

Aportaciones del Grupo de Trabajo de Mineralogía Aplicada a la Mineralogía y Geología de Arcillas

/ GRUPO de TRABAJO de MINERALOGÍA APLICADA

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Q. Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. Campus de Reina Mercedes. C/ Prof. García González nº 1, 41012 - Sevilla (España)

INTRODUCCIÓN

La Geología y Mineralogía de Arcillas siempre ha sido una línea de investigación preferente en el Grupo de trabajo de Mineralogía Aplicada, incluso antes de su creación oficial por la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía en 1988. En efecto entre 1980-1984, se inicia una etapa de investigación en Mineralogía y Geología de Arcillas en la Cuenca del Ebro, con la Tesis de Licenciatura de Isabel González, dirigida por el Prof. Galán, donde se define una metodología de trabajo para el estudio de arcillas en cuencas sedimentarias, en concreto se estudió la mineralogía de la zona, se dieron las condiciones de formación de los materiales y posibles áreas fuente en función de la mineralogía de arcillas (González y Galán 1984). En definitiva se realizó una aproximación metodológica al Análisis de Cuencas. En esta etapa se definieron las condiciones de sedimentación durante el tránsito Mioceno-Plioceno en la Cuenca de Vera (Almería), en función de la asociación mineralógica, illita + esmectitas + palygorskita + sepiolita + clorita caolinita + paragonita en un medio lacustre Mioceno y de illita + esmectitas + clorita + paragonita para el medio marino (Galán, et al. 1985)

En el intervalo de 1985-1995, se continúan los trabajos sobre arcillas pero diferenciándose además de la geología de arcillas otras líneas relacionadas con arcillas especiales (caolín, sepiolita y palygorskita), glauconita y materiales afines (diatomitas) en la Cuenca del Guadalquivir y pizarras aluminicas de Badajoz. En esta etapa se realiza la tesis doctoral de Isabel González (1986) que obtuvo el Premio de

Investigación Ciudad de Sevilla y que continúa siendo un referente para la Geología de Sevilla y su entorno. Se encuadró dentro de un proyecto de la CICYT más amplio donde se realizaron estudios geotécnicos del área urbana de Sevilla, junto con los Profesores Pérez Rodríguez, Celia Maqueda, Ruíz Carvajal, paleontológicos con la colaboración de la Dra. Díaz Estévez y estadísticos llevados a cabo por el Dr. Polvorinos (Galán et al 1989) Se iniciaron otras colaboraciones a nivel nacional con los Profs. González García, García Ramos y Ortega, que se reflejaron en la realización de un proyecto amplio sobre arcillas y materiales cerámicos de la Cuenca del Guadalquivir, durante el trienio 1986-1988 (González, I. 1992, González et al 1992, Galán y González, 1993, González et al 1998). El conocimiento de las propiedades geotécnicas de las "Margas azules" permitió abrir una línea aplicada sobre la influencia de la litología en la estabilidad de laderas, junto con Drs. Cherubinni y Zezza (Univ. de Bari) (González et al 1990).

A nivel internacional, se colaboró con la Dra. Palomba (Universidad de Cagliari, Italia), Dr. Michailidis (Universidad de Thessalonica, Grecia) y Dra. Cravero (Universidad de Nacional del Sur, Argentina), en el estudio de caolín de Cazalla de la Sierra (España) el yacimiento de Griva (Grecia) y el de Mifsud (Argentina). En concreto se aportaron datos sobre el origen a partir de la mineralogía y de los datos de isótopos de oxígeno, además de valorar las propiedades cerámicas de estos materiales caoliníferos (Palomba et al. 1989 y Cravero et al. 1994 y 1997), así como la determinación de su génesis y propiedades tecnológicas, (Galán et al.

1994). También se realizó la Tesis de José María Mesa (1986), en la que se investigaron las propiedades de las Tierras Blancas de Badajoz para la fabricación de refractarios, aplicando el análisis multivariante a los resultados obtenidos, lo que tuvo un gran impacto internacional. Actualmente se ha retomado el estudio de las pizarras de Zarza de Alange para valorar nuevas aplicaciones de estos materiales.

El estudio de la glauconita de formaciones terciarias de la Cuenca del Guadalquivir, permitió definir el origen autigénico de este mineral y supuso un aporte sobre las condiciones de sedimentación de las arenas glauconíticas y su significado paleogeográfico durante la evolución de la cuenca. La investigación se realizó en colaboración con los Drs. Muñiz y Mayoral. Respecto a los materiales afines, se estudiaron las margas diatomíticas de la Cuenca del Guadalquivir, se caracterizaron los materiales y se valoraron los posibles usos de estos materiales como filtros y como materiales cerámicos (Galán et al., 1989; Galán et al., 1989; Galán et al., 1993).

Las aportaciones sobre sepiolita-palygorskita han sido muy relevantes desde los años ochenta, aportando datos de interés internacional sobre estructura, génesis, yacimientos y aplicaciones de estos materiales (Jones & Galán, 1988; Galán, 1996; Galán y Carretero, 1999). Fue una etapa muy fructífera tanto desde un punto de vista formativo, con la realización de la visita a las arcillas especiales de la Cuenca del Tajo, con los Drs. Romariz, Prates, Doval, Brell, Rodas, Gutiérrez, y Mas, con una puesta a punto de los conocimientos de arcillas especiales, que en los últimos

palabras clave: Arcillas, Mineralogía Aplicada, Universidad Sevilla. **key words:** Clays, Applied Mineralogy, University of Seville.

años se materializó en la realización de dos Acciones Integradas con la Universidad de Lisboa González, *et al* 1997. También se realizó la *Tesis de Matilde Forteza (1987)*, codirigida con el Dr. Cornejo, sobre la interacción de sepiolita, palygorskita y montmorillonita con la dexametasona, resaltando la importancia de estos excipientes en la disponibilidad del principio activo en fármacos. Tampoco hay que olvidar el elevado número de libros entre los cuales merece destacar la clásica monografía co-editada con el Prof. Singer, que en 2011 en su 2ª edición ha realizado una actualización de los nuevos conocimientos sobre estructura, génesis, yacimientos y aplicaciones de Sepiolita y Palygorskita, que ha dado lugar también a un capítulo en colaboración con el Dr. Jones en la prestigiosa serie "Reviews in Mineralogy".

Aunque la investigación en Mineralogía de Arcillas realizada es de tipo fundamental, se ha intentado siempre aplicar los resultados obtenidos a la resolución de problemas industriales o relacionados con el interés social, cultural, económico o medioambiental, de ahí el propio nombre del Grupo de Investigación "Mineralogía Aplicada". En este sentido cabe destacar que tras nuestra colaboración en el conocimiento de los Materiales Arcillosos de la Cuenca del Guadalquivir, se nos dio la oportunidad de entrar en el mundo de las aplicaciones cerámicas. Se abordó la mineralogía y propiedades técnicas de las arcillas y la formulación de nuevos productos con mayor valor añadido. También se postularon nuevas interpretaciones paleogeográficas de estas formaciones.

Gracias a varios proyectos de la Junta de Andalucía, se estudiaron las emisiones de flúor, cloro, azufre y CO₂ derivadas de las transformaciones térmicas de las arcillas empleadas en cerámica tradicional (González *et al.* 2002, 2006, 2011). Estos trabajos han sido pioneros en España en cuanto a la importancia de las emisiones industriales y han sido utilizados para la elaboración de normativas sobre emisiones en Andalucía.

La investigación sobre caolines de España que realizó el Dr. Galán en su tesis doctoral a principio de los setenta, ha sido durante muchos años una referencia indispensable en los trabajos sobre este mineral. A mediados de los noventa, se retomaron los estudios metodológicos, como la determinación del grado de orden-desorden en la caolinita por DRX y la influencia de compo-

nentes minoritarios en los resultados obtenidos (*tesis de Patricia Aparicio, 1996; Aparicio & Galán 1999*). De esta investigación surgió la propuesta de un nuevo índice de cristalinidad, hoy día aceptado internacionalmente, para la caolinita (Aparicio *et al.* 2006). También se introdujeron las técnicas de análisis multivariante, como una herramienta de correlación entre las propiedades técnicas y/o dimensión fractal de los caolines y su composición química y mineralógica. Se realizó además una investigación novedosa sobre caolín sometido a alta presión que producía una variación significativa de sus propiedades hasta el punto que caolines teóricamente no aptos para la industria papelera podrían serlo sometidos a presión. Esta investigación dio lugar a una patente industrial. Al mismo tiempo se confirmaron algunas de las transformaciones que sufre la caolinita durante la diagénesis (Galán *et al.* 2006).

En la última década se revisitaron los yacimientos de caolín de Galicia, en colaboración con los Drs. Murray (Univ. Indiana), Vidal (Univ. Santiago de Compostela), Clauer (CNRS-Univ. Estrasburgo) y las empresas de explotación CAVISA y ECESA, aplicando nuevas técnicas de análisis geoquímico, mineralógico e isotópico al estudio de los procesos que originaron los yacimientos de caolín (*tesis de Marcial Gabino Márquez, 2010, Galán et al. 2007, Fernández Caliani 2010*). Se han desarrollado nuevos métodos de cuantificación de minerales de la arcilla en colaboración con el Dr. Ferrel (Univ. Louisiana) (Aparicio & Ferrell, 2001), y actualmente se está investigando además, la influencia de los minerales de la arcilla utilizados como "sello" en la captura geológica de CO₂ (Galán *et al.* 2011, Galán & Aparicio 2014).

CONCLUSIONES

La mayor aportación ha sido la creación y consolidación de un grupo fuerte en la investigación de términos relacionados con los minerales de la arcilla y su aplicación al estudio de cuencas sedimentarias. Liderado por el Prof. Galán, este "grupo" ha sido capaz de continuar las líneas iniciales, así como de innovar, aplicando conocimientos básicos de mineralogía aplicada, en concreto de yacimientos, metodología, cerámica y medio ambiente. También la posibilidad que ha tenido el Grupo de establecer relaciones internacionales ha permitido la formación de investigadores de prestigio en este tema.

AGRADECIMIENTOS

Proyectos

Arcillas y otros materiales afines de la Cuenca del Guadalquivir. Significado geológico, propiedades físico-químicas: Aplicaciones industriales. Junta de Andalucía. 1986-88. Dr. González García.

Estudio geológico del área urbana de Sevilla y sus alrededores. CICYT. 1984-1987. I.P. Dr. Emilio Galán Huertos.

Condiciones de estabilidad y riesgo geológico en zonas antropizadas: Estudio comparativo entre el área urbana de Sevilla (España) y Matera (Italia). Acción Integrada Hispano-Italiana (MEC). 1992. Dra. Isabel González.

Arcillas especiales de la Cuenca del Tajo. Acción integrada Luso-Española. 1992-1993. Dr. Emilio Galán y Dr. Prates.

Caolines españoles: geoquímica y aproximación a la modelización genética. MECYT.2002-2005. Dr. Emilio Galán Huertos

REFERENCIAS

Aparicio, P. (1996): *Determinación del orden-desorden de la caolinita por DRX e IR en caolines y rocas caoliníferas: Influencia de la mineralogía en la exactitud y reproducibilidad de las medidas.* Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 283 pp.

– & Ferrell, R.E. (2001): *An application of profile fitting and Clay⁺⁺ for the quantitative representation (QR) of mixed-layer clay minerals Clay Minerals, 36.* 501-514.

– & Galán, E. (1999): *Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements Clays and Clay Minerals, 47,* 12-27.

–, –, Ferrell, R.E. (2006): *A new kaolinite order index based on XRD profile fitting Clay Minerals. 41,* 811-817.

Cravero F., González I., Galán E., Domínguez, E. (1994): *El caolín de Misud (Argentina). Geología, mineralogía y aplicaciones. Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía. 17 (1).* 27.

–, –, – (1997): *Geology, mineralogy, origin and possible applications of some Argentinian kaolins in the Neuquen Basin. Applied Clay Science, 12,* 27-42.

Dias, I., González, I., Prates, S., Galán, E. (1997): *Palygorskite occurrences in the Portuguese sector of the Tagus basin: a pre-*

- liminary report *Clay Minerals* 32, 323-328.
- Fernández-Caliani, J.C., Galán, E., Aparicio, P., Miras, A., Márquez, M.G. (2010): Origin and Geochemical Evolution of the Nuevo Montecastelo Kaolin Deposit of Galicia, NW Spain. *Applied Clay Science*. 49. 91-97.
- Forteza, M. (1987): Estudio de la interacción de dexametasona con sepiolita, palygorskita y montmorillonita. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 267 pp.
- Galán, E. (1972): Caolines españoles. Geología, mineralogía y génesis. . Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 594 pp.
- & Martín-Vivaldi, J.L. (1972): Classification of the Spanish kaolin deposits and their typology. Proc. 1972 Inter. Clay Conf. Madrid, (JM⁸ Serratos ed.) CSIC. Madrid: 737-748.
- , González, M., Fernández, C., González, I. (1985): Clay minerals of Miocene-Pliocene at the Vera Basin, Almería, Spain: Geological interpretation. *Mineralogical et Petrographica Acta*. 259-266.
- , –, I., Mayoral, E., Vázquez, M.A. (1989): Caracterización y origen de la facies glauconítica de la Cuenca del Guadalquivir. *Estudios Geol.* 45 (3-4). 169-175.
- , –, –, Miras, A., Vázquez, M.A. (1989): Caracterización y condiciones de sedimentación de las facies diatomíticas de Sanlúcar de Barrameda, Cuenca del Guadalquivir, SW de España. *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Sección geológica*. 84. (3-4). 101-113.
- , Pérez, J.L., Díaz, M.G., González, I., Maqueda, C., Polvorinos, A., Ruiz, J. (1989): Geología de Sevilla y alrededores y características geotécnicas de los suelos de Sevilla. 255 pp.
- & González, I. (1993): Contribución de la mineralogía de arcillas a la interpretación de la evolución paleogeográfica del sector occidental de la Cuenca del Guadalquivir. *Estudios Geol.*, 49. 261-275.
- , –, Mayoral, E., Miras, A. (1993): Properties and applications of diatomitic materials from SW Spain. *Applied Clay Science* 8, 1-18.
- , Aparicio, P., Miras, A., Michailidis, K., Tsirambides, A. (1994): Technical properties of compounded kaolin sample from Griva (Macedonia, Greece) *Applied Clay Science*, 10, 477-490.
- (1996): Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals* 31, 443-454.
- , Aparicio, P., González, I., Miras, A. (1998): Contribution of multivariate analysis to the correlation of some properties of kaolin with its mineralogical and chemical composition *Clay Minerals*, 33, 65-75.
- & Carretero, I. (1999): A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals*. 47 (4), 399-409.
- , Aparicio, P., La Iglesia, A., González, I. (2006): Effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions *Clays and Clay Minerals*, 54, 230-239.
- , Fernández-Caliani, J.C., Miras, A., Aparicio, P., Márquez, M.G. (2007): Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain *Clay Minerals*, 42. 341-352.
- & Singer, A. (Eds) (2011): Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on these Nanomaterials. *Developments in Clay Science*. Elsevier. 3, 1-270.
- , Aparicio, P., Miras, A. (2011): Sepiolite and Palygorskite as Sealing Materials for the Geological Storage of Carbon Dioxide. Chapter 16 in E. Galán, A. Singer *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials. Developments in Clay Science* Elsevier. 3.
- & – (2014): The role of clays as sealing materials in the geological storage of carbon dioxide. Some experimental data. *Applied Clay Science* DOI. 10.1016/j.clay.2013.11.013
- González, I. & Galán, E. (1984): Mineralogía del área de Tarazona-Borja-Ablitas. Depresión del Ebro. *Estudios Geol.* 115-118.
- (1986): Estudio geológico del área urbana de Sevilla y alrededores. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 289 pp.
- , Galán, E., Rodríguez, J. (1990): Landslides in the outskirts of Sevilla. The lithology influence. *Convegno de la Società Italiana di Mineralogía e Petrología*. Bologna (Italia).
- (1992): Arcillas comunes. *Recursos Minerales de España*. García Guinea, J. y Martínez Frias, J. (Eds.). pp: 95-112.
- González, I., León, M., Galán, E. (1992): Assessment of the ceramic uses of clays from Southern Spain from compositional, drying and forming data. *Geológica Carpathica*, 2.
- , Prates, S., Dias, I., Galán, E. (1997): Palygorskite occurrences in the Portuguese sector of the Tagus basin. A preliminary report. *Clay Minerals*, 323-329.
- , Galán, E., Miras, A., Aparicio, P. (1998): New uses for brickmaking clay materials from the Bailén area (Southern Spain). *Clay Minerals*, 453-465.
- , Aparicio, P., Galán, E., Fabbri, B. (2002): A proposal for reducing F and Cl emission in the brick industry using new formulations *Applied Clay Science*, 22, 1-7.
- , –, Miras, A. (2006): Fluorine, chlorine and sulphur emissions from the Andalusian ceramic industry (Spain). Proposal for their reduction and estimation of threshold emission values *Applied Clay Science*, 32, 153-171.
- , –, Aparicio, P., Iglesias, A. (2005): Procedimiento para el Tratamiento del Caolín. Patente de invención, Propiedad industrial. Solicitud: 2005-06-06
- , –, Miras, A., Vázquez, M.A. (2011): CO₂ emissions derived from raw materials used in brick factories. Applications to Andalusia (Southern Spain) *Applied Clay Science* 52, 193-198
- Jones, B. & Galán, E. (1988): Sepiolite and palygorskite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 19, 631-674.
- Márquez, M.G. (2010): Contribución al estudio geoquímico y propiedades tecnológicas de los yacimientos de caolín de Galicia. - Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 381 pp.
- Mesa, J.M. (1986): Contribución al estudio mineralógico de las pizarras aluminicas (Tierras Blancas) del Paleozoico de la provincia de Badajoz. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 318 pp.
- Palomba, M., González, I., Mesa, J.M., Galán, E. (1989): El depósito de caolín de Cazalla de la Sierra, Sevilla, España. *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Sección geológica*. 84 (3-4), 133-142.