C.

Los principales usos a los que se destinan estas arcillas son para la industria de la construcción, como ladrillos huecos o caravista, tejas, y azulejos para pavimentos y revestimientos. También se emplean en el sector de la alfarería, en las industrias del cemento y como agregados ligeros. El color del producto acabado lleva una componente roja característica, originada por los altos contenidos en óxidos de hierro que suelen estar por encima del 2-2,5%.

Es imposible resumir en pocas palabras la distribución del conjunto de materiales útiles como arcillas comunes dentro de la Península Ibérica pero los trabajos de investigación existentes al respecto son muy numerosos (11)(12)(13)(14)(15)(16)(17)(18)(19)(20)(21)(22)(23)(24). Sí se puede señalar, por ejemplo, que la industria de baldosas cerámicas en España, tanto para pavimentos como para revestimientos, es la segunda productora mundial (datos de 2000) (25) con alrededor de 621 Mm², que representan más de 4.000 millones de dólares USA.

4. ARCILLAS ESPECIALES

Aunque este grupo de arcillas no tiene una marcada representatividad en el campo cerámico intentaremos describirlas brevemente. El término "arcillas especiales" engloba a un conjunto de arcillas comerciales con una mineralogía concreta y unas propiedades físicas determinadas. Están compuestas por minerales arcillosos de dos grupos diferentes (*el grupo de las esmectitas y el grupo de las hormitas*), pero con un origen geológico íntimamente relacionado entre sí. Sus propiedades físicas compiten mutuamente, destacando, entre otras, sus propiedades reológicas, su alta superficie específica y su alto poder de adsorción.

TABLA 3 .- NOMENCLATURA DE LAS ARCILLAS ESPECIALES SEGÚN SU COMPOSICIÓN MINERALÓGICA JUNTO CON LOS DIVERSOS SINÓNIMOS Y TÉRMINOS DE CADA PAÍS.

MINERAL PRINCIPAL	TÉRMINOS SINÓNIMOS	TÉRMINOS DEL PAÍS
Montmorillonita Sódica	Bentonita sintética Bentonita sódica Bentonita hinchable Bentonita activada sódica Bentonita cambiada sódica	Bentonita Wyoming o Western (USA) Bentonita (UK)
Montmorillonita Cálcica	Bentonita cálcica Sub-Bentonita Bentonita no hinchable	Bentonita Southern (USA) Bentonita de Texas (USA) Fuller´s Earth (UK) Tierras de Batán (España)
Montmorillonita De magnesio	Saponita (piedra jabón) Amargosita	White Bentonita (USA)
Montmorillonita De potasio	Metabentonita	
Montmorillonita de magnesio y Litio	Hectorita	
Palygorskita	Atapulgita Lana de montaña	Fuller´s Earth (USA) Tierras de Batán (España)
Sepiolita	Espuma de mar Lana de montaña	
Sepiolita sódica	Loughlinita	

El estudio de este tipo de arcillas se ve dificultado por la amplia profusión de nombres comerciales que poseen, a veces relacionados con su lugar de procedencia. En la Tabla 3, se exponen diversas denominaciones para este tipo de arcillas.

4.1. Grupo de las esmectitas:

Los minerales arcillosos del grupo de las esmectitas pertenecen a la clase general de los silicatos laminares con la relación 2:1 de hojas de tetraedros y octaedros en la unidad estructural. Existen dos subgrupos, según la naturaleza de la hoja de octaedros, las esmectitas dioctaédricas (montmorillonita, beidelita, nontronita) y las esmectitas trioctaédricas (ricas en magnesio) (saponita, hectorita, stevensita). El término bentonita, que en un principio se ha referido a una concepción genética de la roca o sedimento de procedencia (26), se conoce actualmente como una arcilla constituida esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, independientemente de su origen o tipo de depósito (Grim, 1972 International Clay Conference, Madrid). La composición química de las esmectitas presenta una gran variabilidad sobre todo relacionado con la amplia gama de sustituciones isomórficas dentro de los miembros del Grupo y con la ocupación del espacio interlamina. Las bentonitas son materiales con una gran capacidad de cambio catiónico, elevada área superficial y unas determinadas propiedades coloidales (capacidad de hinchamiento e interacción con compuestos orgánicos). Así, por ejemplo, es frecuente clasificarlas en función de la relación capacidad de cambio catiónico e hinchamiento y por ello podemos tener bentonitas muy hinchables (sodio, litio) y poco hinchables (calcio, magnesio, hierro, potasio). Las principales aplicaciones industriales de las bentoni-

tas son muy amplias (27) y este tipo de arcillas no es empleado en grandes concentraciones en el sector cerámico. Preferentemente son usadas como aglomerantes de las arenas de moldeo en la industria refractaria y también, en pequeños porcentajes, en las industrias cerámicas de los esmaltes y de la porcelana para optimizar la plasticidad y la resistencia mecánica en verde de las piezas. Los yacimientos de bentonita en España se encuentran fundamentalmente dentro de las provincias de Almería (75% de la producción total) y en Toledo, el 25% restante (28).

4.2. Grupo de las hormitas:

Los minerales del grupo de las hormitas pertenecen a la clase general de silicatos en cadena del tipo 2:1 (textura fibrosa). Los minerales pertenecientes a este grupo son la sepiolita y la palygorskita, que son filosilicatos magnésicos cuya morfología fibrosa constituye una de sus peculiaridades. El término palygorskita procede de la localidad Palygorsk en la provincia de Perm (Rusia) y también se la conoce con la palabra sinónima "atapulgita", derivada de la localidad de Atapulgus (Georgia, EEUU), que suele ser el nombre comercial como se la conoce. El nombre de sepiolita procede de la palabra sepia, dado que el esqueleto de este cefalópodo es muy ligero y poroso como el mineral en sí. Además a la sepiolita se la ha denominado como espuma de mar, cuero de montaña, madera de montaña, etc., conceptos que también han sido aplicados tanto a la palygorskita como a los asbestos. Además, en los Estados Unidos, el término "fullers´earth" se aplica a las arcillas ricas en hormitas (sepiolita y la palygorskita) utilizadas como sorbentes, blanqueantes, etc., sin embargo, en UK este mismo término se aplica a las bentonitas cálcicas

cicas por la capacidad que poseen para absorber grasas, aceites o materias colorantes. En España se conocen con el nombre de "tierras de batán" o "tierras del vino" y estas denominaciones son como un cajón de sastre donde se incluyen tanto las bentonitas como la sepiolita y la palygorskita (29). En la Figura 4, se expone un importante yacimiento de arcillas palygorskíticas en el sur de Andalucía (El Cuervo –Sevilla).

La aplicación cerámica de este tipo de arcillas especiales es bastante restringida aunque si se conoce la utilización de sepiolita en la elaboración de la porcelana de la Real Fábrica del Buen Retiro de Madrid cuya actividad transcurre entre los años 1759 y 1808 (30). En España este tipo de arcillas poseen yacimientos muy significativos y de hecho a la sepiolita se la conoce internacionalmente como "The Spanish Mineral" (31). Fundamentalmente, se encuentran dentro de las grandes cuencas continentales terciarias, siendo la Cuenca del Tajo donde están situados los yacimientos de mayor interés. En el trabajo de Galán Huertos (32), se pueden revisar detalladamente las diversas aplicaciones de este tipo de arcillas así como los principales yacimientos en todo el Mundo.

5. CAOLINES

Son las arcillas cerámicas por excelencia tanto por su variedad como por sus amplias aplicaciones industriales. El origen de la palabra es bien conocido y referenciado en toda la literatura científica: "Gauling" expresión china que significa "la montaña alta", que es una aldea del distrito de Fuliang dentro de la provincia de Kiangsi, que era el lugar donde se extraían muestras de arcillas muy blancas para la elaboración, allá por los siglos VII y VIII (A.C), de las porcelanas chinas (33). Pero a partir de ahí, la expresión "caolines" si que constituye todo un conglomerado donde se introducen todos los términos habidos y por haber, sobre todo en el ámbito anglosajón y cuya equivalencia en español es bastante dificultosa por no decir imposible. Una de las definiciones más ampliamente aceptadas sobre la palabra caolín es la propuesta por Ross y Kerr (34), que sería equivalente al término anglosajón denominado "china clay":

"Se entiende por caolín a toda roca masiva compuesta esencialmente por materiales arcillosos con bajo contenido en hierro y generalmente de color blanco o casi blanco. Los minerales arcillosos del caolín son silicatos hidratados de aluminio de composición aproximada $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. siendo la caolinita el mineral principal que caracteriza a la mayor parte de los caolines pero tanto la caolinita como otros minerales del Grupo pueden presentarse en mayor o en menor grado dentro de los caolines"

Otra definición de caolín, de carácter más amplio, promovida en el "Kaolin Symposium" celebrado en el año 1972 en Madrid es la siguiente:

"El caolín es una roca caracterizada por un contenido aprovechable de minerales del Grupo del caolín".

Finalmente, otra buena definición de caolín desde el punto de vista comercial es la efectuada por Patterson y Murray (35):

"Caolín es una arcilla constituida fundamentalmente por caolinita pura o por minerales del Grupo, que en su estado natural o tratada es blanca o casi blanca, que cuece blanco o casi blanco y que puede ser beneficiada para ser utilizada en cerámica blanca, papel, caucho, pinturas y usos similares"

Los minerales del Grupo del caolín o de las kanditas lo forman la caolinita (mineral más común del Grupo), la dickita, la nacrita, la halloysita y la metahalloysita.



Fig 4. -Depósito de arcillas palygorskíticas en la localidad de El Cuervo (Sevilla).

En la clasificación propuesta en este trabajo, los caolines se han separado en dos subgrupos principales: el de los caolines primarios y el de los caolines secundarios.

5.1. Los caolines primarios

Este tipo de caolines han sido generados "in situ", prácticamente sin transporte físico (depósitos autóctonos), a partir de la roca madre original rica en feldspatos u otros silicatos aluminicos. Entre los principales factores influyentes se pueden citar (10):

El clima, que juega un importante papel en todos estos procesos. La temperatura tiene una influencia decisiva en el desarrollo del perfil de la corteza de meteorización. Así, en las regiones polares, donde las precipitaciones se dan en forma de nieve, la corteza de meteorización es prácticamente inexistente y a medida que las condiciones climáticas son más favorables desde los polos hasta los trópicos esa zona de alteración se ve favorecida.

La composición de las rocas primarias es la que va a marcar en gran medida la corteza de meteorización que se forme. Así las rocas ácidas (ricas en minerales ricos en Al_2O_3 y SiO_2) van a ser las más favorables a ser transformadas en arcillas.

Las estructuras geológicas son las que van a condicionar la morfología de algún tipo de yacimiento. Los fenómenos tectónicos (levantamiento o hundimiento de bloques) e incluso las vías de circulación de los fluidos hidrotermales, a través de la red de fisuras generada, harán que se transforme la roca madre original.

El relieve del terreno va a favorecer la formación de una amplia corteza de meteorización. Así, los relieves con topografías de colinas medianas van a asegurar la percolación de las lluvias hasta el nivel freático asegurando un intercambio catiónico bajo la influencia del drenaje de la base local de la erosión.

La hidrogeología del terreno también va a tener un papel muy importante. Los yacimientos primarios residuales se van a formar en la zona de aireación por encima del nivel de las aguas subterráneas.

La Edad Geológica de formación de los caolines primarios está ligada a periodos orogénicos o postorogénicos de la Historia Geológica de la Tierra. Las mejores condiciones físico-

químicas para la formación de los yacimientos de meteorización en medios naturales se dieron durante largos periodos de interrupción de la sedimentación marina, al retroceder el mar.

5.1.1. LOS YACIMIENTOS DE CAOLÍN RESIDUALES

Los yacimientos de caolín residuales se forman en la corteza de meteorización de cualesquiera rocas feldespáticas, en granitos y otras rocas metamórficas. Así, en los climas tropicales húmedos, asociados a abundantes lluvias, la meteorización en profundidad es muy intensa y actúa tanto sobre los cationes más móviles como el Na, Ca y Mg como el Fe y K, enriqueciendo el terreno con cationes como el Al y el Ti. Todo ello provoca la formación de depósitos arcillosos fundamentalmente de tipo caolinítico, donde el medio ácido existente origina la lixiviación del hierro de los productos de la corteza de meteorización por los ácidos húmicos que surgen en condiciones de una vegetación exuberante en climas calurosos con temporadas alternantes de lluvia y sequía. Cuando el nivel de las aguas freáticas va descendiendo lenta y sincrónicamente a la acción de la descomposición química de las rocas subyacentes, se producen potentes y concentradas cortezas de meteorización. En su último extremo, estas acumulaciones se transforman en depósitos bauxíticos.

En España este tipo de caolines residuales se localiza preferentemente en el noroeste de la Península Ibérica, en concreto en la provincia de Lugo (Burela y Paraños) (36). Los depósitos de Burela son producto de la meteorización de volcanitas ácidas y poseen como mineral arcilloso principal dentro del Grupo de las kanditas la halloysita. El caolín residual de Paraños procede de la alteración de rocas graníticas. Este tipo de caolines tiene un alto valor añadido dada su blancura y abundancia de fracciones finas, siendo su utilización preferencial como cargas y para cerámica (porcelana).

5.1.2. LOS CAOLINES HIDROTERMALES

Son caolines que se suele encontrar en rocas ácidas ígneas y metamórficas y se originan por la circulación de fluidos calientes a través de las fisuras o estructuras geológicas del terreno o bien por el calor desprendido durante el lento enfriamiento de las masas graníticas intrusivas sobre los materiales suprayacentes. Precisamente las rocas graníticas con micas no biotíticas son las rocas de caja más favorables a los procesos de caolinización hidrotermal (37). En España, este tipo de depósitos caoliníferos no es muy frecuente y suele solaparse con los depósitos de tipo residual por lo que resulta verdaderamente difícil su diferenciación (38). Así, como señalan Galán y Espinosa (38), depósitos de tipo hidrotermal en España se encuentran en el municipio de Laxe (La Coruña) y en las provincias de Toledo y Segovia donde abundan la caolinita bien cristalizada y la halloysita. Estos materiales son muy apreciados como carga y en cerámica blanca en general.

5.2. Los caolines secundarios

5.2.1. CAOLINES SEDIMENTARIOS

Constituyen el grupo más abundante dentro los caolines. Se originan por la erosión y el aporte de materiales de distintos

orígenes que son transportados a las cuencas sedimentarias y por diversos mecanismos de precipitación (autigénesis) o alteración por enterramiento o diagénesis, los minerales de la arcilla recrystalizan y constituyen unas determinadas litofacies con abundante caolinita (p.e. facies siderolítica). Los minerales del grupo del caolín suelen formarse en estadios muy avanzados de meteorización química, con elevado drenaje. Los yacimientos de caolín sedimentarios están ampliamente representados en España y se asocian, en general, a dos de las formaciones continentales tanto en la Cordillera Cantábrica como en la Cordillera Ibérica: la facies Wealdense y la facies Utrillas. También merecen ser reseñados los depósitos caoliníferos presentes en las cuencas terciarias gallegas (16)(18)(39).

5.2.1.a. Las arenas caoliníferas

Como su nombre indica, son arenas con un mayor o menor contenido en minerales del grupo del caolín (free slaking)(40) que se recupera mediante un procesamiento previo a través de un desenlodado primero del Todo-Uno y un posterior refinado de las fracciones más finas. Finalmente, mediante hidrociclones y centrifugado, se consiguen fracciones granulométricas por debajo de 5 micras para tener un producto caolinítico concentrado y vendible. Normalmente suelen estar constituidas, en el mejor de los casos, por un 80% de cuarzo y un 20% de minerales caoliníticos (caolinita fundamentalmente), con proporciones muy inferiores de feldespatos y micas. Son caolines con un alto valor añadido y se utilizan para el estucado, la industria cerámica y como cargas en las industrias del caucho y el papel.

Las arenas caoliníferas en España están presentes fundamentalmente en las facies Weald (Neocomiense) y en la Formación Utrillas (Albiense Superior), pertenecientes ambas al Cretácico Inferior. La facies Wealdense española fue estudiada, en cuanto a su génesis, por López Aguayo y Martín Vivaldi (36). Estos autores señalan que los procesos de caolinización que se observan en las numerosas series wealdenses españolas son fruto de la transformación del feldespato a caolinita, a través de un paso intermedio micáceo, fundamentalmente basándose en que la asociación principal de las series está compuesta por "caolinita e illita. Los estudios mineralógicos llevados a cabo en los materiales wealdenses en Cantabria (Grupo Cabuérniga y Grupo Pas, la primera gran Unidad Litoestratigráfica del Cretácico) (42) señalan al cuarzo como mineral mayoritario, estando los feldespatos (K, Na-Ca) como accesorios o trazas y siendo la fracción arcillosa mayoritaria la "asociación "caolinita - mica" o viceversa con trazas de vermiculita, cloritas y esmectitas. La Formación Bárcena Mayor, con una potencia comprendida entre los 600 y 100 m de sur a norte de Cantabria respectivamente, perteneciente al Grupo Pas y constituida por areniscas amarillentas y blanquecinas muy micáceas y con intercalaciones lutíticas grises y rojas con restos de troncos vegetales carbonizados, es donde se puede encontrar arenas caoliníferas de facies Weald susceptibles de ser explotadas aunque los porcentajes de arena pueden alcanzar hasta el 90% del total.

La facies Utrillas, de carácter continental, se compone de diversos tramos arenosos y limo-arcillosos de colores vivos y de potencias variables. Las arenas son caoliníferas y el contenido en caolinita y su grado de cristalinidad es superior en comparación con las arenas caoliníferas wealdenses. En esta Formación se encuentran los principales depósitos explotables de caolín extraído de las arenas caoliníferas. Merece ser

destacado el yacimiento de Poveda de la Sierra (Guadalajara). En la Tabla 4, se puede contemplar algunas de las características principales de este tipo de caolines.

5.2.1.b. Arcillas "ball clay"

El término, de procedencia inglesa, que no tiene una clara equivalencia en español, se deriva de un original método de extracción existente en el SW de Inglaterra donde, mediante unas herramientas especiales, se cortaban cubos de arcilla de unos 23 cm de lado. Durante su manejo y transporte, antes de alcanzar los alfares u otros centros cerámicos de producción, se producía la pérdida de sus aristas debido a su elevada plasticidad y paulatinamente se redondeaban dichos cubos. Por eso, en los primeros tiempos la comercialización se llevaba a cabo en forma de bolas de arcilla (43). Las arcillas "ball clay" son una mezcla de tamaño de grano muy fino de un 70% de caolinita desordenada, con micas, cuarzo, cloritas y materia orgánica. Estas arcillas, denominadas también como grasas (44), son altamente plásticas, y mientras su color natural puede ser oscuro por la presencia de materia orgánica, su color de cocción es casi blanquecino y además son muy apreciadas en la industria cerámica. Precisamente esa diferencia de color de cocción entre las arcillas "ball clay" (casi blancas) y el caolín "sensu stricto" (china clay) (blanco) es alguna de las distinciones entre ambos materiales. En el ámbito mundial, los depósitos de "ball clay" más conocidos son de Edad Terciaria y no han sido encontradas referencias de depósitos en materiales paleozoicos, ya que por fenómenos diagenéticos su localización en épocas tan antiguas las transformaría en materiales más compactos, menos plásticos y con cierta pizarrosidad (shales). Teniendo en cuenta estas últimas consideraciones, es en determinadas cuencas terciarias gallegas (Puentes de García Rodríguez, Maceda, Meirama, Lendo, etc) (Fig.5) donde podemos encontrar, asociadas a lechos lignitíferos, arcillas de tipo "ball clay" (16)(18)(39)(45).



Fig. 5.- Afloramientos terciarios en Galicia (16).

TABLA 4.- CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS DE LOS TIPOS DE ARCILLAS DE APLICACIÓN CERÁMICA EN ESPAÑA

PROPIEDADES	China clay ⁽¹⁾	Arenas caoliníferas ⁽²⁾	Ball clay ⁽³⁾	Fire clay ⁽⁴⁾
- 2 micras (%)	39	54,90	65	70,2
caolinita (%)	74	73	95	75
mica (%)	20	3	<5	10
cuarzo (%)	-	4	<5	10
feldespatos (%)	6	20	-	<5
SiO ₂ (%)	51,0	47,0	45,5	54,5
Al ₂ O ₃ (%)	36,0	39,0	38,57	27,21
Fe ₂ O ₃ (%)	0,72	0,48	0,49	1,57
TiO ₂ (%)	0,02	0,12	0,60	1,08
CaO (%)	0,05	0,10	0,42	0,26
MgO (%)	0,23	0,07	-	0,67
K ₂ O (%)	1,30	0,29	0,50	3,73
Na ₂ O (%)	0,03	0,14	0,02	0,38
Ppc (%)	11,3	12,8	13,51	10,58

(1) ECESA (Burela, Lugo)

(2) CAOBAR,S.A. (Poveda de la Sierra, Guadalajara)

(3) Cuenca de Tuy (Pontevedra) (39)

(4) Llano (Pantano del Ebro, Cantabria)

5.2.1.c. Arcillas "fire clay"

Es un término confuso, dependiendo del país en que nos encontremos, y se deriva de la aparición de este tipo de arcillas en los medios sedimentarios carboníferos en Gran Bretaña, por lo que se suelen denominar "underclay", y también en el este de los Estados Unidos, donde se conocen como "refractory clay". Por otro lado, como señalan Bates y Jackson (46) la denominación "underclay" se aplica a los materiales detríticos finos, arcillas, infrayacentes a lechos de carbón, representando antiguos suelos donde las plantas antes de convertirse en carbón enraizaron. Al contrario que los caolines "sensu stricto" (china clay) y las "ball clay", las arcillas de tipo "fire clay" no cuecen de color blanco y manifiestan un cierto comportamiento refractario. Se presentan con coloraciones grises de tonalidades más o menos intensas. Mineralógicamente constan de caolinita e impurezas de otros minerales arcillosos, preferentemente micas, además de cuarzo, pirita, materia orgánica, etc. Se podría decir además, que las arcillas "fire clay", según el grado de maduración debido a los procesos de lixiviación soportados por el sedimento, se ordenan de menor a mayor grado de cristalinidad de la caolinita y del contenido en Al_2O_3 desde el subtipo "plastic clay", "semiplastic", "semi-flint", "soft-flint", "hard-flint", hasta las arcillas superaluminosas (constituidas por caolinita y minerales bauxíticos como el diasporo o la bohemitita, que son conocidas como "burley clay" o arcillas con nódulos oolíticos) respectivamente (47). Estas arcillas superaluminosas en Brasil se denominan *agalmatolitos* o *filitos cerámicos* (mezclas de diasporo y pirofililita), en Japón se nombran como "roseki" (arcillas pirofilíticas) y en España como pizarras aluminicas o sericíticas (ricas en caolinita micas y con pirofililita). Los agalmatolitos también son conocidos como pagoditas o rocas pirofilíticas, que simulando al jade eran empleadas por los artesanos chinos para la elaboración de pequeñas figuras talladas o pagodas en miniatura (48). A escala mundial, son los sistemas geológicos del Carbonífero y del Cretácico los que presentan las condiciones más favorables para albergar depósitos de arcillas "fire clay".

En España este tipo de arcillas caoliníferas sedimentarias está relacionado fundamentalmente con las facies sedimentarias donde se encuentran los depósitos de arenas caoliníferas (facies Weald y Utrillas) y en determinadas cuencas terciarias gallegas (18). En general, pertenecen al subtipo "plastic clay" y se presentan en colores grises y abigarrados. Hay que resaltar los depósitos del Val de Ariño, en el Bajo Aragón (Teruel), asociados a lechos de lignito (Formación Escucha y Formación Utrillas) que se emplean en varios sectores cerámicos como son los pavimentos de pasta blanca y porcelánicos, así como en esmaltes, engobes, pastas para loza, porcelanas y sanitarios y también en el sector de los refractarios. Los yacimientos más importantes de la Comunidad Valenciana se localizan en una ancha banda de dirección NO-SE del norte de Valencia, que partiendo de Aras de Alpuente y Alpuente llega hasta Villar del Arzobispo (44). También se pueden citar las arcillas del tipo "underclay" de la Formación Las Rozas (Miembro Areniscas y Lignitos del Ontañón) (Aptiense Superior)-Albiense Inferior) (Fig. 6), en las cercanías de Reinosa (Cantabria), que pueden ser utilizadas para productos de revestimiento porosos de cocción blanca e incluso para loza calcárea y gres artístico (42). Las investigaciones llevadas a cabo en Galicia por el IGME (16)(18) dentro de siete cuencas terciarias de dicha Comunidad (Fig.5) han puesto de manifiesto dos áreas de interés en cuanto a la existencia de arcillas



Fig 6. Aspecto de los niveles de arcillas "fire clay" subtipo "plastic clay" y "underclay dentro de la Fm. Las Rozas en los alrededores de la localidad de Llano (borde sur del Pantano del Ebro, Cantabria).

del tipo "fire clay", concretamente en las cuencas de Meirama y El Grove, que pueden ser empleadas en la industria de los refractarios silicoaluminosos y en la fabricación de cementos blancos.

5.2.1.d. Arcillas "flint clay"

El término "flint clay" (o "caolín pétreo" en español) se puede definir como una roca arcillosa microcristalina y muy compacta compuesta fundamentalmente por minerales del grupo del caolín que posee una fractura concoidea y no se desmorona por acción del agua de lluvia ("non-slaking") (40). Este tipo de caolines sedimentarios fue descrito por vez primera a finales del siglo XIX en los Estados Unidos por los extractores de materias primas arcillosas cuando quedaron impresionados por el aspecto morfológico y duro que presentaban algunos niveles estratigráficos, similares en comparación a las conocidas por aquél entonces como "flint rock" o rocas silíceas tipo pedernal o jaseroide, y a partir de ese momento se denominó "flint clay" a esos niveles (50)(51). Por sus aplicaciones refractarias, este tipo de arcillas compactas sedimentarias se clasifica más bien por motivos económicos o de uso industrial que por criterios genéticos o mineralógicos. Su presencia ha sido reconocida posteriormente en otras partes del Mundo aunque no en depósitos de grandes espesores pero si de una gran continuidad lateral, siendo su medio sedimentológico de formación muy variado, desde medios no marinos, fluviales y lagunares, hasta medios sedimentarios relacionados con depósitos de carbón (tonstein beds o capas guía) e incluso depósitos de cenizas volcánicas (52). La mineralogía principal de las arcillas "flint clay" está constituida por minerales caoliníticos bien cristalizados de tamaño muy fino y trazas de minerales micáceos y por minerales no arcillosos fundamentalmente: cuarzo, pirita y minerales pesados. El término "flint clay" representa un tipo de facies y forma parte de una secuencia sedimentológica o estadio de caolinización dentro del medio sedimentario en el que se encuentra la roca arcillosa (51). En determinados trabajos (6,



Fig. 7 Áreas de interés del caolín pétreo asturiano (arcillas "flint clay") (57)

TABLA 5. ANÁLISIS QUÍMICO (% EN PESO) DEL CAOLÍN PÉTREO ASTURIANO (SIN CHAMOTAR) PROCEDENTE DE CUATRO ÁREAS MINERAS SELECCIONADAS (IGME)(57)

ÁREA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ppc
Curiscada	47,72	36,80	0,20	0,90	0,01	0,02	0,20	0,59	13,10
Bárzana	45,60	37,00	0,65	1,70	0,01	0,01	0,13	0,08	14,10
Gorfolí	46,04	37,05	0,70	1,00	0,01	0,07	0,11	1,20	13,12
Farandón	46,80	36,65	0,27	1,04	0,01	0,03	0,11	0,68	13,60

36), se suelen nombrar como "underclay" a ciertos niveles arcillosos con unas propiedades, tanto físicas como mineralógicas, muy similares a los "flint clay" y que suelen encontrarse interestratificados entre lechos de carbón, e incluso se conocen gradaciones como las anteriormente comentadas, que representan progresivas etapas de madurez del sedimento con contenidos en Al₂O₃ cada vez mayores desde el primer subtipo hasta el último y con una ordenación cristalográfica de la caolinita cada vez mayor siguiendo ese mismo sentido (53). Tanto la compactación del sedimento como otros aspectos diagenéticos y composicionales del medio de depósito son los factores fundamentales que conforman este tipo de depósitos (41). Sin embargo, en el presente trabajo, se considera a las arcillas de tipo "underclay" como pertenecientes al grupo de las arcillas fireclay, siguiendo la terminología de Patterson y Murray (54) y Bates y Jackson (46). En sentido amplio, las arcillas de tipo "flint clay" se podrían incluir dentro del grupo "fire clay" teniendo en cuenta la secuencia evolutiva anteriormente expuesta para las arcillas "underclay".

Los principales depósitos de arcillas tipo "flint clay" en España se sitúan en la Cordillera Cantábrica dentro de la Formación Barrios (Ordovícico Inferior), que está constituida en su mayor parte por potentes bancos de cuarcita blanca o

pardo amarillenta entre los que se suelen encontrar esporádicamente intercalados niveles arcillosos, sobre todo a techo de la Formación. En su parte basal, dentro de los niveles cuarcíticos, se intercala una capa de caolín (flint clay) de unos 60-70 cm de espesor, que constituye un nivel guía a escala regional de amplia explotación minera (Fig. 7). El origen de este tipo de depósitos reside en la alteración diagenética de tobas de cenizas volcánicas transportadas eólicamente (55). La composición química (% en peso de óxidos mayoritarios) de algunas de las principales áreas de mayor interés que se encuentran en el Principado de Asturias, se expone en la Tabla 5. A pesar de los numerosos estudios que se han hecho por parte del Instituto Geológico y Minero de España (56)(57) y de otros informes llevados a cabo por el Gobierno del Principado de Asturias (58)(59) para emplear el caolín pétreo asturiano en los sectores, entre otros, de la porcelana y cerámica fina, este tipo de materia prima se emplea fundamentalmente en la elaboración de chamotas de diversos grados y en la industria del clinker de cemento blanco. Hay que señalar, además, que la Formación Barrios, en su parte más alta, presenta una mayor regularidad de interestratificaciones arcillosas de tipo "fire clay" subtipo "plastic clay" de gran interés en el sector de los pavimentos y revestimientos de pasta blanca (60).

5.2.1.e. Arcillas "refractory clay"

El concepto de "refractory clay" (arcillas refractarias), que algunos autores consideran equivalente al de "fire clay" (54), hay que aplicarlo, y en este trabajo así lo recomendamos al grupo de materiales arcillosos con un elevado contenido en alúmina, que normalmente sufren un tratamiento térmico previo antes de tener una aplicación cerámico-refractaria. Por tanto, se podrán utilizar materiales arcillosos con unos requerimientos mínimos en cuanto a contenidos máximos en alúmina y mínimos de impurezas (óxidos de hierro, titanio y otros alcalinos). Así, materiales arcillosos como por ejemplo: los caolines "sensu stricto", las "ball clays", las fireclays y las flint clays, etc., pueden convertirse en materiales de tipo "refractory clay" cuando se chamotan industrialmente (61). Las arcillas de tipo "refractory clay" deben de poseer altos contenidos en Al_2O_3 , tanto las arcillas calcinadas, como las no calcinadas y con muy bajos contenidos en hierro y alcalinos. Así, la norma española UNE-61-001-75 (63) clasifica los refractarios aluminosos atendiendo a su composición química (% en peso de Al_2O_3) en las siguientes categorías:

$Al_2O_3 = 43-45 \%$

$Al_2O_3 = 41-43 \%$

$Al_2O_3 = 39-41 \%$

$Al_2O_3 = 35-39 \%$

$Al_2O_3 = 30-35 \%$

Las arcillas de tipo "refractory clay" por tanto hay que referirlas a aquellos materiales arcillosos que una vez chamotados (precalcinados a alta temperatura) desempeñarán un papel como desgrasantes en las piezas cerámicas tradicionales y de árido en los refractarios silicoaluminosos, e incluso, como se ha comentado anteriormente, algunas de estas arcillas (sin calcinar), por sus elevados contenidos en alúmina, pueden ser adicionadas como ligantes o plastificantes en el conformado de dichos materiales refractarios. En España, el chamotado de las arcillas de denominación "refractory clay" se concentra en dos empresas asturianas en el municipio de Llanera (Arcichamotas, S.L. y Arciresa), que utilizan fundamentalmente los niveles explotables del tipo "flint clay" o caolín pétreo, encajados en la Formación Barrios dentro de la Cordillera Cantábrica, y materias primas importadas.

BIBLIOGRAFÍA

- M.C. Blandy, and J.A. Blandy « De Natura Fossilium (Textbook of Mineralogy) by Georgius Agrícola » Translated from the First Latin Edition of 1546. Geol. Soc. Amer. Special Paper, 63 (1955).
- R.C. MacKenzie, « De Natura Lutorum ». Clays and Clay Minerals, v XI, Proceedings of the Eleventh National Conference on Clays and Clay Minerals, Pergamon Press, 11-28 (1963).
- C.E. Weaver. « Clays, Muds, and Shales ». Amsterdam: Elsevier, 819 pp (1989).
- J. Konta. « Deposits of Ceramic Raw Materials ». Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, Verlag Schmid GmbH, Freiburg, Monograph 1.1.3 (1979).
- J.W. Hosterman. « Clays ». U.S. Geol. Survey Prof. Paper, n° 820, 123-130 (1973).
- C. Guillem Monzonis, y M.C. Guillem Villar. « Materias Primas Cerámicas. Yacimientos de Arcillas y Caolines ». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 4, 201-206 (1988).
- J.F. Bartolomé. « El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones ». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 36, 7-19 (1997).
- S. Guggenheim, and R.T. Martin. « Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees ». Clays Clay Miner., 43, 255-256 (1995).
- G.W. Brindley. « Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification ». Mineralogical Society, Monograph n° 5, London, 495 pp (1980).
- V.I. Smirnov. « Geología de Yacimientos Minerales ». Editorial Mir, Moscú, 654 pp (1982).
- V. Alexandre Ferrandis, J.M^a. González Peña y F. Sandoval del Río. « Estudio físico-químico y tecnológico de arcillas para ladrillería ». Bol. Soc. Cerám. Vidrio, 13, 2, 495-504 (1974).
- A. Escardino Benlloch, J.E. Enrique Navarro y E. Ramos Márquez. « Arcillas cerámicas de la región valenciana. Estudio de algunas arcillas empleadas en la fabricación de azulejos en las provincias de Castellón y Valencia ». Bol. Soc. Cerám. Vidrio 17, 2, 83-90 (1977).
- IGME. « Estimación del potencial de arcillas para la fabricación de tejas y ladrillos ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito, (1981).
- IGME. « Investigación geológica y tecnológica de arcillas en Andalucía ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito, (1982).
- IGME. « Investigación de arcillas en Levante ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito, (1983).
- IGME. « Estudio de exploración y caracterización de las cuencas terciario-cuaternarias de Galicia (1ª Fase) ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito (1984).
- IGME. « Investigación de arcillas en las Islas Canarias ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito, (1985).
- IGME. « Estudio de caracterización y aplicación de las arcillas de siete cuencas terciario-cuaternarias de Galicia ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito (1986).
- IGME. « Posibilidades de rocas arcillosas en Cantabria ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito (1988).
- IGME. « Arcillas en Extremadura ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito (1988).
- IGME. « Aprovechamiento industrial de arcillas en Cantabria ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito (1990).
- IGME. « Proyecto de Investigación de Arcillas en la Región de Murcia ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito (2000).
- G. García Ramos. « Arcillas y otros materiales de interés cerámico de Andalucía. Yacimientos, propiedades y aplicaciones industriales (I) ». Resúmenes del XXXII Congreso Nacional de Cerámica y Vidrio, Almería; Editor Soc. Esp. Cerám. Vidrio (1992).
- C. Fernández, J. García, M. Lombardero, E. Sánchez, y M. Regueiro. « Materias primas cerámicas para pavimentos y revestimientos cerámicos en la región e Murcia ». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 40, 5, 345-354 (2001).
- ASCEM. (2000) « Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos. <http://www.ascer.es>.
- C.S. Ross and E.U. Shannon. « The minerals of bentonite and related clays and their physical properties ». Amer. Ceram. Society Journal, 9, 77-96 (1926).
- I.E. Odom. « Smectite clay minerals : properties and uses ». Phil.Trans.R.Soc.London A311, 391-409 (1984).
- M. Doval Montoya. « Bentonitas ». En "Recursos Minerales de España", Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frías. Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 45-69 (1992).
- IGME. « Panorama Minero de España ». Edita Instituto Geológico y Minero de España, Madrid. (1996).
- C. Mañueco, M. Granados, S. Quero, P. Mena, F.J. Marín, G. Yáñez, M. Beceril, A. López Alonso, L. Cuarta, M. Regueiro, L. Céspedes, J.M. Rincón, M.S. Hernández, S. de Aza, E. Criado, R. Martínez, F.J. Valle, y J.M. Fernández Navarro. « Las porcelanas del Buen Retiro ». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 40, 3, 221-223 (2001).
- G.M. Clarke. « Special Clays ». Industrial Minerals, 216, 25-52. (1985).
- E. Galán Huertos. « Palygorskita y sepiolita ». En "Recursos Minerales de España", Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frías. Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 71-94 (1992).
- L. Zhiyan, y C. Wen. « Cerámica y porcelana de China ». Ediciones en Lenguas Extranjeras, Beijing, 181 pp (1984).
- C.S. Ross and P.F. Kerr. « The Kaolin minerals ». Geol. Surv. Prof. Paper., 135-148 (1931).
- S.H. Patterson and H.H. Murray. « Clays ». En: Industrial Minerals and Rocks, 5th, editor S.J. Lefond, AIME, New York, 585-651 (1984).
- J.M. Mesa López-Colmenar. « Caolín y arcillas caoliníferas ». En "Recursos Minerales de España", Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frías. Textos Universitarios (CSIC) 15. pp 27-44 (1992).
- C.M. Bristow. « World Kaolins: Genesis, exploitation, and application ». Industrial Minerals, 7, 45-59 (1987).
- E. Galán Huertos y J. Espinosa de los Monteros. « El caolín en España: Características, identificación y ensayos cerámicos ». Edita Soc. Esp. Cerám. y Vidrio, Madrid, 230 pp (1974).
- M. Carames Lorite, E. Galán Huertos y S. de Aza Pendás. « Contribución al conocimiento de los depósitos caoliníferos de Pontevedra ». Cuadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe, Ed. Do Castro, La Coruña, 4, 203 pp (1983).
- W.D. Keller. « Kaolin - A most diverse rock in genesis, texture, physical properties, and uses ». Geol. Soc. Am. Bull., 93, 27-36 (1982).
- F. López Aguayo y J.L. Martín Vivaldi. « Mineralogía de las arcillas de la facies Wealdense española. I. Antecedentes, métodos y materiales. II. Cuencas Norte, Levantina y Bética. III. Cuenca Asturiana, discusión y conclusiones ». Estudios Geológicos, 29, 389-437 (1973).
- L.A. Díaz Rodríguez. « Estudio general de los depósitos arcillosos en Cantabria (N. de España): Su uso potencial ». Bol. Geol. Min. 101, 2, 253-269 (1990).
- C. Echlin, C. « Geological Evaluation of a Commercial Ball Clay Deposit ». Ceram. Eng. Sci. Proc., 22, 2, 5-18 (2001).
- F.H. Norton. « Cerámica fina: Tecnología y aplicaciones ». Ediciones Omega, Barcelona, 3ª edición, 505 pp (1988).

45. J. Espinosa Godoy y J. Rey de la Rosa. « Caracterizaciones geológicas de las cuencas terciarias gallegas y su interés económico ». *Tecniterrae*, 52, 58-70 (1983).
46. R. Bates and J.A. Jackson. « Glossary of Geology ». Editor American Geological Institute, Virginia, USA. Third Edition, 788 pp (1990).
47. C.E. Stack y M.A. Schnake. « Refractory clays ». *Industrial Minerals*, 4, 69-77 (1983).
48. P.J. Sánchez Soto y J.L. Pérez Rodríguez. « Características generales, propiedades, yacimientos y aplicaciones de la pirofilita. I: Estructura, síntesis y características térmicas ». *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 37, 4, 285-289 (1998).
49. G. Babarro Ferreiro. « Posibilidades de desarrollo de las arcillas cerámicas de la provincia de Valencia ». En: *I Encuentro entre la Industria de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos y la Minería de Arcillas y Caolines en la Comunidad Valenciana*, Edita Consejería de Industria, Comercio y Turismo de la Comunidad Valenciana, 27, 28 de junio, Castellón, 71-110 (1988).
50. W.D. Keller. « Flint clay and flint-clay facies ». *Clays and Clay Minerals*, 16, 113-128 (1968).
51. W.D. Keller. « The Sedimentology of Flint Clay ». *Jour. Sed. Petrol*, 51, 1, 233-244 (1981).
52. D.R. Chesnut. « Source of the volcanic ash deposit (flint clay) in the fire clay coal of the Appalachian basin ». In *X Int. Congr. Of Carboniferous Stratigr. & Geol. Abs*, 34, Madrid, 145-154 (1983).
53. J.W. Hosterman. « Underclay deposits of Somerset and eastern Fayette counties, Pennsylvania ». *U.S. Geol. Survey Bulletin*, 1363, 17 pp (1972).
54. S.H. Patterson and H.H. Murray. « Kaolin, Refractory Clay, Ball Clay, and Halloysite in North America, Hawaii, and the Caribbean Region ». *Geol. Surv. Prof. Paper*, 1306, 56 p (1984).
55. J.C. García Ramos, C. Aramburu, and C. Brime, « Kaolin tonstein of volcanic ash origin in the lower Ordovician of the Cantabrian mountains (NW Spain) ». *Trabajos de Geología*, 14, 27-33 (1984).
56. IGME. « Investigación de caolines en el Principado de Asturias ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito (1987).
57. IGME. « Estudio integral del caolín en cuatro áreas seleccionadas de Asturias ». Fondo documental del Instituto Geológico y Minero de España. Informe inédito (1990).
58. D.G.M. « Estudio tecnológico para la definición de campos de aplicación del caolín de Asturias ». Fondo documental de la Dirección Regional de Minas del Principado de Asturias. Informe inédito, (1985).
59. I.F.R. « Aplicaciones de los caolines asturianos ». Fondo documental del Instituto de Fomento Regional del Principado de Asturias. Informe inédito (1985).
60. L.A. Díaz Rodríguez y R. Torrecillas. « Estudio Geológico y Caracterización de las Arcillas Existentes en una Concesión Minera en el Entorno de la Sierra de Bodenaya (Salas, Asturias) ». *INCAR-CSIC, Informe Inédito*. 10 pp (1999).
61. M. O'Driscoll. « Clays under fire: The supply of refractory clays reviewed ». *Industrial Minerals*, 4, 29-39 (2000).
62. A. Putnis. « Introduction to Mineral Sciences ». Editor Cambridge University Press, 457 pp (1992).
63. A. Putnis. « Introduction to mineral science ». Editor Cambridge University Press, 457 pp (1992).

Recibido: 10.01.02

Aceptado: 05.08.02

