

Arcillas: de la macro a la nanoescala

Bauluz, B *(1), Yuste, A. (1), Mayayo, M.J (1), Laita, E (2), Lorenzo, A (1)

(1) Instituto de Ciencias Ambientales de Aragón, Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza, Zaragoza (España)

(2) Departamento de Geología- CEACTEMA. Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas s/n, 23071, Jaén (España)

* corresponding author: bauluz@unizar.es

Palabras Clave: Ball Clays, Caolín, Microscopía electrónica. **Key Words:** Ball Clays, Kaolin, Electron microscopy.

INTRODUCCIÓN

La investigación en arcillas en España siempre ha tenido gran importancia. Numerosos grupos de investigación españoles se centran en el estudio de estos materiales, en la caracterización de los procesos que los forman y en sus aplicaciones industriales.

En general, las arcillas se forman en medios geológicos de baja temperatura de hasta 200-250°C. Pueden, por tanto, formarse en ambientes sedimentarios (suelos, sedimentos, rocas sedimentarias), ambientes hidrotermales y durante la diagénesis de enterramiento. El estudio de los filosilicatos en sedimentos y rocas ricas en arcillas formadas en series sedimentarias no es una tarea fácil, ya que estos sedimentos y rocas suelen contener mezclas de filosilicatos de diversos orígenes: autigénicos, detríticos o incluso diagenéticos. Los filosilicatos autigénicos/detríticos podrían aportar información sobre las condiciones del medio (ambientales, climáticas, químicas), mientras que los filosilicatos diagenéticos, serían consecuencia de procesos de compactación y evolución posterior y podrían transformar las asociaciones mineralógicas primarias.

Es fundamental, por tanto, utilizar una metodología de trabajo que sea acorde con los objetivos de la investigación. Sin duda estas investigaciones necesitan ser abordadas a diversas escalas. En primer lugar, a escala de afloramiento para identificar litologías, facies, estructura de los materiales, realizar levantamiento de perfiles, etc. Una vez caracterizados los afloramientos, plantearemos el muestreo representativo de las diferentes litologías del perfil (o sondeos) que serán analizadas por diferentes técnicas.

TÉCNICAS ANALÍTICAS

Probablemente la primera técnica que habitualmente se utiliza en la caracterización en rocas arcillosas es la difracción de Rayos-X (DRX), técnica ampliamente utilizada en Mineralogía, Petrología y Ciencia de materiales. De un modo relativamente sencillo, la DRX nos permite determinar los minerales presentes en las muestras objeto de estudio, sus proporciones relativas, determinar politipos, cristalinidades, etc. Esta técnica es especialmente útil ya que las arcillas presentan tamaños desde unas pocas micras a tamaños nanométricos y la DRX permite su caracterización independientemente del tamaño de los minerales.

Una vez determinadas las fases minerales presentes, es necesaria la caracterización textural y composicional de las muestras. Si la cohesión que tienen las muestras permite la elaboración de láminas delgadas o probetas pulidas, éstas pueden ser estudiadas por microscopía óptica (luz transmitida y/o reflejada). Si bien el pequeño tamaño de los minerales de la arcilla dificulta su visualización con esta técnica, ya que su resolución solo permite hacer observaciones a escala milimétrica-centimétrica.

Por este motivo, para este tipo de estudios se utilizan habitualmente microscopios electrónicos de barrido de emisión de campo (FESEM) en los que, obteniendo imágenes de electrones secundarios a partir de fragmentos de las muestras podemos visualizar la morfología y tamaños de las fases presentes. Adicionalmente, si las muestras están pulidas (ej. laminas delgadas), es posible obtener imágenes con electrones retrodispersados que arrojan información composicional ya que muestran en colores grises las fases de bajo peso molecular y en colores blancos las que tienen

altos pesos moleculares. Podríamos decir que son imágenes “similares” a las de los microscopios ópticos, pero, sin duda, con mayor resolución y magnificación e información composicional.

El paso siguiente consiste en hacer una caracterización a escala nanométrica de las arcillas, para lo cual es necesario usar la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Para utilizar esta técnica necesitamos que las muestras sean transparentes a los electrones, es decir, extraordinariamente delgadas (del orden de 50-100nm). En este microscopio es posible la adquisición de imágenes estructurales de las arcillas (imágenes de franjas reticulares) y de imágenes de difracción de electrones (SAED). Estas imágenes hacen posible la visualización de intercrecimientos e interestratificados entre arcillas, transiciones laterales entre fases y determinación de politipos.

Con la HRTEM podemos analizar partículas arcillosas, depositadas en una rejilla de cobre recubierta con carbono, visualizar la morfología (2D) de las partículas y realizar análisis puntuales (tipo EDS). En este tipo de preparaciones se pierde la información textural.

Es posible, también, analizar muestras que preserven la textura. Para esto hay que recurrir a diversas técnicas de preparación de muestras. Posiblemente la técnica más clásica es el uso de aros de cobre (u otros metales). Previamente se elabora una lámina delgada en la que la muestra esté adherida al vidrio con un material que se funde al aplicarle calor a baja temperatura. Después, se adhiere a la muestra un aro de cobre en la zona objeto de estudio. Posteriormente, se recorta el aro y se calienta el vidrio para que el aro con la muestra se despegue del vidrio. Finalmente, utilizando una adelgazador iónico, se adelgaza la muestra hasta obtener espesores nanométricos utilizando iones de Ar⁺.

También es posible preparar las muestras impregnándolas previamente con resina y cortándolas posteriormente con un microtomo, obteniendo láminas de espesor nanométrico.

Por último, la técnica que actualmente más se está utilizando para la preparación de muestras que se quieren estudiar a escala nanométrica es el FIB (*Focused Ion Beam*), que está disponible en equipamientos tipo Dual Beam. Se trata de microscopios electrónicos de barrido, que además del haz de electrones disponen de otro haz, habitualmente de iones de Ga⁺. Con esta técnica es posible extraer lamelas perpendiculares a la superficie de la muestra de espesores nanométricos. Las lamelas se extraen habitualmente de muestras planas, si bien es posible extraerlas de muestras irregulares, aunque implica una mayor dificultad. Primero, se selecciona la zona de donde se quiere extraer la lamela (que se protege depositando Pt), seguidamente, se extrae la lamela excavando trincheras con los iones de Ga⁺ y, finalmente, se adelgaza con iones de galio hasta obtener espesores del orden de 50-80nm.

EJEMPLOS DE YACIMIENTOS DE ARCILLAS

En este resumen presentamos algunos ejemplos de yacimientos de arcillas que se han investigado a escala macro, micro y nanométrica combinando las técnicas explicadas en el anterior apartado.

Depósitos de *Ball Clays*

Las *Ball Clays* son arcillas plásticas, que están formadas por caolinita (25-80%), illita y moscovita (10-30%), cuarzo de grano fino e interestratificados illita/esmectita (I/S). Presentan, además, materia orgánica (hasta un 4%) y bajos contenidos en óxidos colorantes (Fe₂O₃ y TiO₂). Cada uno de estos componentes tienen una función específica en los procesos tecnológicos de fabricación de cerámicas. El término *Ball Clay* posiblemente deriva de las primeras prácticas mineras inglesas, en las que la arcilla se cortaba en las canteras, produciendo cubos o "bolas" de aproximadamente 25 cm que pesaban alrededor de 15-17 kg (Wilson, 1998). Las propiedades cerámicas de estas arcillas dependen del contenido de minerales arcillosos, pero también de la cristalinidad de la caolinita y de la illita. Estas características influyen en la distribución del tamaño de grano y en la superficie específica de las arcillas. Las *Ball Clays* suelen tener proporciones importantes de partículas de tamaños <1 µm (50–90%), e incluso <0,20 µm (25–40%).

En el SE de la Cordillera Ibérica (NE de España) se encuentran depósitos arcillosos ricos en caolinitas asociados a depósitos de carbón, que pueden considerarse arcillas plásticas en el sentido de Wilson (1998). Estos depósitos de arcillas, estudiados por Bauluz et al., (2021), se localizan en las cuencas de Oliete-Ariño, Utrillas-Aliaga y Castellote y constituyen las Formaciones Escucha y Utrillas (Albiense, Cretácico Inferior). Están formados por arcillas y limos

de grano fino de colores grisáceos y negruzcos dependiendo del contenido en materia orgánica. Estas litologías están intercaladas con importantes niveles de carbón subbituminoso. A principios del Albiense, la sedimentación en estas áreas era típica de un ambiente marino costero, evolucionando posteriormente a un ambiente de marismas con llanuras pantanosas de agua dulce. Las condiciones ambientales y climáticas fueron apropiadas para el desarrollo de abundante vegetación que posteriormente se transformó en depósitos de turba que contenían partes prístinas de plantas, plantas en descomposición, productos de descomposición e incluso carbón vegetal.

Para el estudio se combinaron diversas técnicas como la DRX para la identificación de fases minerales y la determinación de la cristalinidad de las arcillas, FESEM para determinar la morfología de las arcillas, utilizando imágenes de electrones secundarios, e imágenes composicionales a partir de láminas delgadas utilizando la señal de electrones retrodispersados. Se aplicó además HRTEM para determinar la nanotextura de las arcillas, politipos, presencia de intercrecimientos e interestratificaciones. Para este estudio previamente se impregnaron las muestras con resina blanca (*London White Resin*) siguiendo el protocolo de Kim et al. (1995), posteriormente se prepararon láminas delgadas en las que se adhirieron aros de cobre en las zonas de interés. A continuación, la muestra con el aro fue despegada y adelgazada en una adelgazador iónico mediante iones Ar^+ . Adicionalmente, se observaron en el HRTEM muestras de arcillas en polvo dispersas previamente en etanol puro que fueron depositadas en una rejilla de cobre recubierta con carbono.

El estudio combinado por las diferentes técnicas muestra que a escala micrométrica y nanométrica (FESEM y HRTEM) las caolinitas tienen morfologías euhedrales (Fig. 1), indicando una cristalización *in situ*. En contraposición, las illitas presentan morfologías anhedrales y están deterioradas e incluso deshilachadas, sugiriendo un origen detrítico (Fig. 2). Adicionalmente, hay texturas que reflejan intercrecimientos caolinita-mica, e incluso transiciones capa a capa de 10\AA a 7\AA , de fases micáceas por caolinita. A escala micrométrica (FESEM) también se observan reemplazamientos de las micas por caolinita (Fig. 3).

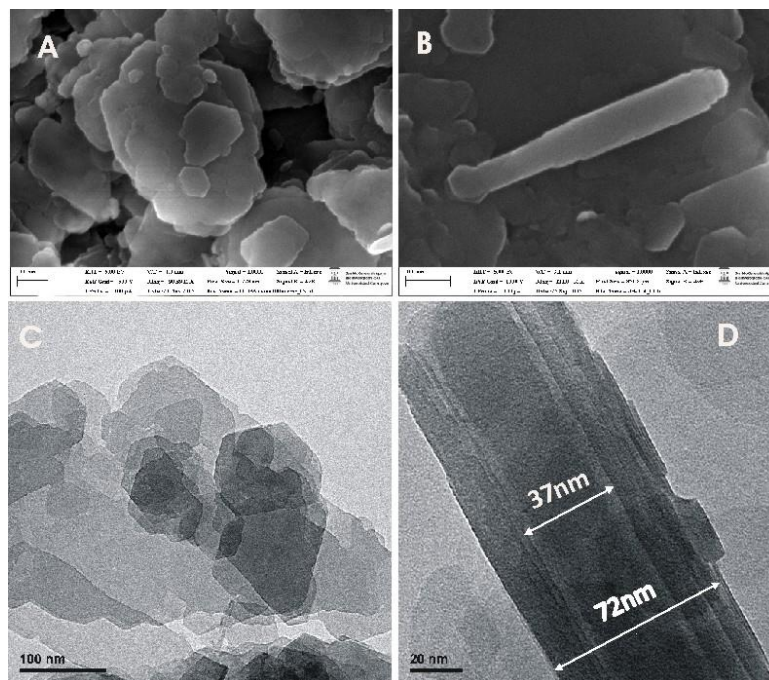


Figura 1. A y C.: Imágenes de caolinitas euhedrales. Microscopio Electrónico de Barrido y de Transmisión, respectivamente. B y D: Imágenes de halloysitas. Microscopio Electrónico de Barrido y de Transmisión, respectivamente.

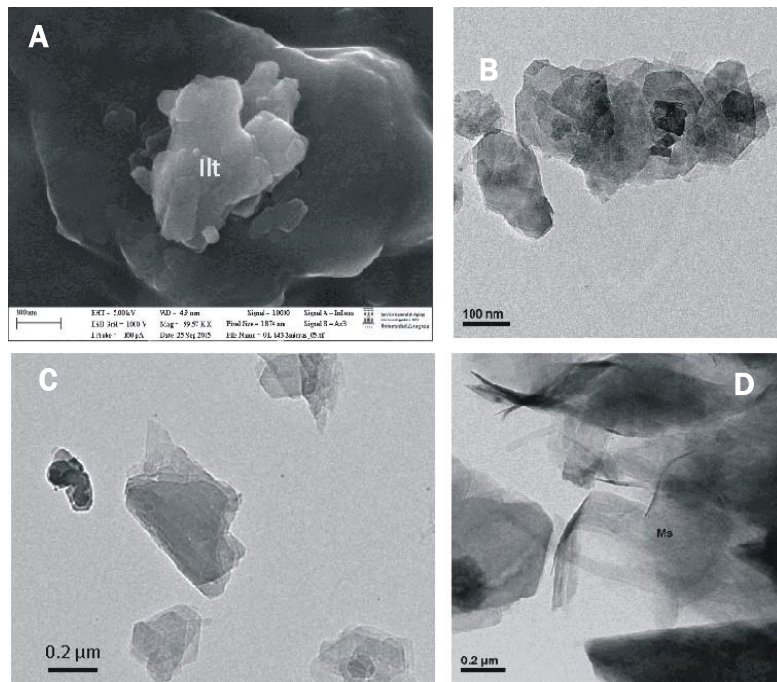


Figura 2. Imágenes de illitas alotriomorfas y deshilachadas. A: Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido. B, C y D: Imágenes de Microscopio Electrónico de Transmisión. Ill=Illita, Ms=micas

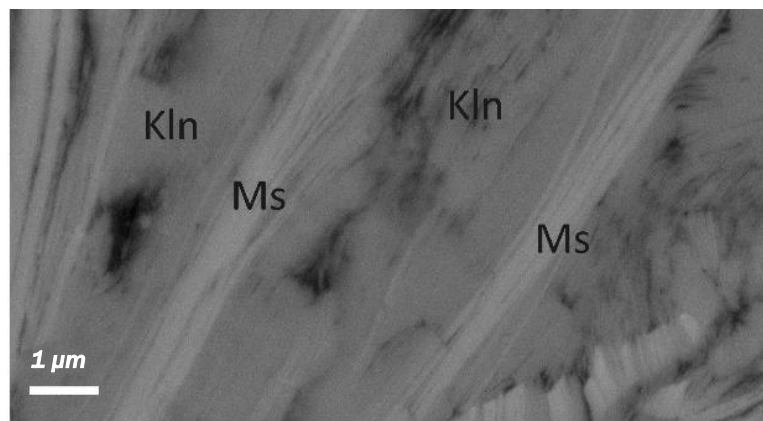


Figura 3. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido. Micas (Ms) reemplazadas por caolinita (Kln).

A escala nanométrica (HRTEM), las imágenes muestran la existencia de intercrecimientos mica-caolinita de hasta 30nm de espesor, así como interestratificaciones complejas y desordenadas entre la mica, caolinita e interestratificaciones I/S, evidenciando procesos de reemplazamiento de micas por caolinita y por I/S (Fig. 4). Según las imágenes de alta resolución, la matriz de las rocas es heterogénea, con áreas donde las illitas y las caolinitas ricas en defectos cristalinos están dispuestas subparalelamente con espesores de entre 5-20nm. Se observa además que las matrices de estas rocas presentan relaciones complejas entre las diferentes arcillas, observándose interestratificaciones irregulares entre Kln/IS, I/IS e IS/S. En general, los patrones de difracción (SAED) sugieren que estas arcillas presentan politipos desordenados (Fig. 4).

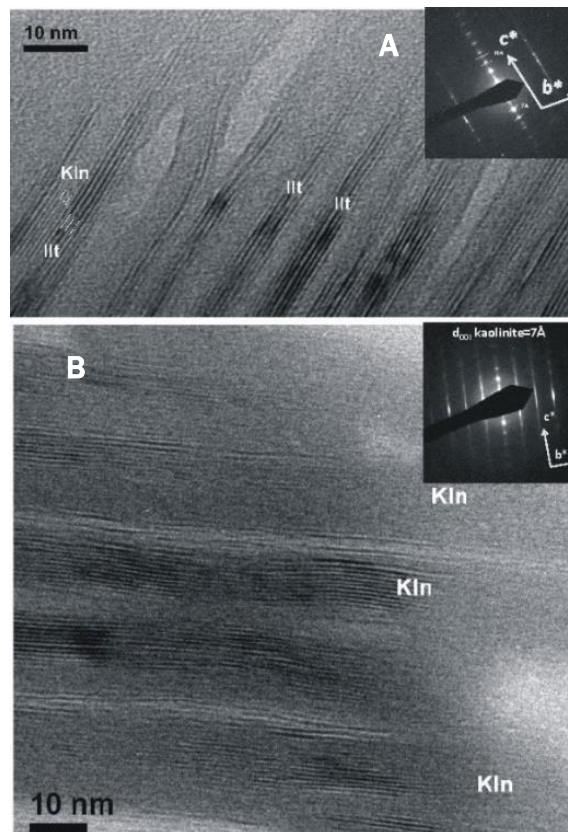


Figura 4. A. Imagen HRTEM de la matriz de las rocas en la que se muestra que la caolinita (Kln) está interestratificada con capas de illita (Illt). En el recuadro superior derecho se muestra el patrón de difracción que refleja que estas arcillas tienen politipos desordenados. fig. 4B. Imagen HRTEM de la matriz de las rocas que muestra zonas ricas en caolinita (Kln) con defectos cristalinos como terminaciones de las capas y franjas reticulares onduladas. En el cuadrado superior derecho se observan el patrón de difracción que sugiere politipos desordenados. Kln=caolinita, Illt=illita.

Las texturas de las illitas y la presencia de diferentes tipos de interestratificados complejos sugieren que las fases expandibles y la caolinita son productos de la alteración de las moscovitas. La efectividad en la alteración fue probablemente una consecuencia del bajo pH que se desarrolló en el medio debido a la presencia de fluidos ácidos ricos en compuestos orgánicos.

Depósitos de Caolín

El yacimiento de caolín de Burela (Galicia) es posiblemente el yacimiento de caolín más grande de España. Este yacimiento se ha explotado de modo intermitente desde los años 60. Según Galán et al., (2016), el proceso de caolinitización se produjo a partir de rocas ígneas ácidas tipo granito, y pudo deberse a la mezcla de fluidos hidrotermales y meteóricos. Esto se apoya en las temperaturas de cristalización del caolín determinadas a partir de análisis isotópicos de oxígenos e hidrógeno, que arrojaron temperaturas entre 15° y 36°C.

Recientemente se han investigado ocho muestras de este yacimiento con diversos grados de alteración, desde el granito prácticamente fresco hasta el caolín puro, con el objetivo determinar los mecanismos de la alteración. Para el estudio se han combinado diversas técnicas como DRX, microscopía óptica (MO), FESEM y HRTEM.

Los estudios de MO y FESEM mostraron que en las rocas menos alteradas se observa cuarzo sin alterar junto con feldespato potásico y albita con evidencias de alteración incipiente. En estas rocas se observan, además, micas inalteradas, en las que se observa el crecimiento de caolinita entre las familias de exfoliación de las micas (Fig. 5A). Conforme incrementa el grado de alteración, las láminas de las micas se separan, adquiriendo una apariencia

deshilachada, difuminándose los bordes. En algunos casos, las micas son reemplazadas total o parcialmente por óxidos de hierro. Se observan además óxidos de titanio y fosfatos tipo apatito. Los feldespatos potásicos y la albita, prácticamente desaparecen, se desestabilizan y cristalizan agregados tipo “book” de caolinita formando la matriz de las rocas. Las muestras más alteradas están formadas casi exclusivamente por caolinita de morfologías euhedrales.

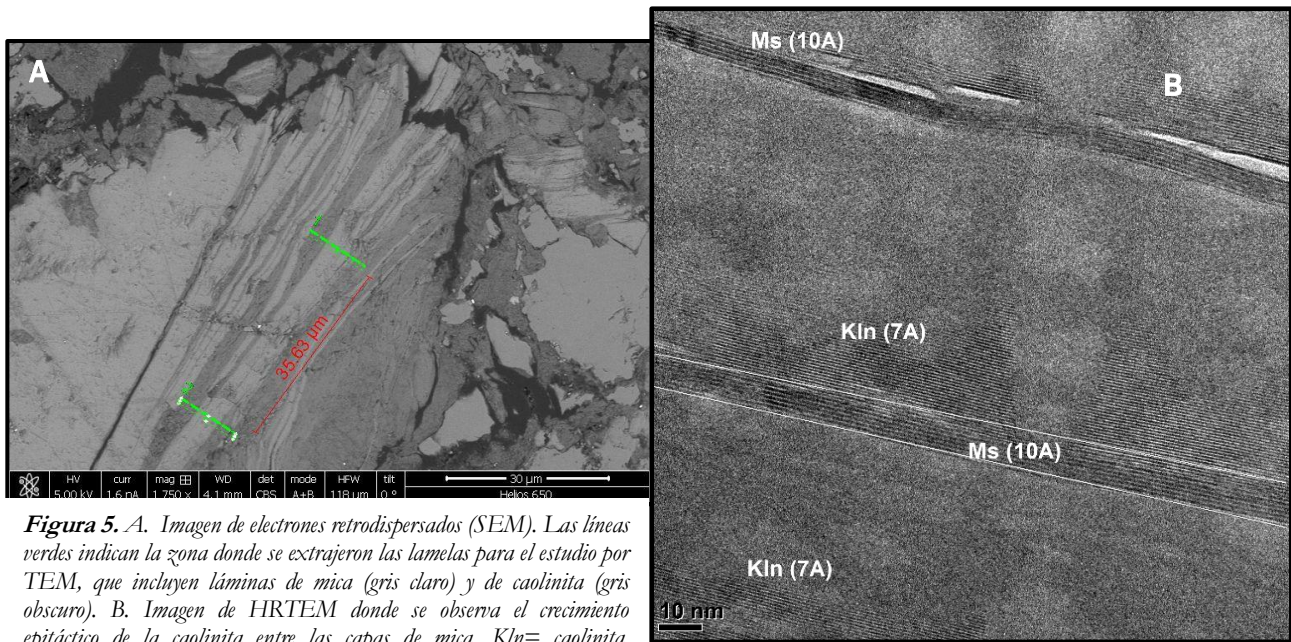


Figura 5. A. Imagen de electrones retrodispersados (SEM). Las líneas verdes indican la zona donde se extrajeron las lamelas para el estudio por TEM, que incluyen láminas de mica (gris claro) y de caolinita (gris oscuro). B. Imagen de HRTEM donde se observa el crecimiento epitáctico de la caolinita entre las capas de mica. Kln= caolinita, Ms=mica moscovita.

Con el objetivo de determinar si el crecimiento de la caolinita entre las láminas de las micas implicaba un reemplazamiento al menos parcial de las micas, se prepararon dos lamellas con el Dual Beam para su estudio por HRTEM. La extracción de estas lamelas se realizó en el contacto entre la mica y la caolinita (Fig. 5A), tras el proceso de adelgazamiento de las lamelas.

Las imágenes de alta resolución muestran que no hay un reemplazamiento de la mica por caolinita si no que la mica aporta el sustrato apropiado para el crecimiento epitáctico de la caolinita (Fig. 5B), mientras que los feldespatos aportarían el aluminio necesario para la cristalización de la caolinita. Relaciones texturales similares entre micas y caolinitas han sido descritas Arostegui et al. (2001) en ambientes diagenéticos.

REFERENCIAS

- Arostegui, J., Irabien, M. J., Nieto, F., Sanguesa J., Zuluaga, M.C. (2001): Microtextures and origin of muscovite-kaolinite intergrowths in sandstones of the Utrillas formation, Basque Cantabrian basin, Spain. *Clays & Clay Min.*, 49, 529-539.
- Bauluz, B.; Mayayo, M.J.; Laita, E.; Yuste, A., (2021): Micro- and Nanotexture and Genesis of Ball Clays in the Lower Cretaceous (SE Iberian Range, NE Spain). *Minerals*, 11, 1339.
- Kim, J.W., Peacor, D.R., Tessier, D., and Elsass, F. (1995): A technique for maintaining texture and permanent expansion of smectite interlayers for TEM observations. *Clays & Clay Min.*, 43, 51–57.
- Galán, E., Aparicio, P., Fernández-Caliani, J.C., Miras, A., Márquez, M.G., Fallick, A. E., Clauer, N. (2016): New insights on mineralogy and genesis of kaolin deposits: The Burela kaolin deposit (Northwestern Spain). *App. Clay Sci.* 131, 14–26
- Wilson, I.R. (1998). The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. *Ceramica* 1998, 44, 287–288.