

# Fases de alta temperatura formadas en arcillas calcinadas por autocombustión de carbón

Elisa Laita, Blanca Bauluz (\*), Alfonso Yuste, María José Mayayo

(1) IUCA- Facultad de Ciencias, Departamento de la Tierra, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza (España)

\* corresponding author: bauluz@unizar.es

**Palabras Clave:** arcillas calcinadas, autocombustión, difracción de rayos-X, mineralogía, microscopía electrónica

**Key Words:** calcined clays, self-combustion, X-ray diffraction, mineralogy, electron microscopy.

## INTRODUCCIÓN

Las arcillas aluminicas con caolinita y/o pirofilita suponen la materia prima más importante en la fabricación de gres y pavimentos cerámicos de alta calidad así como de cerámica refractaria. Dada la importancia industrial que tienen, conocer las transformaciones minerales y texturales que se producen en estos materiales al someterlos a procesos de calcinación es de gran interés. Los procesos de calcinación de arcillas por autocombustión de carbón, como los descritos en este trabajo, generan asociaciones minerales similares a las que forman las cerámicas de alta temperatura.

En este trabajo se describen las fases de alta temperatura y sus texturas formadas en arcillas aluminicas que fueron calcinadas de manera natural por un proceso de autocombustión de carbón (Querol et al., 2008).

Las muestras analizadas fueron tomadas de un afloramiento perteneciente a la base de la Formación Escucha, situado en la Cordillera Ibérica (NE de España), cerca de la mina de carbón de Ariño (Teruel). En dicho afloramiento, los materiales se disponen de manera estratiforme alternando capas de arcillas calcinadas y de carbón subituminoso. Estudios previos indican que las arcillas de esta zona inicialmente estaban formadas por cuarzo, caolinita, illita, micas, materia orgánica y óxidos de hierro y/o titanio (Bauluz et al., 2008), que la temperatura alcanzada por estos materiales debió ser superior a 1050°C y que los periodos de calcinación fueron superiores a 100h (Alastuey et al., 1993).

## MUESTRAS Y METODOLOGIA

Las muestras estudiadas presentan una alta porosidad así como un aspecto vítreo en muestra de mano. Se diferencian, además, dos tipos de muestras: unas con tonos rojizos (arcilla calcinada roja) y otras de color

negro que presentan vetas amarillas (arcilla calcinada negra). Con el fin de determinar las fases minerales presentes en estas arcillas, se realizó un estudio cualitativo por difracción de rayos X (DRX). Una vez conocidos los minerales presentes en cada muestra, se hizo una cuantificación mineral siguiendo el procedimiento de Hillier (2003) basado en el uso de estándares. La proporción de fases amorfa (fase vítrea) fue determinada por diferencia.

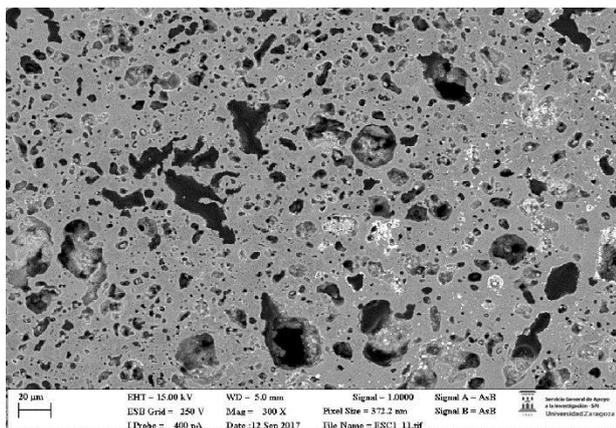
Posteriormente, láminas delgado-pulidas de las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) usando imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y análisis puntales tipo EDS. Las imágenes y los análisis puntuales permitieron, junto con los datos de DRX, determinar las transformaciones minerales y texturales, así como la composición química de las fases presentes.

## RESULTADOS

El estudio cualitativo por DRX indica que las arcillas calcinadas rojas están formadas por cuarzo, hematites, mullita, cristobalita, cordierita y esseneita (piroxeno de Ca, Fe y Al) y que las arcillas calcinadas negras presentan además de esas fases minerales, yeso y hercinita (espinela de Fe y Al). Por otro lado, la cuantificación mineral permite observar que la fase mineral dominante en ambos tipos de muestras es la mullita y que se ha formado gran cantidad de fase vítrea debido al proceso de autocombustión del carbón que llega a representar el 50% en peso de la muestra.

El estudio de microscopía electrónica muestra la alta porosidad que presentan estas arcillas calcinadas (Fig. 1). El cuarzo presente en las muestras procede de las arcillas originales, si bien tiene bordes de reacción que implican que ha sido parcialmente fundido. El resto de fases han cristalizado a partir de la fase fundida. Las imágenes composicionales reflejan que son muestras muy heterogéneas tanto composicional como texturalmente y

confirman la presencia de fases identificadas previamente por DRX como mullita, hematites, fases silíceas, esseneita, cordierita y hercinita (Fig. 2). Algunas de estas fases se presentan con diversas morfologías, y formando exsoluciones o reemplazamientos dependiendo de la zona de la muestra observada. Además, también se identifican otras fases como piritita, silicatos de calcio, hierro y magnesio cuya composición indica que se trata de piroxenos, y óxidos de calcio, que no habían sido detectadas por DRX.



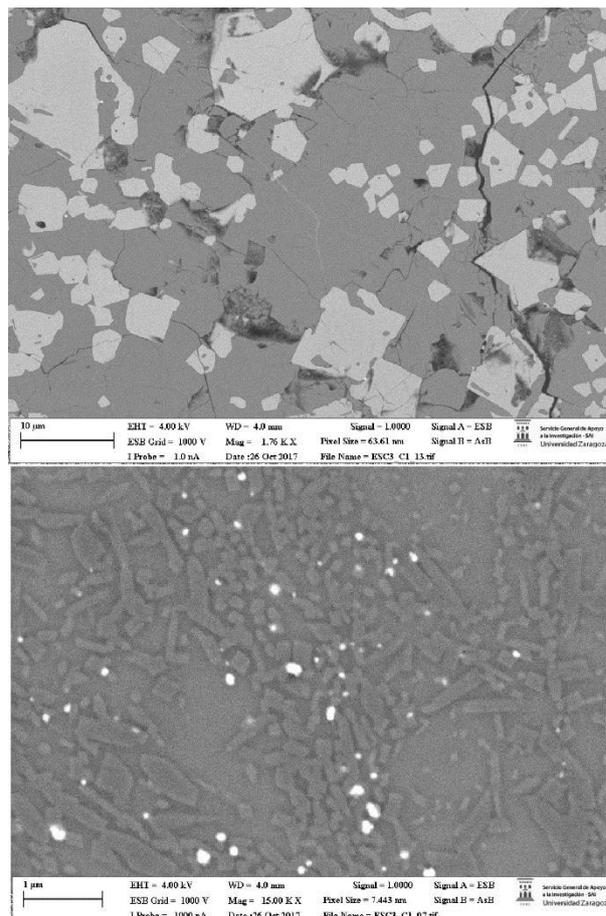
**Fig. 1.** Imagen de FESEM/BSE que muestra la textura característica de las arcillas calcinadas

Los análisis químicos de las fases neformadas indican que ninguna de ellas se ajusta a su fórmula teórica y que existen composiciones intermedias entre unas fases y otras. Cabe destacar que los cristales de mullita presentan un menor contenido en aluminio (21%) y mayor en silicio (26%) que la mullita teórica (38%Al y 13.18%Si).

El hecho de que la composición química de las fases reformadas no sea estequiométrica es posiblemente debido a la dinámica del proceso de autocombustión, ya que se trata de un proceso heterogéneo cuya duración e intensidad pueden variar dentro del estrato donde se encuentran las muestras calcinadas.

## CONCLUSIONES

Por tanto, el proceso de autocombustión del carbón que afectó a las arcillas de la base de la Fm. Escucha ha generado un proceso masivo de fusión de la arcillas provocando la desestabilización de prácticamente todas las fases iniciales que estaban presentes en las muestras estudiadas y la formación de abundante fase vítrea. Además, tal y como indican los análisis por DRX y FESEM, con el posterior enfriamiento se ha producido la cristalización, a partir de una fase vítrea, de fases nuevas, con composiciones químicas y texturas complejas.



**Fig. 2.** Imágenes de FESEM/BSE que muestra cristales equidimensionales de espinela en colores blancos (imagen superior) y cristales aciculares de mullita en grises (imagen inferior) en una arcilla calcinada.

## REFERENCIAS

- Alastuey, A., Bastida, J., Fernández Turiel, J.L., Querol, X., Signes, M. (1993): Mineralogía de las arcillas calcinadas de la base de la Fm. Escucha en el área de Foz-Calanda. Cuadernos de Geología Ibérica, 17, 171-184.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Yuste, A., González-López J.M. (2008): Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEM and TEM. Clay Minerals, 43, 459-475.
- Hillier, S. (2003): Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). International Association of Sedimentology Special Publications, 34, 213-251.
- Querol, X., Izquierdo, M., Monfort, E., Alvarez, E., Font, O., Moreno, T., Alastuey, A., Zhuang, X., Lu, W., Wang, Y. (2008): Environmental characterization of burnt coal gänge Banks at Yangquan, Shanxi Province, China. International Journal of Coal Geology, 75, 93-104.