

Análisis microestructural de caolinitas y génesis de caolines en el Macizo Ibérico

Microstructural analysis of kaolinites and kaolin genesis in the Iberian Massif

CLAUSELL BORJA, J. V.¹

ABSTRACT

Mineralogical, geochemical and XRD microstructural characterization for different groups of argillized materials of the Iberian Massif have been performed; the variability and correlation of these characteristics has been analyzed through statistical procedures by considering hierarchic cluster analysis and geological attributes. One of the clusters established within the studied materials is made up of material (kaolins) with kaolinite as main component.

The profile parameter FWHM of the 001 reflexion, for kaolinites and illites (when the mineral was abundant enough to obtain adequate profiles in the oriented aggregates) as well as the microstructural parameters supplied by the Mudmaster program has been studied.

A more accurate microstructural study to compare the aparent crystallite size parameter obtained with different methods (Voigt Function, Warren-Averbach and Mudmaster program) has been developed for a set of selected samples.

The XRD aparent crystallite size data has been compared with those obtained through FESEM (working at high magnification).

An interpretation of crystal growth mechanisms in studied kaolinites has been performed through analysis of XRD microstructural data.

Key words: kaolinite, XRD, microstructural analysis, FESEM, Iberian Massif

(1) Dpto. de Geología. Universidad de Valencia. 46100 Burjasot (Valencia)

1. INTRODUCCIÓN

Las características microestructurales de los minerales de la arcilla y en particular de la caolinita presentan especial interés tecnológico. Así, en LIETARD (1977) se analiza la influencia de características texturales, microestructurales y cristaloquímicas en diversas aplicaciones tecnológicas.

La aplicación de técnicas clásicas de caracterización microestructural (tamaño de cristalito o dominio de difracción coherente, y deformación de red) a reflexiones 001, correspondientes a los planos de mayor significación morfológica, paralelamente a los cuales se tiene una exfoliación perfecta, en relación con la estructura laminar en los filosilicatos, es relativamente reciente para caolinita, y así AMIGÓ *et al.* (1994), presentan la fundamentación de la aplicabilidad del método en caolinitas de lutitas del Cretácico Inferior Terminal de Teruel y proponen la utilización de los valores de 2 (anchura a media de altura, abreviada en inglés como FWHM) como índice de cristalinidad (en el sentido de tamaño de cristalito y deformaciones de red). La utilidad general de estos índices en comparación con otros, en algunos ejemplos, ha sido objeto de consideración en APARICIO & GALÁN (1999).

Hay que significar que como consecuencia del hábito cristalino de la caolinita, con predominio de caras basales (001), constituyendo la forma de mayor expresión morfológica, correspondiente a la dirección [001] que es la de menor velocidad de crecimiento cristalino, las características microestructurales para esta direc-

ción presentan un especial valor en el análisis de la génesis de esta fase mineral, bien sea utilizando los valores 2 como índices comparativos (AMIGÓ *et al.*, 1994; BASTIDA *et al.*, 1994), bien extrayendo información para analizar diferentes mecanismos de crecimiento cristalino, o su evolución (EBERL *et al.*, 1998).

El presente trabajo se centra en el estudio microestructural de caolinitas de formaciones paleozoicas de Macizo Ibérico que dan lugar a caolines (depósitos que presentan una concentración relativamente elevada de minerales del grupo de la caolinita). En términos de la clasificación existente de los caolines de España (GALÁN & ESPINOSA, 1974; GALÁN & MARTÍN VIVALDI, 1973-1975), los materiales estudiados se incluyen en los tipos: II-Asturias (caolines paleozoicos sedimentarios con enriquecimiento secundario por meteorización y en ocasiones por acción hidrotermal); IV-Lage (caolines alpinos de génesis hidrotermal in situ, desarrollados en rocas ácidas Hercínicas y Alpinas); VI-Burela (caolines del Paleozoico Inferior formados por la meteorización de vulcanitas ácidas).

Los tipos de caolines obedecen a diferentes criterios, a los que se otorga significación genética. GALÁN *et al.* (1977), reconocen la existencia de relación entre cristalinidad, tamaño de partícula y condiciones genéticas de caolinitas en algunos caolines de España, con datos de microscopía electrónica.

Dado que actualmente se han desarrollado ampliamente los métodos de análisis microestructural por DRX, como consecuencia de notables innovaciones en los sistemas de adquisición y tratamiento de

datos (BISH & POTS, 1989) y existe una cierta fundamentación de la relación entre características microestructurales según DRX y mecanismos de cristalización (EBERL *et al.*, 1998) se plantea en el presente trabajo el análisis de la influencia que ejercen diferentes factores sobre las características microestructurales DRX, para valorar la posible aplicación del estudio de estas últimas a la valoración de sus procesos genéticos.

En el caso de caolines derivados de granitoides, no siempre es evidente la diferencia entre caolines generados por alteración hidrotermal y caolines generados por alteración meteórica; según GALÁN *et al.* (1977), el ambiente genético sería el factor más importante en la cristalinidad y tamaño de partícula de la caolinita, favoreciendo el origen hidrotermal (comparándolo con el meteórico) la ordenación y crecimiento de los cristales de caolinita. Sin embargo, en caolines derivados de granitos en el Macizo Ibérico, ello no se ha verificado de un modo sistemático.

La finalidad del presente trabajo es la caracterización microestructural de caolinitas en diferentes tipos de caolines desarrollados sobre formaciones paleozoicas y el análisis de su relación con los mecanismos genéticos, utilizando en ambos casos procedimientos estadísticos, que permitan una primera aproximación a escala del macizo y de las formaciones afectadas, como fase previa a la aplicación de métodos microestructurales a casos concretos, a escala de yacimientos.

El muestreo practicado ha sido, si no exhaustivo, suficientemente amplio como para permitir un análisis estadístico. Desde el punto de vista genético, se ha

prestado especial atención a la diferenciación entre dos procesos genéticos: alteración hidrotermal y alteración meteórica. Así, tomando como referencia la clasificación de GALÁN & ESPINOSA (1974), el estudio se dirige a caolines del grupo B (hidrotermales) tipo IV (Lage) y grupo C (meteóricos) de los tipos V (Paraños, correspondiente a depósitos residuales sobre rocas plutónicas y metamórficas ácidas) y VI (Burela, correspondiente a depósitos sobre rocas volcánicas ácidas del Cámbrico, Ordovícico y Silúrico) en los que dichos autores no excluían procesos previos de autometamorfismo prácticamente singenético. Adicionalmente se consideran los tonsteins asturianos, es decir Tipo II, subgrupo Pedroso, encuadrados en la referida clasificación dentro del grupo A (sedimentarios) por cuanto la ulterior investigación geológica (ITGE, 1971a; ITGE1971b; ITGE, 1971c; ITGE, 1991; GARCÍA-RAMOS *et al.*, 1984) ha puesto de manifiesto que corresponden a productos de alteración de materiales volcánicos (bien fueran lavas o piroclastos).

Se hará referencia asimismo a otros materiales encuadrados en el grupo A de formaciones paleozoicas, tipo Sierra Morena (caolinización por meteorización) y tipo Córdoba, referido a depósitos localizados en zonas de fractura y caracterizados por la asociación caolinita-pirofilita-sericita, ello con vistas a establecer o justificar el tipo de alteración predominante en la caolinización (hidrotermal o meteórica), y a tal efecto se utilizan perfiles meteóricos recientemente descritos (MOLINA *et al.*, 1990, 1991; VICENTE *et al.*, 1991).

Para acometer la finalidad propuesta se hace necesario cubrir dos objetivos meto-

dológicos adicionales: a) comparar los diferentes métodos de análisis microestructural por DRX existentes; b) fundamentar la validez de los resultados obtenidos mediante otra técnica instrumental.

Para el caso de otros filosilicatos los resultados obtenidos por DRX, relativos al parámetro más relevante (tamaño de cristalito o dominio de difracción coherente) han sido validados mediante HRTEM (ARKAI *et al.* 1996; NIETO & SÁNCHEZ NAVAS, 1994; EBERL & SRODON, 1988), en este trabajo se utiliza a tal efecto la técnica de FESEM, mediante un procedimiento especial de preparación de muestras puesto a punto en este trabajo.

2. ESTRUCTURA DE LA CAOLINITA

2.1 Generalidades sobre el caolín y la caolinita

Comúnmente se ha aceptado que el nombre caolín proviene de una corrupción del chino *cauling* que significa *montaña alta*, el nombre de una colina cercana a la población Jauchou Fu, donde el material es explotado (DANA, 1892 ; DANA & FORD, 1949). CHEN *et al.* (1997) revisan esta etimología y defienden que el nombre de caolín proviene del nombre de una población llamada Kauling (pronunciada gauling o gaoling) localizada en una región montañosa a 45 km al noreste de la ciudad Chingtehchien. El término caolín parece haber sido introducido en Europa por P. d'Entrecolles S.J., un misionero que en 1712 mandó muestras de caolín a las

autoridades francesas (KUZVART, 1977; LIU & BAI, 1982).

El término Caolinita fue empleado por primera vez por JOHNSON & BLAKE (1867) para "el mineral del caolín". ROSS & KERR (1931) adoptaron el nombre de caolinita en uso corriente.

La caolinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, es un aluminosilicato laminar dioctaédrico (1:1). Cada lámina está compuesta por dos capas: una capa tetraédrica (T) formada por átomos de silicio coordinados tetraédricamente a átomos de oxígeno y otra capa Octaédrica (O) consistente en átomos de aluminio coordinados octaédricamente a átomos de oxígeno y grupos hidroxilo. El término *dioctaédrico* hace referencia a que en la capa octaédrica sólo 2/3 de los huecos están ocupados por aluminio, permaneciendo vacante el 1/3 restante. En la caolinita y los minerales de su grupo estas dos capas se encuentran asociadas según el motivo OT, formando así la unidad estructural laminar (lámina 1:1). Las láminas a su vez están unidas entre sí mediante puentes de hidrógeno. La lámina (1:1) posee una distorsión triclinica, debido a la relajación de los átomos alrededor de las posiciones de aluminio vacantes. Como veremos en el epígrafe siguiente la mayor parte de los autores reconocen una celda triclinica con un grupo espacial C1.

El grupo de los minerales de la caolinita comprende básicamente la propia caolinita, la halloisita, la dickita y la nacrita. Los dos últimos son politipos de la caolinita, mientras que la halloisita es una especie hidratada que presenta entre las láminas OT cantidades variables de agua intercalada. La caolinita se forma como producto de meteorización, por alteración

hidrotermal y como mineral sedimentario autigénico. La halloisita es un mineral típico de alteración meteórica e hidrotermal, siendo muy raro en depósitos sedimentarios. La dickita es un mineral hidrotermal y ocasionalmente autigénico en depósitos sedimentarios (REX, 1966). La nacrita es un mineral raro que se presenta exclusivamente como hidrotermal.

2.2. Estructura de la caolinita

El primer estudio en el que se sugiere, en líneas generales, la estructura de la caolinita se debe a PAULING (1930), posteriormente ROSS & KERR (1931) mediante observaciones de microscopía electrónica y GRUNER (1932) con datos de difracción de rayos X establecieron una celda monoclinica. La naturaleza triclinica de la caolinita fue reconocida por primera vez por BRINDLEY & ROBINSON (1946), quienes con mejores datos de DRX (60 reflexiones hasta $100^\circ 2\theta$) dedujeron que la simetría de la celda de la caolinita es triclinica con un probable grupo espacial C1. DRITS & KASHAEV (1960) mediante rayos X de monocristal llevaron a cabo una determinación de la estructura de la caolinita, pero su estudio parece haber sido influido por la presencia de maclas en el cristal (BAILEY, 1980). ZVYAGIN (1960) utilizó unas 100 reflexiones de difracción de electrones para refinar la estructura según proyecciones de densidades y distintos mapas en (100) y (010). En la estructura determinada por Zvyagin tetraedros adyacentes sufren una rotación en direcciones opuestas de 11.4° .

NEWHAM(1961) y ZVYAGIN (1962) estudiaron los politipos posibles de

la caolinita atendiendo a las posibles formas de disponerse unas láminas de caolinita sobre otras; así, Newham encontró 36 posibles variantes y Zvyagin 52 politipos diferentes, si se tiene en cuenta un número de láminas mayor de dos. Pese a la posibilidad geométrica de estos 52 politipos, en la naturaleza y en laboratorio por síntesis sólo aparecen tres que se presentan en las estructuras de caolinita(triclinica, $c = 7.25 \text{ \AA}$), dickita(monoclinica, $c = 14.7 \text{ \AA}$) y nacrita (monoclinica, $c = 15.7 \text{ \AA}$). La caolinita presenta una celda unidad con una sola lámina, mientras que la dickita tiene dos y la nacrita seis. La halloisita contiene cuatro moléculas de agua entre dos láminas del tipo de la caolinita. Se conoce también la metahalloisita, con dos moléculas de agua y la halloisita deshidratada.

SUITCH & YOUNG (1983) refinaron la estructura de la caolinita de Keokuk (Iowa) utilizando datos de difracción de rayos X de polvo y de neutrones con el método de Rietveld (RIETVELD, 1969) y concluyeron que el grupo espacial de la caolinita es el P1.

ADAMS (1983) efectuó un refinamiento de la estructura de la caolinita de St. Austell con el grupo espacial C1 utilizando datos de difracción de polvo de neutrones. Sus resultados para los átomos distintos del hidrógeno fueron equivalentes a los de ZVYAGIN (1960), aunque los de la caolinita de St. Austell presentan difracción bidimensional y están constituidas al menos por dos tipos de caolinita (PLAÇON *et al.*, 1988). Adams situó todos los átomos de hidrógeno y no encontró evidencias en contra de una celda C centrada al contrario que SUITCH & YOUNG (1983). La conclusión de SUITCH &

YOUNG (1983) de que la caolinita tiene una celda P en vez de C fue tomada con reservas (p.e. THOMPSON & WITHERS, 1987) así que YOUNG & HEWAT (1988) revisaron la caolinita de Keokuk utilizando datos de difracción de polvo de neutrones y método de Rietveld, refinaron la posición de todos los átomos simultáneamente y concluyeron, de nuevo, que los hidrógenos de los iones hidroxilos interiores son significativamente incompatibles con una simetría C centrada y que la mayoría de los átomos distintos al hidrógeno son consistentes con una celda C.

BRINDLEY *et al.* (1986) concluyeron que el modelo de SUITCH & YOUNG (1983) es incompatible con el espectro de infrarrojos observado, el cual muestra una única y aguda vibración correspondiente a los hidroxilos interiores. Basándose en el modelo de Switch y Young, Brindley *et al.* sugirieron que la caolinita debería mostrar dos bandas de vibración correspondientes a los hidroxilos interiores o bien una única banda ancha.

THOMPSON & WITHERS (1987) mostraron que las intensidades de difracción de electrones calculadas utilizando la estructura de SUITCH & YOUNG (1983) para la caolinita no coinciden con las intensidades observadas.

BISH & VON DREELE (1989) realizaron un refinamiento de las posiciones de los átomos distintos al hidrógeno de la caolinita de Keokuk empleando datos de difracción de polvo de rayos X y técnicas de refinamiento de Rietveld, concluyendo que los modelos de SUITCH & YOUNG (1983) y YOUNG & HEWAT (1983) representan una estructura con un falso

mínimo energético y empleando un modelo de partida de distancia de mínimos cuadrados obtuvieron un mejor refinamiento. Así mismo, Bish y Von Dreele encontraron que en la caolinita de Keokuk se puede encontrar reflexiones débiles pertenecientes a *dickita* y que estas se encuentran también en los difractogramas obtenidos por SUITCH & YOUNG (1983) y YOUNG & HEWAT (1983), lo que les habría llevado a un refinamiento inexacto de la estructura de la caolinita. Otra objeción de estos autores al modelo de SUITCH & YOUNG (1983) y YOUNG & HEWAT (1983) es que en difractogramas calculados utilizando este modelo aparecen varias reflexiones, débiles pero presentes, que son incompatibles con una celda C centrada y que por lo tanto $h+k+2n$ (por ejemplo 010 a 9.96° 2θ con una intensidad calculada de 0.5) pero que nunca han sido observadas en ningún difractograma de caolinita. Bish y Von Dreele basándose en su estudio y en los de autores previos concluyeron que la estructura de la caolinita presenta "probablemente" una red C.

NEDER *et al.* (1998) efectuaron un refinamiento de la estructura de la caolinita a partir de datos de Sincotróon con monocristales de caolinita de Keokuk (Iowa), encontrando los resultados consistentes con el grupo espacial C1. En los perfiles de difracción, Neder *et al.*, encontraron difracción difusa en líneas paralelas a $[001]^*$ a través de las reflexiones hkl con $hk=0$, hecho atribuido por los autores a defectos de apilamiento.

En el refinamiento ya comentado de la estructura de la caolinita por BISH & VON DREELE (1989), los autores obtie-

nen una estructura semejante a la de ZVYAGIN (1960) pero con ciertas diferencias en las distancias de los enlaces entre los átomos, pero sobre todo en el ángulo de rotación en sentido opuesto de los tetraedros: 6.9° , inferior a los hallados por ZVYAGIN (1960) o DRITS & KASHAEV (1960) (11.3° , y 11.1° , respectivamente).

2.3. Orden y desorden en caolinitas

En BRINDLEY & BROWN (1980) se detallan los diferentes tipos de desorden que afectan a los minerales de la arcilla: 1) Desorden térmico; 2) Desorden en la distribución de los cationes; 3) Orden a corta y larga distancia; 4) Desorden en sistemas de láminas mezcladas; 5) Estructuras con láminas no planas; 6) Estructuras desordenadas mecánicamente; 7) Tamaño de cristalito finito; 8) Desorden en el apilamiento de las láminas; 9) Desplazamiento de las láminas del tipo $nb/3$.

Existen varios estudios sobre el tratamiento de los difractogramas de minerales de la arcilla que presentan desorden de apilamiento:

MITRA (1963) corrigió los picos de efectos instrumentales por el método de deconvolución de Stokes, encontrando que: a) Todas las reflexiones 001 eran anchas y asimétricas, con alta pendiente en la zona del pico a ángulos bajos, disminuyendo más suavemente en la zona de ángulos mayores; b) Todas las reflexiones $hk0$ eran simétricas; relativamente anchas cuando $k \neq 3n$ y relativamente estrechas cuando $k=3n$; c) Las demás reflexiones presenta anchura y asimetría variables.

Características que derivarían de defec-

tos simultáneos debidos a tamaño de cristalito y desorden separados mediante un proceso de deconvolución tras calcular el tamaño de cristalito por el método de WARREN (1955). El procedimiento para obtener los picos puros de difracción debida únicamente a desorden, es equivalente al de STOCKES (1948). Estos picos se analizan posteriormente por el método de WILSON (1949) para obtener la probabilidad de un desplazamiento de las láminas de $\pm b/3$.

En el referido trabajo se plantea el problema de que las reflexiones 001, en principio no deben ser afectadas por los desplazamientos de las láminas paralelos al plano xy y por lo tanto su ensanchamiento debe corresponder únicamente al tamaño de cristalito y sin embargo, en algunos casos, la representación de (anchura integral del pico) frente a $\sec(\theta)$ no es lineal, de lo que Mitra deduce que también los desplazamientos afectan al espaciado $d(001)$.

El estudio supuso un gran avance en la estimación cuantitativa de los defectos en las caolinitas, pero presenta el inconveniente de que sólo se puede aplicar en los casos en los que la cristalinidad es elevada, ya que cuanto mayor es el número de defectos las reflexiones con $k \neq 3n$ tienden a hacerse más débiles e incluso a desaparecer, con la consecuente aparición de las bandas hk de reflexiones bidimensionales.

NOBLE (1971) partió de que los desplazamientos $nb/3$ subdividen el cristal en dominios menores para las reflexiones con $k \neq 3n$, pero no afectan a aquellas con $k=3n$. Tampoco deben afectar a las reflexiones 001, excepto cuando el desorden provoque un cambio en el espaciado d_{001} ,

aunque sea mínimo. Noble se limitó al estudio de los picos 001 y 111 que degeneran en bandas del tipo hk (20,11) cuando el desorden va en aumento. Calculó difractogramas teóricos para diversos modelos teniendo en cuenta diferentes proporciones de desorden, traducidas en distribuciones de tamaño de dominio de difracción y teniendo en cuenta la difracción bidimensional que se produce.

PLANÇON & TOUCHBAR (1975, 1976, 1977a, 1977b) y PLANÇON (1981) analizaron muestras con varios tipos y proporciones de desorden de apilamiento y tamaño de cristalito, considerando el efecto del desorden en la representación de la red recíproca para una estructura laminar. Tal red recíproca es una distribución de puntos que pueden hacerse difusos en mayor o menor medida dependiendo del tamaño y la forma del cristal. Cuando las láminas se desplazan al azar, aparece una diferencia de fase entre la radiación difractada por las distintas láminas que provoca el que los puntos de la red recíproca aparezcan difusos según líneas paralelas a los planos de las láminas. Naturalmente entre los dos casos extremos de perfección cristalina por un lado, que implica puntos netos en la red recíproca y desorden máximo por otro, en el que los puntos se ensanchan hasta llegar a fundirse en una línea, se sitúa toda una serie de casos intermedios que Plançon y Tchoubar definen como "líneas continuas moduladas de la red recíproca".

De los trabajos de Plançon y Tchoubar se reducen importantes conclusiones relativas al origen de los defectos: a) Las reflexiones $h, 3n, l$, son bandas de difracción más o menos moduladas por la existencia

de desplazamientos al azar de las láminas en el plano xy asociadas a modificaciones en el espaciado basal (existencia de "pliegues"). b) Los defectos principales a tener en cuenta son los desplazamientos de las vacantes Al en los huecos octaédricos de una lámina a otra o bien de un dominio a otro dentro de la misma lámina, apareciendo los desplazamientos $\pm b/3$ como un defecto de segundo orden.

Otras aportaciones importantes sobre defectos en caolinita se recogen en BOOKIN *et al.* (1989) y a PLANÇON *et al.* (1989), en este último trabajo se describen los principales defectos presentes en caolinita, a saber: a) El más importante es el debido a la existencia de una traslación entre láminas adyacentes que no es la normal t_1 (aproximadamente $-a/3$) sino que es una relacionada a ésta por un pseudoplano de reflexión coincidente con la diagonal más larga de la celda unidad. Esta traslación t_1 es aproximadamente $t_1 + b/3$; b) La formación de láminas con las posiciones octaédrica C vacantes, que pueden dar lugar a defectos, ya que la pequeña diferencia entre t_1 y 90° puede provocar la existencia de láminas *tipo didkita* dentro de la estructura de la caolinita; c) El apilamiento estable de una lámina de caolinita sobre otra se caracteriza por un mínimo de potencial energético relativamente ancho. Pequeños desplazamientos de una lámina con respecto a otra resultan en cambios despreciables en las distancias de los puentes de hidrógeno interlaminares.

Otra hipótesis sobre la que trabajaron PLANÇON *et al.* (1989) para explicar los difractogramas de caolinita es la existencia de múltiples fases de la misma, unas más ordenadas que otras, de manera que la

mezcla de estas es la responsable del diferente grado de "desorden" que se refleja en los difractogramas. KELLER & HAENNI (1978) ya habían estudiado mediante microscopía electrónica, mezclas de laboratorio de dos tipos extremos de la serie orden-desorden, tal como reflejan sus difractogramas, como son caolinita bien ordenada y halloisita, presentan registros difractométricos intermedios entre ambos, pudiendo muy bien confundirse con el efecto mismo de orden-desorden.

Profundizando más en esta idea, De LUCA & SLAUGHTER (1985), proponen la existencia de múltiples fases de caolinita para explicar las deformaciones que sufren los difractogramas, aunque sin descartar el efecto que puede suponer la existencia de desplazamientos del tipo $\pm b/3$ al azar en el apilamiento. Estos autores estudian los picos 001 y 002 (son los primeros que lo hacen de un modo exhaustivo), los cuales presentan una cierta asimetría en caolinitas desordenadas. El método empleado es un proceso de deconvolución mediante el programa ISTRIP (SLAUGHTER, 1981) que descompone el pico en una suma de curvas de Lorentz. Los autores dan una existencia real a los picos obtenidos matemáticamente, de manera que, según proponen, corresponden a tres variedades de caolinita, cada una de ellas asociada a un grado de cristalinidad de la muestra total. En muestras muy cristalinas predomina la fase que corresponde a $d_{001}=7.12 \text{ \AA}$, a caolinita moderadamente bien ordenada se asocia la fase con $d_{001}=7.14 \text{ \AA}$ y por último la fase con $d_{001}=7.20 \text{ \AA}$ aparece ligada a la fase caolinita pobremente ordenada.

3. MARCO GEOLÓGICO DE LOS CAOLINES ESTUDIADOS

3.1. Clasificación de los caolines españoles

GALÁN & ESPINOSA (1974) realizan una clasificación de los caolines españoles basada en su ambiente genético, pudiendo ser éste sedimentario si ha sufrido algún transporte después de su formación o residual si se ha formado *in situ*, bien por meteorización o por acción hidrotermal. Así, distinguen tres grupos de yacimientos: Grupo A.- Depósitos de ambiente sedimentario; Grupo B.- Depósitos de ambiente hidrotermal; Grupo C.- Depósitos de ambiente meteórico.

En función de la edad, bien sea de los sedimentos, de la caolinización o de la roca madre y teniendo en cuenta además la naturaleza de esta última, dichos autores distinguen distintos Tipos dentro de cada grupo. A su vez, para alguno de ellos, establecen Subtipos en relación con la facies sedimentaria, la clase de roca ígnea y el proceso genético secundario sobreimpuesto al principal, entre otras características.

En el **grupo A** (sedimentarios) se incluyen 3 tipos:

Tipo *Cardillera Ibérica*, constituido por depósitos arenosos cretácicos de carácter continental, bien pertenecientes a la facies Wealdense (subtipo Wealdense) o a la facies Utrillas (subtipo Utrillas). La caolinización tendría lugar en el área fuente sobre rocas ácidas Hercínicas o Prehercínicas, siendo posteriormente transportado el caolín a la cuenca sedi-

mentaria, donde continuaría el proceso de caolinización.

Tipo Asturias, al que se asignan depósitos situados en pizarras paleozoicas, ya en forma de niveles bien definidos, ya como extensas formaciones enriquecidas en caolinita por meteorización y a veces localmente por acción hidrotermal.

El **subtipo Sierra del Pedroso** consiste en estratos de unos 70 cm de potencia y con una gran continuidad lateral (varios km.) interestratificados en cuarcitas (cuarcita Armoricana).

Los autores interpretan el origen de este caolín como sedimentario en medio marino de escasa profundidad. Sin embargo, un trabajo posterior (GARCÍA-RAMOS *et al.* 1984) aporta criterios que indican un origen alternativo por caolinización diagenética *in situ* de una toba de cenizas volcánicas de transporte eólico (ash fall tuff).

El **subtipo Sierra Morena** agrupa las formaciones pizarrosas paleozoicas (Ordovícicas, Silúricas o Devónicas) caolinizadas por meteorización.

El **subtipo Córdoba** es una variación del anterior, presentándose en zonas fracturadas afectadas por fluidos hidrotermales.

Tipo Pontevedra, depósitos sedimentarios que han sufrido un corto transporte y cuyos materiales proceden de los cercanos macizos graníticos y gneísicos Hercínicos y Prehercínicos, alterados por meteorización e hidrotermalismo.

Se distingue del Tipo I, con el que presenta parecido genético, por tratarse de materiales Neógenos y Cuaternarios con muy poca madurez y por no presentar una bien definida secuencia rítmica de alternancia de niveles arenosos y limosos.

En el **grupo B** (hidrotermales) se reconoce un tipo único (**Tipo IV, Lage**) en el que se integran depósitos formados *in situ* por alteración hidrotermal de rocas hercínicas y prehercínicas, a la cual puede haberse superpuesto una alteración meteórica más o menos intensa. Las rocas afectadas son granitos, gneises, pegmatitas, pórfidos y en general rocas ácidas ígneas y metamórficas.

Los autores distinguen tres subtipos: el **subtipo La Coruña**, donde la roca madre es granítica o gneílica; el **subtipo Toledo**, de roca madre pegmatítica o porfídica altamente milonitizada. El **subtipo Segovia** se trata de un tipo intermedio entre el Tipo IV y el Tipo V (meteórico). Presentando también una mineralogía intermedia entre ambos tipos.

En el **grupo C** (meteóricos) se incluyen dos tipos:

Tipo V (Parañós), agrupa caolines originados meteóricamente sobre rocas plutónicas y metamórficas ácidas y que se encuentran *in situ*. El espesor de la caolinización no suele exceder los 8m.

Tipo VI (Burela), Comprende los depósitos desarrollados fundamentalmente por meteorización sobre rocas volcánicas ácidas, actualmente *in situ*, y con una probable caolinización previa por autometamorfismo a baja temperatura. La edad de estas manifestaciones es normalmente Paleozoico inferior (Cámbrico, Ordovícico, Silúrico).

Es conveniente señalar que cuando la formación caolinizada no se halla protegida por una cobertera de formaciones sobreyacentes se tiende en la clasificación a atribuir parte del proceso de caolinización a procesos de alteración meteórica actuales o

subactuales. En el caso de la formación de caolín por alteración meteórica, las condiciones más favorables se dan en perfiles de alteración sobre superficies de erosión antiguas en los que la caolinita es un producto de neoformación (WILSON, 1999). DIXON (1989) en un artículo de recopilación, muestra que la neoformación de caolinita requiere unas condiciones ácidas con una moderada actividad de K_2O y pequeñas cuantías de cationes básicos. En comparación con su frecuente presencia en paleosuperficies, WILSON (1999) señala que la caolinita es muy escasa en suelos recientes, registrándose su presencia en suelos de más de 10.000 años relacionados con superficies de erosión, este autor indica asimismo que en comparación con la caolinita presente en formaciones geológicas, las caolinitas edáficas suelen mostrar menor tamaño de partícula, y presencia de Fe y mayor desorden en la estructura, pudiendo presentar interestratificación con esmectitas. Señala asimismo dicho autor la frecuente presencia de halloisita en suelos derivados de rocas volcánicas así como en suelos tropicales y en materiales de alteración preglaciar, y que además de por neoformación, la caolinita edáfica puede formarse por transformación de halloisita, hecho del que existen observaciones y experimentación (LA IGLESIA & GALÁN, 1975).

Adoptando este punto de vista relativo a la frecuencia de caolinitas en suelos, es conveniente resaltar que no es tan grande el número de posibles episodios de alteración *in situ* que han podido originar depósitos de caolín en el macizo.

De acuerdo con MARTÍN SERRANO (1994) se pueden reconocer 6 grandes

superficies de erosión a escala del macizo: pre-triásica, pre-wealdense, pre-albense, pre-terciaria y finiterciaria. Si añadimos a estas superficies, las posibles paleosuperficies hercínicas correspondientes a discordancias a las que se superponen facies continentales (la de techo del Precámbrico por debajo del Grupo Cándana en la Zona Asturoccidental-Leonesa, la de la base del Westfaliense, la de la base del Estefaniense y la del techo del Pérmico) TRITLLA & SOLÉ (1999) y admitiendo que a menor escala existan discordancias, sobre las cuales en unas condiciones climáticas y tectónicas adecuadas se hallan podido producir superficies de alteración con formación de caolinita edáfica, ello no supone un número de eventos sensiblemente superior al de eventos de alteración hidrotermal que han tenido lugar en diferentes áreas del macizo, tal como puede deducirse de la gran cantidad de eventos térmicos registrados en el macizo (manifestaciones magmáticas, plutónicas, volcánicas, metamórficas y mineralizaciones asociadas).

3.2. Zonas del Macizo Ibérico

El Macizo Ibérico o Hespérico constituye la mayor parte de la mitad occidental de la península Ibérica. Forma parte del Orógeno Hercínico, junto con los materiales paleozoicos y precámbricos de la Cordillera Ibérica, Cadenas Costero Catalanas, Pirineo Axial y Zonas Internas de las Cordilleras Béticas. Por el N, O y SO este macizo queda limitado por el margen Cantábrico, el margen Atlántico y el golfo de Cádiz. Al E desaparece bajo los sedimentos Mesozoicos y Terciarios de la Cordillera Ibérica y de las

cuencas Terciarias, y al NE y S está limitado por el Pirineo y Cordilleras Béticas.

El Macizo Ibérico constituye el afloramiento de mayor extensión de la Cadena Hercínica (o Varisca), que se prolongaría por el Macizo Armoricano, el Macizo Central Francés y por una serie de macizos de Europa Central, entre los que destaca por su extensión el Macizo de Bohemia, hasta enlazar con los Urales. El orógeno hercínico, con una longitud mayor de 3000 km y una anchura comprendida entre 700 y 900 km, se caracteriza por la existencia de un gran arco en la parte occidental (Arco Ibero-Armoricano o Arco Astúrico) y un trazado sinuoso en la parte central y oriental. El límite norte del orógeno hercínico europeo está relativamente bien definido a lo largo del denominado frente varisco, que se extiende desde el sur de Irlanda hasta Polonia. Se trata de una zona caracterizada por la presencia de cabalgamientos dirigidos hacia el norte, los cuales superponen rocas de edad cámbrica a carbonífera sobre materiales más jóvenes y menos deformados. Por el contrario el límite sur está peor definido, ya que en la zona mediterránea este límite ha sido fuertemente modificado por la deformación alpina y la formación del mar mediterráneo.

La mayor parte de los materiales metamórficos (de edad Proterozoico superior – Paleozoico Inferior) así como las rocas graníticas, afloran en una banda central que supondría las zonas internas del orógeno, mientras que a ambos lados de esta banda afloran materiales poco o nada metamorfizados (de edad Devónico – Carbonífero) que corresponderían a las zonas más exter-

nas, donde la deformación sólo afectó a niveles superficiales.

El Macizo Ibérico ha sido dividido en varias zonas que presentan características paleogeográficas y estructurales diferentes. La primera división en zonas se debe a LOTZE (1945) que posteriormente es modificada por JULIVERT *et al.* (1972), los cuales distinguen cinco zonas: Zona Cantábrica, Zona Asturoccidental-Leonesa, Zona Centroibérica, Zona de Ossa-Morena, Zona Surportuguesa.

Posteriormente, FARIAS *et al.* (1987) agrupan una serie de materiales incluidos por JULIVERT *et al.* (1972) en la zona Centroibérica, definiendo una nueva zona llamada Zona de Galicia-Tras os Montes; esta zona estaría constituida por una gran lámina alóctona superpuesta sobre la Zona Centroibérica (FARIAS, 1992).

En este trabajo se ha adoptado la división de JULIVERT *et al.* (1972). Las estaciones muestreadas en el presente estudio se sitúan en las zonas Cantábrica, Asturoccidental-Leonesa y Centroibérica. Estas tres zonas constituyen la rama norte del macizo, presentando en conjunto todas las características de un orógeno. En esta rama norte pueden distinguirse unas zonas externas y unas zonas internas. Las primeras están constituidas por la Zona Cantábrica, en la cual la deformación se ha dado en niveles superficiales de la corteza y se ha originado principalmente por traslaciones de grandes masas de roca a lo largo de importantes cabalgamientos, con la ausencia casi total de metamorfismo y magmatismo. Las zonas internas están constituidas por las Zonas Asturoccidental-leonesa y Centroibérica; en estas, la deformación de las rocas se da

en niveles más profundos de la corteza, con lo que los materiales presentan metamorfismo y el magmatismo tiene un desarrollo importante.

Seguidamente se indican las características más destacables de estas tres zonas.

La **Zona Cantábrica** presenta una sucesión paleozoica relativamente completa, estando representados en ella todos los sistemas; localmente pueden presentarse lagunas importantes. Esta sucesión está constituida por una alternancia de formaciones carbonatadas y siliciclásticas; siendo estas últimas predominantes en el Paleozoico Inferior y en el Carbonífero sinorogénico. Las rocas estefanienses son en su mayoría posteriores a la orogénia, por lo cual se sitúa discordantes sobre el resto de la sucesión paleozoica. La estructura de la Zona Cantábrica está constituida por varias unidades cabalgantes y pliegues.

La Zona Cantábrica se divide en varias regiones de características geológicas distintas, y que a grandes rasgos se envuelven concéntricamente. Estas regiones según JULIVERT (1967) son: Región de Pliegues y Mantos, Cuenca carbonífera Central, Región de Mantos (o Región del Manto de Ponga), Picos de Europa y región del Pisuerga-Carrión. La Región de Pliegues y Mantos, puede ser subdividida en unidades geológicas separadas entre sí por importantes cabalgamientos; estas son: la Unidad de Somiedo-Correcilla, la Unidad de La Sobia-Bodón y la Unidad del Aramo.

La **Zona Asturoccidental-leonesa** se caracteriza desde el punto de vista estratigráfico por presentar un Paleozoico Inferior muy potente, de naturaleza prin-

cipalmente siliciclástica. La estructura de la Zona Asturoccidental-leonesa se caracteriza por la presencia de abundantes pliegues, que llegan a ser acostados y de gran amplitud en algunas áreas. La deformación interna de las rocas da lugar al desarrollo generalizado de foliaciones tectónicas. Se pueden distinguir varios episodios en el desarrollo de la estructura de esta zona. El metamorfismo está presente en toda la zona con diferentes grados de desarrollo. Las manifestaciones magmáticas alcanzan importancia en algunas áreas con afloramientos de granitoides con extensiones importantes.

Esta Zona se encuentra dividida MARCOS (1973) en tres grandes unidades o dominios: el Dominio del Navia y Alto Sil, al este, el Dominio del Manto de Mondoñedo, y el Dominio del Caurel-Truchas. El límite entre la Zona Cantábrica y la Zona Asturoccidental-leonesa se sitúa en el Antiforme del Narcea, que está constituido por una franja de rocas precámbricas.

La **Zona Centroibérica** se caracteriza desde el punto de vista estratigráfico por presentar un gran desarrollo de los materiales preordovícicos, cuyos afloramientos constituyen la mayor parte de la Zona Centroibérica; en ellos están representados tanto el Cámbrico como el Precámbrico. Estos materiales se agrupan en su mayor parte bajo el nombre de complejo Esquisto-Grauváquico, junto a ellos afloran rocas ígneas prehercínicas y una serie de gneises conocidos como Ollo de Sapo. El Ordovícico y Silúrico presentan en esta zona unas características bastante uniformes y unos espesores moderados, siendo su carácter detrítico. Los materiales postsilú-

ricos están en general bastante mal representados. El Devónico se encuentra generalmente conservado sólo en determinados núcleos sinclinales. Los materiales postec-tónicos están también mal representados, localizándose en España en la zona de Puertollano.

En esta zona se presentan materiales afectados por metamorfismo variable que llega a grado alto. El magmatismo tiene un gran desarrollo, principalmente en el área N.O. de la península, con gran desarrollo de granitoides. Se reconocen también materiales volcánicos silúricos en la parte meridional de esta zona, en el área de Almadén. El límite meridional se localiza tradicionalmente en el Batolito de los Pedroches, si bien otros autores los sitúan en la zona de cizalla Badajoz-Córdoba; el límite septentrional Julivert *et al.* lo sitúan en el núcleo del Antiforme del "Ollo de Sapo", autores más recientes (MARTINEZ CATALÁN, 1981) lo sitúan en la falla de Vivero. En esta zona se distinguen dos dominios tectónicos considerando la geometría de las estructuras megascópicas, siendo estos: Dominio de los Pliegues acostados y Dominio de los Pliegues verticales.

Al considerar metamorfismo y plutonismo se alude a las relaciones con las fases de deformación, siendo muy patentes tres fases de deformación en las zonas de alto grado, si bien en las zonas de bajo grado la segunda esquistosidad (S2) es poco manifiesta o inexistente, por lo que la correlación con aquellas es difícil, y más difícil en las zonas externas. Las tres esquistosidades correspondientes no tienen por qué tener en todas las zonas la misma edad aunque sí tengan en todos los casos igual significa-

ción tectónica (GIL IBARGUCHI *et al.* 1983).

Con anterioridad a la primera fase de deformación se emplazaron una serie de materiales de naturaleza granítica que han dado edades escalonadas entre el Paleozoico Inferior y Medio, sin superar nunca 600 M.A., rocas que se encuentran actualmente como ortogneises afectados por las fases hercínicas de deformación, existiendo además rocas básicas y ultrabásicas del Paleozoico Inferior.

En cuanto a estructura del Macizo Ibérico dentro del conjunto de la Cordillera Hercínica, se pueden distinguir dos ramas asimétricas en anchura y características: la rama N comprendiendo la Zona Cantábrica, Zona Asturoccidental-Leonesa y la parte adyacente de la Zona Centroibérica (Galicia-Guadarrama) y la rama S comprendiendo la Zona Surportuguesa y la parte S de la Zona de Ossa Morena (hasta el eje Portalegre-Badajoz-Córdoba), existiendo entre ambas una zona de vergencias indefinidas, que pudiera incluirse en la rama N, habiéndose iniciado la deformación con anterioridad (JULIVERT & MARTINEZ, 1983). En el trabajo que se acaba de citar, se significaba el carácter plurifacial del metamorfismo, ya puesto de manifiesto en diversos trabajos, y la abundancia en el orógeno hercínico de granitoides, formando dos series, una calcoalcalina (granitoides I) y otra de tendencia alcalina (granitoides S) ligados al metamorfismo regional. A escala de conjunto de cordillera se resalta la presencia de segmentos entre zonas estables, indicativa de colisión continental y se analiza diferentes interpretaciones relativas a la naturaleza y evolución

de la corteza continental, y el sentido de la subducción de la corteza oceánica en la cordillera hercínica.

En GIL IBARGUCHI (1983) se efectúa y discute una recopilación de datos radiométricos de rocas prehercínicas y hercínicas, distinguiendo, de acuerdo con CORRETGE (1983), entre las rocas ígneas hercínicas: a) rocas de tendencia alcalina y alumínicas sin y postectónicas (leucogranitos de dos micas y granodioritas anatécicas o granitoides tipo S sensu WHITE & CHAPPELL, 1977) b) rocas de la serie calcoalcalina sin y postectónicas (monzogranitos, granosienitas, tonalitas o granitoides tipo I de WHITE & CHAPPELL, 1977) c) granitoides ricos en Al y K con tendencia calcoalcalina o de tipo mixto (granitos y granodioritas de afinidad shoshoníticas).

3.3. Estaciones de Muestreo

En la tabla 3.1 se recogen las caracte-

rísticas geológicas y localización de las estaciones de muestreo que han sido objeto de estudio, cuya ubicación se recoge en la figura 3.1. En los anexos se presentan los mapas de detalle de cada estación.

4. METODOLOGÍA

4.1. Muestreo

Como fuentes de documentación preliminar para localización de indicios y yacimientos se utilizaron los trabajos de GALÁN & ESPINOSA (1974), GALÁN & MARTÍN VIVALDI (1973-1975), Inventario Nacional de Caolines (1984), Mapa Metalogenético de España (1/200.000), Mapas de Rocas Industriales de España (1/200.000), Mapa Minero-Metalogenético de Galicia (1/400.000), Directorio de la minería española (1990)

Las estaciones muestreadas se han recogido en la tabla 3.1.



Figura 3.1. Mapa de situación de las estaciones de muestreo. (Z.C.= Zona Centroibérica; Z.A.O.L.= Zona Asturoccidental-Leonesa; Z.C.I.= Zona Centroibérica; Z.O.M= Zona de Ossa-Morena; Z.S.P.= Zona Surportuguesa). El significado de los números se indica en la tabla 3.1.

4.2. Preparación de muestras

Con carácter general, las muestras fueron secadas previamente en una estufa-secadero de aire forzado a 40°C durante 48 horas. Posteriormente se procedió a su disgregación mediante fragmentación con una quebrantadora de mandíbulas (modelo Fritsch Pulverisette 1) y molienda con un molino de discos de carburo de wolframio (modelo Fritsch Pulverisette 9), con el objetivo de obtener muestras de polvo para el estudio de difracción de rayos X, microscopía electrónica y análisis geoquímicos. Una alícuota de cada muestra fue destinada a obtener la fracción arcilla por decantación en suspensión acuosa.

4.3. Difracción de rayos X

Se ha practicado análisis mineralógico por difracción de rayos X obteniéndose registros de polvo desorientado de muestra total y de agregados orientados de la fracción arcilla.

Otra alícuota de cada muestra obtenida en la molienda se utilizó para preparar las muestras de polvo desorientado de muestra total, siguiendo el procedimiento descrito por NISKANEN (1964). Con una alícuota de fracción arcilla se preparan los agregados orientados por sedimentación de una suspensión de fracción arcilla sobre un porta de vidrio.

Con carácter general se prepararon tres agregados orientados: sin tratar, agregado calentado durante 2 h. a 550°C y agregado tratado con etilenglicol por contacto durante 12h.

Los registros difractométricos han sido obtenidos en los equipos Siemens D500 y

Bruker D5005 del SCSIE de la Universidad de Valencia, en ambos casos utilizando radiación Cu K α y filtro de Ni. En el equipo Siemens D500 se trabajó a 40 Kv, 20 mA, y con ventanas de 1°, 1°, 1°, 0.15° y 0.15°; en el equipo Bruker D5005 se trabajó a 40 Kv, 30 mA, y con ventanas *Divergence slit* de 1°, *Antiscattering slit* de 1° y *Detector slit out*. Las condiciones de paso angular y tiempos de conteo han sido ajustados según el estudio al que se destinaron los difractogramas. En la tabla 4.1. se recogen las diferentes condiciones de trabajo en las que se han obtenido los registros y en que estudio se han aplicado.

La adquisición de datos se han efectuado en el equipo Siemens D500 con el sistema informático DIFFRAC-AT y en el equipo Bruker D5005 con el sistema informático DIFFRAC-PLUS, que permiten gestionar el manejo del difractómetro así como los datos obtenidos en las medidas de DRX.

Tratamiento de datos de DRX

Identificación y estimación semicuantitativa

Para la identificación mineralógica en las muestras estudiadas en el presente trabajo se han empleado los programas EVA & MAINT pertenecientes al sistema DIFFRAC-AT y el programa EVA-PLUS perteneciente al sistema DIFFRAC-PLUS.

La identificación de los minerales se llevo a cabo con los difractogramas de polvo desorientado de muestra total empleando el cuarzo como patrón interno. La identificación de la asociación mineral

Denominación de la estación	Localidad	Ancora	Unidad litológica	Edad *	UTM.	Eje y 120,000
1. Cueva COBE	Pudujón	M1	Pho-Calyptinae + C. Chilense	Ordovícico-Elimito	UB 276 665	Chillón (1977)
2. Cueva Tintero	Santa Bárbara	M2	Pho. Pizarras dobladas	Ordovícico	UB 266 665	Empujes del Duques (1985)
3. Curfibia	Curfibia	M3	Pho-Calyptinae	Ordovícico	U7 260 664	Empujes (1984)
4. Aranzue	Pudujón	M4	Basita	Pre-cambriano	UB 262 664	Pudujón (1959)
5. Camarifica	Camarifica	M5	Oronito-Intermedias de Camarifica	Devónico-Subapertivo-Carbonífero	34B 666 762	Camarifica (88)
6. Zalcos de Villalongo	Santa Comba	M5	Oronito-Zalcos Villalongo	Devónico-Subapertivo-Carbonífero	34B 653 764	Santa Comba (89)
7. Laxa	Laxa	M6	Alfonsón granítica Laxa-Barbarina	Devónico-Subapertivo-Carbonífero	34B 660 662	Laxa (89)
8. Cumbán Villaflo	Villaflo	M7	Alfonsón granítica Laxa-Barbarina	Devónico-Subapertivo-Carbonífero	34B 662 764	Santa Comba (89)
9. Río del Zaqueo	Zaqueo	M8	Conjunta granítica del Zaqueo-Jirón	Devónico-Subapertivo-Carbonífero	PJ 655 659	Chillón (8)
10. Zaqueo de San Martín	Zaqueo de San Martín	M9	Congo Carolina	Elimito	PJ 594 557	Poz (8)
11. Zalcos de Villalongo	Zaqueo	M10	Oronito de San Martín	Devónico-Subapertivo-Carbonífero	PJ 595 554	Poz (8)
12. COBEA El Jónico	Poz	M9	Congo Carolina	Elimito	PJ 595 579	Poz (8)
13. Cueva de Calamocha	Calamocha	M11	Pho-Zemolón	Ordovícico	XL 595 559	Calamocha (1984)
14. Cueva Formación Esclerita	Laxa	M12	Pho-Zemolón	Elimito	XL 594 662	Zalcos (1989)
15. Parí (Zemolón)	Zemolón	M13	Pizarras Precambriáticas	Pre-cambriano	U7 257540	Escalera de la Jara (1985)
16. Parí de El Oro (Zemolón)	Empujes de los Zalcos	M14	Pizarras Precambriáticas	Pre-cambriano	U7 275544	Villaflo de los Zalcos (1984)
17. Santa Bárbara	Santa Bárbara	M2 - M15	Alfonsón de Pórtico	Ordovícico	UB 266759	Empujes del Duques (1985)
18. Tronche Precambriática	Villaflo (*)	M16	Pho-Zemolón	Ordovícico	villaflo	villaflo

Tabla 3.1. Estaciones de muestreo. Localización y características geológicas. (*) de la formación portadora o del emplazamiento del cuerpo plutónico. (***) Procedentes de ARAMBURU, C. (1989).

Estudio		Equipo	Preparación		Rangos 2 θ		Disto	Tiempo
Identificación y Análisis semicuantitativo	D600	R.D.	R.D. M.T.	2°	62°	0.02°	3*	
	D600	λ .O.N.	λ .O.N. F1	2°	32°	0.02°	3*	
	D600	λ .O.Q.	λ .O.Q. F1	2°	22°	0.02°	3*	
	D600	λ .O.E.	λ .O.E. F1	2°	17°	0.02°	3*	
Análisis microestructural	Mudmaster (barridos rápidos)	D600	λ .O.N.	λ .O.N. F1	2°	32°	0.02°	3*
	Mudmaster (barridos lentos)	D6005	λ .O.N.	λ .O.N. F1	6.3°	15.2°	0.02°	8°
					22°	28.6°		
	Función de Voigt	D6005	λ .O.N.	λ .O.N. F1	6.3°	15.2°	0.02°	8°
					22°	28.6°		
	Warren y Averbach	D6005	λ .O.N.	λ .O.N. F1	6.3°	15.2°	0.02°	8°
					22°	28.6°		
Williamson y Hall	D6005	λ .O.N.	λ .O.N. F1	6.3°	15.2°	0.02°	8°	
				22°	28.6°			
Sistema Experto	D6005	R.D.	P.D. F1	18.5°	26.1°	0.02°	6°	
				32.2°	40.8°			
Indecación	D6005	R.D.	P.D. F1	2°	62°	0.02°	4°	

Tabla 4.1. Condiciones de trabajo según el estudio al que están destinados los distintos registros difractométricos. (P.D.= Polvo desorientado; A.O.N.= Agregado orientado normal; A.O.Q.= Agregado orientado calentado; A.O.E.= Agregado orientado tratado con etilénglicol; M.T.= Muestra total; F1 = Fracción arcilla).

de filosilicatos de la arcilla se completó con los agregados orientados normales, calentados y tratados con etilénglicol, de la fracción arcilla.

Los criterios utilizados en la identificación mineralógica de filosilicatos han sido los expuestos en WARSHAW & ROY (1961). En las estimaciones semicuantitativas se ha seguido el método de las intensidades de referencia (DAVIS *et al.*, 1988; DAVIS *et al.*, 1989a, 1989b; DAVIS *et al.*, 1990; HUBBARD, 1988) habiéndose utilizado los valores que se presentan en la tabla 4.2.

Análisis microestructural por DRX

Concepto de microestructura en DRX

El análisis microestructural por DRX se basa en que la forma de los perfiles de difracción de un sólido policristalino viene

determinada, entre otros factores, por las imperfecciones cristalinas del material. Estas imperfecciones se refieren básicamente a la existencia de *crystalitos* y *micro-deformaciones*, y reflejan la microestructura cristalina que es posible analizar a partir de los datos de DRX. Examinaremos este concepto con más detalle.

Una característica común a casi todos los cristales *reales* es su imperfección cristalina, originada por varios tipos de defectos cristalinos, entre los que destacan las dislocaciones. Por lo que a la DRX se refiere, el cristal se presenta como un *mosaico* de crystalitos ligeramente desorientados entre sí.

La noción de crystalito es equivalente a la de dominio de difracción coherente. Este concepto se deriva de que, en un cristal real, la periodicidad geométrica perfecta no se extiende a todo el volumen del

Mineral	RIR	$d_{040}(\text{Å})$	Fuente	sigla
Microjarosita	1	5.07	Ficha (11-302)	Mja
Ohtaíta	1	4.85	Ficha (8-348)	Oht
Filossilicata	1	4.40	Caballero y Martín Vivaldi (1975)	Fil
Quarsa	2	4.26	Schultz (1964)	Q
Oxalita	4.5	4.17	Michael (1959)	Ox
Anatasa	3.3	3.38	Ficha (21-4272)	Ana
Cristalita	4.3	3.31	Ficha (6-266)	Cr
Rutilo	9.96	3.25	Ficha (94-130)	Rut
Feldspato	1	3.2	Schultz (1964)	Fd
Arcaíta	1	3.09	Ficha (10-448)	Ar
Calcita	1	3.04	Schultz (1964)	Ca
Alumita	1	2.1	Ficha (2-708)	Al
Clinocristalita	0.06	2.9	Ficha (41-1483)	Clin
Hercanita	2.6	2.7	Ficha (13-534)	Hrc
Turmalina	1	2.38	Ficha (14-76)	Tur
Yeso	1.83	7.6	Ficha (88-311)	Y
Emersanita	2	18	Caballero y Martín Vivaldi (1975)	E
Clorita	0.6	15	Caballero y Martín Vivaldi (1975)	C
Vermiculita	2.9	15	Martin Domenech (1969)	V
Irita	0.5	11	Caballero y Martín Vivaldi (1975)	I
Dioctilita	1.5	9.3	Osán y Martín Vivaldi (1975)	Dy
Halloíta	1	7.6	Osán y Martín Vivaldi (1975)	H
Caolinita	1	7.16	Caballero y Martín Vivaldi (1975)	K
Interstratificado				
Clorita/Vermiculita	1	14.25	Caballero y Martín Vivaldi (1975)	Intv

Tabla 4.2. Valores de las intensidades de referencia (RIR) empleadas en la estimación semicuantitativa de las muestras estudiadas en el presente trabajo. En la última columna de la tabla se indica las abreviaturas de los minerales empleadas en este trabajo.

crystal. En realidad, sólo en el interior de pequeños volúmenes -cristalitos- puede considerarse que existe un orden perfecto. Estos pequeños volúmenes se disponen muy próximos entre sí, separados por material más o menos cristalino, pero no en un perfecto y completo alineamiento. La desorientación entre estas piezas mosaico o subgranos adyacentes es pequeña, tan solo de unos segundos o minutos de arco.

Como consecuencia de esta desorientación entre cristalitos, la ley de Bragg no se satisface para cada uno de ellos al mismo valor de θ , lo que origina el ensanchamiento de los picos de DRX (principal-

mente cuando los cristalitos tienen un tamaño muy pequeño, $< 1 \mu\text{m}$). En efecto, si imaginamos el cristal mosaico dispuesto de forma que una parte de él esté exactamente en la posición correcta para la difracción, otra parte no estará colocada adecuadamente a menos que se gire un ángulo pequeño. En otras palabras, los cristalitos representan pequeñas unidades cristalinas, o dominios, en las que la DRX se produce de modo coherente. El tamaño típico de los cristalitos puede ser de alrededor de 1000 Å , o incluso menor (caso de los minerales de la arcilla).

Por otra parte, la existencia de micro-

deformaciones, o distorsiones, de la red cristalina en el interior de los dominios, origina también el ensanchamiento de los picos de difracción y afecta a la forma de los perfiles. Estas microdeformaciones consisten en el desplazamiento aleatorio de celdas unidad o grupos de celdas unidad de sus posiciones ideales. Adicionalmente a éstas, pueden existir otras imperfecciones, como irregularidades en la secuencia de apilamiento de los planos atómicos en la red cristalina (*stacking faults*). Tales defectos se denominan en ocasiones *microdeformaciones*, y pueden conducir a cambios en la forma y/o la posición de los picos de difracción.

Una reflexión dada hkl informa sólo acerca de la microestructura en la dirección perpendicular a los planos (hkl) (BERTAUT, 1950). Por ello, si el material es anisótropo (en el sentido de que el ensanchamiento de sus perfiles depende de la reflexión), se precisa analizar varias reflexiones para una caracterización microestructural más completa.

En el método aproximado de SCHERRER (1918) se considera que todo el ensanchamiento se debe al tamaño de cristalito, cuyo valor promedio se obtiene a partir de los cristalitos de una muestra de una sola reflexión:

la expresión:

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde:

$\langle D \rangle$ = tamaño medio de cristalito en la dirección normal los planos de la familia hkl

λ = longitud de onda de la radiación (Å)

β = anchura integral del pico de difracción corregido del ensanchamiento instrumental (expresado en radianes de 2θ)

θ = ángulo de la reflexión considerada

K = constante cuyo valor depende de: a) la forma de los cristales, b) la distribución de tamaños, c) los índices hkl del plano de difracción. Normalmente se toma $K = 1$ y se habla entonces de tamaño aparente. El valor de β se obtiene a partir de un procedimiento de *deconvolución* que se aplica a la anchura integral experimental.

STOKES & WILSON (1944) ya toman en consideración el ensanchamiento de los picos de difracción por distorsiones de red, dando paso al desarrollo de los distintos métodos de análisis microestructural.

El parámetro de tamaño que se determina en estos métodos se denota generalmente con el símbolo $\langle D \rangle$, y representa el valor medio de D -longitud de una columna de celdas unidad- medido en la dirección perpendicular al plano de difracción, promediado en cada dominio y en la muestra difractante. Usualmente se diferencia entre a) $\langle D_v \rangle$ y b) $\langle D_s \rangle$, siendo ambos parámetros característicos de la distribución de D en la muestra (WILSON, 1963):

a) $\langle D_s \rangle$, valor medio de área o *superficie* puede ser definido como la altura media de las columnas de celdas normales a los planos de reflexión de los cristalitos. Es el parámetro que se determina en el método de WARREN & AVERBACH (1950-1952).

b) $\langle D_v \rangle$, valor medio de *volumen*, representa el valor medio de los espesores

aparentes de los dominios en la dirección normal al plano de reflexión, promediado al volumen total de la muestra difractante. Como espesor aparente se considera la longitud de la columna más larga. Este es el parámetro que se determina en los métodos simplificados de análisis microestructural.

Para una muestra determinada los valores de $\langle D_v \rangle$ deben ser, en principio, mayores que los de $\langle D_s \rangle$.

Métodos de análisis microestructural

Clasificación general

Básicamente los métodos de análisis microestructural pueden clasificarse en dos grupos: métodos de Fourier y métodos simplificados.

Los primeros se basan en la representación de los perfiles de difracción mediante series de Fourier. El método de WARREN & AVERBACH (1950-1952), es el más conocido de estos procedimientos; para separar los efectos microestructurales de tamaño de cristalito y de distorsión reticular, utiliza dos órdenes de una misma reflexión. La aplicación de este método permite obtener distribuciones de los tamaños de cristalito y de las distorsiones de red en la muestra. Generalmente se considera que este método, combinado con el procedimiento de deconvolución de STOKES (1948), ofrece resultados más precisos, siempre y cuando se realicen las oportunas correcciones

Por otra parte, se han desarrollado también métodos de Fourier que emplean únicamente un pico para el análisis (GAN-GULEE, 1974; MIGNOT & RONDOT,

1975-1977; EBERL *et al.*, 1996). Sin embargo, en contrapartida, la separación de los efectos microestructurales mediante estos métodos exige asumir hipótesis **a priori** acerca de la forma de los perfiles de difracción, postulándose que los perfiles reales se ajustan a funciones de **Gauss** para los efectos de distorsión, y a funciones de **Cauchy** para los efectos de tamaño. Un caso particular del método de Fourier es el programa Mudmaster de EBERL *et al.* (1996) pues utilizando un único pico aplica una variante del método de Warren y Averbach, que los autores llaman Bertaut-Warren-Averbach (BWA), para calcular el tamaño y distribuciones de tamaño de cristalito.

Los métodos simplificados se basan en la manipulación directa de los parámetros que definen la anchura de los picos (FWHM, $\Delta 2\theta$) para acceder a la información microestructural. El parámetro de tamaño que se obtiene es $\langle D_v \rangle$, mientras que el correspondiente a las distorsiones, e , representa el límite superior de éstas, no obteniéndose distribuciones de tamaños.

Dentro de estos procedimientos, los más conocidos son los métodos de WILLIAMSON & HALL (1953) y de la función de Voigt (DELHEZ *et al.*, 1982; de KEIJSER *et al.*, 1982-1983).

Los métodos vistos hasta ahora se basan en el estudio de las reflexiones 001, PLANÇON & ZACHARIE (1990) desarrollan el programa Expert, que permite medir el tamaño de cristalito de caolinitas; así como cuantificar los distintos defectos presentes en su estructura y diferenciar si existe un único tipo de caolinita o una mezcla de dos tipos de caolinita, una orde-

nada y otra desordenada, analizando varias reflexiones hkl.

Método de Williamson y Hall

En el método de WILLIAMSON & HALL (1953) se asume que los perfiles de difracción se ajustan a curvas de Cauchy o de Gauss, tanto para el material investigado, como para el estándar utilizado para la estimación del ensanchamiento instrumental; en el primer caso se verifica que

$$h = f + g$$

y en el segundo caso:

$$h^2 = f^2 + g^2$$

(los subíndices **h**, **f** y **g** se refieren al pico experimental, real y del patrón, respectivamente)

Estas dos expresiones son la base del procedimiento de deconvolución que es preciso ejecutar antes del análisis de la microestructura, ya que permite obtener los valores de f_c (correspondientes al perfil real del material).

Si se considera el caso general en el que f_c puede verse afectada por efectos de tamaño y de las microdeformaciones, y se asume de nuevo que a éstos se les puede asociar, bien perfiles de Cauchy, bien perfiles de Gauss; se puede escribir:

$$\beta_{fc} = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle \cos\theta} + 4\epsilon \tan\theta \tag{a}$$

$$\beta_{fc}^2 = \left(\frac{K\lambda}{\langle D \rangle \cos\theta} \right)^2 + (4\epsilon \tan\theta)^2 \tag{b}$$

(Los subíndices C y G se refieren a

Cauchy y Gauss respectivamente; siendo **e** el parámetro de distorsión).

Utilizando variables recíprocas las expresiones [a] y [b] se transforman en:

$$\beta^* = \frac{K}{\langle D \rangle} + 2\epsilon d^* \tag{c}$$

$$(\beta^*)^2 = \frac{K^2}{\langle D \rangle^2} + 4\epsilon^2 (d^*)^2 \tag{d}$$

(siendo $\beta^* = \cos \theta / \lambda$, y $d^* = 2 \sin \theta / \lambda$)

Las ecuaciones [a] y [b] (o bien [c] y [d]) son la base para la obtención de los parámetros microestructurales de tamaño y distorsión. Si se considera la ecuación [a], la ordenada en el origen y la pendiente de la recta obtenida al representar f_c vs $\sin^2 \theta$ (diagrama de Williamson y Hall), se obtienen respectivamente $\langle D \rangle$ y **e**. Con las demás ecuaciones se procedería de forma análoga.

El método de Williamson y Hall ha de considerarse como un procedimiento aproximado de estimación de parámetros microestructurales. Si se emplean varios órdenes de una misma reflexión para obtener el diagrama de Williamson y Hall, los resultados obtenidos se refieren a la dirección cristalográfica considerada. Por otra parte, pueden utilizarse diferentes reflexiones, y en este caso los valores obtenidos de $\langle D \rangle$ y **e** representan el promedio sobre varias direcciones cristalográficas.

Método de Warren y Averbach

Para ilustrar el sentido físico del procedimiento que vamos a describir, considérese la figura 4.5 en la que se representa esquemáticamente una columna de celdas en un dominio de difracción. El ensancha-

miento de los picos de difracción sólo puede ser originado por la longitud del dominio en la dirección perpendicular a los planos difractantes. Esta longitud o espesor puede describirse como la longitud promedio de las columnas de celdas perpendiculares al plano de difracción, que por conveniencia matemática se toma en todos los casos como el plano (00*l*). De este modo, cada reflexión de un cristal de cualquier simetría puede ser considerada del tipo 00*l*. Esta condición, que puede conseguirse con una transformación apropiada de los ejes cristalográficos, no afecta a la aplicación general del método.

Expresión del pico de difracción como serie de Fourier.

Warren y Averbach representan el perfil de un pico de difracción mediante una serie de Fourier:

$$f(h_3) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \sin 2\pi n h_3)$$

siendo:

$f(h_3)$ = distribución de intensidades correspondiente a la reflexión (00*l*); $h_3 = 2a_3 \text{sen } \theta / \lambda$; a_3 = longitud de celda en la dirección cristalográfica (00*l*). En esta expresión, n es el número armónico de los coeficientes de Fourier y representa el número de celdas existentes en una columna, de forma que la longitud de ésta será $L = na_3$ (D).

- Coeficientes de Fourier

El desarrollo teórico del método muestra que los coeficientes de Fourier A_n contienen información relativa al tamaño de los cristalitas y a las distorsiones reticulares. En efecto, se encuentra que estos coeficientes son el producto de dos términos;

un coeficiente de tamaño A_n^S , y un coeficiente de distorsión A_n^D :

$$A_n = A_n^S \cdot A_n^D$$

El perfil de un pico puede representarse por una serie de Fourier, cuyos coeficientes son el producto de dos términos uno de tamaño (A_n^S , independiente del orden de reflexión) y otro de distorsión (A_n^D , dependiente del orden de reflexión)

Verificándose que:

$$\ln A_n = \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \epsilon_L^2 \rangle$$

Esta ecuación es la base para el cálculo del tamaño de los dominios y de las distorsiones. Dado que $\ln A_n$ es función del orden de reflexión l , si se dispone al menos de dos órdenes de una reflexión (por ejemplo: 002 y 004, 111 y 222...) los valores de A_n^S y de $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ pueden determinarse a partir de la representación gráfica de $\ln A_n$ vs l^2 . Esta representación nos da una serie de rectas, una para cada valor de n conocido. De la ordenada en el origen de estas rectas se obtiene $\ln A_n^S$, mientras que de la pendiente se puede calcular $\langle \epsilon_L^2 \rangle$. La magnitud $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ es la media cuadrática de la distorsión calculada sobre todas las columnas de celdas en los cristalitas de la muestra (los valores de ϵ_L pueden ser tanto positivos como negativos, por lo que se toma ϵ_L^2). En la práctica se utiliza la raíz cuadrada de esta expresión como el parámetro que nos indica la distorsión reticular media: $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$, abreviadamente **RMS (Root Mean Square Strain)**. Dado que a partir de la representación de $\ln A_n$ vs l^2 puede obtenerse una distribución de los valores de RMS, para distintos valores de n (o de

L), se suele tomar como parámetro característico de la distorsión en la muestra el valor de RMS para $L = 50 D$.

Una descripción más detallada del método puede hallarse en AMIGÓ *et al.* (1996).

La representación gráfica que suele emplearse para visualizar la distribución de tamaños es la curva de frecuencias relativas $P(L)$ vs L .

Cuando el perfil $f(x)$ está afectado únicamente por efectos de tamaño, la distribución de las longitudes L puede obtenerse mediante el método de LEBAIL & LOUËR (1978).

En el presente trabajo, el método de Warren y Averbach ha sido aplicado mediante el programa Win-Crysize (versión3) del paquete informático Diffrac-Plus.

Programa Mudmaster (Método de Bertaut-Warren-Averbach)

- Fundamentos del método

Como ya se comentó al hablar de los métodos de Fourier, el programa Mudmaster es una variante del método de Warren-Averbach. En este método se obtiene la función de interferencia de las intensidades del espectro de difracción dividiendo las intensidades por el factor de estructura (G^2) y por el de Lorentz-polarización (L_p), finalmente la función de interferencia es tratada con el análisis de Fourier. El factor $L_p G^2$ de la caolinita se aproxima a cero en ciertos valores de 2θ ; la función de interferencia obtenida al dividir las intensidades experimentales por $L_p G^2$ se deforma cerca de esos ángulos y produce la distorsión de la función de interferencia. EBERL *et al.* (1996) desarro-

llan una técnica que se basa en el hecho de que los picos de la función de interferencia son estrictamente simétricos, por lo tanto, estos autores sugieren considerar sólo la media parte no distorsionada del pico de la función de interferencia (según un plano vertical que pase por el máximo del pico) y considerar el otro lado simétrico respecto a éste. En el caso del pico 001 de la caolinita los autores aconsejan considerar la parte derecha del pico de la función de interferencia simétrica respecto de la izquierda, puesto que el factor $L_p G^2$ se aproxima a cero en la proximidad del pico en lado de ángulos altos.

- Corrección de las intensidades del factor $L_p G^2$

La intensidad $I(2\theta)$, de una reflexión de rayos-X se calcula según:

$$I(2\theta) = (L_p)G^2 \cdot I + bg$$

Siendo:

L_p = función de Lorentz-polarización; G^2 = la intensidad de difusión laminar (cuadrado del factor de estructura); I = función de interferencia; bg = fondo.

- Análisis de Fourier de la función de interferencia

El programa desarrolla un análisis de Fourier para las intensidades de la función de interferencia tanto con la K_2 como con la K_1 . La eliminación de la K_2 es opcional, empleándose el método de Fourier de GANGULEE (1974) para tal efecto en escaso de que se seleccione dicha opción.

Las intensidades previamente calculadas para la función de interferencia, $I(2\theta)$, son normalizadas a la suma de intensidades:

$$I(2\theta)_{cor} = \frac{I(2\theta)}{\sum I(2\theta)}$$

La abscisa 2θ es convertida en s^* , donde

$$s^* = \frac{2d_{001} \sin \theta}{\lambda}$$

$d_{(001)}$ = espaciado en Å correspondiente al máximo de índices 00l de la función de interferencia.

= parámetro variable.

= longitud de onda en Å de la radiación $K\alpha$ o $K\alpha_1$, según la opción seleccionada.

El origen del máximo -00l- de la función de interferencia se selecciona como $s^*=1$.

El n máximo (n_{max}) para el análisis de Fourier se obtiene del "tamaño medio aproximado" (M, en nm) que es un valor que debe introducirse como entrada en el programa.

$$n_{max} = \left[\frac{SM}{d_{(001)}} \right] + 1$$

donde $d_{(001)}$ es el espaciado del máximo de la función de interferencia en nm. El programa está limitado a un n máximo aproximadamente de 1000.

$$A(n) = \sum_{s^*=-n_{max}/2}^{s^*=n_{max}/2} \frac{I(s^*) \cos 2\pi n s^*}{s^*_{max}}$$

$$B(n) = \sum_{s^*=-n_{max}/2}^{s^*=n_{max}/2} \frac{I(s^*) \sin 2\pi n s^*}{s^*_{max}}$$

Los coeficientes de Fourier se obtienen tras el análisis de Fourier, siendo estos:

Los coeficientes de Fourier son calcula-

dos con valores crecientes de n con incrementos 1, donde l es el orden de la reflexión (p.e. si $l=2$, los coeficientes de Fourier se calculan con valores de $n=0,2,4,6,8,\dots,n_{max}$); los coeficientes así calculados pueden ser corregidos del ensanchamiento instrumental y/o de las deformaciones.

- Corrección del ensanchamiento instrumental

El programa elimina la componente del ensanchamiento instrumental de los coeficientes de Fourier por medio del método de Stokes, véase AMIGÓ *et al.* (1994).

- Corrección de la componente de distorsión de los coeficientes de Fourier

Los coeficientes de Fourier pueden ser corregidos de del ensanchamiento debido a distorsiones en la red, si esta opción es seleccionada, tal como se describe a continuación:

$\ln[A(n)_{cor}]$ es calculado para cada pico en estudio y almacenado, teniendo en cuenta que son necesarios al menos dos picos para el calculo de las distorsiones. También se calcula y almacena el cuadrado del orden de las reflexiones, l^2 .

Las líneas rectas que mejor ajustan los valores de $\ln[A(n)_{cor}]$ con los valores de abscisa de l^2 , son calculados para cada n. La intercepción de estas rectas en el eje Y nos da los coeficientes de Fourier corregidos de la distorsión, $A(n)^D_{cor}$, y la pendiente nos da la distorsión media $\langle \frac{2}{n} \rangle$, para cada n.

Asumiendo que n (o el tamaño de cristalito es pequeño):

$$\left(\frac{2}{n} \right) = \frac{[l n A(n)_{cor} - l n A(n)^D_{cor}] \alpha_{(001)}^2}{[2 \pi^2 l^2 (\lambda/l)]}$$

La expresión $\langle e_L^2 \rangle_n$ es equivalente a $\langle e_L^2 \rangle$ del método de Warren y Averbach, y su raíz cuadrada nos da el valor de **RMS (Root Mean Square Strain)**.

El Mudmaster también permite el cálculo de la distorsión asimétrica según la expresión:

$$\langle A.S_n \rangle = \frac{\text{arcsen}(B(n)_{\text{cor}} / A(n)_{\text{cor}})}{2\pi d}$$

- Cálculo del tamaño medio de cristalito y distribución de tamaños

En primer lugar el número armónico del análisis de Fourier, n, es transformado en tamaño de cristalito(S):

$$S = nd_{(001)}$$

donde $nd_{(001)}$ es el espaciado d del máximo de la función de interferencia en nm.

Seguidamente, los coeficientes de Fourier calculados previamente, que desde ahora se referirán como H(n), son utilizados para calcular el tamaño medio, y la distribución de tamaños:

\bar{S}	Tamaño medio
$\frac{f(S)}{\bar{S}}$	Distribución de tamaños

Tal como se comentaba en el epígrafe anterior, la primera y la segunda derivada de H(n) tomada con respecto a S en lugar de n (tenemos entonces H(S)):

$$\left[\frac{fH(S)}{S^2} \right]_{S \rightarrow 0} = \frac{1}{\bar{S}}$$

Para evitar el **efecto de gancho**, el progra-

ma representa H(S) en el eje de las Y vs tamaño en el eje X. La línea que une los puntos adyacentes con mayor pendiente (más negativa) es extrapolada a S=0, donde H(S) es considerada igual a uno. La extrapolación de esta recta en la dirección opuesta, donde H(S)=0, nos da el tamaño de cristalito medio (S) en nm. La distribución de tamaños de cristalito es obtenida calculando la segunda derivada de una representación de H(S) vs tamaño.

La primera y segunda derivada de la representación de H(S) vs tamaño de cristalito son suavizadas mediante una media variable centrada en el valor a ser suavizado. La cantidad de suavizado es entrada como opción en el programa, "Smooth power".

El programa también calcula un tamaño de cristalito medio (S_{dist}) a partir de la distribución:

$$S_{\text{dist}} = \sum f(S)S$$

donde f(S) es la frecuencia de un tamaño determinado.

- Cálculo de parámetros lognormales
 Según EBERL *et al.*(1990), muchas distribuciones de tamaños de cristalito pueden ser aproximadas por distribuciones lognormales. La importancia de reconocer la forma de las distribuciones de tamaño de cristalito se centra en el hecho de que según EBERL *et al.* (1998), se pueden deducir mecanismos de crecimiento de los minerales a partir de la forma de estas distribuciones. Una distribución lognormal puede ser completamente descrita por dos parámetros, α y σ^2 :

$$\alpha = \sum f(S) \ln(S)$$

donde $f(S)$ es la frecuencia de un tamaño determinado y S es el tamaño de cristalito, y:

$$\beta^2 = \sum f(S) [\ln(S) - \alpha]^2$$

entonces la distribución de tamaños lognormal es calculada:

$$f(S) = \left[\frac{1}{S \beta \sqrt{2\pi}} \right] \times \exp \left\{ - \left[\frac{1}{2\beta^2} \right] [\ln(S) - \alpha]^2 \right\}$$

- Cálculo del Volumen

En el calculo del volumen se asume que los cristalitos tiene forma laminar, en la cual S es el espesor de las laminas. Por lo tanto el volumen para cada tamaño de cristalito, $V(S)$, es:

$$V(S) = Sf(S)$$

donde $f(S)$ es la frecuencia de un tamaño determinado.

Método de la función de Voigt

- Fundamentos del método

Este método se basa en el hecho de que el perfil de un pico de difracción puede describirse en primera aproximación por la convolución de una curva de Cauchy (Lorentz) y una curva de Gauss. El resultado de esta convolución es la llamada función de Voigt, introducida por LANGFORD (1978) en el análisis de los perfiles de difracción.

Las dos principales contribuciones microestructurales al ensanchamiento de los picos de difracción, tamaño de los cristalitos y distorsiones, originan perfiles distintos. Así, los efectos de tamaño produ-

cen una distribución de intensidades de tipo lorentziano, mientras que las distorsiones dan lugar a una distribución gaussiana (HALDER & WAGNER, 1966; NANDI & SEN GUPTA, 1978; LANGFORD, 1978). Por lo tanto, el perfil de difracción puro $f(x)$, deformado por estas dos contribuciones, se puede describir como el producto de convolución:

$$f(x) = f_C(x) * f_G(x) \text{ (función de Voigt)}$$

donde los símbolos C y G caracterizan las componentes de Cauchy y de Gauss.

Por otra parte, se ha encontrado experimentalmente que la función instrumental $g(x)$ también puede describirse adecuadamente como una función de Voigt, predominando a bajos ángulos ($2\theta < 90^\circ$) un perfil de tipo gaussiano y un perfil de Cauchy para ángulos superiores:

$$g(x) = g_G(x) * g_C(x)$$

Por consiguiente, podemos escribir la función $h(x)$ que describe al perfil experimental como:

$$h(x) = \underbrace{[f_C(x) * f_G(x)]}_{\text{Voigt}} * \underbrace{[g_C(x) * g_G(x)]}_{\text{Voigt}}$$

Dado que el operador de convolución * es conmutativo y asociativo, obtenemos:

$$h(x) = \underbrace{[f_C(x) * g_C(x)]}_{\text{Cauchy}} * \underbrace{[f_G(x) * g_G(x)]}_{\text{Gauss}}}_{\text{Voigt}}$$

o de forma más abreviada:

$$h = f_{ga} * f_{ca} \quad (f_{ga} = \beta_g * g_c, f_{ca} = \beta_c * g_c)$$

La función de Voigt $h(x)$ tiene una forma variable, ya que su perfil se modifica según la proporción de las contribuciones de Gauss y de Cauchy. Para describir de manera unívoca el perfil de una función de Voigt se emplea el llamado factor de forma β , siendo $\beta = 2 / \beta$. El valor de β oscila desde $\beta_c = 0.63662$ para un perfil lorentziano, hasta $\beta_g = 0.93949$ para un perfil gaussiano. El factor de forma da una medida del peso relativo de las componentes de Gauss y de Cauchy en el perfil.

La proporción de las contribuciones de Gauss y de Cauchy al perfil de Voigt puede expresarse empleando la anchura integral b de los picos de difracción, con lo que obtenemos:

$$\frac{\beta_g}{\beta} \text{ (Gauss)}, \quad \frac{\beta_c}{\beta} \text{ (Cauchy)}$$

siendo b_g y b_c las anchuras integrales del perfil gaussiano y lorentziano respectivamente. Para determinar en el perfil de difracción el valor de cada contribución se utilizan las **relaciones del análisis de Voigt**, obtenidas empíricamente por de KEIJSER *et al.* (1982):

$$\beta_c = \beta [2.0207 - 0.4808 \beta - 1.7754 \beta^2]$$

$$\beta_g = \beta [0.6420 + 1.4877 \beta - 2.1970 \beta^2 + 1.8706 \beta^3]$$

(a la inversa, también es posible obtener β y β a partir de b_g y b_c mediante expresiones análogas)

Estas relaciones se aplican al perfil experimental $h(x)$ y al perfil instrumental $f(x)$. Asumiendo que $h(x)$, $g(x)$ y $f(x)$ son

funciones de Voigt, si conocemos para cada perfil el factor de forma β y la anchura integral b , pueden calcularse b_g y b_c (b_g^h, b_c^g, b_g^h y b_c^g).

Una vez conocidos b_g y b_c , se procede a obtener por deconvolución las componentes de Gauss y de Cauchy del perfil de difracción de $f(x)$. Para ello se emplean las conocidas fórmulas de corrección:

$$\beta_g' = \beta_g - \beta_c^2 \quad (\text{para un perfil de Cauchy})$$

$$(\beta_g')^2 = (\beta_g^h)^2 - (\beta_c^g)^2 \quad (\text{para un perfil de Gauss})$$

- Separación de los efectos de tamaño y distorsión.

Se considera que el efecto del tamaño de los cristalitas en el ensanchamiento se encuentra enteramente representado por la componente de Cauchy del perfil real, mientras que la contribución de las distorsiones queda recogida en la componente de Gauss. El tamaño aparente de los cristalitas se obtiene entonces por:

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_c \sin \theta}$$

y el parámetro de distorsión es:

$$\epsilon = \frac{\beta_g'}{4 \ln 2}$$

siendo λ la longitud de onda empleada (Å) y θ el ángulo de Bragg en radianes. En ambos casos ϵ se expresa en la escala 10^{-4} .

Hay que hacer notar que ϵ tiene un significado diferente de $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ (método de Warren y Averbach). El valor de ϵ puede considerarse proporcional a la anchura integral de la distribución de las distorsiones reticulares, considerando la hipótesis de una curva de reparto gaussiana.

La relación entre este parámetro de distorsión y el que proporciona el método de Warren y Averbach, admitiendo la hipótesis anterior, es aproximadamente $e = 1.25 \text{ RMS}$ (STOKES & WILSON, 1944; WAGNER & AQUA, 1964).

Serrano *et al.* (1996) observaron la correlación lineal entre valores $\langle Dv \rangle$ obtenidos con este método y valores $\langle Ds \rangle$ obtenidos por el método de Warren y Averbach, habitualmente considerado como más preciso, de donde se deriva la utilidad de este método simplificado.

Sistema Expert de Plançon y Zacharie

El sistema Expert de PLANÇON & ZACHARIE (1990) es propiamente un método de caracterización estructural de caolinitas utilizando un conjunto de reflexiones del difractograma de polvo desorientado, con el cual se establece en primer lugar si la muestra de caolinita está compuesta por un único tipo (sps) o bien por dos tipos (bps) de caolinita, una baja y otra alta en defectos. En caso de que la muestra esté compuesta por dos tipos de caolinita, el sistema informa del porcentaje de caolinita baja en defectos (%ldp). En caso de que la muestra esté compuesta por un único tipo de caolinita, aporta información sobre los defectos presentes y el tamaño de cristalito.

p probabilidad de encontrar la traslación t_1 entre láminas adyacentes.

W_c abundancia de láminas tipo dickita (posición C octaédrica vacante) anchura (expresada como fracción de la celda unidad) de la distribución gaussiana que expresa los pequeños desplazamientos de una lámina respecto a otra.

M número medio de láminas en el cristalito

El rango del perfil de difracción empleado para el estudio comprende desde 0.14 a 0.4 \AA^{-1} que incluye las bandas 02,11 y 20,13. Los cálculos que efectúa el programa se basan en las coordenadas atómicas de DRITS & KASHAEV (1960) y en los parámetros de la celda unidad de GOOD-YEAR & DUFFIN (1961).

"Cristalinidad" e "índices de cristalinidad" por DRX en la caolinita

En el trabajo de BRINDLEY & ROBINSON (1946) se presenta un primer esquema de clasificación basado en diagramas de Debye-Scherrer, en él se distingue entre caolinita, fire-clay y halloisita. Estos autores sugerían que caolinita y halloisita son los extremos de una serie en la que el desorden de las láminas aumenta de caolinita a halloisita y entre las cuales se sitúan las fire-clays.

MURRAY & LYONS (1956) mediante difracción de rayos X de polvo determinaron la cristalinidad de trece muestras que estudiaron, clasificando sus difractogramas atendiendo a una progresiva disminución en el grado de perfección cristalina. En un extremo las láminas están perfectamente ordenadas y las reflexiones son estrechas, numerosas y bien resueltas. Al otro extremo las láminas se encuentran desordenadas al azar y los picos del difractograma son anchos, menos numerosos que en el caso anterior y pobremente resueltos. Atendiendo a estas variaciones en los difractogramas de MURRAY & LYONS (1956), GALÁN & MARTÍN

VIVALDI(1973) diferencian de mayor a menor orden: Caolinita T; Caolinita T parcialmente desordenada; Caolinita pM-T; Caolinita pM parcialmente ordenada; Caolinita pM.

Estos cambios en las reflexiones según disminuye la perfección cristalina aparecen descritos en el trabajo de GALÁN & ESPINOSA (1974), quienes desde la caolinita ordenada (T) hasta la desordenada (pM) encuentran las siguientes variaciones:

- 1) Disminución de la intensidad de las reflexiones 020, 110 y 11 1, que finalmente se confunden en un efecto en banda 021; 2) Ensanchamiento y debilitamiento de las reflexiones 001 y 002; 3) Debilitamiento progresivo hasta desaparición total de las reflexiones 02 1, 021, 111, 11 2, 1 1 2 y 002; 4) Modificaciones de los tripletes 130, 1 30, 201; 1 12, 13 1 y 200, 112, 1 3 1, de forma que el segundo desaparece progresivamente y el tercero disminuye de intensidad aunque no llega a desaparecer; 5) Modificación del triplete 003; 11 3, 1 31, 20 2 131, 1 13, de modo que la primera y tercera reflexión disminuyen la intensidad respecto a la central, hasta dar lugar a un domo; 6) Disminución progresiva, hasta su desaparición en las muy desordenadas, de las reflexiones 132, 040; 1 3 2, 2 20; 22 3, 202, 1 3 3; 241.

BRINDLEY *et al.* (1963) aportaron otra clasificación de cuatro difractogramas experimentales representativos.

Estas clasificaciones se basan fundamentalmente en las variaciones que se producen en intensidad y forma de los picos que componen las bandas hk; especial-

mente en el ensanchamiento y pérdida de intensidad según la caolinita es menos cristalina, hasta que se produce la pérdida total de los picos con la formación paralela de la banda bidimensional. La comparación del difractograma de polvo completo proporciona una evaluación rutinaria rápida de la cristalinidad.

HINCKLEY (1963) propuso una relación empírica para estimar, en un sentido relativo, el grado de desorden presente en una caolinita dada. Las medidas necesarias (A,B,C) aparecen representadas en la figura 4.13. El numerador de dicha relación es la suma de las intensidades de los picos 1 10(B) y 11 1(C) medidas sobre la línea que une el ruido de fondo entre los picos 020 y 110 y el ruido de fondo justo después del pico 11 1; el denominador es la intensidad del pico 1 10(A) medida sobre el ruido de fondo general. Al empeorar la perfección cristalina la resolución de los picos 1 10 y 11 1 disminuye, principalmente por los desplazamientos al azar de las láminas según $\pm nb/3$. La menor resolución del pico 1 10 a su vez provoca que el fondo entre los picos 020 y 1 10 sea más alto, esto conlleva una disminución de la altura de los picos 1 10 y 11 1 sobre la línea que une el ruido de fondo entre los picos 020 y 1 10 y el ruido de fondo general. Así se obtiene un número adimensional, que normalmente varía entre 0.2 y 1.5; cuanto mayor es su valor mayor es la "cristalinidad". Esta es la relación más comúnmente utilizada y se la conoce como "índice de cristalinidad" o "índice de Hinckley".

RANGE *et al.* (1969) propusieron otro índice de cristalinidad basado también en las características del primer triplete de

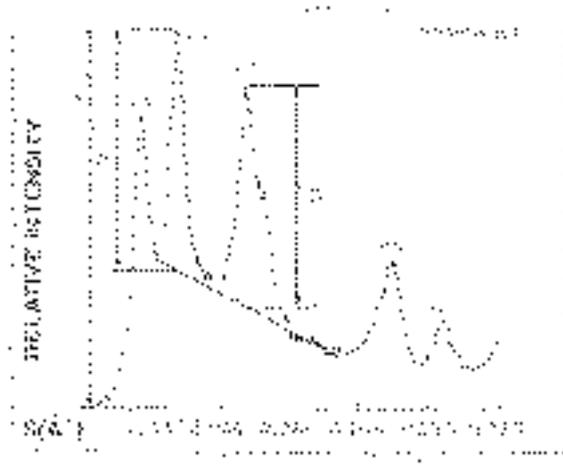


Figura 4.1. Medidas necesarias para el cálculo del índice de Hinckley. $IH = (B+C)/A$. Figura de PLANÇON *et al.* (1988).

reflexiones, pero en este caso la relación es entre áreas.

STOCH (1974) presentó como índice de cristalinidad la relación entre la altura de los picos 020 y 110 medida sobre el fondo. Los valores se encuentran entre >1 para caolinitas desordenadas a <0.7 en las ordenadas.

LIETARD (1977) propuso dos índices de cristalinidad diferentes: R_1 y R_2 . El primero se define sobre los picos 130, 131, 132 y el segundo sobre 131 y 132. Para el autor estos índices presentan la ventaja sobre los de HINCKLEY (1963) y RANGE *et al.* (1969) de no verse afectados por la interferencia del cuarzo, muy común en este tipo de materiales y que presenta un pico muy intenso en la zona en que se definen ambos índices. Por otro lado, al tratarse de picos con $k=3n$, $n \in \mathbb{N}$, no son sensibles al efecto de traslaciones del tipo $\pm nb/3$ o rotaciones de $\pm 2/3$. Esta segunda característica hace que no

sean útiles si se desea estudiar la cristalinidad total y no sólo la debida a defectos al azar.

HUGHES & BROWN (1979) propusieron como índice de cristalinidad, para las caolinitas en suelos, la relación entre la altura de la reflexión 020 y la altura del fondo entre las reflexiones 131 y 132.

PLANÇON & ZACHARIE (1990), como ya se ha indicado., propusieron un método numérico para llevar a cabo la evaluación de la cristalinidad en registros de polvo de DRX empleando las bandas hk de la caolinita.

Una aproximación más sencilla al problema de estimar la cristalinidad mediante un índice cuantitativo se debe a AMIGÓ *et al.* (1987, 1994) quienes propusieron el valor de FWHM para la reflexión 001 como un buen parámetro de cristalinidad para la caolinita; en el caso de caolinitas de arcillas caoliníferas del Cretácico Inferior terminal de Teruel,

demuestran que el factor determinante de diferencias de cristalinidad es el tamaño de cristalito, con el cual se relacionan los valores de FWHM que son susceptibles de ser utilizados como "índice" incluso utilizando registros de difracción en condiciones rutinarias y usados para identificación.

Dichas medidas han sido también utilizadas como índices de cristalinidad de caolinitas por BASTIDA *et al.* (1994), APARÍCIO & GALÁN (1999) y AMIGÓ *et al.* (2000).

KÜHNEL *et al.* (1973,1975) analizaron la cristalinidad de diferentes minerales poco cristalinos (principalmente goethita y óxidos de manganeso), de suelos, en términos de tamaño de cristalito y perfección reticular. La cristalinidad es cuantificada por medio de una evaluación estadística de perfiles, considerando el pico de la escala 2⁰ expandida como una curva de frecuencia de las intensidades relativas; la media es utilizada para la corrección del d_{hkl} , la desviación estándar se emplea como una medida de la cristalinidad. Por lo tanto, estos autores no introducen un índice de cristalinidad pero muestras de diferente cristalinidad pueden ser comparadas con un patrón arbitrario. CABRERA y EDDLESTON (1983) utilizaron el método de KÜHNEL *et al.* (1973) para medir el ensanchamiento de la reflexión 001 de caolinitas, y mostraron que parámetros cinéticos correspondientes a la reacción de deshidroxilación de las caolinitas pueden ser utilizados también para evaluar el grado de cristalinidad.

La relación entre morfología, tamaño de partícula y cristalinidad de caolinitas ha sido comparada en varios trabajos (MURRAY & LYONS, 1956; GALÁN *et*

al.,1977; LIETARD,1977; KELLER & HAENNI, 1978; CASES *et al.*, 1982), mostrando que existe una correlación excelente entre el tamaño de partícula y el grado de perfección cristalina, siendo mayor esta última a mayor tamaño de partícula, cosa que no ocurre dentro de la misma muestra, es decir: si la fracción total de la muestra presenta un grado de perfección cristalina elevado, una fracción fina (<0.25 μm) presenta también elevada cristalinidad; de igual modo, la fracción fina de una muestra poco cristalina dará un bajo grado de cristalinidad. Según los autores, el hecho de que a mayor grado de cristalinidad el apilamiento sea mayor y las partículas sean por tanto mayores y mejor formadas, según observaciones de microscopio electrónico, es significativo desde el punto de vista de los mecanismos de enlace entre láminas. Es muy posible que la dificultad de las caolinitas pobremente ordenadas para formar apilamientos bien constituidos sea una manifestación de su dificultad para formar láminas bien cristalizadas o altamente ordenadas.

La intercalación de varios tipos de moléculas entre las láminas de los minerales del grupo de la caolinita ha sido aplicado al estudio de la cristalinidad así como a la identificación de este mineral (WADA & YAMADA, 1968; RANGE & WEISS, 1969; ALIETTI, 1970; THYRI & WEBER, 1972).

Una discusión general de la intercalación de este tipo de materiales puede encontrarse en los trabajos de BRINDLEY & BROWN (1980), THOMAS (1982) y OLEJNIK *et al.* (1970).

De especial interés resulta la intercalación de hidracina, sobre todo en cuanto a

su relación con la cristalinidad de las caolinitas. Para WEIS *et al.* (1966), la intercalación en las caolinitas parece fuertemente influenciada por el desorden estructural, de manera que mientras las caolinitas que presentan difractogramas con características de elevada cristalinidad adsorben hidracina de forma rápida y cuantitativa, aquellas cuyos difractogramas indican desorden en el plano xy contienen fracciones que no reaccionan, quedando inalterada la distancia d_{001} y por tanto la posición del pico correspondiente del difractograma ($d_{001}=7.12\text{\AA}$).

RANGE *et al.* (1969) describen una situación ligeramente más complicada, en la que aparecen tres tipos diferentes de caolinita con diferentes comportamientos ante las reacciones de intercalación. Las fire-clay no adsorben en absoluto, mientras que la halloisita sí lo hace. La explicación que proponen los autores es la existencia de varios tipos de defectos simultáneos y que son responsables de un tipo u otro de comportamiento, los cuales se dan en mayor o menor extensión.

Para WEIWORA & BRINDLEY (1969) en cambio, la capacidad de adsorción no está relacionada con los defectos de red, sino principalmente con el tamaño de las partículas, siendo mayor el grado de intercalación en las muestras con mayor tamaño de partícula mientras que por debajo de $0.5\ \mu\text{m}$ es nula; esto se opone a la tendencia general de mayor reactividad química a menor tamaño de partícula. Este comportamiento se puede explicar según Weiwora y Brindley si la intercalación se relaciona con defectos de red de orden menor y no con los de desorden al

azar de las láminas que provocan cambios notorios en los difractogramas.

Ambos comportamientos están comprendidos en el trabajo de ALIETTI (1970), en el que se llega a las siguientes conclusiones: a) las caolinitas con alto grado de orden y que presentan tamaño de partícula mayor de $1\ \mu\text{m}$ adsorben de manera cuantitativa. b) Las caolinitas desordenadas no presentan expansión. La única explicación posible para Alietti es que las caolinitas ordenadas reaccionan fácilmente porque en ellas predominan los tamaños grandes.

La capacidad de adsorción de hidracina fue estudiada desde un punto de vista diferente por THIRY & WEBER (1977), quienes trataron de relacionarla con las medidas de tamaño de cristalito según diferentes direcciones de la red, obteniendo magníficos resultados. Así se obtuvieron excelentes correlaciones entre el tamaño de cristalito según la dirección [001] perpendicular a las láminas de caolinita y la capacidad de adsorción de hidracina (expresada como la relación $I_{7.15}$ antes del tratamiento / $I_{7.15}$ tras tratamiento). En cambio la correlación en la dirección [010] es bastante mala. Estas observaciones llevaron a los autores a la conclusión de que la capacidad de intercalación de hidracina depende estrechamente de la presencia de defectos de apilamiento de las láminas según el eje c. Tal tipo de defectos se pueden suponer como la interrupción de una lámina que provocaría la ruptura del paralelismo de las demás (defecto de distorsión). Este mismo hecho fue observado por TCHOUBAR *et al.* (1982) mediante microscopía electrónica. Otro tipo de defecto consistiría en la interestratifica-

ción de una lámina de otra naturaleza y que presentase un espaciado distinto del de la caolinita. Ambos defectos provocan una disminución en el tamaño del dominio de difracción o cristalito, hecho que se refleja en la anchura de las reflexiones 001, por tratarse en este caso del tamaño medido perpendicularmente a estos planos.

Distintas aproximaciones matemáticas han sido empleadas para analizar los perfiles de difracción de la caolinita. MITRA (1963) utilizó el método de deconvolución de Stokes para corregir el efecto instrumental sobre los picos de DRX de la caolinita y separar las contribuciones de tamaño y desorden estructural. NOBLE (1971) calculó perfiles de difracción teóricos para la banda hk bidimensional (02,11), considerando diferentes grados de desorden. Y encontraron un buen ajuste entre los perfiles calculados y los experimentales. PLANÇON & TCHOUBAR (1975, 1976, 1977a, b) propusieron un tratamiento teórico que considera el efecto del desorden reticular en la representación de la red recíproca para una estructura en láminas. Tal efecto consiste básicamente en una distribución más o menos difusa de puntos de acuerdo con la forma y tamaño del cristal, cubriendo todos los rangos desde un perfecto orden cristalino (red de puntos) a un máximo desorden (la red recíproca se representada por líneas). Estos autores concluyen que los principales defectos a tener en cuenta son los desplazamientos de las vacancias de Al en las posiciones octaédricas dentro de una misma lámina. DE LUCA & SLAUGHTER (1985) descompusieron los picos de DRX por deconvolución en curvas lorentzianas y concluyeron

que existen tres fases diferentes en la composición de la caolinita.

4.4. Microscopía electrónica

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de una selección de caolinitas. El objetivo principal es medir tamaños de cristalito reales en la dirección [001] y compararlos con los tamaños de cristalito aparente obtenidos según los distintos métodos de DRX empleados en este trabajo.

Existen algunos trabajos en los que se miden tamaños de cristalito en filosilicatos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) (p.e. ARKAI *et al.*, 1996 ; JIANG *et al.*, 1997) pero son muy escasos los trabajos en los que se calcula por medio de FESEM (BASTIDA *et al.*, 1999; BASTIDA *et al.*, 2000). En este trabajo se ha utilizado la técnica de FESEM que presenta una serie de ventajas sobre el TEM, entre las que pueden señalarse:

- 1.- Mayor simplicidad de la técnica de preparación (y consiguiente ahorro de tiempo), pues, como se explicará con más detalle posteriormente, sólo requiere la sedimentación de la muestra sobre una lámina metálica, mientras que los TEM requieren la realización de cortes ultrafinos en muestras de polvo con partículas de tamaño $< 2 \mu$, con la complicación que esto supone.

- 2.- En la actualidad la técnica de emisión de campo en los SEM logra alcanzar aumentos que permiten observar partículas que presentan un espesor que está en el

orden de los tamaños de cristalito calculados por DRX. Esto supone una gran ventaja de los FESEM sobre los TEM, pues permite realizar muchas medidas de tamaño de cristalito en el tiempo en el que se toman unas pocas medidas en los TEM.

3.- Permite un mayor campo de observación, pudiendo apreciarse variaciones laterales en un mismo cristalito, y las relaciones mutuas entre cristalitos.

4.- Permite la observación tridimensional de la muestra, variando la orientación de la muestra.

Teniendo en cuenta que la dirección de observación en los FESEM (dirección del haz de electrones) es perpendicular a la superficie del portamuestra y que ésta sólo puede ser basculada unos pocos grados. Esta técnica consistente en preparar un agregado orientado de la muestra sobre una lámina metálica y su posterior disposición, a modo de *portamuestras auxiliar* sobre el portamuestras del FESEM, de manera que la muestra quede dispuesta

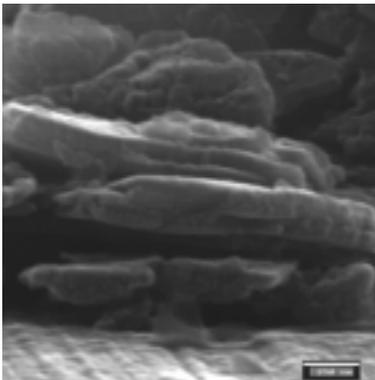


Figura 4.2. Láminas de caolinita con las direcciones [001] perpendiculares al plano de observación (haz de electrones). La superficie rugosa sobre la que se encuentra la escala es la lámina metálica sobre la que se sedimenta la muestra.

perpendicularmente al haz de electrones, lo que permite la medición en un plano aproximadamente perpendicularmente a 001.

El equipo de FESEM utilizado ha sido un Hitachi 4100, trabajando normalmente con un voltaje de 30 Kv y un potencial de extracción de 10 Kve. Previamente a la introducción del porta en el FESEM, las muestras fueron metalizadas con un baño de oro en un metalizador modelo Struers Epovac, con tiempos de metalizado de un minuto. La adquisición de imágenes en soporte informático fue realizada con el programa EMIP suministrado por Hitachi y disponible en un ordenador conectado al equipo de FESEM. Las medidas de tamaño de cristalito se efectuaron con el programa Leica Q500MC QWIN versión 01, que permite realizar medidas sobre las imágenes digitales.

4.5 Análisis geoquímicos

Se ha llevado a cabo un análisis geoquímico de elementos mayores, traza y tierras raras en 39 muestras de fracción arcilla de caolines y pizarras, y en 59 muestras de roca total de granitos, filones de cuarzo, caolines y pizarras. Los elementos mayores (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MnO , CaO , K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , LOI) han sido analizados por medio de fluorescencia de rayos X (FRX) en los laboratorios Actlabs de Canadá según la rutina 4E-XRF. Los elementos traza (Ba, Sr, Y, Zr, Be, V, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Cd, Bi, Au, As, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Ir, Mo, Sb, Se, Ta, U, W, Nb, Rb, Ga, Sn, S, Sc, Th) y las tierras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) fueron analizados mediante FRX y activación neutróni-

ca en los mismos laboratorios según la rutina 4E-EP.

En la tabla siguiente (tabla 4.3.) se recogen los máximos errores relativos obtenidos al analizar las muestras de referencia del USGS G-2 y DGPM-1, aplicando la misma técnica de preparación y la misma rutina analítica empleada para la totalidad de las muestras analizadas y considerando los valores suministrados por el USGS para cada elemento.

El criterio de selección de muestras para el análisis geoquímico fue el tomar las suficientes muestras para que estuviera bien representada la composición geoquímica de cada una de las estaciones de muestreo; considerando la variabilidad reconocida en su composición mineralógica.

5. RESULTADOS

5.1. Composición Mineralógica

Se han estudiado 175 muestras, habiéndose efectuado una identificación cualitativa y estimación semicuantitativa, por difracción de rayos X. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.1. Seguidamente se describen las características más destacables de cada una de las esta-

ciones de muestreo. Entre paréntesis se indica la sigla correspondiente a la estación de muestreo en la tabla 5.1.

Se estudiaron ochenta y seis muestras de lutitas, correspondiendo treinta y cuatro a la estación de muestreo Corte CRB en la que se muestrearon seis formaciones distintas, las cuales se indican en la tabla 5.1. En la estación de muestreo Cerro Terrero se estudiaron cuatro muestras de pizarras caolinizadas pertenecientes a la Formación Pizarras de Muro (Ashgillense), junto a las que se estudió un filón (JVC59) que afecta a dicha formación. En la estación de muestreo Garlitos se han estudiados dos muestras de pizarras caolinizadas pertenecientes a la Formación Calymene (Arenigiense). Seis muestras de filitas procedentes de la Formación Borrachón (Tremadociense) se han estudiado en la estación de muestreo Corte de Calamocha y seis de pizarras de la Formación Bádenas (Llandovery-Ludlow) en la estación de muestreo Corte de la Fm Bádenas. En la estación de muestreo de Santa Eufemia se estudiaron ocho muestras de pelitas, siete correspondientes a la Formación Alternancia Pochico (Arenigiense) y una a la Formación Calymene Inferior (Llavrinn-Llandeiloense). Asimismo, se han estudiado diez muestras correspondientes al perfil

	er. (%)		er. (%)		er. (%)		er. (%)
SiO ₂	0.01	K ₂ O	0.05	Be	0.20	Se	43.86
Ni ₂ O ₃	0.04	TiO ₂	0.02	V	0.06	Ta	3.00
Fe ₂ O ₃	0.01	P ₂ O ₅	0.07	Cu	0.20	Th	0.20
MnO	0.40	Ba	0.05	Pb	0.19	W	1742.00
MgO	0.52	Sr	0.04	Zn	0.05	La	0.00
CaO	0.08	Y	0.09	Rb	0.14	Ce	0.49
Na ₂ O	0.02	Zr	0.05	Sc	0.11	Nd	0.48
						Sm	0.47
						Bu	0.07
						Tb	0.25
						Yb	0.38
						Lu	0.09

Tabla 4.3. Error relativo estimado en el análisis de los elementos químicos.

de alteración desarrollado sobre filitas de la estación de muestreo de Perfil de Buenasbodas (Formación Pusa) y once en el perfil de alteración de Horcajo de los Montes (pizarras preordovícicas); en ambos casos se han estudiado una muestra de los depósitos de raña sobreyacentes (tal como se indica en la tabla 5.1). Del Grupo Cándana se estudiaron cinco filitas, tres correspondientes a la estación de muestreo ECESA Río Oro y dos a la estación de muestreo Iglesia de San Martín. Habiéndose estudiado también tres muestras de arena caoliníferas correspondientes a la estación de muestreo Arenero.

Se han estudiado cuarenta y dos muestras correspondientes a caolín desarrollado sobre granitos. En la estación de muestreo de Camariñas se han estudiado nueve muestras correspondientes a filoncillos de material arcilloso (JVC106, JVC109, JVC110) y a granito más o menos alterado (Granito inhomogéneo de Camariñas) próximo a los filoncillos; así como tres muestras correspondientes a filoncillos de cuarzo (JVC100, JVC101, JCV111). En cuanto a la estación de muestreo Macizo de Varilongo se han analizado cuatro mues-

tras de granito caolinizado (Granito de Varilongo), una muestra de un filón de cuarzo (JVC114) y dos muestras procedentes de la escombrera de la explotación de Santa Comba (JVC119 y JVC120), localizada en el mismo granito. Pertenecientes a la estación de muestreo Laxe se han estudiado cuatro muestras correspondientes a una alteración del granito de Laxe (alineación Laxe-Dumbria-Muros-Barbanza). En la estación Cantera Vilariño se han analizado cuatro muestras de un granito caolinizado (alineación Laxe-Dumbria-Muros-Barbanza) y una muestra de un filón de cuarzo (JVC127). En la estación Ria del Barquero se han analizado siete muestras de granito caolinizado (Granito del Barquero). En la estación Montecastello (explotación de caolín de ECESA en el granito de san Ciprián) se han analizado doce muestras correspondientes a granito caolinizado de San Ciprián, ocho filones de cuarzo (*), un filón de trumalina (+) y un nódulo ferruginoso(**).

En la estación denominada ECESA Río Oro se han analizado dos muestras correspondientes a cuatro muestras de felsitas caolinizadas que se presentan inyectadas

Tabla 5.1 Formación (Fm): Alternancia Inferior (Alt. Inferior); Alternancia Canteras (Alt. Canteras); Alternancia Superior (Alt. Sup); Pizarras de Muro (piz. Muro); Cuarcita de Criadero (Cta. Criadero); Pizarras Ampelíticas Negras (Piz. Amp. negras); Cuarcita Grupo Cándana (C.Cándana); Pizarras preordovícicas (Piz. preord.); Alternancia Pochico (Alt. Pochico). Granitos: G. Camariñas (G.C.); G. Varilongo (G.V.); Alineación granítica Laxe-Dumbria-Muros-Barbanza (A.L.B.); G. del Barquero (G.B.); G. San Ciprián (G.S.C). Estación de Muestreo (E.M.): [Las muestras cuya sigla de E.M. aparecen entre paréntesis corresponden a caolines desarrollados sobre granitos, el resto a formaciones lutíticas] Corte CRB (CRB); Cerro Terrero (C.T.); Garlitos (GAR); Arenero (AR.); Camariñas (CAM.); Macizo de Varilongo (M.V.); Laxe (LAX.); Cantera Vilariño (C.V.); Ria del Barquero (R.B.); Iglesia de San Martín (I.M.); Montecastello (M.C.); ECESA Río Oro (E.R.O.); Corte de Calamocha (C.C.); Corte Formación Bádenas (C.B.); Perfil Buenasbodas (P.B.); Perfil Horcajo de los Montes (P.H.); Santa Eufemia (S.E.); Tonsteins Formación Barrios. Color: Gris (G); Ocre (O); Negro (N); Rojo (R); Blanco (B); Marrón (M); Verde (V).

MUESTRA	FIL.	SUB.	TAMP.	Si	Al	Fe	Ti	Zr	Hf	Ca	Mg	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Bi	Pb	Mo	Ag	Au	Hg	Tl	Pb	H	C	N	O	Sum
CCP	Illita	F.J.C.	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CCB	Illita	F.J.C.	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CCJ	Illita	F.J.C.	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CCK	Illita	F.J.C.	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CCL	Illita	F.J.C.	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CCM	Illita	F.J.C.	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CCN	Illita	F.J.C.	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CCO	Illita	F.J.C.	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 5.1. Continuación.

en el Grupo Cándana y dos filoncillos arcillosos que afectan a las felsitas.

Se han estudiado además veinte muestras de tonsteins pertenecientes a la Formación Barrios, correspondientes a distintas estaciones; la muestra N2 corresponde a una filita de la citada formación. (muestras suministradas por el Dr. C. Aramburu, Dto. Estatagrafía, Universidad de Oviedo).

5.2. Composición geoquímica

Se han analizado cincuenta y nueve muestras de roca total y treinta y nueve de muestras de fracción arcilla. Los datos de elementos mayores se detallan en las tablas 5.2 y 5.3 respectivamente.

5.3. Análisis microestructural

Se ha realizado un análisis microestructural sistemático de caolinita e illita en todas las muestras analizadas que contienen dichas fases en cuantía suficiente para permitir el estudio de los perfiles 001 mediante el programa Mudmaster. Como índice de la bondad de los perfiles se inclu-

yen los valores de R_{pf} (índice de acuerdo del ajuste efectuado con una función analítica); tratándose de registros rutinarios los valores son relativamente altos, aunque en la mayoría de los casos están por debajo de 6%, teniéndose valores muy altos, cuando se trata de picos poco intensos (como consecuencia de la escasa cuantía). El programa utilizado, basado en el método de Bertaut-Warren-Aberbach, se ha descrito en el epígrafe 4.3. Los resultados obtenidos con el Mudmaster y que se presentan en la tabla 5.4, son: a) Tamaño de cristalito medio extrapolado ponderado en área (BM); b) Tamaño de cristalito medio (obtenido de la distribución de tamaños)(M); c) Parámetros lognormales de CSD (*crystallite size distributions*); d) Tamaño de cristalito medio ponderado en volumen (VM).

En la tabla 5.4. constan también los valores de la anchura a mitad de altura de los picos 001 de la illita y de la caolinita de las muestras estudiadas (2, expresado en 2θ Cu K 1).

Se han seleccionado los parámetros 2, por ser índices que han sido utilizados con relativo éxito en la identificación de pro-

INDIC	PA.	U.F.	SiO ₂	FeO II	FeO III	Li ₂ O	MgO	CaO	Li ₂ CO ₃	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	FeO C	Li ₂	FeO II
FUE01	Alúv. brer.	C BE	88.82	21.03	0.02	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.13	0.10	7.00	0.00	0.00
FUE02	BALCONDE	C BE	85.82	23.82	1.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE03	BALCONDE	C BE	83.70	17.00	1.00	0.10	3.00	3.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE04	Alúv. brer.	C BE	83.12	20.00	0.01	0.01	1.00	0.00	0.10	0.00	0.00	1.10	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE05	Plac. are	C BE	82.02	20.00	0.00	0.00	1.00	0.01	0.10	0.01	0.10	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE06	Plac. Joseph's gas	C BE	83.12	21.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10	0.00	0.70	0.70	0.00	0.00	0.00
FUE07	Plac. Joseph's gas	C BE	82.82	23.70	0.00	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.10	0.00	0.00
FUE08	Alúv. brer.	C BE	83.00	23.10	0.00	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE09	Plac. are	CO	83.00	20.00	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE10	Plac. are	CO	83.00	20.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE11	S. C.	C. S. B.	70.00	1.00	1.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE12	S. C.	C. S. B.	87.82	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE13	S. C.	C. S. B.	70.00	1.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE14	S. C.	C. S. B.	80.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE15	S. C.	C. S. B.	70.00	1.00	1.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE16	S. B.	U. B.	80.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE17	S. B.	U. B.	80.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE18	S. B.	U. B.	80.00	0.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE19	S. B.	U. B.	80.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE20	S. B.	U. B.	80.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FUE21	P. U. E.	L. E.	81.70	20.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE22	P. U. E.	L. E.	70.12	1.00	1.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE23	P. U. E.	C. U.	70.00	1.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE24	P. U. E.	C. U.	70.10	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE25	S. B.	S. B.	70.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE26	S. B.	S. B.	83.11	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE27	S. B.	S. B.	70.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE28	S. B.	S. B.	83.00	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE29	S. B.	S. B.	83.00	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE30	Ca/Alumina	U. B.	70.12	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE31	SiO ₂	S. C.	80.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE32	SiO ₂	S. C.	70.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE33	SiO ₂	S. C.	80.00	3.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE34	SiO ₂	S. C.	70.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE35	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE36	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE37	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE38	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE39	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE40	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE41	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE42	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE43	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE44	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE45	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE46	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE47	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE48	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE49	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FUE50	SiO ₂	S. C.	83.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 5.2. Resultados del análisis geoquímico de elementos mayores en roca total. Unidades en %. El significado de las siglas es el mismo que en la tabla 5.1.

Muestra	Fm.	E.M.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	H ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	TOTAL
JAC08F1	J.L.Chalco	CSE	46.38	24.11	5.06	0.06	1.69	1.16	0.11	6	0.06	0.29	0.19	100.16	
JAC08F1	J.L.Chalco	CSE	41.51	26.0	6.46	0.11	1.1	1.01	20	6.57	0.70	5.01	6.65	100.10	
JAC08F1	J.L.Chalco	CSE	36.61	26.4	6.0	0.24	1.96	1.01	4	5.02	0.04	7.61	10.05	100.25	
JAC08F1	J.L.Chalco	CSE	45.26	26.48	6.65	0.109	1.5	0.95	0.11	7.34	0.211	0.05	6.01	99.51	
JAC08F1	Ptz.Jamp.H.egre	CSE	45.02	26.03	5.19	0.02	0.69	0.94	1.69	2.05	1.05	5.26	10.05	99.90	
JAC08F1	Ptz.Jamp.H.egre	CSE	45.06	26.4	2.61	0.02	0.69	0.22	20.1	2.42	0.219	4.73	10.02	99.95	
JAC08F1	J.L.Chalco	CSE	42.0	26.25	6.51	0.025	0.67	0.85	2.44	7.09	0.05	2.08	6.62	99.07	
JAC08F1	Ptz.Jalisco	C.T.	46.05	26.35	1.19	0.005	0.67	0.07	15.6	6.26	0.207	2.45	7.64	99.62	
JAC08F1	Ptz.Jalisco	C.T.	42.25	26.0	1.06	0.005	0.69	0.4	12.9	6.36	0.247	2	7.26	100.1	
JAC113F1	Q.V.	(M.V.)	41.23	21.05	0.05	0.016	0.17	0.04	50.6	1.0	0.05	6.72	10.5	100.47	
JAC113F1	Q.V.	(M.V.)	36.57	21.05	0.6	0.015	0.10	0	4.65	0.4	0.045	6.6	16.75	100.09	
JAC113F1	Q.V.	(M.V.)	39.2	21.04	2.05	0.02	0.25	0	45.6	1.0	0.029	6.2	15.09	100.40	
JAC128F1	J.L.R.	(M.V.)	44.0	20.0	1.46	0.005	1.04	0	1.55	0.29	0.011	5.46	13.05	100.01	
JAC128F1	J.L.R.	(M.V.)	40.29	20.02	1.04	0.004	0.22	0.4	4.11	1.21	0.112	5.05	12.72	100.42	
JAC128F1	J.L.R.	(M.V.)	40.09	20.04	1.04	0.003	0.26	0.2	5.77	2.20	0.112	6.05	11.09	100.21	
JAC128F1	Q.R.	(R.R.)	45.2	20.16	0.40	0.02	0.14	0.05	2.10	0.2	0.024	5.2	14.24	100.24	
JAC128F1	Q.R.	(R.R.)	35.09	20.2	0.05	0.02	0.09	0.0	20.2	2.42	0.056	4.20	11.7	100.29	
JAC128F1	C.Chalco	L.M.	44.0	20.02	0.30	0.02	0.47	0.0	7.99	0.04	0.204	5.05	10.11	100.26	
JAC128F1	Q.R.C	(M.V.)	41.14	20.71	0.45	0.005	0.06	0	4.95	0.2	0.056	5.02	12.35	100.55	
JAC128F1	Q.R.C	(M.V.)	40	21.2	0.46	0.04	0.05	0.04	6.44	0.24	0.261	7.04	12.36	100.47	
JAC128F1	Q.R.C	(M.V.)	39.70	20.04	2.6	0	0.02	0	2.0	0.5	0.011	5.41	14.28	99.95	
JAC128F1	Faldia	(R.R.O.)	44.0	20.0	0.46	0.02	0.47	0.4	22.9	0.21	0.011	4.4	14.05	100.05	
JAC128F1	Faldia	(R.R.O.)	44.0	20.0	0.29	0.004	0.42	0.4	24.6	0.05	0.011	4.05	14.04	100.46	
JAC128F1	Faldia	(R.R.O.)	44.0	20.29	0.40	0.02	0.42	0.05	2.04	0.45	0.009	5.25	14.29	100.2	
JAC128F1	Faldia	(R.R.O.)	45.7	20.04	0.66	0.04	0.40	0.09	1.95	0.06	0.045	2.55	14.09	100.21	
JAC128F1	Faldia-crudo	C.C	45.2	20.15	2.02	0.004	1.22	0.10	1.62	6.4	0.056	5.0	6.09	100.5	
JAC128F1	Faldia-crudo	C.C	51.04	20.04	1.77	0.019	1.04	0.26	20.2	7.25	0.07	4.04	5.62	99.82	
JAC128F1	Salinas	C.R.	41.54	27.2	6.01	0.004	0.61	0.4	20.2	0.25	0.20	5.5	11.42	99.85	
JAC128F1	Salinas	C.R.	36.05	26.46	17.00	0.019	0.07	0.21	24.1	0.4	0.052	5.06	10.94	99.85	
JAC128F1	Salinas	C.R.	45.50	26.5	1.55	0.005	0.62	1.09	1.60	0.04	1.026	2.22	9.51	99	
JAC128F1	Piza	P.R.	40.0	22	10.04	0.051	0.17	0.25	24.1	0.05	0.02	4.05	9.05	100	
JAC128F1	Piza	P.R.	36.2	22.04	14	0.01	0.05	0.4	5.25	0.05	0.02	7.0	9.05	99.51	
JAC128F1	Ptz.preal.	P.H.	45.2	22.2	5.20	0.005	1.05	0.11	2.69	0.20	0.173	2.0	7.19	99.2	
JAC128F1	Ptz.preal.	P.H.	45.2	22.4	10.4	0.01	1.56	0.02	2.05	0.26	0.016	2.56	6.46	99.21	
JAC128F1	Ptz.preal.	P.H.	45.0	20.41	10.9	0.00	0.62	0.4	22.6	4.05	0.02	4.04	7.26	100.26	
JAC128F1	J.L.Pedico	R.L.	46.0	20.24	12.9	0.004	0.65	0.22	0.09	5.04	1.00	0.07	6.16	99.04	
JAC128F1	J.L.Pedico	R.L.	45.04	20.20	5.76	0.14	1.1	0.29	0.0	5.26	0.202	0.23	6.09	99.70	
JAC128F1	J.L.Pedico	R.L.	45.70	20.20	7.47	0.01	0.20	0.16	0.45	6.7	0.051	0.02	7.25	99.2	
JAC128F1	J.L.Pedico	R.L.	45.4	20.25	0.6	0.004	0.30	0.04	20.2	4.05	1.00	2.2	7.21	99.2	

Tabla 5.3. Resultados del análisis geoquímico de elementos mayores en la fracción arcilla. Unidades en %. El significado de las siglas es el mismo de que en la tabla 5.1.

cesos genéticos en caolines (BASTIDA *et al.*, 1994; AMIGÓ *et al.* 2000); los valores de tamaños de cristalito, si tomamos en consideración los resultados obtenidos por AMIGÓ *et al.* (1994) en caolinitas de lutitas del Cretácico, recogen en gran medida el sentido físico de los valores de 2 μ , y por

otra parte, los parámetros lognormales de las CSD recogen de un modo resumido, una considerable información sobre el resultado de diferentes mecanismos de crecimiento que han experimentado los minerales (EBERL *et al.* 1998).

Muestra	Formación	Estación	I-EH	I-M	I-a	$I-\beta^2$	I-VH	K-EH	K-M	K-a	$K-\beta^2$	K-VH	I-Rpf	I-So	K-Rpf	K-So
		muestra	(nm)	(nm)			(nm)	(nm)	(nm)			(nm)	(%)	(%)	(%)	(%)
JV025	MLInfurke	CRE	7,0	7,1	1,75	0,59	115	-	-	-	-	-	4,52	0,771	-	-
JV026	MLInfurke	CRE	5,6	5,6	1,70	0,42	63	-	-	-	-	-	5,35	0,742	-	-
JV027	MLInfurke	CRE	12,6	12,6	2,16	0,75	21,6	-	-	-	-	-	5,94	0,650	-	-
JV028	MLInfurke	CRE	12,6	12,9	2,20	0,75	21,6	-	-	-	-	-	7,23	0,577	-	-
JV029	MLInfurke	CRE	12,7	12,6	2,25	0,78	12,6	-	-	-	-	-	4,57	0,514	-	-
JV030	MLOmlana	CRE	4,9	4,6	1,21	0,05	5,1	-	-	-	-	-	5,61	0,574	-	-
JV031	MLOmlana	CRE	6,5	6,5	1,65	0,54	10,6	-	-	-	-	-	2,99	0,665	-	-
JV032	MLOmlana	CRE	14,6	15,2	2,28	0,36	26,5	-	-	-	-	-	5,21	0,665	-	-
JV033	MLOmlana	CRE	9,6	9,7	1,92	0,29	16,9	-	-	-	-	-	10,6	0,465	-	-
JV034	MLOmlana	CRE	9,2	9,0	1,90	0,28	15,5	-	-	-	-	-	5,54	0,666	-	-
JV035	MLOmlana	CRE	6,6	6,6	1,75	0,28	10,5	-	-	-	-	-	5,65	0,694	-	-
JV036	MLAupurke	CRE	9,0	9,5	1,81	0,49	14,7	-	-	-	-	-	4,66	0,546	-	-
JV037	MLAupurke	CRE	4,6	4,6	1,21	0,04	5,0	-	-	-	-	-	4,00	0,575	-	-
JV038	MLAupurke	CRE	9,9	9,9	2,11	0,52	15,2	-	-	-	-	-	4,49	0,559	-	-
JV039	Ptz.Muro	CRE	5,1	5,5	1,65	0,11	6,2	-	-	-	-	-	5,65	0,405	-	-
JV040	Ptz.Muro	CRE	7,9	7,9	1,79	0,40	15,6	-	-	-	-	-	2,26	0,659	-	-
JV041	Ptz.Muro	CRE	12,7	15,1	2,20	0,77	22,4	-	-	-	-	-	4,36	0,465	-	-
JV042	Ptz.Muro	CRE	12,7	15,1	2,20	0,77	22,4	-	-	-	-	-	5,35	0,400	-	-
JV043	Ptz.Muro	CRE	6,0	6,0	1,69	0,19	7,9	-	-	-	-	-	5,62	0,566	-	-
JV044	Ca.Chadero	CRE	5,2	5,2	1,25	0,16	7,0	-	-	-	-	-	5,64	0,716	-	-
JV045	Ca.Chadero	CRE	4,4	4,4	1,40	0,05	4,6	15,0	14,6	2,62	0,15	13,6	2,26	0,250	10,04	0,221
JV046	Ca.Chadero	CRE	7,6	7,6	1,74	0,21	15,0	6,4	6,6	1,66	0,05	6,6	5,62	0,606	14,55	0,246
JV047	Ca.Chadero	CRE	4,7	4,6	1,52	0,04	4,6	14,5	14,5	2,56	0,20	13,6	5,59	0,545	7,28	0,250
JV048	Ptz.Ampuergat	CRE	16,5	16,5	2,55	1,04	23,6	-	-	-	-	-	5,56	0,776	-	-
JV049	Ptz.Ampuergat	CRE	4,5	4,4	1,44	0,06	4,7	-	-	-	-	-	4,76	0,404	-	-
JV050	Ptz.Ampuergat	CRE	5,6	6,0	1,59	0,52	10,4	-	-	-	-	-	1,550	1,121	-	-
JV051	Ptz.Ampuergat	CRE	6,6	6,6	1,69	0,52	10,6	5,5	5,7	1,26	0,04	5,6	6,06	0,262	6,28	0,715
JV052	MLInfurke	CRE	4,9	5,1	1,61	0,05	5,5	-	-	-	-	-	5,95	0,521	-	-

Tabla 5.4. Parámetros microestructurales de la reflexión 001 de las caolinitas e illitas obtenidas con el programa Mudmaster y valores de 2θ e índice de acuerdo Rpf. Los valores más altos y más bajos para cada estación de muestreo aparecen en **negrita**, habiéndose considerado únicamente aquellos valores de caolinitas e illitas con Rpf <6%. Los símbolos y abreviaturas utilizados se describen en el texto y en la tabla 6.1. del epígrafe 6.1. (I hace referencia a resultados de illita y K de caolinita. El significado de las siglas correspondientes a Formación (Fm) y Estación de muestreo (E.M.) son las mismas que en la tabla 5.1.

Muestra	Fa	E.M.	KEM	KM	K-a	Kp ²	KVM	KEM	KM	K-a	Kp ²	KVM	Kp ²	I-2θ	K-Kp	K-2θ
			(µm)	(µm)			(µm)	(µm)	(µm)	(µm)			(µm)	(%)	(%)	(%)
AV05	MLiMufke	ORE	65	66	131	029	27	-	-	-	-	-	-	576	0600	-
AV04	MLiMufke	ORE	49	50	127	006	54	-	-	-	-	-	-	522	0617	-
AV05	MLiMufke	ORE	52	51	100	005	55	-	-	-	-	-	-	559	0566	-
AV06	MLiMufke	ORE	69	65	137	019	65	-	-	-	-	-	-	317	0266	-
AV07	MLiMufke	ORE	57	56	105	015	69	-	-	-	-	-	-	514	0561	-
AV08	MLiMufke	ORE	20	66	126	046	66	-	-	-	-	-	-	552	0400	-
AV09	Ptz.Muro	O.T	11.0	11.1	229	021	11.3	-	-	-	-	-	-	11.16	0406	-
AV00	Ptz.Muro	O.T	4.9	4.9	125	003	52	2.0	2.0	2.14	0.10	10.1	-	262	0515	7.77
AV01	Ptz.Muro	O.T	4.7	4.7	146	014	56	3.4	3.4	1.90	0.16	2.5	-	146	0520	2.62
AV02	Ptz.Muro	O.T	5.6	5.6	152	004	4.0	2.2	2.2	0.76	0.06	2.4	-	1.60	0420	5.62
AV03	Qiywara	OMR	26.0	26.1	249	051	26.2	5.4	5.5	1.24	0.05	5.7	-	4.70	0456	25.22
AV04	Qiywara	OMR	26.9	26.4	229	060	26.9	6.9	6.9	1.66	0.12	6.1	-	5.11	0362	24.6
AV05	RaRa	AR	5.6	6.0	137	004	62	10.6	10.6	2.24	0.24	11.6	-	5.94	0514	4.66
AV06	RaRa	AR	11.6	11.6	125	015	10.0	11.5	11.1	1.51	0.16	10.4	-	12.26	0252	10.62
AV07	RaRa	AR	21.0	20.5	204	025	20.4	2.5	2.5	2.09	0.23	6.6	-	5.62	0607	5.76
AV08	MLiPoch	OE	4.9	5.0	129	005	55	5.5	5.6	1.52	0.04	5.9	-	21.11	0392	6.27
AV09	Ptz.Muro	O.T	11.5	14.0	222	065	11.7	3.9	3.9	1.96	0.16	2.6	-	25.0	0504	5.14
AV00	OO	(OMM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AV01	OO	(OMM)	25	21	217	006	10.0	5.4	5.5	1.65	0.12	6.7	-	12.75	0257	20.92
AV02	OO	(OMM)	11.1	10.9	216	056	11.2	5.2	5.1	1.07	0.09	5.6	-	6.10	0265	15.79
AV03	OO	(OMM)	6.6	6.5	215	006	6.6	5.2	5.2	1.57	0.16	6.5	-	3.62	0252	7.90
AV04	OO	(OMM)	3.4	3.5	126	012	2.0	-	-	-	-	-	-	6.00	0226	-
AV05	OO	(OMM)	12.6	14.0	259	046	12.6	5.1	5.2	1.04	0.20	4.2	-	5.69	0252	6.46
AV06	OO	(OMM)	6.2	6.1	207	005	6.5	5.0	5.1	1.04	0.15	5.7	-	2.94	0120	22.26
AV07	OO	(OMM)	10.5	10.2	227	009	11.5	5.1	5.2	1.11	0.09	5.5	-	10.85	0205	16.50
AV08	OO	(OMM)	11.2	14.4	245	042	11.1	-	-	-	-	-	-	5.64	0205	-
AV09	OO	(OMM)	25	25	215	015	11.6	5.2	5.2	1.15	0.03	5.5	-	10.10	0196	15.42
AV00	OO	(OMM)	3.9	3.9	206	006	6.5	16.0	15.9	2.76	0.02	16.2	-	3.61	0250	10.20
AV01	OO	(OMM)	6.1	6.5	200	022	12.1	-	-	-	-	-	-	12.24	0252	-
AV012	OV	(M.V)	6.6	15.6	226	005	11.4	2.2	2.2	0.77	0.05	2.5	-	16.76	0152	4.56
AV013	OV	(M.V)	2.0	2.0	206	024	12.6	5.6	5.9	1.60	0.55	6.5	-	16.30	0179	4.19
AV014	OV	(M.V)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AV015	OV	(M.V)	-	-	-	-	-	2.4	2.2	2.07	0.26	12.6	-	-	-	0.576
AV016	OV	(M.V)	3.5	3.2	121	010	6.5	10.7	10.7	2.19	0.54	15.4	-	6.26	0270	1.91
AV019	OV	(M.V)	21.6	20.7	226	016	25.6	6.6	6.7	2.45	0.51	12.2	-	5.74	0222	5.16
AV020	OV	(M.V)	20.6	20.9	225	017	25.5	11.0	10.6	2.21	0.50	15.0	-	6.45	0226	2.55
AV021	A.L.E	(L.AO)	11.9	11.6	244	005	12.4	2.1	2.0	2.07	0.22	11.9	-	6.21	0452	5.55
AV022	A.L.E	(L.AO)	11.4	11.2	226	006	12.4	5.7	5.7	1.29	0.04	5.6	-	12.06	0145	12.45
AV023	A.L.E	(L.AO)	12.0	12.1	246	006	12.4	2.6	2.6	1.00	0.06	5.0	-	11.22	0254	5.24
AV024	A.L.E	(L.AO)	12.7	12.9	220	010	11.6	-	-	-	-	-	-	12.40	0224	-
AV025	A.L.E	(OV)	6.6	6.6	215	006	6.6	10.5	10.4	2.10	0.49	15.6	-	3.66	0267	2.54
AV026	A.L.E	(OV)	6.6	6.7	194	011	7.7	6.9	6.9	1.99	0.59	12.5	-	3.91	0260	2.25
AV027	A.L.E	(OV)	-	-	-	-	-	15.2	15.0	2.66	0.05	15.9	-	-	-	12.44
AV028	A.L.E	(OV)	3.6	3.6	129	014	2.1	11.0	11.1	2.27	0.24	15.2	-	11.00	0245	4.25
AV029	A.L.E	(OV)	3.2	3.2	125	004	3.5	2.4	2.5	2.05	0.54	15.2	-	5.40	0225	2.19
AV030	OR	(R.E)	15.2	15.5	272	005	15.2	22.6	16.7	2.67	0.55	21.5	-	16.23	0175	4.19
AV031	OR	(R.E)	-	-	-	-	-	3.6	3.6	1.66	0.59	11.5	-	-	-	2.24
AV032	OR	(R.E)	-	-	-	-	-	1.6	2.0	0.65	0.06	2.1	-	-	-	5.10
AV033	OR	(R.E)	-	-	-	-	-	2.5	2.5	0.79	0.03	2.4	-	-	-	6.52
AV034	OR	(R.E)	-	-	-	-	-	5.5	5.5	1.21	0.03	5.7	-	-	-	12.99
AV035	OR	(R.E)	-	-	-	-	-	4.7	4.6	1.26	0.05	4.9	-	-	-	12.62
AV036	OR	(R.E)	11.6	11.6	240	009	11.0	3.9	4.0	1.26	0.25	10.9	-	12.11	0216	6.60

Tabla 5.4. (continuación).

Muestra	Formación	Localización	L-RM	L-R	L-a	L-p ²	L-VM	K-RM	K-R	K-a	K-p ²	K-VM	L-Rpf	L-a ²	K-Rpf	K-a ²
			(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(%)	(%)	(%)	(%)
AV057A	QClidara	LH.	64	65	1,05	0,05	6,6	11,4	11,4	2,26	0,23	16,0	5,45	0,256	5,36	0,245
AV057B	QClidara	LH.	157	157	2,59	0,51	22,4	7,6	7,9	1,69	0,55	10,9	4,06	0,260	4,62	0,446
AV058	QClid.	(H.O.)	15,9	15,6	2,75	0,02	16,1	15,5	15,7	2,26	0,47	25,1	12,59	0,166	17,6	0,237
AV059	QClid.	(H.O.)	-	-	-	-	-	15,9	15,5	2,46	0,26	16,5	-	-	5,66	0,226
AV060	QClid.	(H.O.)	12,5	12,5	2,51	0,04	15,0	15,2	15,2	2,59	0,24	20,5	14,19	0,266	4,06	0,260
AV061	QClid.	(H.O.)	10,2	10,5	2,06	0,45	16,6	15,6	15,5	2,51	0,46	25,5	6,54	0,275	2,11	0,271
AV062	QClid.	(H.O.)	6,9	6,9	2,11	0,15	10,9	15,5	15,7	2,51	0,46	25,9	12,45	0,276	1,66	0,274
AV063	QClid.	(H.O.)	-	-	-	-	-	12,6	12,6	2,52	0,06	15,9	-	-	15,59	0,512
AV064	QClid.	(H.O.)	12,5	12,4	2,50	0,04	12,9	12,5	12,0	2,56	0,20	15,4	16,26	0,247	6,46	0,272
AV065	QClid.	(H.O.)	-	-	-	-	-	14,2	14,4	2,51	0,50	12,6	-	-	4,79	0,259
AV066	QClid.	(H.O.)	-	-	-	-	-	16,2	16,2	2,69	0,16	20,4	-	-	6,17	0,256
AV067	QClid.	(H.O.)	16,6	16,9	2,70	0,24	22,6	17,7	17,5	2,64	0,45	26,2	5,75	0,271	2,26	0,256
AV068	QClid.	(H.O.)	14,2	14,1	2,55	0,16	16,0	15,9	15,6	2,52	0,46	22,9	7,45	0,269	2,42	0,262
AV069	QClid.	(H.O.)	-	-	-	-	-	21,1	21,5	2,59	0,15	25,7	-	-	11,9	0,195
AV070	QClid.	(H.O.)	7,2	7,6	1,94	0,06	6,0	15,7	15,4	2,51	0,47	21,6	6,06	0,266	2,40	0,237
AV070K	QClid.	(H.O.)	17,2	16,7	2,67	0,27	22,2	17,9	16,0	2,69	0,41	26,1	4,41	0,261	2,60	0,256
AV071	QClid.	(H.O.)	7,9	6,1	2,00	0,16	10,0	16,1	16,2	2,65	0,24	22,5	10,26	0,266	5,60	0,255
AV072	QClid.	(H.O.)	7,6	7,6	2,02	0,06	6,2	15,2	14,6	2,49	0,59	21,5	6,96	0,266	2,55	0,260
AV073	QClid.	(H.O.)	9,5	9,5	2,25	0,05	9,7	16,7	16,9	2,59	0,46	22,5	7,27	0,262	1,75	0,271
AV074	QClid.	(H.O.)	16,1	16,1	2,77	0,02	16,5	20,6	20,6	2,60	0,46	22,5	12,66	0,166	5,25	0,225
AV075	QClid.	(H.O.)	-	-	-	-	-	15,7	15,6	2,54	0,40	22,5	-	-	5,25	0,242
AV076	QClid.	(H.O.)	-	-	-	-	-	16,1	17,5	2,71	0,51	22,4	-	-	2,06	0,254
AV077	QClid.	(H.O.)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AV078	QClid.	(H.O.)	12,4	12,6	2,51	0,04	12,7	15,9	16,0	2,69	0,16	12,2	22,76	0,199	7,26	0,245
AV079	QClidara	(F.R.O.)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AV080	QClidara	(F.R.O.)	12,4	12,6	2,51	0,04	15,0	-	-	-	-	-	15,77	0,227	-	-
AV081	Faldas	(F.R.O.)	6,6	6,7	1,69	0,02	6,6	9,4	9,5	2,11	0,24	12,7	4,56	0,245	5,56	0,416
AV082	Faldas	(F.R.O.)	10,0	10,0	2,25	0,15	12,1	6,9	6,5	1,75	0,41	10,2	6,65	0,420	1,52	0,654
AV082K	Faldas	(F.R.O.)	-	-	-	-	-	6,5	6,9	1,65	0,57	10,2	-	-	1,59	0,606
AV083	Faldas	(F.R.O.)	-	-	-	-	-	7,6	7,7	1,56	0,57	10,9	-	-	1,55	0,599
AV084	Faldas	(F.R.O.)	17,7	17,6	2,66	0,04	16,4	10,5	10,4	2,07	0,57	16,4	22,71	0,254	1,79	0,252
AV085	Faldas	(F.R.O.)	10,1	10,1	2,19	0,21	14,1	6,1	6,1	1,96	0,24	10,9	15,96	0,420	2,51	0,596
AV085K	Faldas	(F.R.O.)	-	-	-	-	-	6,2	6,5	1,66	0,49	12,0	-	-	1,75	0,506
AV086	Bornedón	QQ	5,5	5,6	1,71	0,05	5,7	11,5	11,5	2,26	0,50	15,9	5,56	0,506	4,75	0,264
AV087	Bornedón	QQ	15,9	15,9	2,60	0,50	22,5	11,6	12,1	2,50	0,24	15,6	5,76	0,237	7,69	0,265
AV088	Bornedón	QQ	4,9	4,9	1,57	0,02	5,0	14,1	15,9	2,49	0,27	12,1	2,99	0,225	5,56	0,249
AV088K	Bornedón	QQ	5,0	4,6	1,56	0,02	4,9	16,5	16,4	2,70	0,17	20,1	5,62	0,507	5,64	0,266
AV089	Bornedón	QQ	16,2	15,5	2,54	0,55	22,5	12,7	12,4	2,45	0,12	14,5	2,90	0,246	10,71	0,252
AV089K	Bornedón	QQ	5,5	5,5	1,69	0,05	5,7	26,0	22,5	5,11	0,52	5,11	5,79	0,262	6,26	0,251
AV090	El dñac	QE	6,0	7,9	1,96	0,21	9,9	10,4	10,4	2,24	0,20	15,0	6,57	0,446	6,22	0,526
AV091	El dñac	QE	5,9	5,9	1,67	0,21	7,5	5,9	5,9	1,67	0,21	7,5	6,10	0,604	9,20	0,266
AV092	El dñac	QE	5,6	5,6	1,66	0,16	6,9	19,9	20,0	2,65	0,29	26,5	6,50	0,756	5,96	0,250
AV093	El dñac	QE	4,6	4,9	5,40	0,10	5,4	16,1	16,1	2,56	0,42	24,4	6,65	1,061	2,10	0,267
AV094	El dñac	QE	7,4	7,4	2,50	0,20	9,5	15,6	15,6	2,59	0,52	22,2	6,62	0,694	5,66	0,254
AV095	El dñac	QE	10,7	10,6	12,10	0,09	12,1	26,5	26,0	5,12	0,29	55,7	6,15	1,567	2,45	0,260
AV096	Fuz	F.R.	21,6	19,7	2,92	0,11	22,7	-	-	-	-	-	4,16	0,245	-	-
AV097	Fuz	F.R.	22,6	20,6	2,95	0,15	24,5	-	-	-	-	-	5,65	0,241	-	-
AV098	Fuz	F.R.	25,5	22,6	2,99	0,27	22,6	-	-	-	-	-	4,10	0,216	-	-
AV099	Fuz	F.R.	25,5	25,6	5,05	0,26	51,2	-	-	-	-	-	5,25	0,250	-	-
AV100	Fuz	F.R.	20,5	16,0	2,79	0,19	22,2	-	-	-	-	-	5,25	0,256	-	-
AV101	Fuz	F.R.	25,6	21,9	2,94	0,27	26,9	-	-	-	-	-	4,65	0,210	-	-
AV102	Fuz	F.R.	16,9	16,6	2,76	0,29	24,7	5,2	5,4	1,20	0,07	5,7	4,10	0,226	10,6	0,626

Tabla 5.4. (continuación).

Muestra	Formación	Edad del material	I-EM (nm)	I-M (nm)	I-a	I-p ²	I-VM (nm)	K-EM (nm)	K-M (nm)	K-a	K-p ²	K-VM (nm)	K-pp (Å)	I-2θ (°2θ)	K-2θ (°)	K-2θ (°2θ)
JVO257	Pusa	P.E.	25.1	25.2	5.01	0.25	224	4.5	4.7	1.25	0.02	4.6	5.92	0.24	2.05	0.296
JVO258	Pusa	P.E.	19.0	19.4	2.61	0.29	25.6	6.1	6.1	2.05	0.11	5.4	5.94	0.24	2.96	0.695
JVO259	Pusa	P.E.	7.5	7.6	2.00	0.04	7.6	5.5	5.6	1.69	0.09	5.4	6.23	0.24	10.20	0.266
JVO260	Rafu	P.E.	20.5	21.3	5.05	0.04	22.4	10.6	10.6	2.50	0.10	12.0	6.60	0.25	6.76	0.515
JVO261	Piz Friesland	P.E.	26.5	26.3	5.23	0.16	25.6	-	-	-	-	-	5.71	0.26	-	-
JVO262	Piz Friesland	P.E.	20.2	19.6	2.65	0.27	25.1	-	-	-	-	-	5.51	0.26	-	-
JVO264	Piz Friesland	P.E.	16.1	17.6	2.71	0.55	24.9	-	-	-	-	-	5.25	0.29	-	-
JVO265	Piz Friesland	P.E.	16.2	15.6	2.62	0.25	20.2	-	-	-	-	-	5.25	0.26	-	-
JVO266	Piz Friesland	P.E.	17.2	16.6	2.65	0.51	25.1	-	-	-	-	-	5.53	0.25	-	-
JVO267	Piz Friesland	P.E.	4.9	4.9	1.56	0.02	5.0	11.6	11.6	2.57	0.16	15.0	2.67	0.26	4.07	0.422
JVO268	Piz Friesland	P.E.	16.5	16.2	2.72	0.55	25.5	9.1	9.2	2.09	0.25	12.5	2.97	0.27	4.91	0.422
JVO269	Piz Friesland	P.E.	17.2	17.3	2.72	0.50	25.6	6.5	6.4	2.05	0.19	10.7	4.12	0.29	7.27	0.456
JVO270	Piz Friesland	P.E.	17.6	16.6	2.65	0.56	24.5	11.4	11.4	2.51	0.21	14.7	2.91	0.25	4.25	0.544
JVO271	Piz Friesland	P.E.	14.7	14.1	2.45	0.55	22.0	12.0	12.1	2.41	0.16	14.9	5.14	0.22	5.52	0.560
JVO272	Rafu	P.E.	6.5	6.4	1.65	0.05	6.7	6.6	6.6	2.05	0.24	12.5	5.55	0.25	5.75	0.557
JVO273	AL. Podzol	6.E.	4.1	4.2	1.42	0.05	4.5	4.6	4.6	1.50	0.05	4.7	5.66	0.26	10.20	0.265
JVO274	AL. Podzol	6.E.	6.5	6.3	1.64	0.56	16.5	-	-	-	-	-	2.66	0.26	-	-
JVO275	AL. Podzol	6.E.	15.9	14.2	2.19	0.94	25.0	5.5	5.5	1.17	0.05	5.0	2.16	0.26	11.25	1.251
JVO276	Chim. env.	6.E.	4.5	4.2	1.41	0.05	4.5	5.6	5.6	1.20	0.22	5.1	1.60	0.25	10.05	0.695
JVO277	AL. Podzol	6.E.	12.7	12.5	2.42	0.21	15.5	5.7	5.7	1.29	0.04	5.6	2.65	0.26	12.12	0.767
JVO278	AL. Podzol	6.E.	4.6	4.6	1.50	0.04	4.7	-	-	-	-	-	6.05	0.25	-	-
JVO280	AL. Podzol	6.E.	5.5	5.5	1.64	0.06	5.7	4.4	4.4	1.46	0.05	4.6	5.12	1.09	11.25	0.776
N1	Banco	TE.	-	-	-	-	-	16.5	16.4	2.62	0.51	22.2	-	-	5.64	0.264
N2	Banco	TE.	5.1	5.0	1.59	0.02	5.1	-	-	-	-	-	5.09	0.26	-	-
N3	Banco	TE.	-	-	-	-	-	11.5	11.5	2.22	0.41	17.7	-	-	5.50	0.225
N4	Banco	TE.	-	-	-	-	-	15.2	15.2	2.47	0.50	25.5	-	-	5.16	0.257
N5	Banco	TE.	-	-	-	-	-	16.5	16.1	2.62	0.42	25.4	-	-	2.61	0.252
N6	Banco	TE.	-	-	-	-	-	14.7	14.6	2.47	0.45	21.6	-	-	5.05	0.252
N7	Banco	TE.	-	-	-	-	-	12.5	12.6	2.74	0.46	26.6	-	-	2.65	0.250
N8	Banco	TE.	-	-	-	-	-	16.1	16.5	2.69	0.45	26.9	-	-	2.77	0.240
N9	Banco	TE.	-	-	-	-	-	20.0	20.0	2.79	0.45	26.6	-	-	2.49	0.252
O1	Banco	TE.	-	-	-	-	-	16.4	16.4	2.60	0.56	25.4	-	-	5.20	0.244
O2F	Banco	TE.	-	-	-	-	-	17.1	16.6	2.65	0.54	26.1	-	-	5.06	0.255
O2D	Banco	TE.	-	-	-	-	-	16.1	16.1	2.56	0.40	22.5	-	-	5.16	0.251
O3	Banco	TE.	-	-	-	-	-	16.0	16.0	2.69	0.59	26.2	-	-	2.96	0.245
O4	Banco	TE.	-	-	-	-	-	16.0	15.9	2.56	0.56	22.6	-	-	2.76	0.266
O5	Banco	TE.	-	-	-	-	-	16.5	16.6	2.60	0.42	24.6	-	-	2.59	0.246
O6	Banco	TE.	-	-	-	-	-	17.4	17.6	2.65	0.45	26.5	-	-	2.51	0.249
O7	Banco	TE.	-	-	-	-	-	17.0	16.6	2.61	0.44	26.1	-	-	2.60	0.257
O8	Banco	TE.	-	-	-	-	-	19.2	19.4	2.74	0.45	23.2	-	-	2.62	0.242
O9F	Banco	TE.	-	-	-	-	-	17.5	17.2	2.65	0.57	25.4	-	-	2.56	0.259
O9D	Banco	TE.	-	-	-	-	-	15.1	15.0	2.50	0.42	20.6	-	-	2.95	0.260
O10	Banco	TE.	-	-	-	-	-	15.0	14.9	2.50	0.57	22.2	-	-	5.24	0.259

Tabla 5.4. (continuación).

6. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE CAOLINITAS

6.1. Introducción

Se ha llevado a cabo un análisis microestructural de caolinitas en un conjunto de 12 muestras seleccionadas, utilizando métodos de DRX & FESEM, descritos en el capítulo 4, siendo los criterios de selección los que a continuación se relacionan:

muestra	referencia de la muestra considerada.
FAP, FAP _p	función analítica empleada en el ajuste de perfiles. El subíndice p indica que la función corresponde al patrón.
hkl	índice de Miller de la reflexión.
R _{pt} (%)	índice de acuerdo del ajuste efectuado con una función analítica.
2θ _{obs}	posición observada del pico de difracción.
β _h	anchura integral observada del pico de difracción.
Δ ₀	anchura a mitad de altura del pico de difracción.
φ	factor de forma del perfil de difracción (método de Voigt).
β _{lo} , β _{ga}	contribuciones lorentziana y gaussiana, respectivamente, a la anchura integral del perfil de difracción real obtenidas mediante el método de Voigt.
β _h , β _h	contribuciones lorentziana y gaussiana, respectivamente, a la anchura integral del perfil de difracción observado obtenidas mediante el método de Voigt.
<D>	tamaño de cristalito estimado mediante el método de Warren y Averbach.
MRF	valor de L (longitud de una columna de celdas) para el cual se tiene el máximo en la curva de frecuencias relativas correspondiente a la distribución de tamaños que proporciona el método de Warren y Averbach.
RMS	parámetro de distorsión estimado en el método de Warren y Averbach.
<D>	tamaño de cristalito estimado mediante el método de la función de Voigt.
e	parámetro de distorsión estimado mediante el método de la función de Voigt.
**	indica que el cálculo no es posible.
EM	tamaño de cristalito medio extrapolado ponderado en área, estimado con el Mudmaster, es equivalente a <D>.
M	tamaño de cristalito medio obtenido de la distribución de tamaños en el Mudmaster.
VM	tamaño de cristalito medio ponderado en volumen obtenido con el Mudmaster.
α, β ²	parámetros lognormales de la distribución de tamaños en el Mudmaster.
β ²	anchura integral recíproca obtenida en el método de Williamson y Hall.
d ²	espaciado recíproco obtenido con el método de Williamson y Hall.
ξ	pendiente de las rectas del diagrama de Williamson y Hall.
sp pv1	función analítica split pseudo-Voigt
sp pf1	función analítica split Pearson?
sp v	función analítica split Voigt
vf	función analítica Voigt
m	número medio de láminas en el dominio de difracción según el Sistema Experto.
Wc	proporción de láminas tipo C, según el Sistema Experto.
δ	variaciones en la traslación (expresado en fracciones de la celda unidad) según el Sistema Experto.
p	traslaciones entre láminas distinto a t1, según el Sistema Experto.
%swp	porcentaje de fase bien cristalizada, según el Sistema Experto.

Tabla 6.1. Símbolos y abreviaturas utilizados en las tablas de datos de los análisis microestructurales.

Se ha seleccionado una cantidad de muestras suficiente para realizar un estudio comparativo de los métodos de análisis utilizados.

Las muestras abarcan un amplio rango de cristalinidad (según el índice de Amigó *et al.*, (1994)) y tamaño de cristalito (obtenido con el programa Mudmaster sobre registros rápidos), presentes en el conjunto de 175 muestras y que se recogen en la tabla 5.4 del capítulo 5.

Se han seleccionado muestras con representación de caolinitas meteóricas y no meteóricas.

Siempre que ha sido posible, se han seleccionado muestras con fracción arcillosa de composición caolinítica y prácticamente monomineral, al efecto de poder analizar fácilmente caolinita por medio de FESEM.

En la figura 6.2 se recogen los difractogramas de agregados orientados de la fracción arcilla de estas muestras.

Los símbolos y abreviaturas utilizadas en las tablas de datos de los análisis microestructurales se recogen en la tabla 6.1.

6.2. Características de los patrones utilizados en el análisis microestructural

En los análisis efectuados en este trabajo se ha empleado un único patrón para la caolinita y un único patrón para la illita. Para el análisis microestructural de la caolinita se ha utilizado una muestra de yeso que presenta picos estrechos y próximos a las reflexiones 001 y 002 de la caolinita. En concreto, los picos 020 ($2\theta = 11.589^\circ$) y 040 ($2\theta = 23.397^\circ$). Para el análisis de las illitas el patrón seleccionado ha sido una moscovita, cuyas reflexiones 002 y 004, coinciden con las de las illitas y han sido las más estrechas encontradas para el correspondiente rango 2θ . En la tabla 6.2 se recogen los parámetros característicos de los picos registrados para el patrón de yeso, denominado GY1, y para el patrón de illita, denominado Barnal. En la figura 6.1 se muestran los perfiles de dichos patrones.

Con ambos patrones se han obtenido registros en las mismas condiciones que los registros correspondientes a las mues-

patrón	F.A.P	hkl	$R_{pr}(\%)$	$2\theta_{hkl}$	2θ	β_h	β	β_{hc}^*	β_{hg}^*
GY1	sp.pr1	020	2379	11.6973	0.1070	0.120	0.8921	0.0214	0.1057
	sp.pr7	020	2823	11.6938	0.1072	0.116	0.9242	0.0069	0.1117
	sp.pr1	040	2467	23.4446	0.0933	0.109	0.8351	0.0340	0.0859
	sp.pr7	040	3437	23.4428	0.0944	0.104	0.9080	0.0133	0.0955
Barnal	sp.pr1	002	3555	8.2413	0.0973	0.104	0.9337	0.0025	0.1029
	sp.pr7	002	3663	8.2414	0.0971	0.104	0.9357	0.0017	0.1030
	sp.pr1	004	2414	17.8440	0.0948	0.106	0.8935	0.0134	0.0938
	sp.pr7	004	28	17.8431	0.0955	0.103	0.9282	0.0046	0.1001

Tabla 6.2. Parámetros correspondientes al análisis de perfil de los registros lentos de los patrones GY1 y Barnal. (*) β_{hc} y β_{hg} se consideran como la contribución instrumental al ensanchamiento de los perfiles, es decir, son β_{gc} y β_{gg} en la aplicación del método de Voigt de las muestras estudiadas.

tras. Así se realizaron barridos rápidos en el difractómetro Siemens D500 y barridos lentos en el difractómetro Bruker D5005, según las condiciones de medida que se describen en el epígrafe 4.3.2.

6.3. Parámetros característicos de los perfiles

En el presente epígrafe se describen las características de los picos 001 y 002 de las caolinitas estudiadas. En tres de los cinco métodos empleados (métodos de Warren y Averbach, Williamson y Hall, función de Voigt) se ha trabajado con funciones analíticas resultantes de los ajustes de perfil realizados sobre los difractogramas, en los otros dos (Mudmaster, Sistema Experto) se han utilizado directamente los difractogramas. El empleo de funciones en

lugar de los picos, se debe, en algunos casos, a exigencias del método (el programa Win-Crysize sólo trabaja con funciones), en otros (Williamson y Hall, función de Voigt) para evitar problemas de solapamientos de picos de otros minerales. Estos problemas pueden ser obviados en los dos métodos restantes por las características de éstos.

En la tabla 6.3 se recogen las características de las reflexiones 001 y 002 de las caolinitas expresadas mediante los parámetros correspondientes al análisis de perfil de dichas reflexiones. Dichos parámetros corresponden a las distintas funciones analíticas empleadas en los ajustes de perfil.

Los valores de f_c , f_g de las funciones split pseudo-Voigt, split Voigt y Voigt son los obtenidos en el método de Voigt.

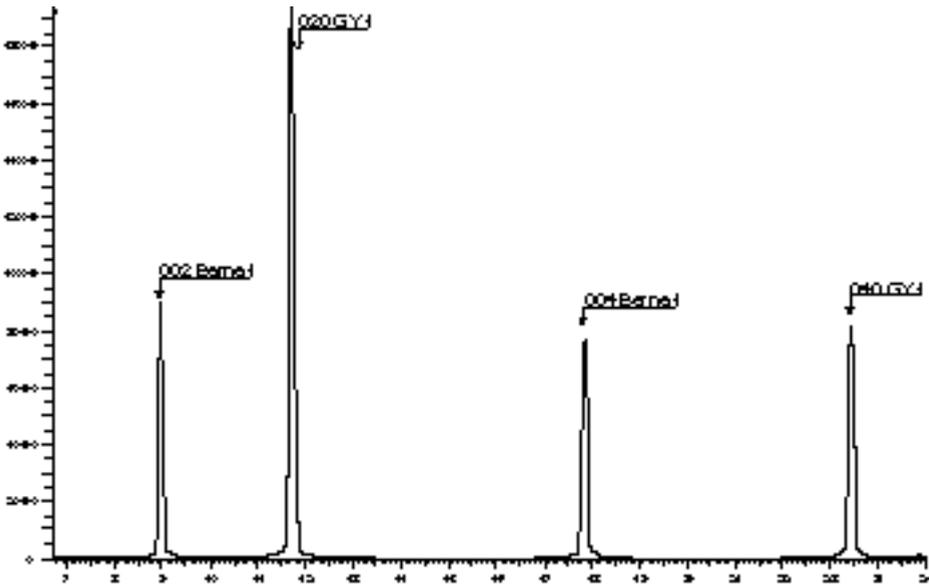


Figura 6.1. Perfiles de los patrones empleados en el análisis microestructural

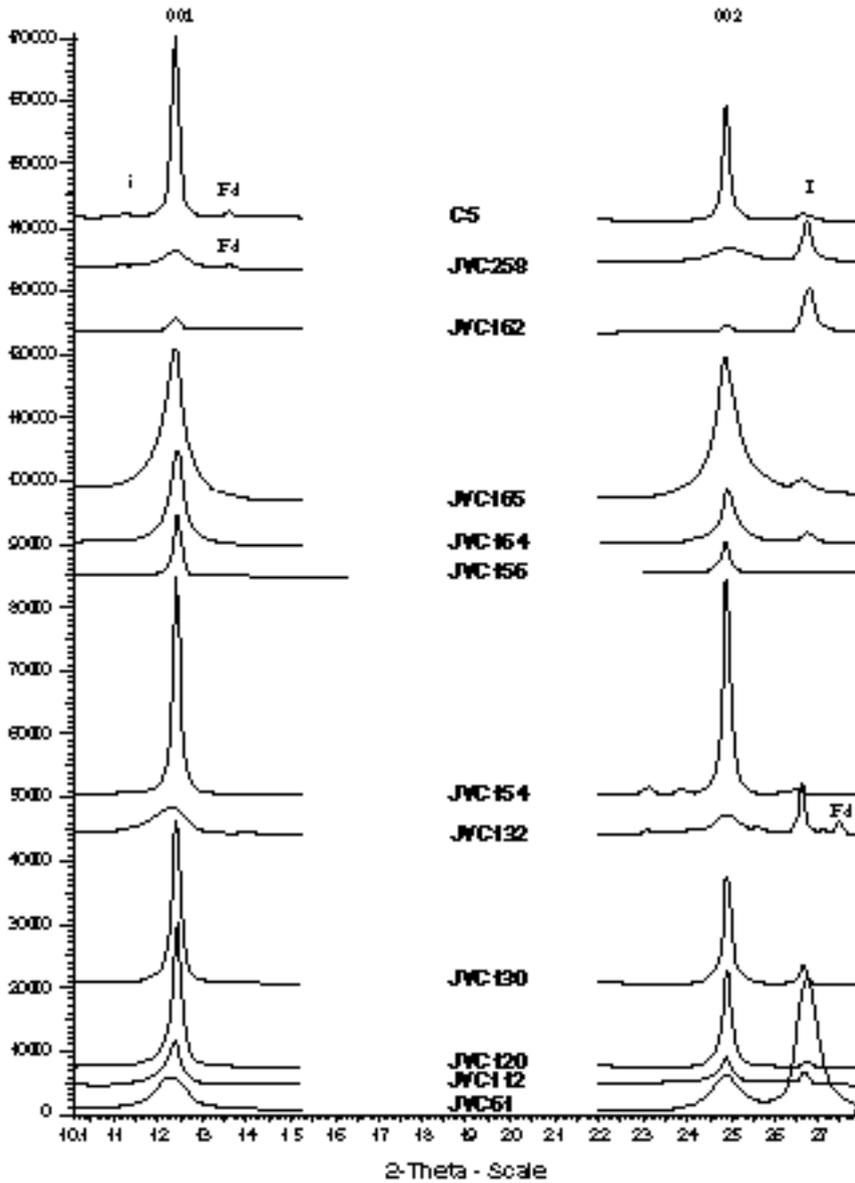


Figura 6.2. Difractogramas de agregados orientados de las muestras estudiadas en el capítulo 6 (Análisis microestructura de caolinitas). I= illita; Fd= feldespatos; i= imogolita.

muestra	Fm	lit	F.A.P	Nk1	$R_{pe}(\%)$	$2\theta_{001}$	$2\theta_{002}$	β_h	β_v	β_{hc}	β_{vg}	
JV061	1	c	sp.pv1	001	1.828	12.2864	0.7537	1.138	0.665	1.016	0.255	
				vf.	001	3.612	12.2880	0.7540	0.968	0.788	0.513	0.574
			sp.pr7	001	1.828	12.2864	0.7458	1.056	0.706	0.940	1.048	
				sp.pv1	002	1.331	24.8627	0.7252	1.066	0.679	0.901	0.306
			vf.	002	3.861	24.8970	0.7110	0.972	0.731	0.666	0.446	
				sp.pr7	002	1.331	24.8672	0.7124	0.969	0.735	0.865	0.968
			JV0112	2	c	sp.pv1	001	2.497	12.367	0.3170	0.565	0.561
vf.	001	17.15					12.386	0.3780	0.538	0.709	0.398	0.186
sp.pr7	001	3.298				12.3719	0.3276	0.832	0.398	0.716	0.328	
	sp.pv1	002				2.301	24.8831	0.2696	0.459	0.588	0.488	**
vf.	002	7.424				24.889	0.3320	0.468	0.710	0.388	0.168	
	sp.pr7	002				2.301	24.890	0.2748	0.666	0.412	0.562	0.658
JV0120	2	c				sp.pv1	001	0.97	12.3848	0.2112	0.322	0.635
			vf.	001	5.972		12.3940	0.227	0.324	0.701	0.242	0.060
			sp.pr7	001	0.97	12.3851	0.209	0.314	0.665	0.198	0.291	
				sp.pv1	002	1.562	24.8992	0.2013	0.317	0.635	0.284	**
			vf.	002	4.081	24.9240	0.235	0.334	0.708	0.236	0.094	
				sp.pr7	002	1.5	24.9010	0.200	0.328	0.619	0.216	0.302
			JV0130	3	c	sp.pv1	001	1.404	12.3645	0.1957	0.296	0.661
vf.	001	3.697					12.3820	0.2110	0.300	0.708	0.220	0.045
sp.pr7	001	1.25				12.3640	0.1934	0.290	0.667	0.174	0.266	
	sp.pv1	002				1.404	24.8821	0.1751	0.278	0.630	0.247	**
vf.	002	3.282				24.9140	0.2130	0.308	0.704	0.209	0.079	
	sp.pr7	002				1.404	24.8841	0.1751	0.284	0.616	0.180	0.264
JV0132	3	c				sp.pv1	001	2.482	12.2971	0.8095	1.339	0.604
			vf.	001	12.21		12.1970	0.874	1.175	0.744	0.778	0.581
			sp.pr7	001	2.261	12.3047	0.8285	1.718	0.482	1.602	1.714	
				sp.pv1	002	2.617	24.8922	0.5785	0.836	0.692	0.667	0.276
			vf.	002	4.665	24.9280	0.666	0.915	0.728	0.634	0.410	
				sp.pr7	002	3.029	24.8711	0.6137	1.368	0.450	1.259	1.359
			JV0154	4	c	sp.pv1	001	0.982	12.3615	0.1892	0.278	0.694
vf.	001	1.558					12.3820	0.1970	0.281	0.701	0.207	***
sp.pr7	001	1.349				12.3615	0.1859	0.255	0.729	0.189	0.227	
	sp.pv1	002				0.875	24.8827	0.1698	0.254	0.668	0.197	**
vf.	002	1.090				24.9150	0.2000	0.286	0.700	0.198	0.068	
	sp.pr7	002				0.968	24.8825	0.1672	0.241	0.694	0.137	0.217

Tabla 6.3. Parámetros correspondientes al análisis de perfil de las reflexiones 001 y 002 de las caolinitas seleccionadas. Formación (Fm): 1: Pizarras Muro [Cerro Terrero]; 2:G.Varilongo; 3:G. Barquero; 4:G.San Ciprián; 5: Felsitas grupo Cándana; 6:Fm Borrachón [Calamocha]; 7:Pusa [Buenasbodas]; 8: Fm Barrios [Abedul]. Tipo de muestra (lit): p:pizarra; c: caolín. Entre corchetes figuran los nombres de las estaciones de muestreo que no coinciden con el de la formación.

Los valores de dichos parámetros para la función split Pearson7 son los obtenidos en el método de Williamson y Hall, según las aproximaciones de Cauchy y Gauss. El factor de forma se emplea en el método

de Voigt, pero se indica también para las funciones split Pearson7.

En la tabla anterior se han recogido los ajustes de los picos 001 y 002 mediante las funciones analíticas de mejor acuerdo, que

muestra	Fm	lit	F.A.P.	Nk1	R _{pr} (%)	2θ ₀₀₂	2θ	β _h	β	β ₀₀₂	β ₀₀₄
JVC156	4	c	sp.pv1	001	1.652	11.3238	0.1781	0.247	0.720	0.165	0.020
				001	3.882	11.3890	0.1810	0.258	0.701	0.188	**
			sp.pr7	001	2.165	11.3244	0.1748	0.227	0.770	0.111	0.195
				002	2.891	23.8682	0.1608	0.238	0.675	0.178	**
			v.f.	002	3.369	23.8920	0.1870	0.266	0.704	0.179	0.055
				002	3.101	23.8690	0.1565	0.228	0.686	0.134	0.208
				001	2.68	12.3909	0.3041	0.537	0.566	0.612	**
JVC164	5	c	sp.pv1	001	1.488	12.3910	0.3660	0.514	0.712	0.379	0.182
				001	2.448	12.3834	0.3166	0.727	0.611	0.718	
			sp.pr7	002	2.035	24.9076	0.3087	0.548	0.558	0.652	**
				002	10.19	24.9590	0.401	0.562	0.714	0.400	0.218
			v.f.	002	2.375	24.9037	0.3267	1.069	0.008	0.025	
				001	1.8727	12.3270	0.5475	0.857	0.638	0.827	**
				001	7.387	12.3850	0.556	0.776	0.716	0.578	0.311
JVC165	5	c	sp.pv1	001	1.616	12.3277	0.5487	0.880	0.623	0.764	0.872
				002	4.78	24.8623	0.5773	0.968	0.599	1.020	**
			sp.pr7	002	15.16	24.9140	0.6400	0.881	0.727	0.613	0.390
				002	4.826	24.8848	0.5781	1.577	0.366	1.478	1.578
			v.f.	001	3.788	12.3739	0.1730	0.279	0.620	0.268	**
				001	5.800	12.387	0.1910	0.272	0.708	0.198	**
				001	3.746	12.3771	0.1734	0.297	0.584	0.181	0.273
JVC182	6	p	sp.pv1	002	4.111	24.8905	0.1783	0.251	0.710	0.168	0.054
				002	4.144	24.9210	0.2380	0.330	0.705	0.230	0.096
			sp.pr7	002	4.088	24.9044	0.1689	0.268	0.642	0.159	0.241
				001	4.819	12.3537	0.6957	1.092	0.637	1.068	**
			v.f.	001	3.940	12.3190	0.8260	1.138	0.729	0.808	0.510
				001	9.814	12.3608	0.7511	2.145	0.350	2.029	2.142
				002	3.404	24.9875	0.8580	2.639	0.325	4.390	**
sp.pr7	002	6.014	25	0.8990	1.212	0.742	0.799	0.595			
	002	3.305	24.9875	0.8580	2.639	0.235	2.535	2.637			
	001	0.877	12.3481	0.1567	0.229	0.684	0.176	**			
C5	8	c	sp.pv1	001	3.380	12.3620	0.1670	0.238	0.708	0.170	**
				001	1.257	12.3487	0.1543	0.213	0.724	0.097	0.179
			sp.pr7	002	2.42	24.8634	0.1460	0.222	0.659	0.178	**
				002	2.580	24.8990	0.1770	0.258	0.699	0.178	0.037
			v.f.	002	2.467	24.8709	0.1420	0.220	0.645	0.116	0.194

Tabla 6.3. (continuación)

suelen ser sp.pv1 y sp.pr7, obteniéndose mejor acuerdo con la primera de ellas, con la excepción de las muestras JVC258 y C5. Por ello, la función sp.pv1 se ha empleado para el ajuste en todas las muestras en los

métodos de Williamson-Hall y Warren-Averbach. En el método de la función de Voigt se ha empleado la función v.f.

6.4. Métodos aplicados

6.4.1. Método de Williamson y Hall

En la tabla 6.4 se muestran los valores correspondientes a las pendientes obtenidas con el método de Williamson y Hall, junto con los valores de β^* y de d^* empleados en su cálculo, según la aproximación de Cauchy, y en la tabla 6.5 según la aproximación de Gauss. Los valores de las anchuras integrales y de los espaciados se obtuvieron por medio del ajuste de funciones con el programa Profile; dichos ajustes se llevaron a cabo con la función sp.pv1, por ser la que presentó mejores valores del parámetro de acuerdo R_{pf} (reliability) (véase tabla 6.3).

6.4.2. Método de la función de Voigt

Los resultados del análisis mediante el método de la función de Voigt (tamaño de cristalito $\langle Dv \rangle$ y el parámetro de distorsión ϵ) se presentan en la tabla 6.6 (el significado de los símbolos y abreviaturas utilizadas en la tabla pueden consultarse en la tabla 6.1.).

6.4.3. Programa Mudmaster (Bertaut-Warren-Averbach)

En la tabla 6.7 se presentan los resultados obtenidos con el programa Mudmaster.

Muestra	Fm	lit	β_{001}^*	d_{001}^*	β_{002}^*	d_{002}^*	ξ
JV061	1	c	11.41	0.138	10.744	0.279	-2.521
JV012	2	c	5.062	0.14	3.936	0.28	-4.165
JV020	2	c	23.24	0.14	23.41	0.28	-0.082
JV030	3	c	2.029	0.14	1.9	0.28	-0.602
JV032	3	c	13.781	0.138	8.759	0.28	-17.926
JV054	4	c	1.769	0.14	1.63	0.28	-0.688
JV056	4	c	1.476	0.14	1.452	0.28	-0.225
JV064	5	c	4.751	0.140	4.953	0.280	0.532
JV065	5	c	8.325	0.138	9.537	0.279	4.378
JV082	6	p	1.338	0.140	1.597	0.280	-1.002
JV058	7	p	10.995	0.140	13.925	0.280	10.327
C5	8	c	1.278	0.140	1.269	0.280	-0.152

Tabla 6.4. Valores de β^* y d^* de las reflexiones 001 y 002 de las caolinitas calculados según la aproximación de Cauchy y el correspondiente valor de ξ obtenido de los diagramas de Williamson y Hall. La función analítica empleada en los ajustes ha sido la sp.pv1.

Formación (Fm): 1: Pizarras Muro [Cerro Terrero]; 2: G. Varilongo; 3: G. Barquero; 4: G. San Ciprián; 5: felsitas grupo Cándana; 6: Fm Borrachón [Calamocha]; 7: Pusa [Buenasbodas]; 8: Fm Barrios [Abedul]. **Tipo de muestra (lit):** p:pizarra; c: caolín.

Entre corchetes figuran los nombres de las estaciones de muestreo que no coinciden con el de la formación.

Muestra	Fm	lit	β^{001}	d^{001}	β^{002}	d^{002}	ξ
JVC61	1	c	12.644	0.138	11.910	0.279	-2.764
JVC112	2	c	6.234	0.140	5.027	0.280	-4.453
JVC120	2	c	3.389	0.140	3.370	0.280	-0.210
JVC130	3	c	3.070	0.140	2.898	0.280	-0.753
JVC132	3	c	14.977	0.139	9.915	0.280	-18.249
JVC154	4	c	2.785	0.140	2.605	0.280	-0.784
JVC156	4	c	2.456	0.140	2.409	0.280	-0.309
JVC164	5	c	5.918	0.140	6.069	0.280	0.400
JVC165	5	c	9.539	0.139	10.748	0.279	4.134
JVC182	6	p	2.862	0.140	2.569	0.280	-1.185
JVC258	7	p	12.232	0.140	15.107	0.280	10.129
C5	8	c	2.224	0.140	2.205	0.280	-0.215

Tabla 6.5. Valores de β^* y d^* de las reflexiones 001 y 002 de las caolinitas calculados según la aproximación de Gauss y el correspondiente valor de ξ obtenido de los diagramas de Williamson y Hall. Las funciones analíticas empleadas en el ajuste de los picos ha sido la sp.pv1.

Formación (Fm): 1: Pizarras Muro [Cerro Terrero]; 2:G.Varilongo; 3:G. Barquero; 4:G.San Ciprián; 5: felsitas grupo Cándana; 6:Fm Borrachón [Calamocha]; 7:Pusa [Buenasbodas]; 8: Fm Barrios [Abedul]. **Tipo de muestra (lit):** p:pizarra; c: caolín.

Entre corchetes figuran los nombres de las estaciones de muestreo que no coinciden con el de la formación.

Muestra	Fm	lit	hkl: 001 -Dv*(nm)	$\cdot 10^2$	hkl: 002 -Dv*(nm)	$\cdot 10^2$
JVC61	1	c	17.321	2.327	13.575	0.881
JVC112	2	c	22.308	0.752	27.1176	0.332
JVC120	2	c	36.7315	0.240	38.3705	0.186
JVC130	3	c	40.359	0.182	43.2359	0.155
JVC132	3	c	11.4168	2.372	14.262	0.809
JVC154	4	c	42.8974	**	45.6258	0.125
JVC156	4	c	47.2138	**	50.3138	0.114
JVC164	5	c	23.4088	0.732	22.6220	0.429
JVC165	5	c	15.4875	1.255	14.7552	0.771
JVC182	6	p	44.8592	**	39.3712	0.190
JVC258	7	p	11.0606	2.064	11.3100	1.171
C5	8	c	52.1911	**	52.3835	0.074

Tabla 6.6. Parámetros microestructurales de las caolinitas para las reflexiones 001 y 002 obtenidos mediante el método de la función de Voigt.

Formación (Fm): 1: Pizarras Muro [Cerro Terrero]; 2:G.Varilongo; 3:G. Barquero; 4:G.San Ciprián; 5: felsitas grupo Cándana; 6:Fm Borrachón [Calamocha]; 7:Pusa [Buenasbodas]; 8: Fm Barrios [Abedul]. **Tipo de muestra (lit):** p:pizarra; c: caolín.

Entre corchetes figuran los nombres de las estaciones de muestreo que no coinciden con el de la formación.

6.4.4. Método de Warren y Averbach

En la tabla 6.8 se recogen los resultados obtenidos en el análisis microestructural con el método de Warren y Averbach (el significado de los símbolos y abreviaturas utilizadas en la tabla pueden consultarse en la tabla 6.1.).

6.4.5 Sistema Experto de Plançon y Zacharie

Como se ha indicado, este programa suministra un método de caracterización estructural, que indica la presencia de una o más fases de diferente grado de orden estructural, y en el caso de existencia de

una sola, da la medida de su desorden estructural. Se ha aplicado el Sistema Experto a 6 caolinitas de la selección, al resto de caolinitas no ha sido posible aplicar dicho método debido a que no presentan todas las reflexiones necesarias. En la tabla 6.9 se muestran los resultados obtenidos con el Sistema (el significado de los símbolos y abreviaturas utilizadas en la cabecera de la tabla puede consultarse en la tabla 6.1.).

6.5 Estudio por FESEM

Se han estudiado siete muestras del conjunto seleccionado para el análisis microestructural, habiéndose medido tamaños de cristalito en la dirección [001]

Muestra	Fm	lit	I-BM	I-M	I-UM	I- α	I- β	K-BM	K-M	K-UW	K- α	K- β
IVC61	1	c	6.7	6.6	9.8	1.72	9.3	2.2	2.2	2.3	0.76	0.06
IVC112	2	c	-	-	-	-	-	5.3	5.6	8.4	1.44	0.64
IVC120	2	c	7.7	7.7	8.1	2.02	0.05	12.1	12.4	21.5	2.1	0.91
IVC130	3	c	-	-	-	-	-	15.9	15.7	32.7	2.29	0.09
IVC132	3	c	-	-	-	-	-	5.2	5.2	10.3	1.25	0.76
IVC154	4	c	-	-	-	-	-	20.4	15.2	25.1	2.28	0.9
IVC156	4	c	-	-	-	-	-	20.7	13.5	21.3	2.34	0.51
IVC164	5	c	-	-	-	-	-	3	3.2	4.3	1	0.35
IVC165	5	c	-	-	-	-	-	3.3	3	4.1	0.94	0.34
IVC182	6	p	9.4	9.4	13.1	2.05	0.39	3.1	3	3.8	1.12	0.11
IVC258	7	p	3.8	20	30.5	2.65	0.78	3.6	3.8	5.8	1.12	0.4
C5	8	c	-	-	-	-	-	26.4	26.6	35.7	3.05	0.56

Tabla 6.7. Parámetros microestructurales de la reflexión 001 de las caolinitas obtenidos con el programa Mudmaster. Se muestran también los resultados correspondientes a la reflexión 002 de las illitas, cuando está presente dicho mineral está presente. (I indica los valores de illita, K los de caolinita).

(Formación (Fm): 1: Pizarras Muro [cerro Terrero]; 2:G.Varilongo; 3:G. Barquero; 4: G. San Ciprián; 5: felsitas grupo Cándana; 6:Fm Borrachón [Calamocha]; 7: piz. Precámbricas [Buenasbodas]; 8 Fm Barrios [Abedul]. **Tipo de muestra (lit):** p: pizarra; c: caolín.

Entre corchetes figuran los nombres de las estaciones de muestreo que no coinciden con el de la formación.

sobre las imágenes captadas, tal como se ha descrito en el epígrafe 4.4 (Las muestras que presentan illita en cantidades apreciables no han sido estudiadas para evitar problemas de identificación y los consi-

guientes errores en el cálculo de tamaño de cristalito). En la tabla 6.10 se presentan los datos estadísticos de las medidas de tamaños de cristalito reales en cada una de las muestras estudiadas.

Muestra	F	I	D	M	R	Muestra	F	I	D	M	R
JV061	1	c	4.6	2.4	-	JVCL56	4	c	28.7	10.3	0.081
JVCL12	2	c	7.8	5.3	-	JVCL64	5	c	9.2	5.6	0.084
JVCL20	2	c	17.7	8.4	0	JVCL65	5	c	6.4	3.1	0.655
JVCL30	3	c	20.1	9.7	-	JVCL82	6	p	18.2	9.8	0
JVCL32	3	c	3.4	2.5	-	JVCL58	7	p	5	2.3	1.705
JVCL54	4	c	23.7	10.5	-	C5	8	c	28.4	11.5	0

Tabla 6.8. Parámetros microestructurales de la caolinita para las reflexiones 001 y 002, determinados mediante el método de Warren y Averbach. Las FAP empleadas para los picos de las muestras y el patrón han sido sp.pv1. (Formación (F): 1: Pizarras Muro [Cerro Terrero]; 2:G.Varilongo; 3:G. Barquero; 4:G.San Ciprián; 5: Felsitas grupo Cándana; 6:Fm Borrachón [Calamocha]; 7:Pusa [Buenasbodas]; 8: Fm Barrios [Abedul]. Tipo de muestra (I): p:pizarra; c: caolín. Entre corchetes figuran los nombres de las estaciones de muestreo que no coinciden con el de la formación. _D=<Ds> (nm). M= MRF (nm). R=RMS (L= 5nm) · 10².

muestra	F	I	n	m	Wt	δ	p	Wwcp	muestra	F	I	n	m	Wt	δ	p	Wwcp
JVCL12	2	c	1	35	0	0.03	0.35		JVCL56	4	c	1	63	0	0.02	0.25	
JVCL20	2	c	1	57	0.04	0.02	0.12		JVCL64	5	c	1	36	0	0.04	0.35	
JVCL54	4	c	2					56.64	C5	8	c	2					32.38

Tabla 6.9. Parámetros microestructurales obtenidos con el Sistema Experto. (n = número de fases). (Formación (F): 1: Pizarras Muro [cerro Terrero]; 2:G.Varilongo; 3:G. Barquero; 4:G.San Ciprián; 5: Felsitas grupo Cándana; 6:Fm Borrachón [Calamocha]; 7:Pusa [Buenasbodas]; 8: Fm Barrios [Abedul]. Tipo de muestra (I): p: pizarra; c: caolín. Entre corchetes figuran los nombres de las estaciones de muestreo que no coinciden con el de la formación.

muestra	n	media	mediana	mod.	σ	mínimo	máximo
JVCL12	167	26.67	24.52	23.31	12.94	12.60	137.83
JVCL30	388	59.84	56.29	48.37	20.36	25.70	148.52
JVCL32	269	15.38	14.96	15.06	3.30	3.31	33.08
JVCL54	255	52.66	46.79	50.00	22.62	17.95	158.46
JVCL56	248	52.60	49.15	36.26	20.89	14.42	144.06
JVCL64	316	32.28	31.02	31.78	10.84	13.57	94.26
JVCL65	275	22.88	22.68	21.19	5.91	11.06	48.41

Tabla 6.10. Datos estadísticos obtenidos con las medidas de tamaño de cristalito, según la dirección [001], de las caolinitas efectuadas en las imágenes de FESEM.

6.6. Comparación entre tamaños de cristalito según métodos

Se aprecian correlaciones positivas altamente significativas entre todos los tamaños de cristalito. La mejor correlación con los tamaños de cristalito medidos en las imágenes de FESEM se da con los obtenidos con el método de la Función de Voigt. No se observa ninguna correlación entre

las pendientes de las rectas de los diagramas de Williamson y Hall, pero sí una correlación positiva altamente significativa entre las pendientes obtenidas según la aproximación de Cauchy y según la aproximación de Gauss. En la figura 6.3. se muestra una comparación entre los tamaños de cristalito obtenidos con los distintos métodos empleados en este trabajo.

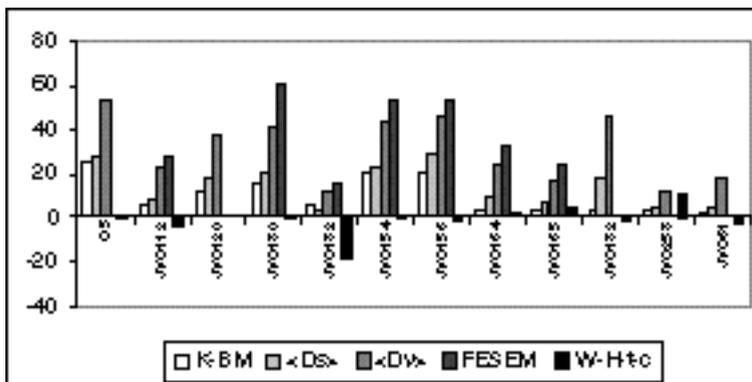
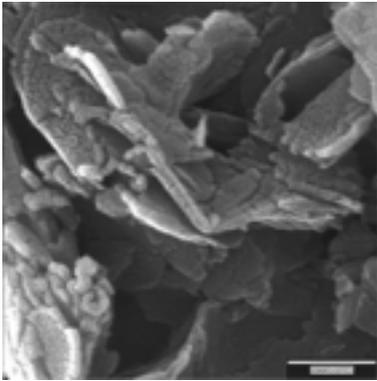
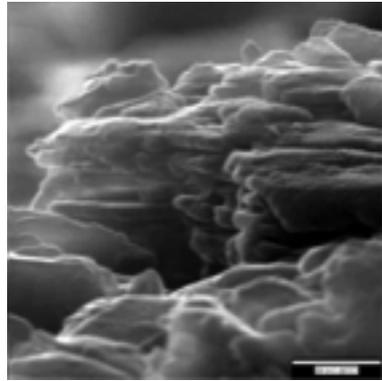


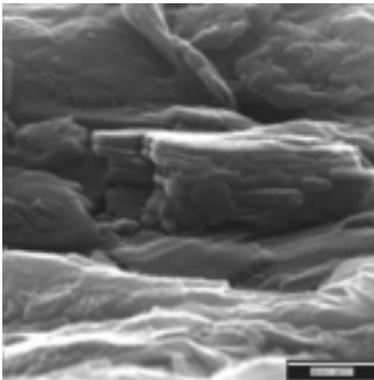
Figura 6.3. Comparación entre los tamaños de cristalito obtenidos, para cada muestra, según los distintos métodos empleados en este capítulo. (K-BM -Mudmaster; <Ds> Warren y Averbach; <Dv> método de la función de Voigt; FESEM- tamaños medidos en las imágenes obtenidas con dicha técnica; W-H-t-c- pendientes de las rectas obtenidas en los diagramas de Williamson y Hall según la aproximación de Cauchy).



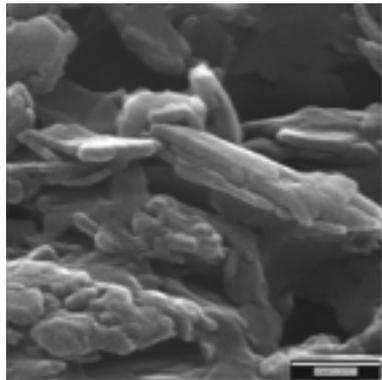
a



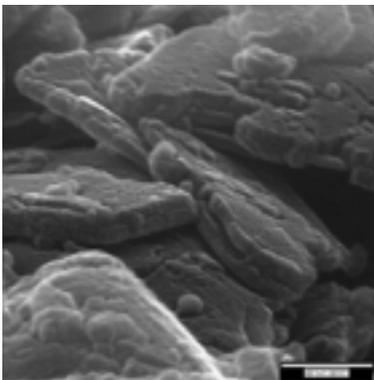
b



c



d



e

Lámina 6.1. Fotos de FESEM de caolinitas. La escala equivale a 250nm. Fotos a= JVC132; b=JVC165; c=JVC112; d= JVC164; e= JVC156.

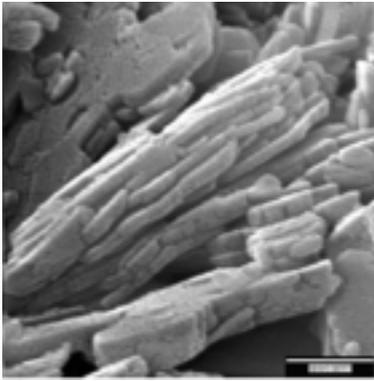
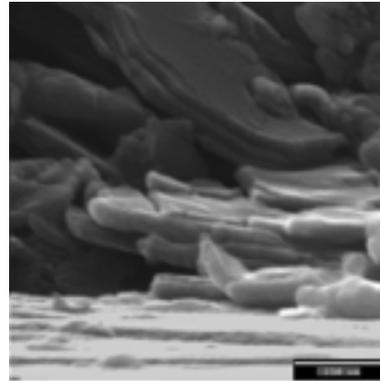
*f**g*

Lámina 6.1 (continuación). f= JVC154; g= JVC130.

7. TRATAMIENTO DE DATOS

Se ha efectuado un tratamiento estadístico con los datos de composición mineralógica, química y microestructurales, utilizando el paquete estadístico SPSS. Los tratamientos aplicados han sido: 1) Análisis de conglomerado jerárquicos (*cluster*); 2) Correlaciones múltiples; 3) Análisis de varianza (ANOVA) y prueba de Scheffé.

Además, se ha aplicado el método de las isoconas de BAUMGARTNER & OLSEN (1995), con la finalidad de establecer un balance de masas que aporte información sobre los mecanismos de caolinización.

7.1. Análisis de conglomerados jerárquicos

De datos químicos y mineralógicos

Se ha empleado el método de Ward,

considerando los intervalos de distancia euclídea al cuadrado.

En el análisis de conglomerados jerárquicos aplicado a datos de composición mineralógica ha permitido diferenciar 3 grupos mineralógicos distintos. La figura 1 recoge la ubicación de las muestras de dichos grupos en el diagrama triangular de componentes mayoritarios cuarzo – caolinita – illita; la figura 7.2 corresponde al dendrograma de datos de composición mineralógica.

El análisis de conglomerados jerárquicos efectuado con datos de composición química en elementos mayores de roca total, ha permitido diferenciar 4 grupos (véase figura 7.3).

La figura 7.4 ilustra las relaciones entre grupos de cluster de datos químicos y cluster de datos de composición mineralógica.

De datos microestructurales

El análisis de conglomerados jerárqui-

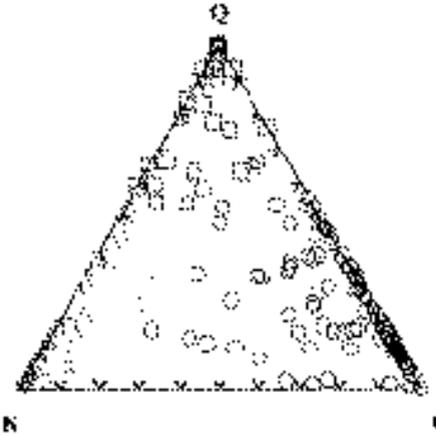


Figura 7.1. Representación ternaria en función de los constituyentes minerales principales de los grupos distinguidos en el análisis de cluster de datos mineralógicos. (I=illita; Q= cuarzo; K= Caolinita - grupo 1 O , grupo 2 □, grupo 3 Δ)

cos con parámetros microestructurales ha permitido diferenciar 4 grupos (véase figura 7.5). Los parámetros que se han considerado en esta análisis han sido BM, M, σ^2 , obtenidos con el programa Mudmaster, y el parámetro 2 . Se han considerado únicamente los parámetros microestructurales de las caolinitas cuya reflexión 001 presenta un índice de acuerdo R_{pf} inferior al 6%, obtenido ajustando dichos picos a funciones con el programa PROFILE. Los estadísticos descriptivos de estos grupos se presentan en las tablas 7.1, 7.2, 7.3 y 7.4. Los símbolos y abreviaturas utilizadas en el texto y en las tablas se recogen en la tabla 6.1.

7.2. Correlaciones múltiples

Se han efectuado correlaciones lineales entre datos de composición química (de roca total y de fracción arcilla) y datos de

composición mineralógica, y de ambos con datos de parámetros microestructurales.

Como correlaciones lineales significativas más relevantes cabe destacar la correlación lineal positiva significativa entre el contenido en caolinita y los valores de los parámetros microestructurales obtenidos con el programa Mudmaster (véase la tabla 7.5); lo que indicaría que el mayor desarrollo cristalino de caolinita (mayor tamaño de cristalito promedio y distribución de tamaños más amplia, con máximo desplazado a mayores tamaños) se da en muestras con mayor contenido en caolinita. Debe resaltarse que no se ha encontrado correlación significativa entre el contenido en caolinita y el valor de 2 . Esto quiere decir que los perfiles incluyen una información adicional que no se advierte en el parámetro 2 .

7.3. Análisis de varianza (ANOVA) y prueba de Scheffé

En el presente trabajo se han considerado como variables dependientes: 1) Composición mineralógica (estimación semicuantitativa); 2) Composición química en elementos mayores, traza y tierras raras en roca total; 3) Composición química en elementos mayores, traza y tierras raras en fracción arcilla; 4) Parámetros microestructurales de las caolinitas e illitas con índice de acuerdo $R_{pf} < 6\%$, obtenidos con el programa Mudmaster.

Como variables independientes han sido tomadas en consideración:

- **GM**: grupo de pertenencia según análisis *cluster* mineralógico.
- **GQ**: grupo de pertenencia según análisis *cluster* de datos químicos.

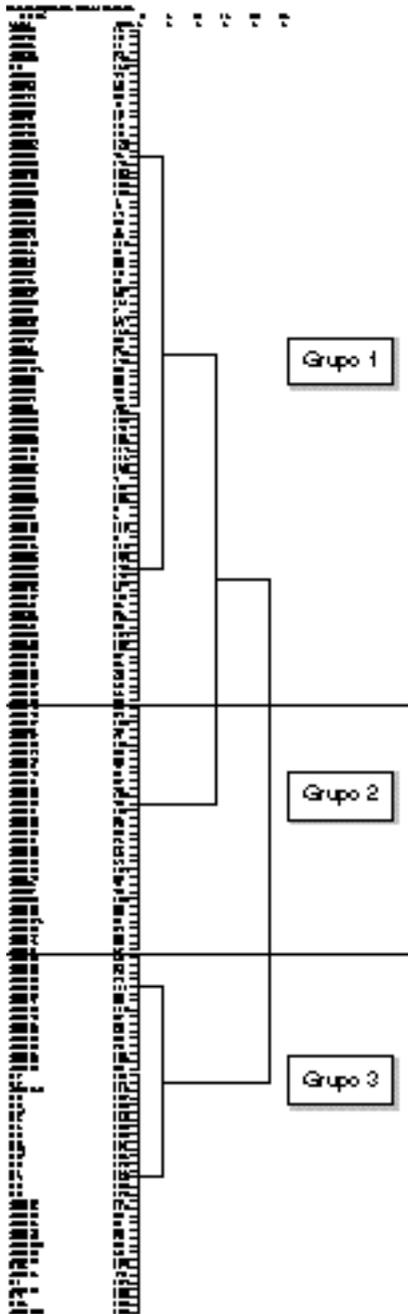


Figura 7.2. Dendrograma análisis de datos de composición mineral(en %).

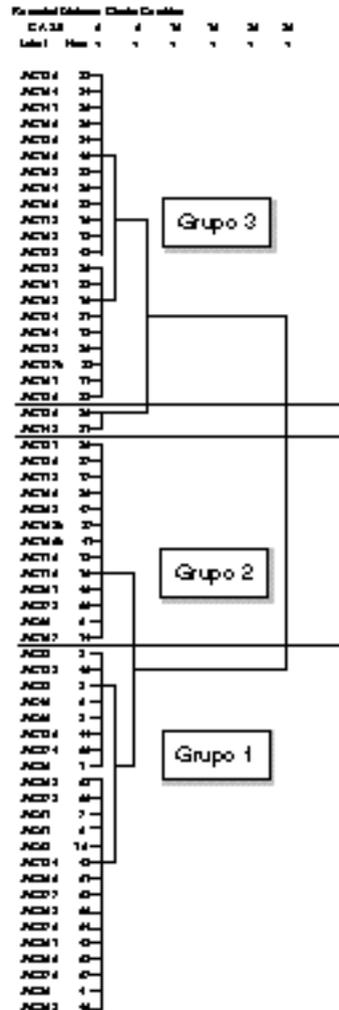


Figura 7.3. Dendrograma de datos de composición química de roca total

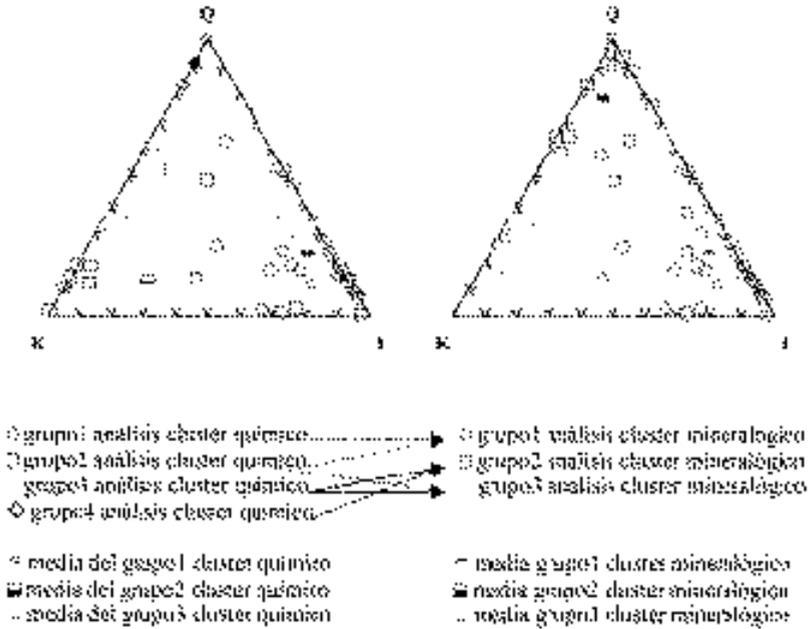


Figura 7.4. Relaciones entre grupos de cluster de datos químicos y cluster de datos de composición mineralógica. La simbología de muestras según cluster mineralógico se mantiene en las figuras siguientes salvo que se indique lo contrario.

- **GME**: grupo de pertenencia según análisis *cluster* de datos microestructurales.
- **periodo**: periodo al que pertenecen las formaciones y materiales estudiados.
- **LIT**: relativo al tipo de material estudiado: 1) R. ígnea no alterada; 2) R. sedimentaria/metamórfica no alterada; 3) R. ígnea con alteración no meteórica; 4) R. sedimentaria/metamórfica alterada meteóricamente; 5) R. sedimentaria/ metamórfica alterada hidrotermalmente; 6) Depósitos de raña; 7) Filones; 8) R. alterada por proceso no conocido.
- **LITOR**: relativo a la litología previa a la alteración: 1) R. ígnea; 2) R. sedimentaria; 3) Deposito de filón. En los ANOVA en el que se ha considerado como variable

dependiente la composición química de la fracción arcilla se han distinguido como etiquetas: 1) R. ígnea, excluyendo felsitas; 2) R. sedimentaria; 3) Felsitas.

- **ALT**: Mecanismos de alteración y asociados: 1) No meteórica; 2) Meteórica; 3) Ninguna; 4) Meteórica + sedimentaria (previa o posterior); 5) Proceso no identificado.

En el ANOVA de datos mineralógicos se aprecian diferencias significativas positivas en illita entre los grupos 1 y 2, y 1y 3. Diferencias significativas en caolinita entre 1 y 3 (negativa) así como entre 2 y 3 (negativa) que también presentan diferencia significativa negativa para interestratificados. Además de estas diferencias tam-

	Mínimo	Máximo	Meda	Dev. tp
EM	58	120	92	1.7
M	5.9	121	93	1.7
α	1.56	2.41	2.05	0.21
β	0.11	0.57	0.30	0.12
VM	8.1	17.7	12.8	2.6
2w	0.280	0.880	0.464	0.145

Tabla 7.1. Estadísticos descriptivos del grupo 1 del análisis de conglomerados jerárquicos de datos microestructurales de caolinitas. Número de muestras= 32.

	Mínimo	Máximo	Meda	Dev. tp
EM	18	26	22	0.3
M	2.0	28	23	0.3
α	0.65	1.00	0.80	0.15
β	0.08	0.06	0.05	0.02
VM	2.1	3.0	2.5	0.4
2w	0.460	0.850	0.696	0.173

Tabla 7.3. Estadísticos descriptivos del grupo 2 del análisis de conglomerados jerárquicos de datos microestructurales de caolinitas. Número de muestras= 4.

bién se aprecian diferencias significativas positivas entre 1 y 2 para filosilicatos y anatasa; diferencias significativas negativas entre 1 y 2 para cuarzo, feldespatos, clinoenstatita y turmalina; diferencias significativas negativas entre 1 y 3 para alunita; diferencias significativas negativas entre 2 y 3 para filosilicatos, anatasa y alunita, y positivas para cuarzo, feldespatos, clinoenstatita y turmalina.

El Anova de datos químicos de roca total tomando como variable independiente la pertenencia a grupos *cluster* de datos geoquímicos pone de manifiesto que las diferencias significativas entre más grupos se aprecian para Al_2O_3 , LOI, Ba, Co, Cr,

	Mínimo	Máximo	Meda	Dev. tp
EM	13.8	18.1	16.0	1.2
M	13.5	18.3	16.0	1.2
α	2.45	2.71	2.58	0.08
β	0.17	0.50	0.38	0.08
VM	18.3	26.9	23.0	2.2
2w	0.230	0.290	0.257	0.013

Tabla 7.2. Estadísticos descriptivos del grupo 3 del análisis de conglomerados jerárquicos de datos microestructurales de caolinitas. Número de muestras= 36.

	Mínimo	Máximo	Meda	Dev. tp
EM	19.2	265	212	2.6
M	18.7	260	206	2.4
α	2.67	3.12	2.82	0.15
β	0.29	0.55	0.42	0.10
VM	26.3	33.7	29.1	2.3
2w	0.210	0.280	0.235	0.022

Tabla 7.4. Estadísticos descriptivos del grupo 4 del análisis de conglomerados jerárquicos de datos microestructurales de caolinitas. Número de muestras= 7.

Ga, Sc, La, Ce y Nd; siendo destacable la neta diferenciación del grupo 1 respecto a los otros tres, para Al_2O_3 , MgO, K_2O , Ba, Cr, Sc, La, Ce y Nd.

Considerando datos de fracción arcilla, las diferencias entre grupos son menores, y de entrada se registran únicamente 3 grupos entre las muestras analizadas. Se mantiene la individualización neta del grupo 1 respecto a los demás para Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, K_2O , LOI, Ba, Cr, Rb, habiéndose diluido las diferencias para gran parte de elementos, particularmente para tierras raras, y observándose una significativa diferenciación del grupo 2 para As.

El ANOVA de datos químicos de roca

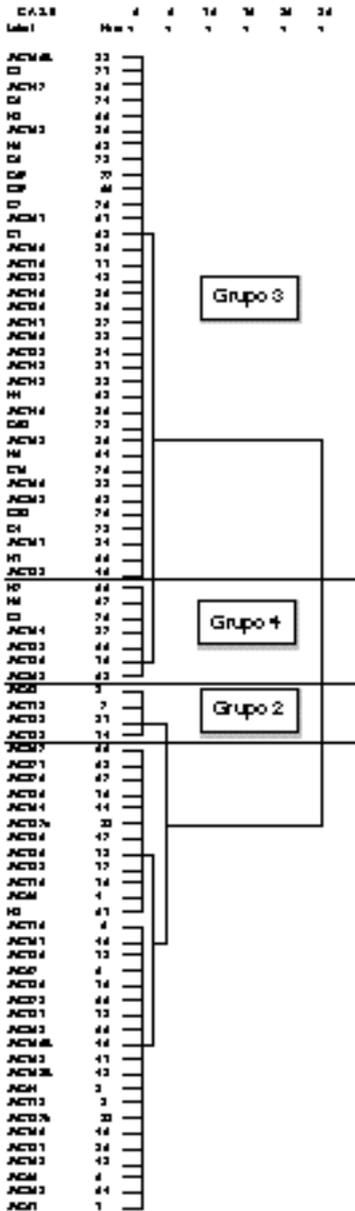


Figura 7.5. Dendrograma de datos microestructurales de caolinitas con Rpf <6%.

total según tipos de alteración pone de manifiesto la diferenciación entre los grupos de materiales no caolinizados, materiales caolinizados meteóricamente y materiales caolinizados no meteóricamente, para gran parte de los elementos mayores (Al₂O₃ y LOI son excepción) y para bastantes menores y trazas, y particularmente para tierras raras, existiendo para la mayoría de los elementos diferencias significativas entre materiales de alteración hidrotermal y de alteración meteórica (siendo también excepción Al₂O₃ y LOI).

Puede destacarse que en el ANOVA de datos microestructurales se observan diferencias significativas positivas para el parámetro lognormal de las distribuciones de tamaño de cristalito ² entre grupos de alteración meteórica y alteración no meteórica, no apreciándose diferencias significativas para dicho parámetro entre illita en materiales de dichos grupos. Asimismo se han puesto de manifiesto diferencias significativas para el parámetro 2 de las caolinitas entre las muestras ricas en illita y las muestras ricas en caolinita.

7.4. Balance de masas

7.4.1. Resultados

Se ha aplicado el método de BAUMGARTNER & OLSEN (1995) en los casos en que se disponía de datos de composición química tanto de roca no caolinizada como de roca caolinizada. Así, se ha aplicado a las muestras de caolines formados por la alteración de granitoides en seis estaciones de muestreo, a las felsitas caoli-

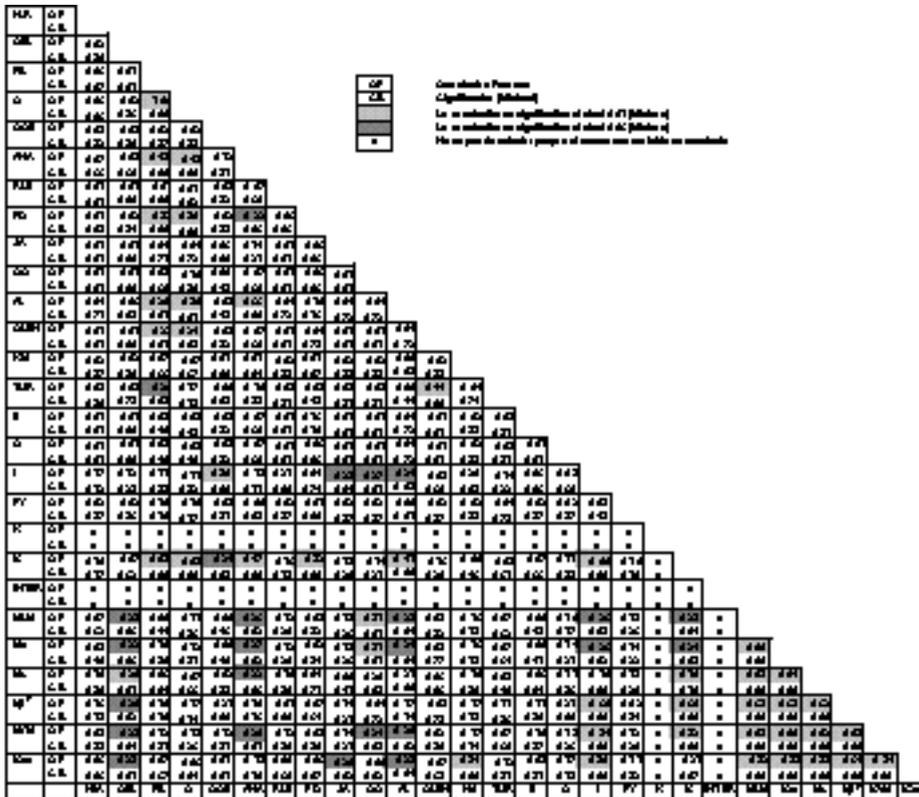


Tabla 7.5. Correlación entre los datos de composición mineralógica y datos microestructurales (Número de casos=79).

nizadas del Grupo Cándana, a las pizarras del Cerro Terrero y en los perfiles de alteración desarrollados sobre pizarras de Buenasbodas y Horcajo de los Montes. Para completar este estudio se han empleado análisis obtenidos de la bibliografía, correspondientes a perfiles de alteración desarrollados sobre rocas ígneas.

En algunas estaciones de muestreo no se ha considerado en conjunto la composición química de todas las muestras analizadas, habiéndose considerado composiciones por separado, según los grupos obtenidos del análisis cluster de datos quí-

micos, al efecto de disminuir la incertidumbre (desviación estándar) asociada a la composición de cada uno de los elementos químicos y distinguir diferentes intensidades de alteración.

Resumen y consideraciones

Las tablas 7.6. y 7.7. presentan resultados de los balances para las estaciones de muestreo consideradas, así como de balances establecidos con datos bibliográficos. Los resultados de la tabla 7.6. se refieren a cambio de masa de cada elemento (valor

absoluto), y los de la tabla 7.7. a variación relativa (en %). En la figura 7.6 se muestra el cambio en masa total de las distintas estaciones de muestreo.

Debe notarse que todos los balances presentan signo positivo salvo los correspondientes a perfiles de alteración meteórica (Buenasbodas, Horcajo de los Montes) ya que en el caso del caolín de granito de Laxe, perteneciente al *cluster* 3, el balance

es negativo, pero presenta una incertidumbre mayor que el valor de la pérdida.

Los balances positivos se explican fácilmente por cuanto la masa reemplazante se presenta en un tamaño de grano mucho más fino (mayor superficie específica) con lo que el volumen de la fracción sólida crece de modo importante, lo cual permite que haya una incorporación de masa en el volumen total de la roca sin que aumen-

Estación Muestreo	Cr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
Río Barqueiro	2	103.15	62.49	1.6	-	2.12	-	0.32	-	-	-	29.66	207.65
Río Barqueiro	5	2.04	-	-	-0.02	-	-	-5.15	-	-	-	226	22.402
Montesalado	2	70665	4013.5	2645	-	-	-0.75	-	-	-0.15	1.50	15526	1291.56
Montesalado	5	1724.5	52.52	-	-	-	-0.32	0.29	-	0.51	-	215.1	2.5162
W. Varflogo	2	-	2.67	-	0.05	0.56	-0.39	-5.31	-	-	-0.25	2.55	57.56
W. Varflogo (1)	5	32.55	25.41	-	-	62.5	-0.39	-5.59	-1.14	-	-	11.16	62.01
W. Varflogo (2)	5	20.56	5.225	-	-	94.0	-0.39	-5.25	-	0.41	-	15.05	57.26
Cañón Varflogo	5	50.41	12.51	-	-0.02	-	-0.45	-5.25	-	-	-	6.65	54.41
Cañón Varflogo	2	115.51	150.49	-	-0.01	-	-1.21	0.35	-	-0.4	-	70.39	529.59
Cañón Varflogo	5	142.90	55.56	-	-	-	-0.32	-	-	2.25	-	-	128.26
Laxa	2	-	13.45	-	-0.01	-0.94	-0.45	-5.05	-1.01	-	-	2.24	2.69
Laxa	5	-	-	-	-0.01	-	-0.25	-1.01	-	-	-	1.21	-0.19
R.A. Buenasbodas	1	-	-	-	-	-1.04	-0.10	0.01	-	-	-0.05	-1.69	-5.25
R.A. Horcajo	1	-	-5.31	2.05	-	-1.15	-0.02	-0.09	0.65	-0.25	-	-0.26	-0.25
ECEDRA Río-Cro	5	2126.65	62.46	15.06	0.11	622	-	-	1924	-	-	-	228.136
Cerro Tamaro	1	2535	643	333	-	-	-0.11	-0.42	0.20	-	0.52	-0.16	2.139
Lalita Malada	-	-54.01	-	2.46	-	-	5.11	-7.50	-	-	-	10.00	-52.99
R.A. Auzende	-	-	0.20	0.20	-	-0.95	-	-	-	-	-	-	-7.34

Tabla 7.6. Cambio de masa (g) de los elementos en las distintas estaciones de muestreo.

Estación Muestreo	Cr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Río Barqueiro	2	14534	4823.5	166.65	-	646.66	-	32.41	-	-	-	2265.04
Río Barqueiro	5	2.621	-	-	-100.00	-	-	-91.29	-	-	-	52.20
Montesalado	2	291.32	2350.64	1044.22	-	-	-100.00	-	-	-665.1	916.60	1922.62
Montesalado	5	2422.9	565.56	-	-	-	99.56	3.624	-	251.66	-	2260.55
W. Varflogo	2	-	127.66	-	56.55	229.32	-100.00	26.71	-	-	-7.265	732.57
W. Varflogo (1)	5	717.1	16.45	-	-	12.76	-100.00	49.25	27.52	-	-	692.1
W. Varflogo (2)	5	125.79	24.05	-	-	182.6	-100.00	46.09	-	108.56	-	2405.1
Cañón Varflogo	5	54.51	99.31	-	41.06	-	26.27	20.55	-	-	-	505.05
Cañón Varflogo	2	195.06	241.60	-	403.5	-	26.2	3.646	-	-62.7	-	4264.5
Cañón Varflogo	5	220.05	217.6	-	-	-	35.39	-	22.4.35	-	-	-
Laxa	2	-	115.96	-	-61.16	42.50	24.46	20.35	21.70	-	-	223.6
Laxa	5	-	-	-	41.67	-	31.62	51.26	-	-	-	20.06
P.A. Buenasbodas	1	-	-	-	-	-60.95	32.42	22.35	-	-	-2.290	0.270
P.A. Horcajo	1	-	0.4.36	50.01	-	-62.6	24.50	55.05	42.55	0.511	-	5.41
ECEDRA Río-Cro	5	2264.24	450.54	200.46	267.35	54029.50	-	-	3924	-	-	-
Cerro Tamaro	1	4.62	2.570	-66.65	-	222.5	46.42	105.6	-	23.31	-56.24	-
Lalita Malada	-	-11.17	-	50.32	-	-	-6.37	22.24	-	-	-	226.46
P.A. Auzende	-	-	-60.5	0.222	-	-50.65	-	-	-	-	-	-

Tabla 7.7. Cambio de masa (en %) de los elementos en las distintas estaciones de muestreo. (Abreviaturas y símbolos como en la tabla 7.6).

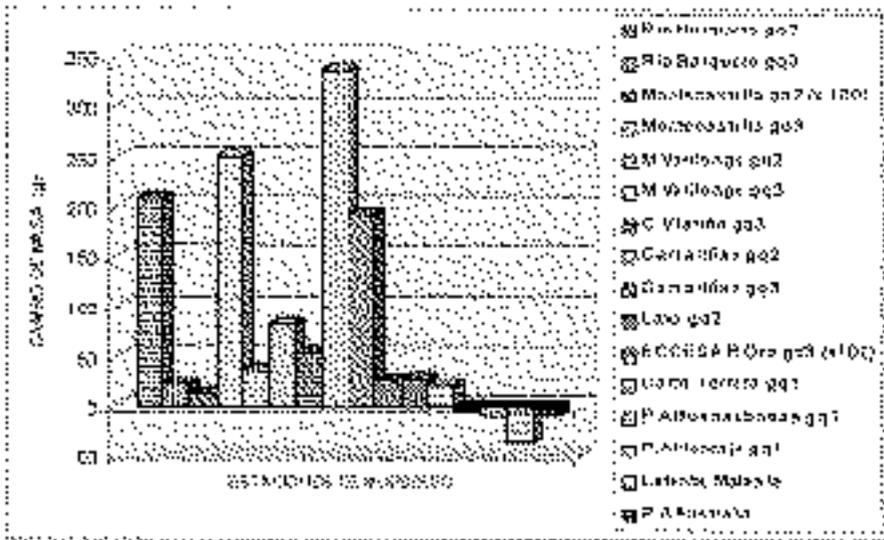


Figura 7.6. Cambio en masa total en las distintas estaciones de muestreo (la sigla gq hace referencia al grupo de pertenencia del análisis de conglomerados jerárquicos con datos químicos).

te la densidad, hecho que se corresponde con los enormes cambios de masa porcentuales que se registran para los valores de LOI (a diferencia de las ligeras pérdidas porcentuales de LOI en los perfiles de alteración).

(Abreviaturas y símbolos: Gr= grupo del análisis de cluster de datos químicos al que pertenecen las muestras de roca alterada; P.A.= Perfil de alteración; *= no se dispone del análisis del elemento en la roca fresca o en la alterada; - =elemento inmóvil). En el caso de las muestras del grupo 3 del análisis *cluster* de datos químicos correspondientes a los caolines del Macizo de Varilongo se presentan los resultados de las dos isoconas posibles (f1=fila1; f2=fila2).

8. MECANISMOS DE CRECIMIENTO Y PARÁMETROS MICROESTRUCTURALES

La figura 8.1 representa los valores de K^2 y K de caolinita para muestras de los caolines estudiados (recogidos en la tabla 5.4). En el conjunto de puntos se pueden distinguir: a) Conjuntos de puntos ajustables a rectas con pendiente positiva y que corresponden a caolines de las Felsitas del Grupo Cándana, Caolines del Granito del Barquero, Caolines del Macizo de Varilongo, Caolines del Granito de Laxe y Caolines del Cerro Terrero. b) Conjuntos de puntos ajustables a rectas de pendiente negativa: comprendiendo caolinitas del Perfil de Horcajo de los Montes, de las

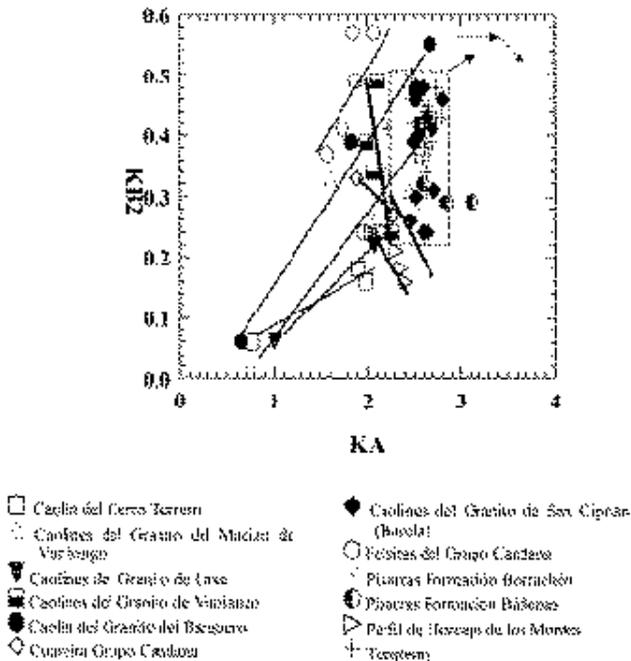


Figura 8.1. Pautas de crecimiento según parámetros lognormales $K\alpha$ y $K\beta^2$.

Pizarras de la Formación Borrachón, de las Cuarcitas de Cándana y Caolines de Vimianzo. c) Los demás puntos, correspondientes a caolines de Burela, y Tonsteins de la Formación Barrios.

Los conjuntos de puntos incluidos en el grupo a) presentan un intervalo de variación de 1 (salvo el correspondiente a las felsitas del Grupo Cándana) y pertenecen a los grupos 1 y 2 del *cluster* de datos microestructurales (caolinitas menos crecidas).

La pauta lineal con pendiente positiva de tales rectas correspondería (EBERL *et al.*, 1998) a nucleación y crecimiento con velocidad decreciente, en sistema abierto, o a crecimiento controlado por superficie en sistema abierto. Lo cual está de acuerdo

con las distribuciones reducidas de tamaño de cristalito que muestra las caolinitas; reconociéndose una evolución hacia una distribución estacionaria con máximo a menor tamaño relativo. EBERL *et al.* (1998) interpretan una alineación de menor pendiente respecto a otras de mayor pendiente, en illitas de un mismo yacimiento, diferenciando crecimiento controlado por superficie frente a nucleación y crecimiento; en este caso, las alineaciones corresponden a diferentes yacimientos, y el número de puntos es mucho menor.

Los conjuntos ajustables a rectas con pendiente negativa, de acuerdo con EBERL *et al.* (1998) reflejarían una evolución mediante Ostwald ripening en sistema cerrado. Las distribuciones reducidas

en el curso del crecimiento, a diferencia de lo que ocurría en el caso anterior, evolucionan con desplazamiento del máximo de frecuencia hacia mayores tamaños relativos, con disminución de la asimetría de la distribución reducida, sin llegarse a alcanzar el estado estacionario.

Por otra parte, este mecanismo de crecimiento no es incompatible con el balance de masa negativo reconocido en los perfiles de alteración (véase tabla 7.6), dado que el mecanismo de Ostwald ripening evita el aumento de volumen asociado al desarrollo de sólidos de muy pequeño tamaño de partícula.

Los demás puntos corresponden a los grupos 3 y 4 del **cluster** de datos microestructurales, y caolín de Burela y tonsteins. Particularmente en el caso de los tonsteins se aprecian conjuntos de puntos que determinan rectas de pendiente prácticamente nula (líneas paralelas de diferente K^2). Ello podría reflejar crecimiento controlado por aportes en sistema abierto, y estaría de acuerdo con los resultados del balance de masas para los caolines de Burela (Granito de San Ciprián) donde el proceso de alteración implica una extraordinaria ganancia de masa (véase tabla 7.6).

Mediante este mecanismo de crecimiento los cristales de caolinita presentan una distribución reducida de tamaños relativos estacionaria (las distribuciones correspondientes a tamaños medio creciente se superponen).

En el presente trabajo, no se abordan las condiciones de crecimiento de la illita por cuanto en los caolines (grupo 3 del **cluster** de composición mineralógica) los contenidos en illita son bajos, y como consecuencia los Rpf de los perfiles de sus

reflexiones son demasiado altos. Por otra parte sin ceñirse a muestras del citado grupo del cluster, mediante Anova no se han reconocido diferencias significativas de χ^2 para illita entre muestras etiquetadas como de alteración hidrotermal, y en todo caso cuando se alcanza el estadio de crecimiento controlado por aportes, y siendo el potasio variable intensiva de sistema químico, las condiciones estables serían gibbsita + caolinita o gibbsita + mica, o bien caolinita + cuarzo o esmectita + cuarzo o interestratificados illita-esmectita o interestratificados illita-esmectita (VELDE, 1977).

Las muestras de los grupos 3 y 4 del cluster de datos microestructurales de caolinita, las illitas más crecidas (mayor χ^2 y mayor a) son más frecuente en el grupo 1 (de caolinitas poco crecidas) y que el grupo de las caolinitas más crecidas (el 4) únicamente presenta illitas poco crecidas o decrecidas.

9. CONCLUSIONES

Se resumen a continuación las conclusiones más relevantes que pueden extraerse del trabajo efectuado:

1.- Los valores χ^2 de los perfiles de pico 001 de caolinita e illita suministran información útil para la caracterización de los materiales, pero los parámetros obtenidos por análisis microestructural por DRX aportan mayor información que permite establecer diferencias entre grupos establecidos por análisis **cluster**, o mediante diferentes atributos geológicos, hecho que se ha puesto de manifiesto mediante Anova.

2.- La comparación mutua de los tamaños aparentes de cristalito obtenidos por

diferentes métodos de AMDRX y con los tamaños obtenidos por FESEM ha puesto de manifiesto que la mejor correlación con los valores FESEM se da en los valores D_v (método de la función de Voigt), y la peor en los valores KBM (programa Mudmaster). Los valores obtenidos por métodos Warren-Averbach son sensiblemente inferiores a los obtenidos por el método de la función de Voigt, y éstos, a su vez, inferiores a los tamaños medidos en FESEM.

3.- En el conjunto de todos los caolines estudiados (grupo con predominio de caolinita en el cluster de composición mineralógica) no se ha observado correlación lineal significativa entre el valor 2θ de la reflexión 001 de la caolinita y el contenido en caolinita, aunque sí que se han puesto de manifiesto mediante Anova diferencias significativas para dicho parámetro entre los materiales ricos en caolinita y los materiales ricos en illita.

4.- En dicho conjunto se ha observado correlación lineal significativa entre el contenido en caolinita y los valores de los parámetros KM, KVM, K_1 y K_2 (obtenidos por el programa Mudmaster). Ello significa que el mayor desarrollo cristalino de caolinita (mayor tamaño de cristalito promedio y distribución de tamaños más amplia con máximo desplazado a mayores tamaños) se da en muestras de mayor contenido en caolinita.

5.- El Anova de datos microestructurales de caolinita ha puesto de manifiesto diferencias significativas positivas para K_2 entre grupos de alteración hidrotermal y de alteración meteórica, no apreciándose diferencias significativas para

dicho parámetro de illita en materiales de dichos grupos.

6.- En el conjunto de materiales considerados, el balance de masas establecido entre producto de alteración y roca inicial presenta signo positivo, con la única excepción de los perfiles de alteración meteórica, en los cuales el balance es negativo.

7.- A través de la variación de los parámetros 2θ y de las distribuciones de tamaños de cristalito se han distinguido tres tipos de pautas de crecimiento:

a) Pautas caracterizadas por variación lineal con pendiente positiva de 2θ frente a t , que corresponderían a nucleación y crecimiento con velocidad decreciente, en sistema abierto o bien a crecimiento controlado por superficie en sistema abierto.

b) Pautas caracterizadas por constancia de 2θ frente a t , que corresponderían a una fase ulterior de crecimiento controlado por aportes en sistema abierto que originaría los mayores tamaños de cristalito.

c) Pautas caracterizadas por variación lineal con pendiente negativa de 2θ frente a t , que reflejarían una evolución mediante Ostwald ripening en sistema cerrado.

8.- Los mecanismos de crecimiento habrían operado en el orden descrito en el epígrafe anterior, de modo que una evolución completa constaría de: 1º) fase inicial en sistema abierto (respecto a los cristales de caolinita) incluyendo 1- nucleación y crecimiento (con velocidad decreciente de nucleación) 2- ulterior crecimiento controlado por superficie (la superficie generada por los cristalitos) 3- ulterior crecimiento controlado por los aportes desde la solución, 2º) fase de crecimiento en siste-

ma cerrado (respecto a los cristales de caolinita) mediante Ostwald ripening.

9.- Dadas las características observadas en cuanto a balance de masas y evolución microestructural, los caolines de las felsitas del Grupo Cándana y algunos caolines de Burela, atribuidos todos ellos al Tipo Burela, de la clasificación de Galán y Espinosa (1974), deben haberse formado no en condiciones meteóricas como se establece en dicha clasificación, sino hidrotermales.

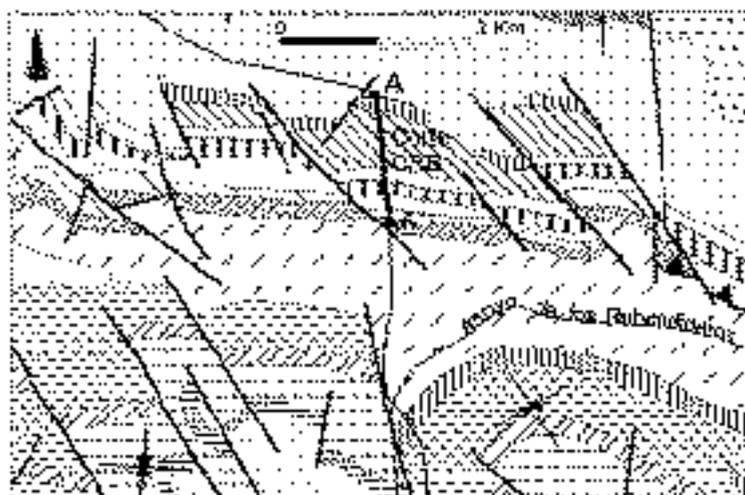
10.- Análogamente, las características de balance de masas y evolución microestructural de los tonsteins asturianos incluidos en el Subgrupo Pedroso del Tipo Asturias de la citada clasificación, tampoco permiten su interpretación como productos de alteración meteórica (en condiciones normales de temperatura).

AGRADECIMIENTOS

A la Conselleria de C.E.C. de la Generalitat Valenciana por la beca del Subprograma de Becas Predoctorales para la Formación de Personal Investigador concedida (1996) a su autor. Al Dr. Felix Bellido por los análisis químicos de granitoides no alterados. Al Dr. Joaquín Bastida por la revisión de este trabajo.

El presente trabajo constituye el resumen de la Tesis Doctoral del autor, presentada en la Universitat de València Estudi General (Tesis 1495, Año 2000) para la obtención del título de Dr. en Geología, y que obtuvo la calificación de Sobresaliente "*cum laude*".

A 1. ESTACIÓN DE MUESTREO CORTE CRB



CORTE CRB

FLUJO CUATERNARIO

Aluvial cuaternario no diferenciado

Dolomita

Dolomita fragmentada

- Dolomitas y pizarras (Formación)

- Grutas (Cueva de San Mateo, Cueva de San Mateo)

Dolomita blanda

- Arenas y gravas (Formación Tuxtla)

- Arenas y gravas de base de (Formación Tuxtla)

- Arenas y gravas gruesas (Formación Tuxtla)

- Arena (Formación Tuxtla)

- Pizarras areniscas rojas con pizarras (Formación Tuxtla)

- Dolomita

- Grutas (Cueva de San Mateo) (Formación Tuxtla)

Dolomita

Dolomita blanda

- Arenas rojas (Formación Tuxtla)

- Grutas, arenas y pizarras (Formación Tuxtla)

- Pizarras rojas (Formación Tuxtla)

- Dolomita blanda

- Arenas y gravas (Formación Tuxtla)

- Pizarras y arenas (Formación Tuxtla)

- Arenas rojas (Formación Tuxtla)

- Pizarras rojas (Formación Tuxtla)

A-A Sección estratigráfica orientada (Corte CRB)

Fuente: D.H.I. (Carta Geológica 1:50,000, M. de Chiapas)



Fuente: IGME (1990) Hoja L.50.600, Nº 873, (Hijaosa del Duque)

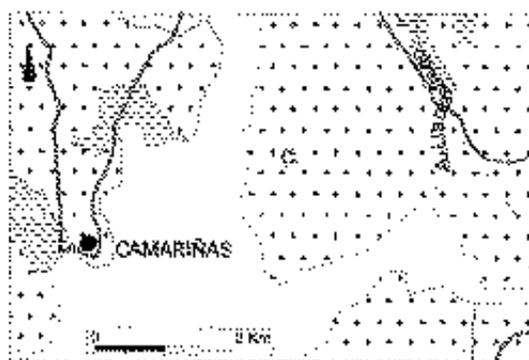
A3. ESTACIÓN DE MUESTREO GARLITOS



- Pli Cuaternario
 --- Rocas aluvial, coluviosas, cuaternario indiferenciado
 Ordoviciano
 --- Pizarras con intercalaciones de areniscas y cuarcitas (Pizarras de Caymane), Llanvirniense-Llandeixense
 --- Aglomeración de cuarcitas, areniscas y pizarras (Aglomeración Pochico) Arenigense
 --- Cuarcita superior, Arenigense
 ○ Estación de muestreo Garlitos

Fuente: IGME (1987) Hoja 1:50000, N° 281, Sordani

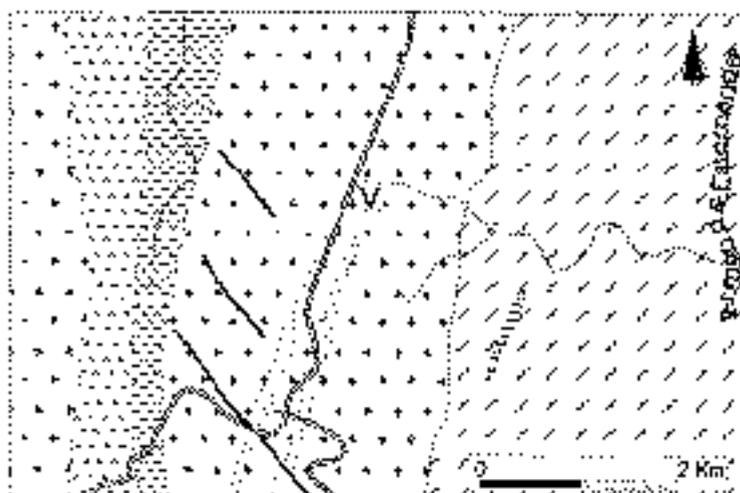
A4. ESTACIÓN DE MUESTREO CAMARIÑAS



- Cuaternario
 --- Rocas graníticas hercínicas
 --- Granodiorita bicristal
 --- Rocas graníticas hercínicas
 --- Granitoides migmatíticos autóctonos, Diatexitas (Paraiso de Camariñas)
 ○ Estación de muestreo Camariñas

Fuente: IGME (1991) Hoja 1:50000, N° 68, Camariñas

A5. ESTACIÓN DE MUESTREO MACIZO DE VARILONGO



Serie de Orógeno

- Esquistos, gneises plagioclásicos y metagrauwacas
- Gneiso picolinos (tobas ríolitas)

Dominio periférico del Macizo de Orógeno

- Esquistos y metaareniscas

Rocas básicas y ultrabásicas

- Anfibolitas

Rocas intrusivas Post-Fase 1

- Granito de dos masas (Granito del Macizo de Varilongo)

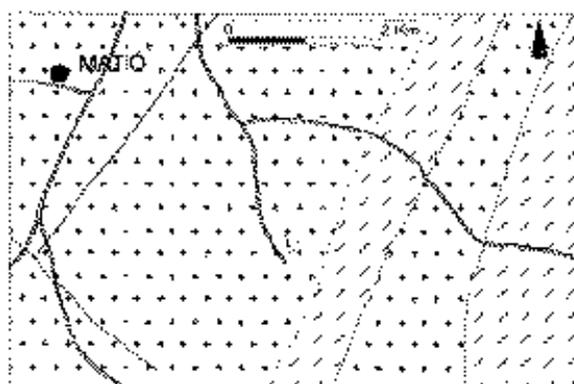
Rocas filonianas

- Filonos ácidos mineralizados

V. Estación de muestreo Macizo de Varilongo

Fuente: IGM (1981a) (Hoja 1:50 000, Nº 69, Santa Comba)

A6. ESTACIÓN DE MUESTREO DE LAXE

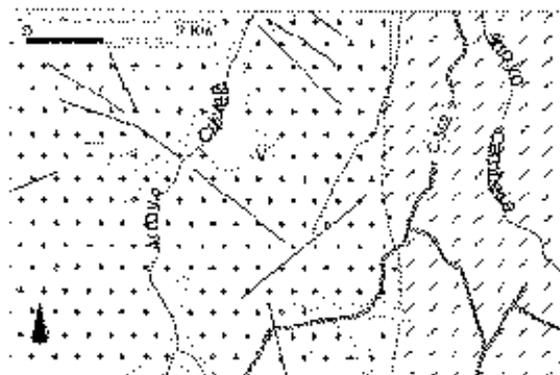


Dominio esquistoso de Galicia central y occidental

- Esquistos micáceos graníticos y cuarcíticos con algunas anfibolitas intercaladas
- Rocas graníticas hercínicas
- Granito de dos micas (Alineación granítica Lage-Dumbría-Muros-Barbanza)
- Estación de muestreo de Laxe

Fuente: IGME (1984) (Hoja 1-204.000 N° 7, Santiago de Compostela)

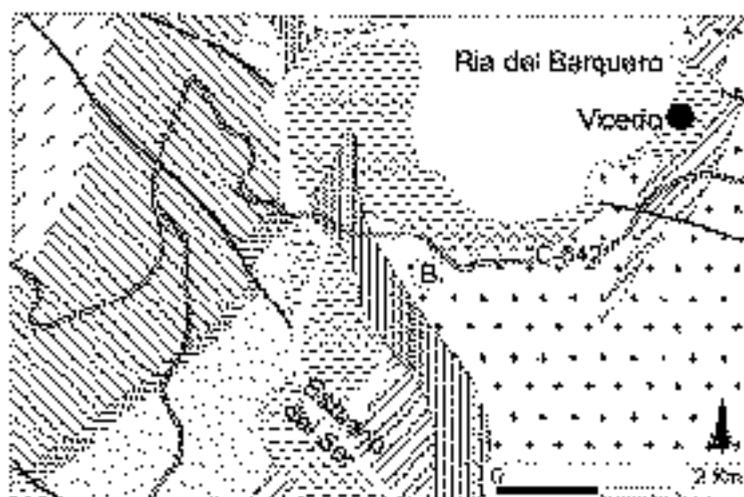
A7. ESTACIÓN DE MUESTREO CANTERA VILARIÑO



- Cambriano
- Dominio magmático y de las rocas graníticas. Grupo de Lage
- Metasedimentos. Precámbrico-Silúrico
- Rocas graníticas hercínicas
- Granito de dos micas (Alineación granítica Lage-Dumbría-Muros-Barbanza)
- Estación de muestreo: Cantera Vilariño

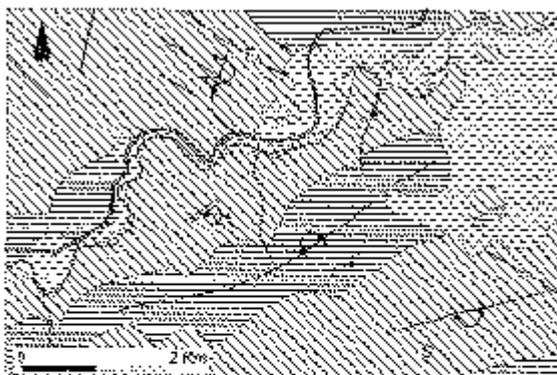
Fuente: IGME (1981) (Hoja 1.30.00, N° 68, Comarillas)

A8. ESTACIÓN DE MUESTREO DE RIA DEL BARQUERO



- Dominio del "Ojo de sapo"
 Precámbrico "Ojo de sapo", s.s.
 // Facies de megacrístas
 Facies micás-cuarzitas, gneissas y gneises
 Ordovícico
 [Hatched] Cuarzitas silíceas
 [Diagonal lines] Filitas y esquistos
 [Dotted] Cuarzitas en bancos continuos
 [Cross-hatched] Cuaternario
 Rocas graníticas hercínicas
 [Stippled] Granitos de dos micas (Granito del Barquero)
 Rocas filonianas
 [Vertical lines] Cuarzo
 B. Estación de muestreo Granito del Barquero
 Fuente: IGME (1972, n) (Hoja 1:50 000 N° 2. Círculo)

A9. ESTACIONES DE MUESTREO IGLESIA DE SAN MARTÍN Y ECESA RÍO ORO

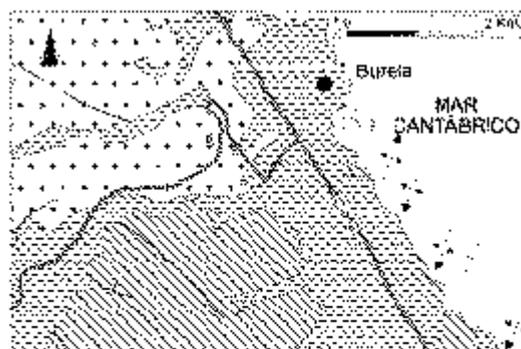


- Cuaternario indiferenciado
- ▨ Cámbrico (Georgiense). Formación Cándana-terno superior
- ▧ Cámbrico (Georgiense). Formación Cándana-terno inferior

- ① Muestras correspondientes a la estación de muestreo ECESA-Río Oro
- ② Muestras correspondientes a la estación de muestreo Iglesia de San Martín

Fuente: IGME (1977,6) (Hoja 3 50 006, N° 6, Folz)

A10. ESTACIÓN DE MUESTREO MONTECASTELLO

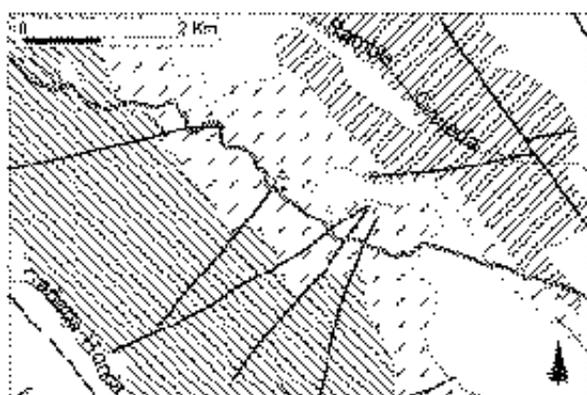


- Cuaternario indiferenciado
- ▨ Cámbrico (Georgiense). Formación Cándana-terno inferior
- ▧ Rocas graníticas hercínicas
- ⊕ Granito de San Ciprián-Burela (granito y adarnelita de dos micas).

- ① Muestras correspondientes a la estación de muestreo Montecastello (Explotación de caolín de ECESA en granito de San Ciprián)

Fuente: IGME (1977,6) (Hoja 3 50 006, N° 9, Folz)

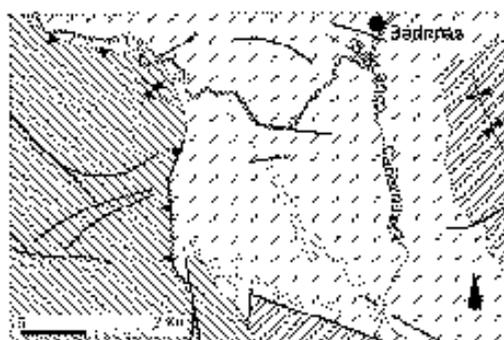
A11. ESTACIÓN DE MUESTREO CORTE DE CALAMOCHA



- Cuaternario indiferenciado
- Ordoevico inferior (Tremadocense).
- ▨ Areniscas y cuarcitas. Niveles pizarrosos.
- ▧ Pizarras y cuarcitas.
- ▩ Cuarcitas, areniscas y niveles pizarrosos.
- Dacitas.
- Muestras estaciones de muestreo Corte Calamocha

Fuente: IGME (1983) (Hoja 1.50.001, N° 491, Casavieja)

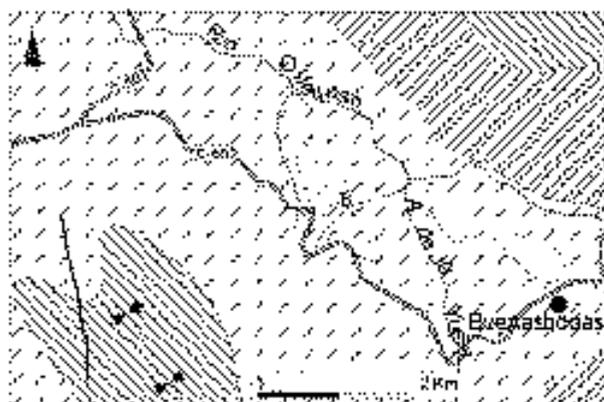
A12. ESTACIÓN DE MUESTREO CORTE Fm BADENAS



- ▨ Triásico-Jurásico-Cretácico
- ▧ Silúrico Fm. Lezaola. Cuarcitas y pizarras. Pictillanus-Ciedinense
- ▩ Silúrico Fm. Bádernas. Pizarras, limolitas y cuarcitas. Harclowery-Zarbow
- Diques sulfocálcicos
- Muestras correspondientes a la estación de muestreo Corte de la Fm. Bádernas
(1= JVC156, 2= JVC167, 3= JVC168, 4= JVC201, 2VC201, 2VC203)

Fuente: IGME (1985) (Hoja 1.50.030, N° 466, Myrtila)

A13. ESTACIÓN DE MUESTREO PERFIL DE BUENASERODAS



- Terciario, Plioceno Superior: Bloques, cantos y arcillas. (Rañas).
- ////// Ordovícico inferior: Conglomerados, areniscas, cuarcitas y pizarras. (Iruñedo).
- ////// Cámbrico: Areniscas, cuarcitas y pizarras. (Tortimobierne - Oveirne).
- Precámbrico: Pizarras. (Vendacense Superior).
- Estación de muestreo Perfil de Buenas Erodas

Fuente: IGME (1985) Hoja 1:50.000, Nº 692, San Sebastián de la Isla.

A14. ESTACIÓN DE MUESTREO PERFIL DE HORCAJO MONTES



- Plioceno Rañas
- ////// Ordovícico: a) Cuarcitas. (Arenigüense - Adigüense) b) Pizarras y areniscas. (Arenigüense - Astigüense)
- ////// Precámbrico: Pizarras, granulitas, areniscas y conglomerados
- Estación de muestreo Perfil de Horcajo de los Montes

Fuente: IGME (1973) Hoja 1:50.000, Nº 60, Taboara de la Reina y IGME (1976) Hoja 1:250.000, Nº 60, Villaverde de la Sierra

A15. ESTACIÓN DE MUESTREO SANTA EUFEMIA-#



- Pilo-Cisterciense
- Rañas, arcillas lacustres, depósitos de gresca, colmial, depósitos de lodras, depósitos aluviales
- Ordóñez
- Secuencia ómica de areniscas y pizarras (Alberca superior):
 - Grañolense
 - Areniscas cuarcitas y pizarras, Albarozense (Alberca de Canteras)
 - Linderoense-Caradocense
 - Pizarras (Calymene superior) Linderoense
 - Areniscas y cuarcitas (Alberca inferior), Linderoense
 - Pizarras (Calymene inferior), Lequirriense-Landeóense
 - Alternancia de areniscas y pizarras con bancos cuarcíticos en la base (Alberca Puñica), Areñense
 - Cuarcita (Cuarcita Areñense) Areñense
- 1. JVC275
- 2. JVC276

Fuente: GME (1990) Hoja 454 000, N° 233, Huesca del Oeste

A-5 ESTACIONES DE MUESTREO TONSTEINS FR BARRIOS



Fuente Galatagui et al. (1992)

Muestra	Relieve en campo	Comarca	Coordenada Lambert X	Coordenada Lambert Y	Hoja 1:20000	U.T.M.
N-1	1	Caranga - Teoraga	697.160	648.280	Presea	22
N-2	1	Dársio de Lousa	652.990	678.360	Dársio de Lousa	27
N-3	3	M. de Marín	650.820	666.670	Presea	22
N-5	2	Coriza	647.670	628.130	Poboa Covo	20
N-6	3	M. de San Cibrao	645.370	650.270	Salmos	21
N-7	3	Ponte de San Vitor	644.290	621.760	Coriza	18
N-8	7	Lata - Taverne	640.500	656.300	Presea	21
N-9	3	M. Anxos	638.750	666.500	Presea	22
N-11	2	Regoso de Arousa	642.170	660.710	Il-Garzo	17
C-1F	10	Cor	645.150	662.200	Poboa Covo	18
C-1G	10	Cor	645.150	662.200	Poboa Covo	18
C-3	3	M. Anxos	647.950	646.360	Presea	22
C-4	1	Mudal	645.620	641.170	Salmos	21
C-5	1	Mudal	645.620	641.170	Salmos	21
C-6	3	M. de Marín	646.820	656.670	Presea	22
C-7	2	M. de Marín	647.670	648.280	Presea	22
C-8	2	Regoso de Arousa	642.170	660.710	Il-Garzo	17
C-9	2	Regoso de Arousa	642.170	660.710	Il-Garzo	17
C-10	10	Cor	645.150	662.200	Poboa Covo	18
C-11	10	Cor	645.150	662.200	Poboa Covo	18
C-12	1	Caranga - Teoraga	697.160	648.280	Presea	22

REFERENCIAS

- ADAMS, J.M. (1983). Hydrogen atom positions in kaolinite by neutron profile refinement. *Clays Clay Miner.*, **31**: 352-356.
- ALIETTI, A. (1970). Notes on the expandibility of kaolinitic minerals. *Mineral Petrogr. Acta.*, **16**: 213-220.
- AMIGÓ, J.M., BASTIDA, J., GARCÍA AGRAMUNT, M.J., SANZ, A. & GALVÁN, J. (1987). Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). *Proc. 6th Meeting of the European Clay Groups. Euroclay 87*, pp.: 74-75.
- AMIGÓ, J.M., BASTIDA, J., SANZ, A., SIGNES, M. & SERRANO, J. (1994). Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). *Applied Clay Science*, **9**: 51-69.
- ARAMBURU, C. (1989). *El Cámbrico-Ordovícico de la Zona Cantábrica (NO de España)*. Tesis Docotral (Inédita). Univ. Oviedo, 530pp.
- AMIGÓ, J.M.; BASTIDA, J.; CLAUSELL, J.V. & LÓPEZ BUENDÍA, A.M. (2000) Cristalinidad de caolinitas en caolines de la Formación Arenas de Utrillas en Algarra (Cuenca). *Geotemas*, **1**: 13-19.
- APARICIO, O & GALÁN, E. (1999). Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays Clay Miner.*, **47**: 12-27.
- ARKAI, P.; MERRIMAN, R.J.; ROBERTS, B.; PEACOR, D.R. & TÓTH, M. (1996). Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite: comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites. *Eur. J. Mineral*, **8**: 1119-1137.
- BAILEY, S.W. (1980). *Structures of layer silicates*. en *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. G.W. Brindley & G. Brown, eds., Mineralogical society. London, pp.: 1-123.
- BASTIDA, J.; LAGO, M.; POCÓVI, A.; ARRANZ, E.; PLANA, F.; SANZ, A. & SERRANO, J. (1994). Cristalinidad de caolinitas en caolines de la Formación Arroyo Ruidero (Cadena Ibérica, Soria). *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe*, **19**: 379-397.
- BASTIDA J.; CLAUSELL, J.V.; LORES M.T.; LÓPEZ BUENDÍA A.M. & RAMO P. (1999). Crystallite size of kaolinite and illite and Atterberg limits of ball clays from the Oliete basin (Teruel, NE Spain). *Euroclay 1999. Conference of the European Clay Groups Association* Cracovia (Polonia). Program with Abstracts, p.: 60.
- BASTIDA J.; LORES M.T.; DE LA TORRE, J. & CLAUSELL, J.V. (2000). Atterberg limits and crystallite size in thermal treated ball clays from Teruel (Spain). *App. Clay Sci.* (en prensa).
- BAUMGARTNER, L.P. & OLSEN, S.N. (1995): A least-squares approach to mass transport calculations using the isocon method. *Econ. Geol.*, **90**: 1261-1270.
- BISH, D.L. & VON DREELE, R.B. (1989). Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays Clay Miner.* **4**: 289-296.
- BISH, D.L. & POTS, J.E. (editores) (1989). Modern Powder Diffraction *Reviews in Myneralogy*. 20: Mineralogical Society of America, Washington.
- BERTAUT, E.F. (1950). Raies de Debye-Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. *Acta Cryst.*, **3**: 14-19.
- BOOKIN, A.S., DRITS, V.A.; PLANÇON, A & TCHOUBAR, C. (1989) Stacking faults in kaolin minerals in the light of real structural features. *Clays Clay Miner.*, **34**: 297-307.
- BRINDLEY, G.W. & ROBINSON, K. (1946). Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals. *Transaction of the Faraday Society*. **42 B**: 198-205
- BRINDLEY, G.W.; De SOUZA, P. & De SOUZA, H. (1963). Mineralogical studies of kaolinite-hallosite clays: Part I. identification problems. *The American Mineralogist*. **48**: 897-909.
- BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 495 pp.
- BRINDLEY, G.W.; KAO, C.-C.; HARRISON, J.L.; LIPSICAS, M. & RAYTHATHA, R. (1986). Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays Clay Miner.*, **34**: 239-249.
- CABALLERO, M.A. & MARTÍN VIVALDI, J.L. (1975). *Estudio mineralógico y genético de la fracción fina del triás español*. IGME, 277pp.
- CABRERA, J.G. & EDDLESTON, M. (1983). Kinetics of dehydroxylation and evaluation of the crystallinity of kaolinite. *Thermochimica Acta*, **70**: 237-247.
- CASES, J.M., LIETARD, D., YVON, J. & DELON, J.R. (1982). Etude des propriétés cristalochimiques, morphologiques, superficie-

- lles de kaolinites désordonnées. *Bull. Minéral.*, **105**: 439-455.
- CORRETGE, L.G. (1983). Las rocas graníticas y granitoides del Macizo Hespérico. *In: Geología de España, libro jubilar J.M. Rios* (J.A. Comba, coord.), IGME, Madrid, pp.: 569-592.
- CHEN, P.Y.; LIN, M.L. & ZHENG, Z. (1997). On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. *Applied Clay Science*, **12**: 1-25.
- DANA, E.S. (1892). *System of mineralogy*, 6th ed. John Wiley & Sons., 1134pp.
- DANA, E.S. & FORD, W.E. (1949). *A text book of mineralogy*, ed. John Wiley, 851pp.
- DAVIS BRIANT, L. & SMITH DEANE, K. (1989a). Table of Experimental Reference Intensity Ratios. *Powder Diffraction*, **3**: 201-206.
- DAVIS BRIANT, L. & SMITH DEANE, K. (1989b). Table of Experimental Reference Intensity Ratios. Table nº 2. *Powder Diffraction*, **4**: 205-209.
- DAVIS BRIANT, L.; KATH, K. & SPILDE, M. (1990). The Reference Intensity Ratio Measurement and Significance. *Powder Diffraction*, **5**: 76-78.
- DELHEZ, R., DE KEIJSER, TH.H. & MITTEMEIJER, E.J. (1982). Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis. Recipes, methods and comments. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **312**: 1-16.
- DeLUCA, S. & SLAUGHTER, M. (1985). Existence of multiple kaolinite phases and their relationship to disorder in kaolin minerals. *American Mineralogist*, **70**: 149-158.
- DRITS, V.A. & KASHAEV, A.A. (1960). An X-ray study of a single crystal of kaolinite. *Soviet Phys. Crystallogr.*, **5**: 207-210.
- EBERL, D.D. & SRODON, J. (1988). Ostwald ripening and interparticle-diffraction effects for illite crystals. *American Mineralogist*, **73**: 1335-1345.
- EBERL, D.D.; SRODON, J.; KRALIK, M.; TAYLOR, B. & PETERMAN, Z.E. (1990). Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals. *Science*, **248**: 474-477.
- EBERL, D. D.; DRITS, V.; SRODON, J. & NÜESCH, R., (1996). MudMaster: a program for calculating crystallite size distributions and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks U.S. Geological Survey Open File Report 96-171, 55 pp.
- EBERL, D. D.; DRITS, V. y SRODON, J. (1998). Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions. *Am. J. Sci.*, **298**: 499-533.
- FARIAS, P.; GALLASTEGUI, G.; GONZALEZ LODEIRO, F., MARQUINEZ, J.; MARTÍN PARRA, L.M.; MARTINEZ CATALAN, J.R.; PABLO MACIA, J.G. & RODRIGUEZ FERNANDEZ, L.R. (1987). Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Cental. *IX Reun. Geol. Oest. Peninsular*, Oporto.
- FARIAS, P. (1992). El Paleozoico Inferior de la Zona de Galicia-Tras os Montes (Cordillera Herciniana, NW de España). *In: Paleozoico Inferior de Ibero-América*. Gutierrez-Marco, J.C.; Savedra, J. & Rabano, I. (eds.). Universidad de Extremadura, pp.: 495-504.
- GALÁN HUERTOS, E. & MARTÍN VIVALDI, J.L. (1973). Caolines españoles. Geología, mineralogía y génesis. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **12**: 79-98, 215-228, 333-340.
- GALÁN HUERTOS, E. & MARTÍN VIVALDI, J.L. (1974). Caolines españoles. Geología, mineralogía y génesis. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **13**: 89-112, 395-406, 523-546.
- GALÁN HUERTOS, E. & MARTÍN VIVALDI, J.L. (1975). Caolines españoles. Geología, mineralogía y génesis. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **14**: 123-144, 351-370.
- GALÁN HUERTOS, E. & ESPINOSA de los MONTEROS, J. (1974). *El caolín en España: Características, identificación y ensayos cerámicos*. Ed. Soc. Esp. Ceram. Vidr., pp.: 230 pp.
- GALÁN, E.; MATIAS, P.P. & GALVÁN, J. (1977). Correlación entre cristalinidad, tamaño, genesis y edad de algunas caolinitas españolas. *Proc. 8º Intern. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite* Madrid-Rome, **K-8**: 8 pp.
- GANGULEE, A. (1974). Separation of the Ka1-Ka2 doublet in X-ray diffraction profiles. *J. Appl. Cryst.*, **3**: 272-277.
- GANGULEE, A. (1974). Separation of the particle size and microstrain in the Fourier coefficients of a single diffraction profile. *J. Appl. Cryst.*, **7**: 434-439.
- GARCÍA-RAMOS, J.C.; ARAMBURU, C. AND BRIME, C. (1984). Kaolin tonsteins of volcanic origin in the lower Ordovician of the

- Cantabrian Mountains (NW Spain). *Trabajos de Geología, Univ. Oviedo* **14**: 27-33.
- GIL IBARGUCHI, I. (1983). Revisión de los datos radiométricos de rocas hercínicas y prehercínicas de la parte N del Maacizo Ibérico. *In: Geología de España, libro jubilar J.M. Ríos* (J.A. Comba, coord.), IGME, Madrid, pp.: 601-607.
- GIL IBARGUCHI, I.; JULIVERT, M. & MARTINEZ, F.J. (1983). La evolución de la Cordillera Herciniana en el tiempo. *In: Geología de España, libro jubilar J.M. Ríos* (J.A. Comba, coord.), IGME, Madrid, pp.: 607-612.
- GRUNER, J.W. (1932). The crystal structure of kaolinite. *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **83**: 75-88.
- HALDER, N.C. & WAGNER, C.N.J. (1966). *Adv. X-Ray Anal.*, **9**: 91-102.
- HINCKLEY, D.N. (1963). Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.* **11**: 229-235.
- HUBBARD, C. (1988). "Reference Intensity Ratio measurement and use in quantitative XRD. *Powder Diffraction*, **3**: 74-77.
- HUGHES, J.C. & BROWN, G. (1979). A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil nature. *J. Soil Sci.*, **30**: 557-563.
- ITGE (1971a). Mapa Geológico de España, 1/200.000. 1ª serie. Hoja N° 3. (Oviedo).
- ITGE (1971b). Mapa Geológico de España, 1/200.000. 1ª serie. Hoja N° 9. (Cangas de Narcea).
- ITGE (1971c). Mapa Geológico de España, 1/200.000. 1ª serie. Hoja N° 10. (Mieres).
- ITGE. (1977a). Mapa Geológico de España. E 1.50.000. 2ª serie. Hoja n° 2 (Cillero).
- ITGE. (1977b). Mapa Geológico de España. E 1.50.000. 2ª serie. Hoja n° 9 (Foz).
- ITGE. (1981). Mapa Geológico de España. E 1.50.000. 2ª serie. Hoja n° 68 (Camarinas).
- ITGE. (1981b). Mapa Geológico de España. E 1.50.000. 2ª serie. Hoja n° 69 (Santa Comba).
- ITGE. (1983). Mapa Geológico de España. E 1.50.000. 2ª serie. Hoja n° 491 (Calamocha)
- ITGE. (1984). Mapa Geológico de España. E 1.200.000. 2ª serie. Hoja n° 7 (Santiago de Compostela).
- ITGE. (1985). Mapa Geológico de España. E 1.50.000. 2ª serie. Hoja n° 682 (Sevilleja de la Jarra)
- ITGE. (1987). Mapa Geológico de España. E 1.50.000. 2ª serie. Hoja n° 781 (Siruela).
- ITGE. (1987b). Mapa de Rocas Industriales, Hoja n° 52 (Talavera de la Reina). E: 1:200.000.
- ITGE. (1987c). Mapa de Rocas Industriales, Hoja n° 60 (Villanueva de la Serena). E: 1:200.000.
- ITGE. (1989). Mapa Geológico de España. E 1.50.000. 2ª serie. Hoja n° 466 (Moyuela).
- ITGE. (1990). Mapa Geológico de España. E 1.50.000. 2ª serie. Hoja n° 833 (Hinojosa del Duque)
- ITGE (1991). Mapa Geológico de España, 1/200.000. 2ª serie. Hoja N° 2. (Avilés). Madrid 1991.
- ITGE. (En prensa). Mapa Geológico de España. E 1.50.000. Hoja n° 807 (Chillón).
- JIANG, W-T.; PEACOR, D.R.; ARCAI, P.; TOTH, M. & KIM, J.W. (1997). TEM and XRD determination of crystallite size and lattice strain as a function of illite crystallinity in pelitic rocks. *J. metamorphic Geol.*, **15**: 267-281.
- JOHNSON, S.W. & BLAKE, M. (1867). On kaolinite and pholerite: Contributions from the Sheffield Laboratory of Yale College. *Am. J. Sci.* **43**: 351-361.
- JULIVERT, M. (1967). La ventana del Rio Monasterio y la terminación meridional del Manto del Ponga. *Trabajos de Geología, Univ. Oviedo*, **1**: 59-76.
- JULIVERT, M., FONTBOTÉ, J.M., RIBEIRO, A. & CONDE, L. (1972). *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. Inst. Geol. Min. España, 113p.
- JULIVERT, M. & MARTINEZ, F.J. (1983). Estructura de conjunto y visión global de la Cordillera Herciniana. *In: Geología de España, libro jubilar J.M. Ríos* (J.A. Comba, coord.), IGME, Madrid, pp.: 612-630.
- KEIJSER, TH.H. DE; LANGFORD, J.I.; MITTEMEIJER, E.J. & VOGELS, A.B.P. (1982). Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *J. Appl. Cryst.*, **15**: 308-14.
- KEIJSER, TH.H. DE; MITTEMEIJER, E.J. & ROZENDAAL, H.C.F. (1983). The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures. *J. Appl. Cryst.*, **16**: 309-316.
- KELLER, W.D. & HAENNI, R.P. (1978). Effects of micro-sized mixtures of kaolin minerals on

- properties of kaolinites. *Clays Clay miner.*, **26** (6): 384-396.
- KÜHNEL, R.A.; VAN HILTEN, D. & ROORDA, H.J. (1973). The crystallinity of minerals in alteration profiles: an example of goethites in laterite profiles. *Delft. Progr. Rep. Series E: Geosci.*, **1**: 1-8.
- KÜHNEL, R.A.; ROORDA, H.J. & STEENSMA, J.J. (1975). The crystallinity of minerals- a new variable in pedogenetic processes: a study of goethite and associated silicates in laterites. *Clays Clay miner.*, **23**: 349-354.
- KUZVART, M. (1977). Aspects of kaolin genesis. *Proc. 8th Int. Kaolin Symp. and meeting on Alunite* Madrid-Rome, **k-12**: 12p.
- LA IGLESIA, A. & GALÁN, E. (1975). Halloisite-kaolinite transformation at room temperature. *Proc. Int. Clay Conf. Madrid*, pp.: 173-185.
- LANGFORD, J.I. (1978). A rapid method for analysing breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. *J. Appl. Cryst.*, **11**: 10-14.
- LeBAIL, A & LOUËR, D. (1978). Smoothing and validity of crystallite-size distributions from X-ray line-profile analysis. *J. Appl. Cryst.*, **11**: 50-55.
- LIETARD, P. (1977). *Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques et morphologiques des kaolins*. Tesis doctoral. Ecole National Supérieur de Géologie Appliquée et Prospection Minière (Nancy, Francia).
- LIU, S.Y. & BAI, K. (1982). Investigation on the historical records of kaolin. *Chin. Ceram.*, **7**: 141-170.1
- LOTZE, F.(1945). Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotekt. Forsch.*, **6**: 78-92.
- MARCOS, A. (1973). Las series del Paleozoico inferior y la estructura hercínica del Occidente de Asturias (NW de España). *Trabajos de Geología, Univ. Oviedo*. **6**: 1-113.
- MARTÍN SERRANO, A. (1994). El relieve del Macizo Hespérico: genesis y cronología de los principales elementos mineralógicos. *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe*. **15**: 37-55.
- MARTÍN POZAS, J.M.; MARTÍN VIVALDI, J.L. & RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1969). Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. *Anal. Real. Soc. Esp. Fis. y Quim. B.* **55**: 109-112.
- MARTINEZ-CATALAN, J.R. (1981). *Estadigrafía y estructura del Domo de Logo (Sector Oeste de la Zona Asturoccidental-leonesa)*. Tesis Univ. Salamanca, 317p.
- MIGNOT, J. & RONDOT, D. (1975). *Acta Metallurgica*, **23**: 1321-24.
- MIGNOT, J. & RONDOT, D. (1977). Utilisation de méthodes d'approximation pour l'étude des coefficients du développement en series de Fourier des raies de diffraction X. *Acta Cryst.*, **A33**: 327-333.
- MITRA, G.B. (1963). Structure defects in kaolinite. *Z. Kristallogr.*, **119**: 161-175.
- MITCHELL, W.A. (1959). Quantitative analysis by x-ray powder methods. *Miner. Mag* **32**: 492-499.
- MOLINA, E.; CANTANO, M.; VICENTE, M.A. & GARCÍA RODRIGUEZ, P. (1990) Some aspects of paleoweathering in the Iberian. *Catena*, **17**: 333 - 346.
- MOLINA, E.; GARCÍA GONZALEZ, M.T. & ESPEJO, R. (1991) Study of paleoweathering on the Spanish Hercynian Basement Montes de toledo (central Spain). *Catena*, **18**: 345-354.
- MURRAY, H.H. & LYONS, S.C. (1956). Correlation of paper-coating quality with degree of crystal perfection of kaolinite. *Clays clay miner.*, **4**: 31-40
- NANDI, R.K. & SEN GUPTA, S.P. (1978). The analysis of X-ray diffraction profiles from imperfect solids by an application of convolution relations. *J. Appl. Cryst.* **11**: 6-9.
- NEDER, R.B.; BURGHAMMER, M.; GRASL, TH.; SCHULZ, H.; BRAM, A. & FIEDLER, S. (1998). Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data. *Clays clay miner.*, **4**: 487-494.
- NEWNHAM, R.E. (1961). A refinement of the dickite structure and some remarks on polymorphism in kaolin minerals. *Mineral. Mag.*, **32**: 683-704.
- NIETO, F. & SANCHEZ NAVAS, A. (1994). A comparative XRD and TEM study of the physical meaning of the white mica "crystallinity" index. *Eur. Jour. Miner.*, **6**: 611-621
- NISKANEN, E. (1964). Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals. *American Mineralogist*, **49**: 705-714.
- NOBLE, F.R. (1971). A study of disorder in kaolinite. *Clay Miner.*, **9**: 71-80.
- OLEJNIK, S.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P.

- (1970). The intercalation of polar organic compounds into kaolinite. *Clay Miner.* **8**: 421-434.
- PAULING, L. (1930). The structure of chlorites. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, USA, **16**: 572-582.
- PLANÇON, A. & TCHOUBAR, C. (1975). Etudes des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement desordenées. I: Modele d'empilement comportant des fautes de translation. *J. Appl. Cryst.*, **8**: 582-588.
- PLANÇON, A. & TCHOUBAR, C. (1976). Etudes des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement desordenées. II: Modele d'empilement comportant des fautes par rotation. *J. Appl. Cryst.*, **9**: 279-285.
- PLANÇON, A. & TCHOUBAR, C. (1977a). Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction I: Principle of calculation of diffraction phenomenon. *Clays Clay miner.*, **25**: 430-435.
- PLANÇON, A. & TCHOUBAR, C. (1977b). Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction II: Nature and proportion of defects in natural kaolinites. *Clays Clay miner.*, **25**: 436-450.
- PLANÇON, A. (1981). Diffraction by layer structures containing different kinds of layers and stacking faults. *J. Appl. Cryst.*, **14**: 300-304.
- PLANÇON, A.; GIESE, R.F. & SNYDER, R. (1988) The Hinkley index for kaolinites. *Clay Miner.*, **23**: 249-260.
- PLANÇON, A.; GIESE, R.F.; SNYDER, R.; DRITS, V.A. & BOOKIN, A.S. (1989) Stacking faults in the kaolin minerals. *Clays Clay Miner.*, **37**: 203-210.
- PLANÇON, A. & ZACHARIE, C. (1990). An expert system for the structural characterization of kaolinites. *Clay Miner.*, **25** (3): 249-260.
- RANGE, K.J., RANGE, A. & WEISS, A. (1969). Fire-clay, a kaolinite or fire-clay mineral?. *Proc. Int. Clay Conf.*, Tokio, pp.: 3-15.
- RANGE, K.J. & WEISS, A. (1969). Über das Verhalten von kaolinit bei hohen Drücken. *Berichte Dets. Keram. Gesells.*, **46**: 231-288.
- REX, R.W. (1966). Authigenic kaolinite and mica as evidence for phase equilibria at low temperatures. *Clays Clay Miner.*, **13**: 95-105.
- RIETVELD, H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, **2**: 65-71.
- ROSS, C.S. & KERR, P.F. (1931). The kaolin minerals. *Prof. Pap. U.S. geol. Surv.*, **165**: 151-180.
- SCHERRER, P. (1918). *Gött. Nachr.*, **2**: 98.
- SCHULTZ-LEONARD, G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierre Shale. *U.S. Geological Survey Professional Paper*. C1-C31.
- SERRANO, F.J.; BASTIDA, J.; AMIGÓ, J.M.; SANZ, A. (1996). XRD line broadening studies on Mullite. *Cryst. Res. Technol.*, **31**: 1085 - 1093
- SLAUGHTER, M. (1981). Deconvolution of overlapped X-ray powder diffraction spectra for quantitative analysis. *Electron Microscopy and X-ray Applications to Environmental and Occupational Health Analysis.*, **2**: 77-114. Ann Arbor Science Publishers.
- STOCH, L. (1974). Mineraly llaste (clay minerals). *War Geological Publishers*, pp.: 186-193.
- STOKES, A.R. & WILSON, A.J.C. (1944). *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **40**: 197. y *Proc. Phys. Soc.*, **56**: 174.
- STOKES, A.R. (1948). *Proc. Phys. Soc. London*, **61**: 382.
- SUITCH, P.R. & YOUNG, R.A. (1983). Atom positions in well-ordered kaolinite. *Clays Clay miner.*, **31**: 357-366.
- TCHOUBAR, C., PLANÇON, A., BEN BRAHIM, J., CLINARD, C. & SOW, C. (1982). Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées. *Bull. Minéral.*, **105**: 477-491.
- THIRY, M. & WEBER, F. (1977). Convergence de comportement entre les interstratifiés kaolinite-smectite et les fire-clays. *Clay Miner.*, **12**: 83-91.
- THOMAS, J.M. (1982). *Sheet silicate intercalates: New Agents for unusual chemical conversions. Intercalation Chemistry*. Academic Press Inc.
- THOMPSON, J.G. & WITHERS, R.L. (1987). A transmission electron microscopy contribution to the structure of the caolinite. *Clays Clay Miner.*, **35**: 237-239.
- TRITLLA, J. & SOLÉ, A. (1999). A newly dated Cretaceous hydrothermal event in the Iberian Ranges (Eastern Spain) and its significance within the Mesozoic thermal history in the Iberian Peninsula. *Ore Geology Reviews*, **15**: 243-259.
- WHITE, A. J.R. & CHAPPELL, B.W. (1977). Ultrametamorphism and granitoid genesis. *Tectonophysics*, **43**: 7-22.
- VICENTE, M.A.; MOLINA, E. AND ESPEJO,

- R.(1991) Clays in paleoweathering processes: study of a typical weathering profile in the hercinian basement in the montes de toledo (spain) *Clay Miner.*, **26**: 81 - 90
- VELDE, B.(1977) Clays and clay minerals in natural and synthetic systems. *Developments in Sedimentology*, **21**: 218p.
- WADA, K. & YAMADA, H. (1968). Hydrazine intercalation-intersalation for differentiation of kaolin minerals from chlorites. *Amer. Mineral.* **53**: 334-339.
- WAGNER, C.N.J. & AQUA, E.N. (1964). Adv. X-Ray Anal., **7**: 46-65.
- WARREN, B.E. & AVERBACH, B.L. (1950). The effect of cold-work distortion on X-ray patterns. *J. Appl. Phys.*, **21**: 595-599.
- WARREN, B.E. & AVERBACH, B.L. (1952). *J. Appl. Phys.*, **23**: 497.
- WARREN, B.E. (1955). A generalized treatment of cold work in powder patterns. *Acta Cryst.*, **8**: 483-486.
- WARSHAW, C & ROY, R. (1961). Classification and scheme for the identification of layer silicates. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **72**: 1455-1492.
- WEISS, A.; THIELEPAPE, W. & ORTH, H. (1966). *Proc. Inter. Clay Conf.* Stockholm., **1**: 277.
- WEIWIORA, A. & BRINDLEY, G.M. (1969). Potassium acetate intercalation in kaolinite and its removal; effect of material characteristics *Proc. Inter Clay Conf.*; Tokio, **1**: 723.
- WILLIAMSON, G.K. & HALL, W.H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram. *Acta Metallurgica*, **1**: 22-31.
- WILSON, A.J.C. (1949). X-ray diffraction by random layers: ideal line profiles and determination of structure amplitudes from observed line profiles. *Acta Cryst.*, **2**: 245-251.
- WILSON, A.J.C. (1963). *Mathematical theory of X-ray powder diffractometry*. Centrex. Eindhoven.
- WILSON, M.J. (1999). The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Miner.*, **34**: 7-25.
- YOUNG, R.A. & HEWAT, A.W. (1988). Verification of the triclinic crystal structure of the kaolinite. *Clays Clay Miner.*, **36**: 225-232.
- ZVYAGIN, B.B. (1960). Electron diffraction determination of the structure of kaolinite. *Soviet Phys. Crystallogr.*, **5**: 32-42.
- ZVYAGIN, B.B. (1962). Polimorphism of double-layer minerals of the kaolinite type. *Soviet Phys. Crystallogr.*, **7**: 38-51.