



Instituto Tecnológico  
GeoMinero de España

X 62306

# **INVENTARIO NACIONAL DE ARCILLAS ESPECIALES**

**1999-2000**



Secretaría de Estado de Aguas y Costas  
Ministerio de Medio Ambiente

**INVENTARIO NACIONAL  
DE  
ARCILLAS ESPECIALES**

**1.999-2.000**

El presente Proyecto, integrado dentro del **Convenio Marco** suscrito entre la **DIRECCIÓN GENERAL DE MINAS del Ministerio de Industria y Energía (MINER)** y el **INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA**, se realizó entre julio de 1999 y abril de 2000, por el Área de Rocas y Minerales Industriales del ITGE, con la colaboración parcial de Ingeniería y Proyectos, S.A. (INYPISA).

El equipo de trabajo estuvo constituido por:

*José Manuel Baltuille Martín (Geólogo Europeo, ITGE)*  
*Jesús Rey de la Rosa (Geólogo, INYPISA)*  
*Jesús Vega Rodera (Geólogo, ITGE)*  
*José M<sup>º</sup>. Zapardiel Palenzuela (Dr. Ing. de Minas, DGM-MINER)*

Se contó con la inestimable colaboración de:

*Fernando Aguado Cruz (Ing. de Minas, Deleg. Prov. de Trabajo e Industria de Almería-Junta de Andalucía)*  
*Javier de la Villa Albares (Ing. de Minas, Servicio de Minas de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha)*  
*Andrés del Olmo Sanz (Geólogo)*  
*Manuel Donaire Márquez (Ing. de Minas, Servicio de Minas de la Junta de Andalucía)*  
*Concepción Fernández Leyva (Geóloga, ITGE)*  
*Fernando Ferrero Arias (Ing. de Minas, TOLSA, S.A.)*  
*Juan Manuel García García (Ing. Téc. de Minas, Sección de Minas de la Delegación Provincial de Industria y Trabajo de Toledo de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha)*  
*Antonio Jesús García Guerrero (Geólogo, Deleg. Prov. de Trabajo e Industria de Cádiz-Junta de Andalucía)*  
*Francisco Gonzalo Corral (Geólogo, SAMCA)*  
*Fernando Muñiz Baizán (Ing. Téc. de Minas, Serv. Territ. de Industria, Comercio y Turismo de Soria-Junta de Castilla y León)*  
*Luis Muñoz Jiménez (Geólogo, EVE)*  
*Fernando Pedrazuela González (Ing. de Minas, Serv. Territ. Economía de Segovia-Junta de Castilla y León)*  
*Jaume Sirvent Mira (Geólogo, Diputación General de Aragón)*  
*Miguel Ángel Tobes González (Ing. de Minas, Serv. Industria, Energía y Minas de Granada- Junta de Andalucía)*

bajo Dirección y Supervisión de la DGM (J.M<sup>º</sup>. Zapardiel) y del ITGE (J.M. Baltuille Martín).

# ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
<b>1.- CARACTERIZACIÓN Y MINERALOGÍA</b>	1
1.1.- GENERALIDADES	4
1.2.- PLYGORSKITA (ATTAPULGITA) Y SEPIOLITA	6
1.3.- BENTONITA	11
1.3.1.- <u>Mineralogía</u>	12
1.3.2.- <u>Caracterización</u>	13
1.3.3.- <u>Clasificación</u>	16
<b>2.- PROPIEDADES Y USOS</b>	19
2.1.- PLYGORSKITA Y SEPIOLITA	19
2.1.1.- <u>Propiedades</u>	19
2.1.2.- <u>Usos</u>	21
2.2.- BENTONITA	24
2.2.1.- <u>Propiedades físico-químicas</u>	24
2.2.1.1.- Intercambio catiónico	24
2.2.1.2.- Hidratación e hinchamiento	24
2.2.1.3.- Absorción	25
2.2.1.4.- Impermeabilidad	25
2.2.1.5.- Área superficial específica	25
2.2.2.- <u>Propiedades coloidales</u>	25
2.2.2.1.- Interacción de sustancias orgánicas	26
<b>3.- APLICACIONES INDUSTRIALES</b>	27
3.1.- PLYGORSKITA Y SEPIOLITA	27
3.2.- BENTONITA	31
3.2.1.- <u>Arenas de moldeo</u>	33
3.2.2.- <u>Lodos de sondeo</u>	35
3.2.3.- <u>Peletización</u>	36
3.2.4.- <u>Absorbentes</u>	37
3.2.5.- <u>Adsorbentes</u>	38
3.2.6.- <u>Ingeniería Civil</u>	38
3.2.7.- <u>Bentonita tratada</u>	41
3.2.8.- <u>Cargas</u>	41
3.2.9.- <u>Otros usos</u>	41

3.3.- HECTORITA	43
3.4.- FULLER'S EARTH	43
<b>4.- GEOLOGÍA Y GÉNESIS</b>	45
4.1.- PLYGORSKITA Y SEPIOLITA	45
4.2.- BENTONITA	48
4.2.1.- <u>Alteración de cenizas o tobas volcánicas "in situ"</u>	50
4.2.2.- <u>Alteración hidrotermal de rocas ígneas</u>	50
4.2.3.- <u>Alteración "deutérica" de materiales ígneos</u>	51
4.2.4.- <u>Otros tipos de yacimientos</u>	51
4.3.- HECTORITA	51
4.4.- "FULLER'S EARTH"	52
<b>5.- YACIMIENTOS MUNDIALES</b>	54
5.1.- PLYGORSKITA Y SEPIOLITA	54
5.1.1.- <u>Palygorskita</u>	54
5.1.1.1.- EE.UU. / Distrito de Meigs-Attapulcus-Quincey (Georgia-Florida)	54
5.1.1.2.- India	58
5.1.1.3.- Senegal	58
5.1.1.4.- Australia	60
5.1.1.5.- Méjico	60
5.1.1.6.- Francia	61
5.1.1.7.- Rusia	61
5.1.1.8.- Ucrania	61
5.1.1.9.- China	61
5.1.2.- <u>Sepiolita</u>	62
5.1.2.1.- China	62
5.1.2.2.- Turquía	62
5.1.2.3.- EE.UU.	62
5.1.2.4.- Tanzania-Kenya	63
5.2.- BENTONITA	64
5.2.1.- <u>EE.UU.</u>	64
5.2.1.1.- Región de Black Hills (" <i>Western bentonite</i> ")	64
5.2.1.2.- Región de las Montañas Rocosas (Arizona-California-Nevada)	67
5.2.1.3.- Región de la Costa Sur (" <i>Southern bentonite</i> ")	68
5.2.1.4.- Región meridional-central	69
5.2.2.- <u>ÁFRICA</u>	69
5.2.2.1.- Argelia	69

5.2.2.2.- Marruecos	69
5.2.2.3.- República de Sudáfrica	70
5.2.2.4.- Tanzania	70
5.2.3.- <u>ÁMERICA</u>	70
5.2.3.1.- Brasil	70
5.2.3.2.- Canadá	70
5.2.3.3.- Chile	71
5.2.3.4.- Méjico	71
5.2.3.5.- Perú	71
5.2.4.- <u>ASIA</u>	71
5.2.4.1.- China	71
5.2.4.2.- India	71
5.2.4.3.- Japón	71
5.2.5.- <u>EUROPA</u>	72
5.2.5.1.- Alemania	72
5.2.5.2.- Chipre	72
5.2.5.3.- Francia	72
5.2.5.4.- Grecia	72
5.2.5.5.- Italia	73
5.2.5.6.- Reino Unido	73
5.2.5.7.- Suecia	74
5.2.5.8.- Turquía	74
5.2.6.- <u>exURSS</u>	75
5.2.7.- <u>OCEANÍA</u>	75
5.2.7.1.- Australia	75
<b>6.- YACIMIENTOS ESPAÑOLES</b>	76
6.1.- SEPIOLITA Y PLYGORSKITA	76
6.1.1.- <u>Yacimientos de la Cuenca del Tajo-Cuenca de Madrid</u>	76
6.1.1.1.- El yacimiento de sepiolita de Vallecas-Vicálvaro (Madrid)	79
6.1.1.2.- Otros yacimientos	84
6.1.2.- <u>El yacimiento de palygorskita (attapulgita) de Torrejón el Rubio (Cáceres)</u>	86
6.1.3.- <u>El yacimiento de sepiolita-palygorskita de Lebrija (Sevilla)-Jerez de la</u> <u>Frontera (Cádiz)</u>	87
6.1.4.- <u>Cuenca del Ebro</u>	88
6.1.5.- <u>Cuenca del Duero</u>	91
6.1.6.- <u>Otros yacimientos</u>	95

6.2.- BENTONITA	96
6.2.1.- <u>Región de Cabo de Gata (Almería)</u>	96
6.2.2.- <u>Cuenca de Madrid</u>	101
6.2.3.- <u>Otros indicios</u>	105
<b>7.- EXPLOTACIÓN MINERA Y TRATAMIENTO</b>	107
<b>8.- CALIDADES Y ESPECIFICACIONES</b>	119
8.1.- Palygorskita (Attapulgita) y Sepiolita	119
8.1.1.- <u>Lodos de sondeo</u>	119
8.1.2.- <u>Absorbentes</u>	120
8.1.3.- <u>Cama de animales domésticos</u>	121
8.1.4.- <u>Portadores de pesticidas</u>	122
8.1.5.- <u>Nutrición animal</u>	122
8.2.- BENTONITA	123
8.2.1.- <u>Arenas de moldeo (fundición)</u>	123
8.2.2.- <u>Lodos de sondeo</u>	123
8.2.3.- <u>Peletización de mineral de hierro</u>	125
8.2.4.- <u>Gránulos absorbentes</u>	125
8.2.5.- <u>Ingeniería Civil</u>	125
8.2.6.- <u>Catalizadores</u>	125
8.3.- HECTORITA	126
<b>9.- PRODUCCIÓN Y CONSUMO</b>	127
9.1.- PANORAMA MUNDIAL	127
9.2.- PANORAMA NACIONAL	138
9.2.1.- <u>Producción Minera</u>	138
9.2.2.- <u>Reservas y Recursos nacionales</u>	142
9.2.3.- <u>Comercio Exterior</u>	142
9.2.4.- <u>Abastecimiento de la industria nacional</u>	144
<b>10.- PRECIOS</b>	145
<b>11.- RECICLADO</b>	147
<b>12.- SUSTITUTOS Y ALTERNATIVAS</b>	148
<b>13.- SALUD Y SEGURIDAD</b>	151
<b>14.- AGRADECIMIENTOS</b>	153
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	154

# 1.- CARACTERIZACIÓN Y MINERALOGÍA

## 1.1. GENERALIDADES

La arcilla es una roca ligada históricamente al hombre en el desarrollo de su agricultura, industria y cultura. Es una roca industrial y, debido a su fácil extracción, facilidad de trabajo y relativa abundancia, se ha explotado y utilizado desde hace miles de años.

Presenta un aspecto terroso y está constituida, fundamentalmente, por minerales de la arcilla (Fig. 1). Estos minerales son filosilicatos de grano muy fino, a los que acompañan normalmente cuarzo, feldespatos, carbonatos, yeso, óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio y, a veces, materia orgánica.

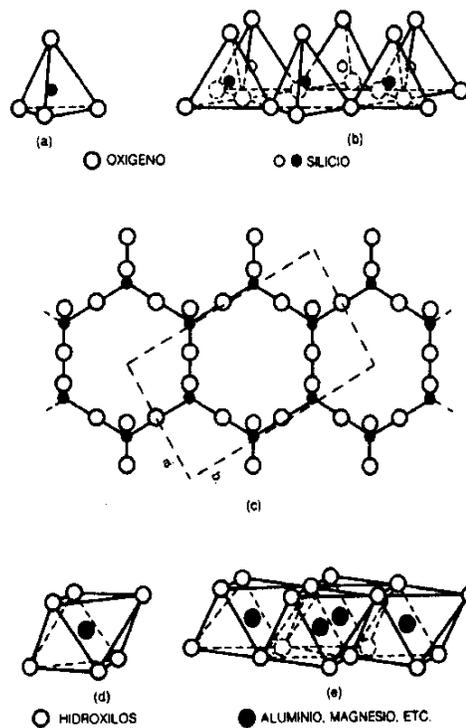


Fig. 1.- Esquemas de las unidades estructurales de los minerales de la arcilla: a) Tetraedro de sílice. b) Tetraedros de sílice formando un entramado hexagonal. c) Tres hexágonos unidos en una doble cadena que se extiende en todas las direcciones del plano formando una lámina de silicio-oxígeno. d) Unidad octaédrica. e) Unidades octaédricas unidas formando una lámina octaédrica (Doval Montoya et al. 1991)

El término arcilla se utiliza habitualmente con tres significados diferentes (Doval Montoya et al., op. cit.):

- **Mineralógicamente:** engloba un grupo de minerales, filosilicatos en su mayor parte (Tabla 1), cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, en general muy fino (Figs. 2 y 3).
- **Petroológicamente:** es una roca sedimentaria, en la mayoría de los casos de origen detrítico, con características bien definidas.

- Económicamente: las arcillas son rocas constituidas por distintos minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas, y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones.

Algunas definiciones de arcilla establecen que se trata de un material plástico cuando se mezcla con una cantidad limitada de agua pero, si bien la mayor parte de las arcillas presentan esta propiedad, otras no son plásticas.

TABLA 1. CLASIFICACIÓN DE FILOSILICATOS			
Tipo de lámina	Grupo	Subgrupo	Especies
1:1	Serpentinas-Kanditas (x = 0)	Serpentina (trioctaédrica) Kanditas (dioctaédricas)	Crisotilo, antigorita, lizardita, berthierita Caolinita, halloysita, dickita, nacrita
	Talco-Pirofilita (x = 0)	Talco (trioctaédrico) Pirofilita (dioctaédrica)	
	Esmectitas (x = 0.2-0.6)	Esmectita trioctaédrica Esmectita dioctaédrica	Saponita, hectorita Montmorillonita, beidellita, nontronita
	Vermiculitas	Vermiculita trioctaédrica Vermiculita dioctaédrica	
2:1	Illitas (0.6 < x < 0.9)	Illita trioctaédrica Illita dioctaédrica	
	Micas (x = 1.0)	Mica trioctaédrica Mica dioctaédrica	Biotita, flogopita, lepidolita Moscovita, paragonita
	Micas frágiles (x = 2.0)	Micas frágiles dioctaédricas	Margarita
	Clorita (x variable)		Diversos términos en función del contenido en Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> o Ni <sup>2+</sup> octaédricos
2:1 (Cadenas invertidas)	Sepiolita-Palygorskita (x variable)		

x.- carga laminar  
Fuente: Moorc & Reynolds (1989)

El material típicamente arcilloso, que es quien le imparte a esta roca sus propiedades industriales específicas, está en general en las fracciones finas; cuyo tamaño, aunque no establecido universalmente, está por debajo de las 2 μ (a veces extendido hasta 4-8 μ). El material no arcilloso puede ser muy escaso (< del 5 %), pero normalmente oscila entre el 20 % y el 50 %.

Entre los materiales arcillosos se pueden incluir también las *arcillitas*, arcillas endurecidas pero no laminadas; las *pizarras*, arcillas metamorfizadas y de textura poco porosa, que presentan una laminación manifiesta debido a los minerales laminares que contienen y algunos *suelos arcillosos* (Galán Huertos, 1992a).

Las *arcillas comerciales*, aquellas que sirven como materia prima industrial, están entre los recursos minerales más importantes por el volumen explotado y por el valor de la producción. La demanda aumenta anualmente y se espera que para el año 2000 sea mayor de 1.000 Mt<sup>1</sup>. Un 90 % de la producción se consume preferentemente en la fabricación de materiales de construcción y áridos, y sólo un 10 % se dedica a otras industrias: fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de

<sup>1</sup>- Mt = millón de toneladas

moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc. En general estas últimas arcillas son denominadas *arcillas especiales*, o sea, arcillas fundamentalmente constituidas por un mineral de la arcilla, y cuyas propiedades dependen especialmente de las características de ese mineral. Las otras arcillas, denominadas como *arcillas cerámicas*, *arcillas comunes*, *arcillas para la construcción*, y a veces también *arcillas misceláneas*, son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, preferentemente illita y esmectita, con importantes cantidades de carbonatos y cuarzo. Las primeras suponen más del 70 % del valor total de las arcillas comerciales y son objeto de comercio internacional.

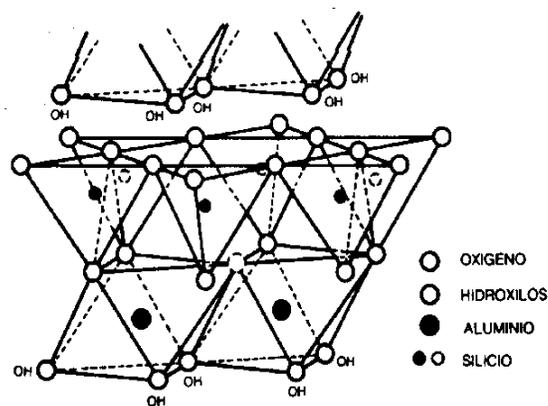


Fig. 2.- Estructura ideal de un filossilicato 1:1 dioctaédrico (Doval Montoya et al. 1991)

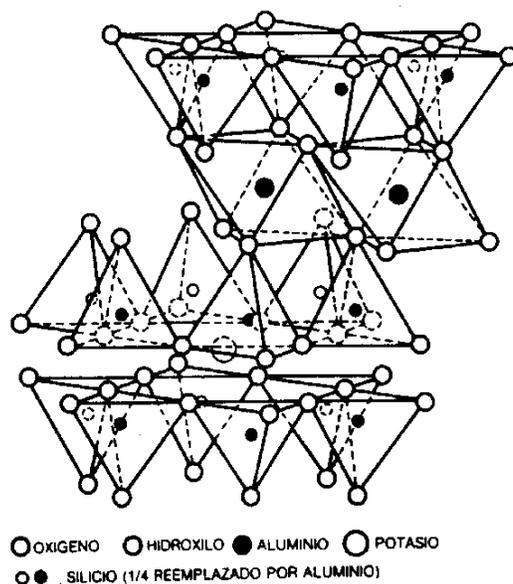


Fig. 3.- Estructura ideal de un filossilicato 2:1 dioctaédrico (Doval Montoya et al., 1991)

Recientemente Clarke (1985) ha concretado el término de *arcillas especiales*, utilizando esta denominación únicamente para referirse a las arcillas raras, como el caso de la sepiolita o hectorita, o

poco abundantes, como la palygorskita, halloysita y bentonitas blancas. También puede aplicarse a arcillas tratadas (químicamente modificadas), como las bentonitas activadas con tratamientos ácidos o las bentonitas organofílicas (“*organoclays*”). Quedan fuera del término los caolines y arcillas caoliníferas y las bentonitas por ser producidas en grandes volúmenes. Una clasificación similar es debida a Griffiths (1985).

Obviando por tanto otros criterios contrapuestos, como es el caso de Galán (1992a.) quien considera arcillas especiales a todos los caolines y arcillas caoliníferas, bentonitas, sepiolitas y palygorskitas, y arcillas comunes a las restantes arcillas, se incide en que se acepta el criterio de Clarke (op. cit.) por ser el utilizado en el mundo comercial (especialmente vinculado a las arcillas especiales) y ser el más ampliamente aceptado en la actualidad (tanto nacional como internacionalmente), incluso en los sectores académicos. En base a ello, se ha seguido el mismo criterio a la hora de redactar el presente Inventario (Tabla 2). De hecho, no se incluyen en el mismo ni el caolín, ni las arcillas caoliníferas, ni las montmorillonitas (cuando estas presenta una composición predominantemente illítica y su principal aplicación es la industria cerámica).

TABLA 2. NOMENCLATURA DE LAS ARCILLAS ESPECIALES			
Grupo de minerales de la arcilla	Mineral principal	Términos sinónimos	Términos regionales
ESMECTITAS	Montmorillonita-Na	Bentonita sintética Bentonita-Na Bentonita hinchable Bentonita activada-Na Bentonita cambiada-Ca	Bentonita de Wyoming (EE.UU.) Bentonita Western (EE.UU.) Bentonita (Reino Unido)
	Montmorillonita-Ca	Bentonita-Ca Sub-bentonita Bentonita no hinchable	Bentonita Southern (EE.UU.) Bentonita de Texas (EE.UU.) <i>Fuller's earth</i> (Reino Unido) Tierra de batán (España)
	Montmorillonita-Mg	Saponita (piedra jabón) Amargosita	
	Montmorillonita-Mg y Li	Hectorita	
	Montmorillonita-K	Meta-bentonita	
HORMITAS	Attapulgita	Palygorskita Lana de montaña	<i>Fuller's earth</i> (EE.UU.) Tierra de batán (España)
	Sepiolita	Espuma de mar Lana de montaña	
	Sepiolita-Na	Loughlinita	

Fuente: Martín Pozas et al. (1987)

Los caolines y las arcillas caoliníferas se incluyen entre las arcillas de aplicación cerámica (*arcillas cerámicas*), porque es su aplicación más conocida, aunque también existe otro tipo de usos. El *caolín* comercial es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo del caolín, que puede ser económicamente extraída y concentrada. La *arcilla caolinífera* es también un caolín en sentido amplio, ya que se trata de una arcilla compuesta esencialmente por minerales del caolín. La diferencia con el caolín estriba fundamentalmente en que éste no es una arcilla, sino una arena o arcosa caolinífera, un granito o gneis caolinizado, etc., que es necesario procesar para enriquecer en minerales del caolín, lo que resulta fácil dadas las diferencias granulométricas y de densidad entre éstos y los demás componentes (cuarzo, feldespatos, micas). Por el contrario la arcilla caolinífera no se procesa, se usa tal cual, e inicialmente los porcentajes en minerales del caolín son más altos (> 50 %) que en el caolín. Cuando el caolín se usa para cerámica blanca recibe la denominación de “*china clay*”.

Otros aprovechamientos con indudable significado industrial son los referentes a las denominadas *arcillas refractarias*; entre las que dominan las arcillas caoliníferas, usadas para la fabricación de materiales

cerámicos refractarios, entre las que pueden incluirse las denominadas "*ball clays*", o arcillas caoliníferas plásticas, que son grises o negras pero que cuecen blanco; las "*fire clays*", o arcillas refractarias propiamente dichas, las "*flint clays*" o arcillas caoliníferas duras e incluso el propio caolín, si se utiliza para este fin.

Las denominadas *sepiolitas* y *palygorskitas* son arcillas con un alto contenido en sepiolita y palygorskita (> 50 %), respectivamente (Fig. 4). Las *bentonitas* son rocas compuestas esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, independientemente de cualquier connotación genética.

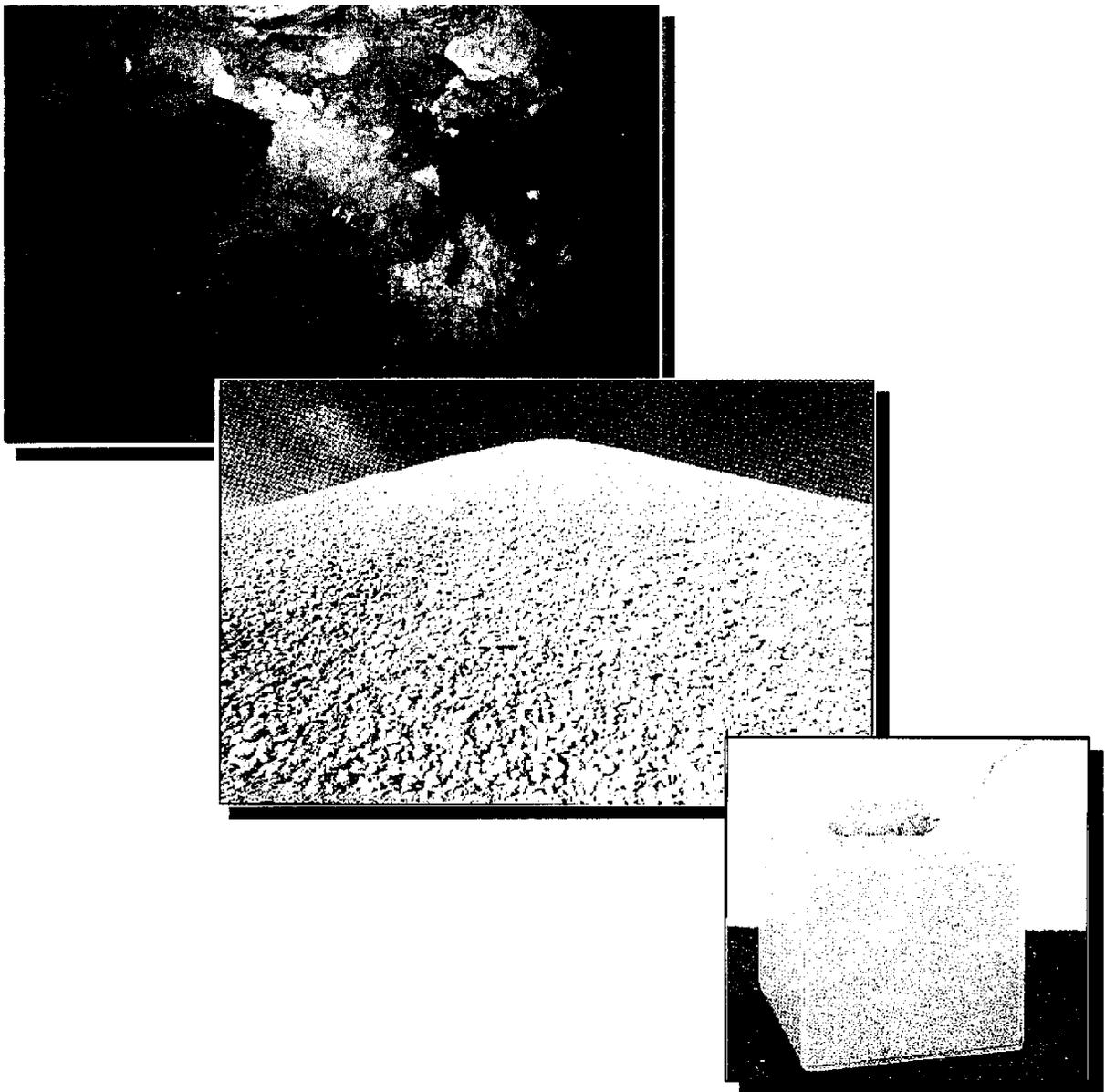


Fig. 4.- Sepiolita: en yacimiento, apilada en explotación y presta para su aprovechamiento industrial

También son arcillas especiales las arcillas halloysíticas o *halloysitas* y las *hectoritas*. Ambos tipos de arcillas, la primera compuesta por halloysita (un mineral del caolín) y la segunda por hectorita (una esmectita), son escasos en el mundo y especialmente en España. Las arcillas halloysíticas también suelen considerarse como caolines, y la hectorita como una bentonita especial.

El término *Fuller's earth* (*tierras de batán*, en español), es confuso. En Gran Bretaña se entiende como tal una arcilla constituida fundamentalmente por montmorillonita, con calcio como catión de cambio esencial. En rigor esta arcilla es una bentonita-Ca, cuyo catión puede cambiarse por sodio y convertirse en una bentonita-Na comercial. Sin embargo, en EE.UU., se conocen como *Fuller's earth* las arcillas attapulgíticas (arcillas palygorskíticas), las arcillas esmectíticas y las arcillas mezcla de ambos minerales; ya que se considera sólo un término comercial para designar a las arcillas absorbentes que sirven esencialmente para limpiar, y no implica ninguna composición mineralógica ni origen determinado. Por otra parte, las arcillas esmectíticas-Ca (*Fuller's earth* en Gran Bretaña) se denominan bentonitas no hinchables en EE.UU.

Las arcillas especiales tienen alta consideración industrial y económica, y también científica, a partir de sus múltiples e importantes aplicaciones. En el primer tercio del siglo su aplicación dominante era el tratamiento de los aceites minerales y sólo una pequeña parte, aproximadamente el 10 %, se empleaba en el refinado de los aceites vegetales y en la clarificación de vinos; originándose, a partir de la segunda guerra mundial, un notable incremento en la producción y en su utilización como absorbente de grasas, aceites, agua, residuos químicos, etc. En el inicio de la década de los años 40, la attapulgita complementó la aplicación de la bentonita en lodos de sondeos empleados en perforaciones de formaciones salinas. En los años 60 y 70, implantada su aplicación como producto absorbente, lodos de sondeos, pastas, cargas y soportes, se ha establecido en torno a ellas una avanzada línea de I+D que ha facilitado su empleo en un amplio espectro de usos: cerámica, farmacia, nutrición animal, etc. que, a pesar de originar un alto valor añadido al producto inicial, aún no han supuesto un importante incremento cuantitativo del consumo en relación con los sectores tradicionales.

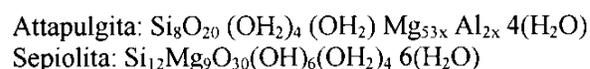
## 1.2.- Palygorskita (Attapulgita) y Sepiolita

Fersman, en 1913, afirma que la palygorskita y la sepiolita constituyen un grupo formado por una serie de minerales comprendida entre un término aluminico (paramontmorillonita) y otro magnésico (sepiolita). Posteriormente se ha establecido que en realidad existen dos minerales: uno aluminico-magnésico (palygorskita) y otro magnésico (sepiolita). La palygorskita y sepiolita se incluyen en el grupo de la hormita, caracterizado por presentar una composición compleja con silicato de aluminio y magnesio, estructura abierta, cristales elongados y cerrada asociación natural (Martín Vivaldi & Robertson, 1971).

La palygorskita, también denominada attapulgita o "*Fuller's earth*" en EE.UU. y el Reino Unido, es un silicato aluminico hidratado con sustitución parcial del Mg por Al e incluso Fe. La denominación "*Fuller's earth*" se refiere a la limpieza o batán ("*fulling*") de los paños de lana, basada en la facilidad que presenta esta arcilla para absorber las grasas, aceites y sustancias colorantes.

La sepiolita es un silicato magnésico con un tetraedro de sílice adicional que modifica la célula inicial en un 50 %.

Se entiende que la fórmula ideal de estos minerales es:



Las arcillas con palygorskita (attapulgita en términos generales) y sepiolita, como minerales mayoritarios, no son muy frecuentes y quizá por ello han recibido menos atención que las otras arcillas especiales. A pesar de este relativo olvido, se trata de arcillas conocidas desde muy antiguo y usadas, especialmente, como materiales cerámicos o por sus propiedades absorbentes. Así en Méjico, los indios precolombinos fabricaban el pigmento conocido como “Azul Maya” con palygorskita de la península del Yucatán e indigo, y también usaron esta arcilla para cerámica.

La sepiolita se ha empleado, desde hace cientos de años, para la fabricación de pipas (Turquía, Hungría, Alemania, España). En Lebrija (Sevilla) son conocidas desde muy antiguo unas margas con sepiolita y palygorskita, utilizadas para la clarificación y purificación del vino de Jerez y denominadas por esto “Tierras del Vino”. La sepiolita de Vallecas (Madrid) se explota, desde finales del siglo XVI, para fabricar pipas o bien para construir tabiques de viviendas rurales de una gran ligereza y muy aislantes. Además entre 1735 y 1808 se preparaba, con sepiolita de Vallecas, la pasta de la famosa “porcelana del Buen Retiro” (Galán Huertos, 1992b).

La literatura científica sobre palygorskita y sepiolita es escasa y sólo en los últimos años se han desarrollado numerosos trabajos respecto a su geología, propiedades y aplicaciones. Entre ellos cabe destacar las contribuciones recopiladas en el libro de Singer & Galán (1984), el amplio estudio de las palygorskitas del SE de los EE.UU. realizado por Weaver & Beek (1977), la génesis e interés paleoambiental de estos minerales de la arcilla puesto de manifiesto especialmente en los trabajos de Singer (1979 y 1984) y Velde (1985), y en la más reciente revisión mineralógico-geológica llevada a cabo por Jones & Galán (1988), Lunar y Oyarzun (1991) y García Guinea y Martínez Frías (1992), que en cuanto a mineralogía y yacimientos han sido básicos para la realización del presente inventario. Para los aspectos físico-químicos y aplicaciones pueden además ser consultadas las revisiones de Ovcharenko (1964), Haden & Schwint (1967), Serratosa (1979), Álvarez (1984) y Galán (1987).

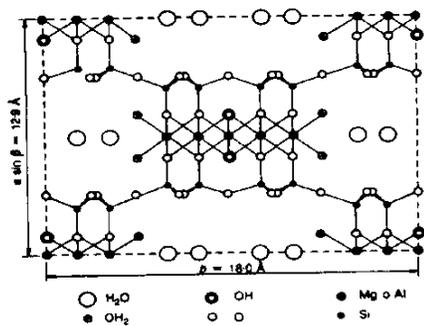
Es justo indicar que muchas de las contribuciones científicas realizadas sobre estos dos minerales se debe a investigadores españoles, especialmente sobre sepiolita, mineral que es considerado en el mercado internacional como el “mineral industrial español” (Clarke, op. cit.), dado que España es el principal y casi único productor mundial de esta arcilla.

El término *palygorskita* se utiliza por primera vez por Ssaftschekov en 1862, al referirse a unas arcillas encontradas en Palygorsk, cerca del río Popovka (provincia de Perm, Rusia) (Martín Vivaldi & Fenoll, 1970) y es sinónimo de *attapulgita*, denominación más conocida comercialmente y dada por de Lapparent (1935) a un mineral encontrado en una “Fullers’earth” de Attapulgis (Georgia, EE.UU.) y en Mormoiron (Francia). Sin embargo, la denominación de palygorskita tiene prioridad por ser anterior (Bailey et al., 1971).

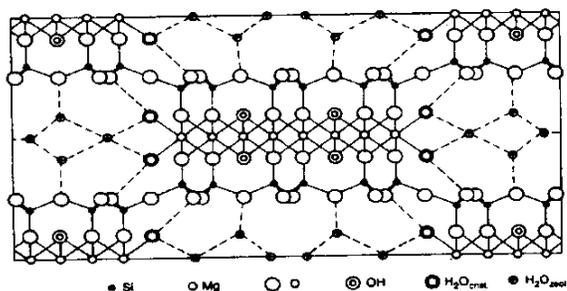
El nombre de *sepiolita* lo dio Glöcker en 1847 y deriva de la palabra sepia, cuyo esqueleto es ligero y poroso como el mineral. Este mineral ha recibido también los nombres de “espuma de mar”, “cuero de montaña”, “madera de montaña”, etc., que han podido ser aplicados indistintamente a la palygorskita y al asbesto.

Ambos minerales, palygorskita y sepiolita, son filosilicatos que presentan una capa tetraédrica continua (Fig. 5), como es característico de todo el grupo, pero con una capa octaédrica discontinua; porque en la capa tetraédrica, cada dos o tres cadenas dobles, los tetraedros invierten su dirección girando alrededor de los enlaces Si-O-Si. Esto da como consecuencia la existencia de listones y huecos o canales consecutivos, alargados según la dirección X, con altura según Z de 3.7 Å y anchura según Y de 6.4 Å o 10.6 Å para palygorskita y sepiolita, respectivamente.

La estructura cristalina de la attapulgita está formada por dos cadenas invertidas, unidas entre sí por iones Mg y Al, formando en conjunto una especie de listón o bastoncillo. Este a su vez se une longitudinalmente con otros cuatro, a través de los vértices exteriores de los tetraedros, compartiendo oxígenos y formando así una infinidad de listones, unidos entre sí por sus bordes longitudinales, que constituyen en su conjunto una estructura acicular acanalada.



**A**



**B**

Fig. 5.- A) Esquema estructural de la palygorskita (Nemezc, 1981); B) esquema estructural de la sepiolita (Preisinger, 1961)

La capa octaédrica es fundamentalmente trioctaédrica (Mg) en la sepiolita y di-trioctaédrica (Al-Mg) en la palygorskita. La coordinación de los cationes octaédricos y la carga laminar se compensa por los oxígenos laterales y por H y H<sub>2</sub>O (ligada a la estructura) situados a lo largo del canal, junto con un pequeño número de cationes de cambio (no siempre presentes). También existe en los canales una cantidad variable de agua zeolítica.

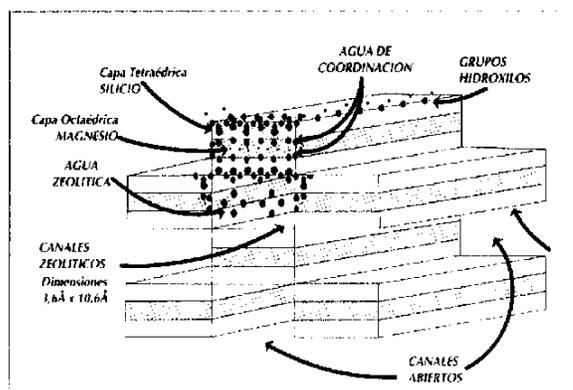


Fig. 6.- Estructura de la sepiolita (TOLSA, 1999a)

El modelo estructural para la sepiolita, aceptado actualmente, es el propuesto por Brauner und Preisinger (1956), con grupo espacial **Pnan**. Las dimensiones promedio de la celda unidad (Bailey, 1980) son:

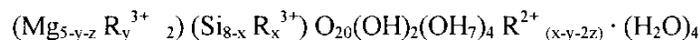
$$a = 5.28 \text{ \AA}; b = 26.95 \text{ \AA}; c = 13.37 \text{ \AA}; \beta = 90^\circ, \text{ con una sección de canales de } 3.7 \times 10.6 \text{ \AA}$$

Para la palygorskita existen varios modelos, el descrito por Bradley (1940), y confirmado por Drits & Sokolova (1971), de grupo especial **A2/m** y  $\beta=107^\circ$ , el **Pnmb** de Preisinger (1961); el **Pn** de Christ et al. (1969); el **P2/a** de Gard & Follet (1968) y de Christ et al. (op. cit.). Las dimensiones promedios para la celda unidad de este mineral (Bailey, 1980) son:

$a = 5.2 \text{ \AA}; b = 17.9 \text{ \AA}; c \text{ sen } \beta = 12.7 \text{ \AA}; 90^\circ, 96^\circ, 107^\circ$ , con una sección de canales de  $3.7 \times 6.7 \text{ \AA}$  que van paralelos a la máxima elongación de la fibra

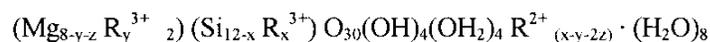
Zoltai (1981) describe a estos minerales como biopiriboles, pero Jones & Galán (op. cit.) consideran que son filosilicatos de características estructurales especiales porque sus estructuras, propiedades físico-químicas y ambientes de formación están mucho más próximos a las de otros filosilicatos, especialmente a las de los minerales de la arcilla, que a las de los demás biopiriboles.

La fórmula estructural de la palygorskita, basada en el modelo de Drits & Sokolova (op. cit.), es la siguiente:



El  $\text{A}^{\text{IV}}$  puede variar entre 0.12 y 0.66 para ocho posiciones y el total de vacantes octaédricas puede ser de 3.76 a 4.64 (Newman & Brown, 1987), con una media de 4.00, lo que indica podría considerarse más bien como un término dioctaédrico. El agua zeolítica de los canales tiene cuatro moléculas, y otras cuatro están unidas a los cationes octaédricos.

La fórmula de la sepiolita según el modelo de Brauner und Preisinger (op. cit.) es:



La sepiolita puede contener más agua zeolítica que la palygorskita, pero menos proporcionalmente, coordinada a los cationes octaédricos que son predominantemente Mg. Como variedades de la sepiolita se pueden citar la falcondoita, rica en Ni; la loughlinita o sepiolita-Na (el Na sustituye al Mg y además está en los canales) y las sepiolitas aluminosas y ferríferas.

El diagrama de difracción de rayos X (DRX) típico de estos minerales muestra un máximo a  $10.5 \text{ \AA}$  para la palygorskita y a  $12.1 \text{ \AA}$  para la sepiolita, que corresponden a la reflexión 011. Con el calentamiento estas reflexiones y otras fundamentales, como las 4.5, 3.8 y 3.4 de la sepiolita, o 4.5 y 3.23 de la palygorskita, disminuyen de intensidad apareciendo, hacia los  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , nuevas reflexiones a  $10.4$  y  $8.2 \text{ \AA}$

en sepiolita y 9.2 y 4.7 Å en palygorskita. En la sepiolita estas nuevas reflexiones van aumentando de intensidad hasta los 700 °C en que se destruye la estructura (Hayashi et al., 1969; Fernández Alvarez, 1970; Nagata et al., 1974). En la palygorskita también ocurre algo semejante y a 600 °C se elimina completamente la reflexión a 10.5 Å, pero también comienza a disminuir la de 9.2 que además cambia a 8.7 Å, desapareciendo hacia los 700 °C porque el mineral prácticamente se vuelve amorfo.

La disminución de la primera reflexión con el calor parece producida por un desorden estructural a lo largo del plano principal de exfoliación {011}, que es menor según el plano {040} (Lokanatha & Bhattacharjee, 1984).

La palygorskita y sepiolita tienen hábitos fibrosos cuando se observan al microscopio electrónico. Los tamaños de fibra habituales oscilan entre 100 Å de longitud, 100-300 Å de anchura y 50-100 Å de espesor. Parece que los cristales de sepiolita tienen una relación anchura/longitud mayor que los de la palygorskita; además, las fibras de sepiolita suelen ser más largas que las de palygorskita.

Específicamente, en el distrito de Meigs-Attapulugus-Quincy (Georgia-Florida), se presentan dos tamaños respecto a la longitud de fibra de la palygorskita (Merkl, 1989). La de mayor longitud (>10 µm) es poco frecuente y se presenta asociada con cristales de dolomita, mientras que la más corta (<10 µm) es más común, presenta menor contenido en Mg y es más inerte en la actividad membranolítica (Fig. 7).

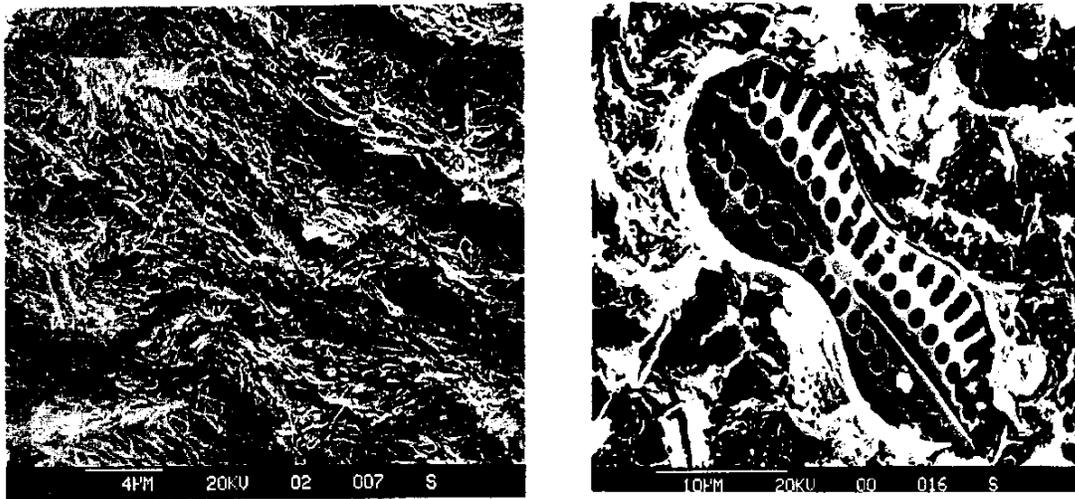


Fig. 7.- Microfotografía electrónica de palygorskita de fibra corta del miembro Meigs (Georgia, EE.UU.) (izquierda). Microfotografía de una frústula de diatomea rodeada por attapulgitita y esmectita (derecha). (Heivilin & Murray, 1994)

Estos minerales aparecen en forma compacta terrosa o fibrosa, con coloraciones blancas, amarillentas, verdosas, grises o rosas. El peso específico varía entre 2.29-2.36 para la palygorskita y 2-2.2 para la sepiolita. Son minerales refractarios; la sepiolita funde a 1400 °C, la dureza es 2-2.5 y tienen buena exfoliación {011}.

Ambos minerales tienen un alto contenido en Mg (20-25 % en la sepiolita y 4-6 % en la palygorskita, en la que también se incluye 9-12 % de Al). Los contenidos químicos completos de ambos minerales se reflejan en la Tabla 3.

**TABLA 3. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE DIFERENTES MUESTRAS**

	PALYGORSKITA				SEPIOLITA			
	Florida (EE.UU.)	Senegal	Bercimuel (Segovia)	Torrejón el Rubio (Toledo)	Nevada (EE.UU.)	Tanzania	Vicálvaro (Madrid)	Valdemoro (Madrid)
SiO <sub>2</sub>	60.00	57.00	60.00	52.00	61.00	19.00	62.00	60.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.28	3.59	12.40	18.60	3.90	0.66	1.12	3.47
MgO	8.93	6.00	7.80	4.00	20.10	18.20	24.70	22.00
CaO	1.04	13.30	1.68	4.34	1.50	23.00	0.33	1.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.90	2.05	4.80	6.95	1.00	0.52	0.34	1.09
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.22	0.32	0.27	0.90	0.58	0.15	0.34
K <sub>2</sub> O	1.00	0.17	1.35	3.70	0.90	0.32	0.35	1.00
PPC	12.72	16.18	11.93	10.54	10.30	36.06	10.78	10.89

Fuente: Modificado de Castillo (1991)

### 1.3.- BENTONITA

El término *bentonita* fue propuesto por primera vez en 1898 por Knight, para designar un material arcilloso procedente de la Formación Benton Shale (Fort Benton, Montana). Históricamente, el nombre original de la “primera” bentonita fue *taylorita*, denominando así al mineral obtenido en 1888 en Taylor Ranch (Wyoming), cerca de Rock River y que, al precio de 2.5 \$/t, se embarcaba cruda y se aprovechaba en la industria de cosméticos de EE.UU. La montmorillonita fue identificada en 1897 en la localidad francesa de Montmorillon (departamento de Vienne).

Uno de los primeros depósitos de “*Fuller’s earth*”, explotados cerca de Gonzales (Texas) desde 1906, fue seguramente de bentonita. También se explotó bentonita Texas durante la Guerra Civil Americana.

A principios del siglo XX se estudiaron las bentonitas en formaciones de Cretácico y Terciario, estableciéndose su origen a partir de materiales volcánicos. A partir de ahí, Ross & Shannon (1926) propusieron una definición basada en la génesis que fue muy ampliamente aceptada (Doval Montoya, 1992):

*“La bentonita es una roca compuesta esencialmente de un mineral cristalino arcilloso, formada por desvitrificación y subsecuente alteración química de un material vítreo original, toba o ceniza volcánica. El mineral arcilloso predominante posee hábito micáceo, alta birrefringencia, conserva la textura original de la roca y comúnmente es montmorillonita o beidellita”.*

Esta definición es restrictiva, al estar basada en un criterio genético. Por ello, actualmente, la definición más aceptada para la bentonita es la dada por Grim (1973) durante la Internacional Clay Conference de Madrid:

*“La bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas (o grupo montmorillonita-saponita), con independencia de su génesis y modo de aparición.”*

Desde este punto de vista la bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de mineral; aunque las esmectitas, constituyentes esenciales, son las que le confieren sus propiedades características.

### 1.3.1.- Mineralogía

El grupo de las esmectitas es probablemente el más diverso dentro de los minerales de la arcilla con estructuras 2:1. Por otra parte, es el único grupo que aparece únicamente en las fracciones finas.

La estructura se basa en el apilamiento de planos de iones oxígeno y oxhidrilos en los que se localizan diferentes cationes en posiciones específicas.

En la Fig. 8 se muestra cómo cuatro planos de oxígenos definen una capa tetraédrica inferior y otra superior con cationes tetravalentes ( $\text{Si}^{4+}$ ) o trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ).

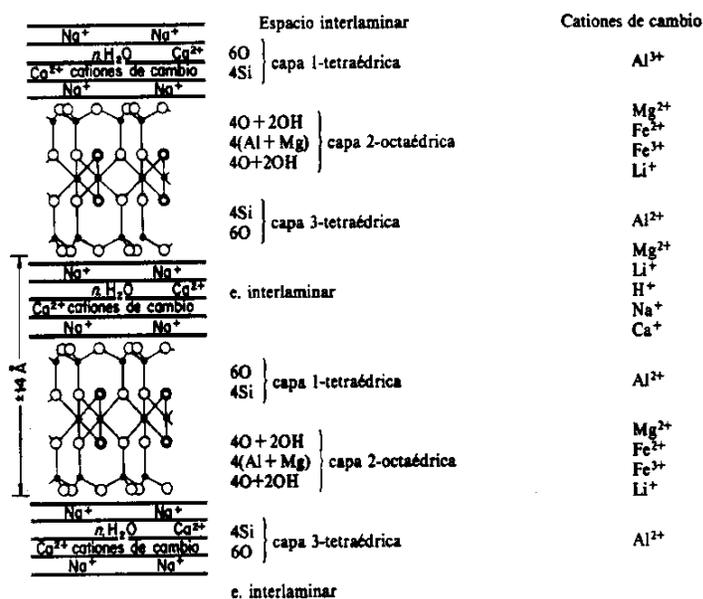


Fig. 8.- Estructura de la esmectita. La composición química es la de una montmorillonita (Odom, 1984)

Los oxígenos apicales de los tetraedros forman parte de la capa octaédrica que contiene cationes trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), o monovalentes ( $\text{Li}^+$ ). Estas láminas se encuentran separadas por cationes débilmente hidratados, que compensan las cargas negativas resultantes de sustituciones isomórficas de cationes con valencias diferentes. El espacio interlaminares es fácilmente accesible a agua u otros líquidos polares. La presencia de esta superficie interlaminares es una característica esencial de los minerales de este grupo.

Los diferentes miembros del grupo de las esmectitas se distinguen en base a la naturaleza y localización de los cationes en coordinación tetraédrica y octaédrica (Tabla 4).

Otras especies con características químicas específicas son la volchonskoita y la sauconita, esmectitas de Cr y Zn, respectivamente, y la leMBERGITA, saponita ferrifera.

En cuanto a los cationes compensadores de carga, en posición interlamina, predominantemente son alcalinotérreos (Ca y Mg) o Na, encontrándose siempre hidratados.

Las esmectitas presentan una gran variedad de tamaños de cristal y morfologías. Una revisión de esta tipología aparece en el tratado de Grim & Güven (1978). En general, como muestran dichos autores, las esmectitas aparecen en cristales de tamaño variable entre 2 y 0.2  $\mu$ , con una media de 0.5  $\mu$  y morfologías de hábito rómbico o hexagonal, tabular o lamelar e incluso fibroso. También son frecuentes los agregados globulares foliados, compactos o reticulados, en función de la morfología cristalina y la forma de agregación. La textura ejerce una gran influencia en las propiedades reológicas de la bentonita.

**TABLA 4. COMPOSICION QUIMICA DE LOS MINERALES DEL GRUPO DE LAS ESMECTITAS**

ESMECTITAS DIOCTAÉDRICAS		
Mineral	Fórmula Teórica	Fórmula Real
Montmorillonita	$M_y^+ nH_2O (Al_2Mg_y) Si_4 O_{10} (OH)_2$	$5Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 24SiO_2 \cdot 6H_2O (Na_2O, CaO)$
Beidellita	$M_x^+ nH_2O (Al_2Si_{4-x}Al_x) O_{10} (OH)_2$	$13Al_2O_3 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 38SiO_2 \cdot 12(H_2O) (CaO, Na_2O)$
Nontronita	$M_x^+ nH_2O Fe_2^{3+} (Al_2(Si_{4-x})Al_x) O_{10} (OH)_2$	$6Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 22SiO_2 \cdot 6(H_2O) (Na_2O, CaO)$
ESMECTITAS TRIOCTAÉDRICAS		
Mineral	Fórmula Teórica	Fórmula Real
Saponita	$(M_{x,y}^+ nH_2O) (Mg_{3,y} (AlFe)_4) Si_{4-x} Al_x O_{10} (OH)_2$	$18MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 22SiO_2 \cdot 6(H_2O) (Na_2O, CaO)$
Hectorita	$(M_x^+ nH_2O) (Mg_{3,y} Li_y Si_4 O_{10}) (OH)_2$	$16MgO \cdot Li_2O \cdot 24SiO_2 \cdot 6(F, H_2O) (Na_2O)$
Estevensita <sup>1</sup>	$(M_y^+ nH_2O) (Mg_{3,y} Si_4 O_{10}) (OH)_2$	$(Ca/2)_{0.3} \cdot Mg_3 \cdot Si_4 O_{10} \cdot (OH)_2$

<sup>1</sup>- Se trata de un "mineral mezcla" entre el talco y la saponita

Fuente: Modificado de Doval Montoya (1992)

La bentonita es una arcilla formada fundamentalmente por minerales de esmectita, principalmente montmorillonita, que es el más frecuente del grupo. Los productos con los que presentan relación son la sub-bentonita (variedad con bajo o moderado hinchamiento) y meta-bentonita (minerales con capas mezcladas de illita y esmectita, con adición de potasio en las alteraciones volcánicas). La hectorita es una arcilla con > 1 %  $Li_2O$ , Mg y > 4 % de F. La saponita es una arcilla hinchable con baja capacidad de cambio de catión.

### 1.3.2.- Caracterización

La técnica más importante para la caracterización mineralógica de las arcillas es la difracción de rayos X (DRX). Las esmectitas se caracterizan por el desorden de apilamiento de las láminas 2:1, según la dirección (C); como consecuencia de ello, en los difractogramas de polvo es característica la aparición de bandas mal definidas y escasas, así como la ausencia de politipos.

En agregado orientado (AO), el espaciado basal de las esmectitas varía en función del catión interlamina y del grado de humedad ambiental, así como de la carga lamina y la localización de la misma. Un test muy útil para la caracterización de este grupo mineral es la solvatación de AO con etilenglicol o glicerol. En líneas generales se obtiene un espaciado basal en torno a los 17 Å y que sirve para diferenciar las esmectitas de otros grupos de filosilicatos 2:1 con similitudes estructurales.

El tratamiento térmico de los agregados muestra también características distintivas de las esmectitas en cuanto a su temperatura de deshidroxilación. En general ésta varía en función del catión octaédrico, en el sentido:  $Mg^{2+} > Al^{3+} > Fe^{2+} > Fe^{3+}$ . La mayor parte de las esmectitas contienen fundamentalmente  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$ , y la estructura se conserva hasta 550 °C.

Los minerales del grupo de las esmectitas presentan una estructura similar a la de las micas, formada por una lámina constituida a su vez por dos capas tetraédricas compuestas por una capa octaédrica. Su principal diferencia estriba en la naturaleza y magnitud de la carga residual negativa, que es muy inferior (hasta 1/3) en las esmectitas. En función de ello, la atracción entre los cationes interlaminares y las láminas del mineral es muy baja y permite que éstas se rodeen de diferente número de moléculas de agua, de acuerdo con la humedad relativa del medio, provocando la variación de distancia interlaminares y, como consecuencia, la gran capacidad de hinchamiento propia de estos minerales, y que, incluso, puede originar la separación individual de las láminas, confiriéndole las características de una disolución coloidal con magníficas propiedades reológicas.

**TABLA 5. CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS BENTONITAS DE EE.UU.**

Muestra N°	Localidad y formación	Edad	Espaciado esmectitas (Å)		MgO (%)	Cationes de cambio (mequiv./100 g)					Cap. Camb. Catiónico C.E.C. (mequiv./100 g)
			(001)	(06.33)		Mg	Ca	K	Na	Tot.	
<b>WYOMING</b>											
1	Weston County, Belle Fourche	Cretácico sup.	12.9	1.497	2.77	16	6	2	85	109	120
2	Natrona County, Frontier	Cretácico sup.	12.6	1.496	2.91	5	22	2	66	95	
3	Natrona County, Mowry	Cretácico sup.	12.4	1.496	2.12	10	95	3	94	202	96
4	Natrona County, Steele	Cretácico sup.	12.3	1.497	3.66	14	12	2	67	95	
5	Crook County, Belle Fourche, "Clay Spur bed"	Cretácico sup.	11.8	1.496	2.55	17	25	1	106	149	119
6	Crook County, Belle Fourche	Cretácico sup.	12.4	1.497	2.68	5	22	2	70	99	105
7	Crook County, Belle Fourche, "blue egg"	Cretácico sup.	11.6	1.497	2.35	14	12	2	67	95	
8	Crook County, Mowry	Cretácico inf.	14.2	1.498	2.11	20	50	3	27	100	104
<b>ARIZONA</b>											
9	Apache County, Bidahochi, "Cheto"	Plioceno	14.5	1.500	5.83	7	50	2	59	118	104
10	Apache County, Bidahochi, "Cheto"	Plioceno	14.3	1.498	4.96	22	120	1	14	157	62
11	Apache County, Bidahochi, "Chambers"	Plioceno	15.5	1.497	5.44	25	92	1	4	122	126
<b>CALIFORNIA</b>											
12	San Diego County, "Otay"	Plioceno	14.7	1.500	6.35	75	18	2	36	131	
<b>NEVADA</b>											
13	Nye County, Amargosa "Dry Lake"	Pleistoceno	15.3	1.515	19.6						
14	Nye County, Amargosa "Dry Lake"	Pleistoceno	14-15	1.515	17.2						
15	Nye County, Amargosa "Dry Lake"	Pleistoceno	14.3	1.516	16.7						
16	Nye County, Amargosa "Dry Lake"	Pleistoceno	14.5	1.515	15.3						
<b>NUEVO MÉXICO</b>											
17	Santa Rita (API-II)		14.8	1.497	5.37	29	66	1	20	116	
<b>MISSISSIPPI</b>											
18	Smith County, Vicksburg, "Polkville"	Oligoceno	15.2		n.d.						
<b>TEXAS</b>											
19	Gonzales County, Jackson, "Helms"	Eoceno	15.1		2.70						
20	Gonzales County, Jackson, "Helms"	Eoceno	14.7		2.88	24	59	1	13	97	
21	Gonzales County, Jackson, "Helms"	Eoceno	15.1	1.497	3.61	24	59	1	16	100	
22	Gonzales County, Jackson, "Helms"	Eoceno	14.4	1.496	2.15	27	73	1	14	115	
23	Gonzales County, Jackson, "Syler shales"	Eoceno	14.3	1.499	2.52	19	48	3	12	82	
24	Gonzales County, Jackson, "Clark Yenna"	Eoceno	14.7		2.56	18	28	2	13	61	
25	Gonzales County, Jackson, "Hamon"	Eoceno	14.7	1.497	1.40	9	20	2	8	39	73

Fuente: Grim & Güven (op. cit.)

La expulsión del agua interlaminares produce también una disminución del espaciado a temperaturas más bajas, entre 100 y 200 °C. Este efecto está altamente influenciado por la naturaleza del catión interlaminares.

El estudio de los procesos de hidratación-deshidratación de las esmectitas es importante desde el punto de vista de determinadas aplicaciones industriales (arenas de moldeo). Se realiza mediante métodos térmicos, especialmente análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimetría (TG).

En cuanto al estudio de características estructurales, así como de textura, se efectúa mediante microscopía electrónica de transmisión o barrido (MEB).

TABLA 6. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS REFERENCIADAS EN LA TABLA 5										
Muestra nº	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Li <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Impurezas
1	66.05	25.10	3.98	2.77	0.00	0.23	0.03	0.37	98.53	-
2	71.86	22.62	2.95	2.95	0.00	0.06	0.05	0.05	100.50	crystalita (20), cuarzo (20)
3	68.20	23.17	4.91	2.12	0.00	0.02	0.05	0.11	98.58	cuarzo (5)
4	70.33	20.32	4.65	3.66	0.00	0.00	0.00	0.00	98.96	cuarzo (5)
5	68.25	25.05	4.40	2.55	0.00	0.01	0.07	0.02	100.35	cuarzo (5)
6	69.11	24.80	4.00	2.68	0.00	0.03	0.08	0.04	100.74	cuarzo (5)
7	67.36	26.03	3.66	2.35	0.00	0.02	0.01	0.06	99.49	crystalita (10)
8	78.68	15.70	2.42	2.11	0.00	0.03	0.05	0.11	99.10	crystalita (30), cuarzo (10)
9	69.61	21.94	2.36	4.97	0.00	0.04	0.06	0.04	99.02	-
10	68.50	22.19	3.52	4.96	0.00	0.02	0.07	0.00	99.26	-
11	70.51	22.30	1.84	5.44	0.00	0.02	0.02	0.06	100.19	-
12	68.96	20.90	2.38	6.35	0.00	0.03	0.04	0.22	98.88	-
13	52.20	6.60	2.40	19.60	0.16	1.40	1.40	0.00	83.76	-
14	50.50	6.10	2.20	17.20	0.30	1.50	2.00	0.00	79.80	-
15	50.90	7.40	2.30	16.70	0.25	2.80	1.10	0.00	81.45	-
16	47.20	9.40	2.50	15.30	0.17	1.00	0.63	0.00	76.20	-
17	71.21	20.73	1.44	5.37	0.00	0.22	0.05	0.19	99.21	-
18	65.00	22.80	3.07	3.90	0.00	0.05	0.17	0.13	95.12	-
19	71.35	20.41	5.16	2.70	0.00	0.02	0.02	0.67	100.33	crystalita (10)
20	79.60	17.35	0.31	2.88	0.00	0.03	0.02	0.03	100.22	crystalita (30)
21	79.83	15.58	0.80	3.61	0.00	0.03	0.03	0.02	99.90	crystalita (40)
22	68.57	24.67	3.26	2.15	0.00	0.03	0.05	0.05	98.78	cuarzo (5)
23	67.72	22.37	5.84	2.52	0.00	0.04	0.00	0.00	98.49	cuarzo (5)
24	75.41	18.54	2.57	2.56	0.00	0.02	0.05	0.47	99.62	crystalita (20)
25	66.97	27.43	3.99	1.40	0.00	0.02	0.06	1.08	100.95	crystalita (20), caolín (10)

Fuente: Grim & Güven (op. cit.)

Las bentonitas contienen impurezas minerales, de naturaleza y proporciones variables, como son los de la arcilla (illita y caolinita), feldspatos, cuarzo, biotita, piroxenos, e incluso zeolitas, ópalo y vestigios de materiales volcánicos.

TABLA 7. ESPACIADO d(001)Å DE LA MONTMORILLONITA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA Y EL CATION INTERLAMINAR										
Temperatura °C	Cation Interlaminar									
	Mg	Ca	Ba	Li	Na	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Sr
100	10.4	10.9	10.0	10.9	9.6	10.0	10.4	10.3	11.2	12.6
150	10.4	9.8	10.0	9.7	9.6	10.0	10.4	10.3	-	9.8
200	10.1	9.8	10.1	9.5	-	10.0	10.4	10.3	-	9.8
250	10.1	9.6	10.1	-	-	10.0	10.4	10.3	11.5	9.8

Fuente: Doval Montoya (1992)

En cuanto a la composición química, en el caso de las esmectitas, se presenta una variabilidad importante de acuerdo con la gama amplia de sustituciones isomórficas dentro de los miembros del grupo, así como de la ocupación del espacio interlaminar.

Desde el punto de vista industrial, la mayor parte de las aplicaciones no requieren especificaciones estrictas en cuanto a composición química, referidas a las capas octaédrica y

tetraédrica. Si que tiene importancia, en el comportamiento de la bentonita, el quimismo del espacio interlamilar. A determinados procesos, encaminados a modificar este aspecto composicional, se les denomina precisamente “activación”.

### 1.3.3.- **Clasificación**

La mayor parte de los criterios de clasificación, especialmente los utilizados por la industria, se basan en el comportamiento y en las propiedades físico-químicas. La clasificación industrial más aceptada es la que establece tipos de bentonita en función de su capacidad de hinchamiento en agua.

Odom (op. cit.) considera tres categorías fundamentales:

- a) Bentonitas sódicas (bentonitas-Na)
- b) Bentonitas cálcico-magnésicas (bentonitas-Ca/Mg)
- c) Tierras de fuller o tierras ácidas

El primer tipo se usa fundamentalmente en fundición, perforación de sondeos y peletización. El segundo, en agricultura y en filtrado y decoloración de aceites. Las *Fuller's earth* se emplean fundamentalmente como absorbentes, en decoloración de aceites y grasas animales y como carga en insecticidas y pesticidas.

En esta clasificación se incluyen las *Fuller's earth* dentro de las bentonitas. En la literatura inglesa, el término *Fuller's earth* se utiliza para designar bentonitas-Ca, empleadas sobre todo como absorbentes. En este sentido se manifiesta también Robertson (1986).

Sin embargo, los especialistas norteamericanos consideran las *Fuller's earth* como materiales estrechamente ligados a las bentonitas, pero no necesariamente de la misma composición. Exponentes de esta segunda concepción son los trabajos de Grim & Güven (op. cit.) y la revisión de Patterson & Murray (1983). Para estos autores, junto con Kendall (1996), este término no tiene ninguna implicación mineralógica, sino que comprende un amplio abanico de materiales arcillosos utilizados en blanqueo y como absorbentes principalmente.

La denominación *Fuller's earth* es muy antigua y se aplicó, en primer lugar, a un material empleado para purificar y abatanar la lana (de ahí el término “tierras de batán”). A partir de la segunda mitad del siglo XIX sus aplicaciones se extendieron a otros campos, especialmente al procesado de aceites minerales y el nombre se generalizó, habiéndose comercializado arcillas de composición mineralógica diversa bajo la denominación de *Fuller's earth*. Lo más frecuente es que estén compuestas por esmectitas-Ca y/o palygorskita y, menos frecuentemente, sepiolita. Sin embargo, también se han comercializado *Fuller's earth* con ópalo, como constituyente más abundante, acompañado de montmorillonita (especialmente en Carolina del Sur) e incluso con halloysita y caolinita como otros materiales de la arcilla.

Patterson & Murray (op. cit.) realizan una revisión muy completa sobre diversas clasificaciones de bentonitas y proponen una similar a la de Odom (op. cit.):

- a) Bentonitas altamente hinchables o sódicas (también suelen incluir las de Li). En ellas dominan los cationes sódicos de intercambio y tienen alta capacidad para hincharse y formar masas geliformes cuando se añade agua.
- b) Bentonitas poco hinchables o cálcicas (también suelen incluir las de Mg, K y Fe). Cuando tienen alto brillo se denominan bentonitas blancas. Las bentonitas-Ca se pueden convertir a sódicas mediante un tratamiento con ceniza de sosa que mejora su capacidad de

hinchamiento. Asimismo, la bentonitas-Ca puede tratarse (activarse) con ácidos orgánicos para reemplazar los iones cálcicos por iones de hidrógeno monovalente y para eliminar los iones férricos, ferrosos, aluminicos y magnésicos, modificando la estructura cristalina e incrementando el área superficial específica y la porosidad.

- c) Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias (sódico-cálcicas). Este término es sinónimo al de “sub-bentonitas”, utilizado por algunos autores, pero desaconsejado por Patterson & Murray (op. cit.) por sus connotaciones peyorativas.

Estos autores describen otras clasificaciones que se basan en criterios muy distintos. Así, por ejemplo, en EE.UU. se utiliza el término “Bentonitas del Sur” (Southern Bentonites) como equivalente a bentonitas-Ca, debido a que la mayor parte de la bentonita-Ca norteamericana se explota en las proximidades del Golfo de Méjico. A su vez, como los yacimientos más importantes de bentonita-Na se encuentran en el distrito de Wyoming, se denomina a veces a ésta como “Bentonita tipo Wyoming”.

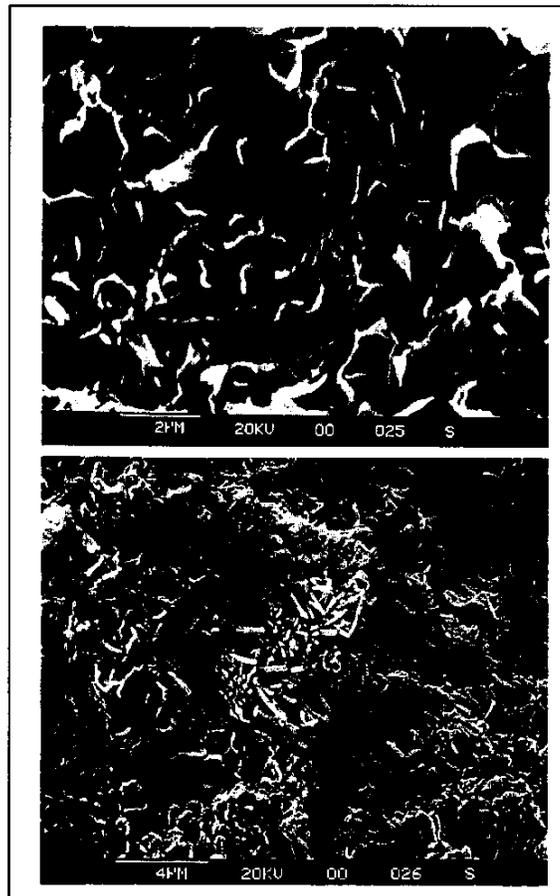


Fig. 9.- Foto superior: microfotografía electrónica de bentonita “tipo Wyoming”. Foto inferior: microfotografía electrónica de bentonita “tipo Texas” (según Elzea & Murray, 1994)

A pesar de las diferentes clasificaciones usadas, existen variedades de bentonitas que no quedan encuadradas en ninguna de las comúnmente usadas. Tal es el caso de la *hectorita*, término en

realidad de significado mineralógico (rica en Mg, sin Al y con frecuente presencia de Li), pero que se refiere a un material muy importante desde el punto de vista industrial por sus especiales propiedades reológicas y elevada capacidad de hinchamiento.

Otro término frecuente en la literatura es el de “bentonita-K”, llamada también *metabentonita*. Se compone en realidad de illita e interstratificados I-Sm y se encuentra en muy diversas formaciones paleozoicas (Apalaches y Mississippi Valley).

El prefijo “meta” se debe a la idea de que esta bentonita ha sufrido procesos de alteración diagenética o incluso la acción de metamorfismo de bajo grado, apareciendo siempre en formaciones geológicas antiguas.

La saponita se corresponde con una arcilla esmectítica con alto contenido en Mg, que se traduce en una baja capacidad de cambio, una gran tolerancia de electrolitos y una elevada estabilidad térmica. Es muy utilizada en lodos de sondeos

## 2.- PROPIEDADES Y USOS

Las principales propiedades fisico-químicas de las arcillas se originan a favor de su morfología laminar y del pequeño tamaño de su partícula (alto valor de su superficie específica), así como por las frecuentes sustituciones isomórficas en las láminas, con aparición de cargas en las mismas que se compensan con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación (capacidad de cambio catiónico). Así, presentan un comportamiento plástico en mezclas agua-arcilla e hinchamiento (“*swelling*”) con desarrollo de propiedades reológicas en soluciones acuosas.

TABLA 8. COMPARACIÓN DE DISTINTOS MINERALES COMO ESPESANTES			
	ATTAPULGITA	BENTONITA	CAOLÍN
Míneral principal	Attapulgita	Montmorillonita	Caolinita
Estructura cristalina	Cadena	Lámina de 3 capas	Lámina de 3 capas
Forma de partícula	Listón	Laminar	Plancha
Tamaño de partícula	Muy fina (< 0.5µm)	Muy fina (< 0.5µm)	Muy fina o media (0.5-10 µm)
Color	Crema suave	Variable, gris o blanco	Blanca
Poder espesante	Alto	Alto	Medio o bajo
Efectos de sales	Bajo o nulo	Floculados	Floculados
Método de espesamiento	Malla de interacción coloidal	Malla de interacción de partícula, hinchamiento	Floculación con bajo pH para espesamiento mediano. Con bajo o neutro pH las pastas son generalmente ligeras y no espesantes

Fuente: Harben (1999)

### 2.1.- PLYGORSKITA Y SEPIOLITA

#### 2.1.1.- Propiedades

Una de las principales propiedades fisico-químicas de estos minerales es su gran capacidad absorbente, que está basada en tres tipos de centros activos (Serratos, op. cit.): a) los oxígenos de la capa tetraédrica; b) las moléculas de agua coordinadas a los iones magnesio en los bordes de las láminas (2H<sub>2</sub>O por cada Mg<sup>2+</sup>), y c) los grupos silanoles a lo largo de las fibras. Estas propiedades dependen, fundamentalmente, del área superficial de las fibras, de la porosidad y de los tratamientos (térmicos, ácidos, intercambio de cationes, etc.) a que es sometido el mineral.

La palygorskita y la sepiolita pueden considerarse estructuras polidispersas. La primera tiene un tamaño efectivo de poro de unos 300 Å, con mesoporos de 40-80 Å y microporos de 20 Å. La superficie específica de los canales internos y poros constituyen hasta el 50 % de la superficie total, 224 m<sup>2</sup>/g BET (Ovcharenko & Kukovsky, 1984). Para la sepiolita (Vallecas) el tamaño medio de microporos es de 15 Å, los mesoporos son de 45 Å y el área superficial es de 284 m<sup>2</sup>/g BET, 139 m<sup>2</sup>/g de área externa y 145 m<sup>2</sup>/g de área para los microporos (Galán, 1987), mucho mayor que la de cualquier otro mineral arcilloso.

Si bien teóricamente el área total de estos minerales se calcula cercana a los 900 m<sup>2</sup>/g (Serna & van Scoyoc, 1979), la superficie útil accesible depende fundamentalmente de la naturaleza de las moléculas de los compuestos usados para penetrar en canales y poros y de los pretratamientos (expulsión del agua). La máxima superficie medida por absorción de N<sub>2</sub>, que no puede penetrar prácticamente en la estructura y es absorbido en la superficie externa, es de 380 m<sup>2</sup>/g para la sepiolita (Dandy, 1971), debido a las imperfecciones de la estructura microcristalina producidas naturalmente en el proceso de formación del mineral.

En general, los compuestos orgánicos con moléculas de pequeño tamaño y alta polaridad pueden entrar en los canales de estos minerales, pero las moléculas grandes no polares se absorben sólo en la superficie externa. La absorción suele disminuir con el calentamiento porque se destruyen los microporos y decrece el área.

La sepiolita y la palygorskita no son minerales expandibles con etilenglicol o dimetilsulfóxido, como es el caso de las esmectitas o de la caolinita. Pero se ha descubierto expansibilidad con etilenglicol en la palygorskita (Watt, 1976; Jeffers & Reynolds, 1987) y en la sepiolita (Fleischer, 1972; Güven & Carney, 1979) y con dimetilsulfóxido en ambos minerales. Este tratamiento con etilenglicol hace que los picos a 10.4, 6.34 y 3.18 Å de la palygorskita cambien a 10.7, 6.6 y 3.3 Å, respectivamente. De forma semejante varían las reflexiones de la sepiolita con etilenglicol y con DMSO, pero en todos los casos calentando las muestras a 100-150 °C el mineral vuelve a tener sus espaciados originales, lo que indica que no ocurren cambios estructurales irreversibles.

La superficie específica de estos minerales se puede modificar con la temperatura. Por ejemplo, para sepiolita el área máxima se tiene a 150 °C, cuando se ha perdido alrededor del 10 % del agua zeolítica (unos 280 m<sup>2</sup>/g BET), y luego empieza a decrecer a mayores temperaturas (Fernández Álvarez, 1970 y 1978). Hacia los 300 °C (en vacío) se produce el primer cambio estructural y se tiene la "sepiolita plegada" (Nagata et al., 1974; Serna et al., 1975; van Scoyoc et al., 1979). Hacia los 600 °C se produce la pérdida de la otra mitad del agua coordinada, y también la deshidroxilación de la palygorskita (Mifsud et al., 1978). Con el plegamiento de la estructura desciende la superficie accesible al N<sub>2</sub> (de 156 m<sup>2</sup>/g a 200 °C, a 15 m<sup>2</sup>/g a 300 °C en sepiolita).

El ataque ácido, por el contrario, aumenta el área de la sepiolita. Decrece el número de poros de radio inferior a 10 Å y aumentan los de radios entre 10 y 50 Å (Fernández Álvarez, 1972). La combinación de; tratamiento ácido y la temperatura (200-300 °C) puede aumentar aún más el área (Jiménez López et al., 1978; López González et al., 1981) y los centros ácidos de la superficie (Bonilla et al., 1981). En el límite estos tratamientos pueden amortizar a los minerales que son muy susceptibles al ataque ácido, si bien indudablemente aumentan el área superficial (González et al., 1984; Cornejo y Hermosín, 1986).

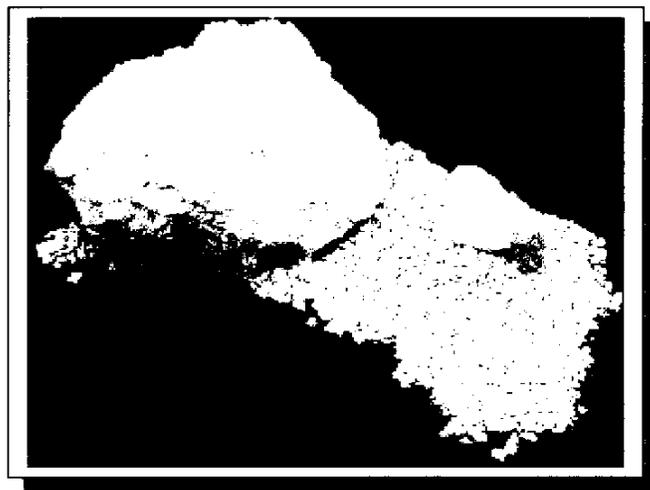


Fig. 10.- Mineral de sepiolita (SEPIOLSA, 1999)

Por otra parte, también influye el tratamiento para cambiar los cationes de cambio y, sobre todo, el Mg de los bordes de la capa octaédrica. En este sentido cualquier cambio por cationes tales como Cu, Ba, Li, Na, K y Cs disminuye el área de la sepiolita (Mifsud et al., 1987).

Debido al carácter acicular de las partículas de sepiolita, se originan propiedades reológicas y absorbentes que son aprovechadas en diversos sectores. Por la propia génesis del mineral no se produce un empaquetamiento compacto, formándose un material de elevada porosidad y baja densidad aparente, lo que se manifiesta en una gran capacidad de absorción de fluidos orgánicos e inorgánicos. Asimismo, la rígida estructura de la sepiolita, al tener sus bloques estructurales unidos por enlaces covalentes, origina que el mineral no se pueda hinchar en presencia de agua u otros disolventes.

Por sus destacables propiedades reológicas, la sepiolita y palygorskita pueden formar geles y suspensiones estables de alta viscosidad a bajas concentraciones de sólido, tanto en medios polares, como en no polares, si previamente se hacen organofílicas. Durante la dispersión se produce un entramado de fibras que entrapa los líquidos y aumenta la viscosidad del sistema. El comportamiento de la suspensión, normalmente no-newtoniano, depende de muchos factores (concentración de arcilla, polaridad del líquido, pH, electrolitos, etc.). La palygorskita en contacto con el agua se subdivide en diminutos cristales alistonados y, originándose una disolución coloidal y sometida a una agitación mecánica, adquiere las propiedades del sol, transformándose en gel cuando deja de ser agitada.

### 2.1.2.- Usos

La attapulgita y la sepiolita son arcillas (silicatos aluminico magnésicos) con una característica estructura en cadena (cristales aciculares de 1  $\mu\text{m}$  de longitud y 0.01  $\mu\text{m}$  de anchura). Cuando se dispersan los cristales son inertes y no hinchan, pero en un medio líquido aportan espesamiento, suspensión y propiedades tixotrópicas, aprovechadas en la obtención de productos adhesivos, cosméticos, materiales sellantes, detergentes y jabones líquidos, tintas flexográficas, pinturas de latex, pulimentos, correctores de escritura, etc. Además la attapulgita y la sepiolita (también la bentonita-Na) no floculan con electrolitos (“arcillas de agua salada”) y son estables a altas temperaturas, lo que se aprovecha para su empleo en lodos de sondeos en aguas saladas y en sondeos geotérmicos. Los lodos de sondeos con attapulgita o sepiolita presentan una mínima variación de la viscosidad y de la cohesión del gel, junto con grandes cambios en el contenido electrolítico (la attapulgita de EE.UU. produce unos 100 barriles/t).

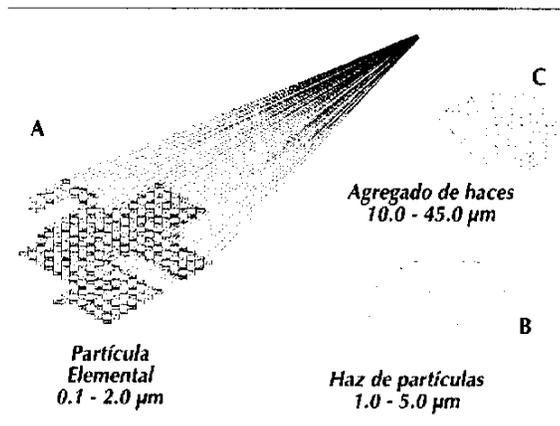


Fig. 11.- Morfología de diversas partículas de sepiolita (TOLSA, 1999a)

Tanto la sepiolita como la attapulgita pueden ser utilizadas en la solidificación e inertización de residuos tóxicos y peligrosos (metales pesados, compuestos orgánicos o inorgánicos solubles, líquidos orgánicos solubles en agua como los usados en la industria farmacéutica, en la producción de detergentes o de lubricantes no oleosos, aceites de corte, mezclas de disolventes, pinturas, etc.), principalmente en estado líquido o fluido.

La attapulgita y sepiolita presentan magníficas propiedades de absorción a causa de su estructura porosa, con cerca de 150 m<sup>2</sup>/g de superficie areal para la attapulgita y 300 m<sup>2</sup>/g para la sepiolita. Sustituyendo Fe y Mg por Al se produce un exceso de cargas negativas y el catión de cambio aumenta de 290 a 50 meq/100 g. En función de todas estas propiedades dichas arcillas se aprovechan para efectuar aplicaciones en los aditivos de las comidas de animales, en absorbentes de suelos, en portadores y diluyentes en pesticidas, excipientes de farmacia, productos de limpieza de los residuos petrolíferos y sus derivados, camas de animales domésticos, mezclas cerámicas, etc. Específicamente, junto con la bentonita-Ca y la bentonita-Na, su gran presencia desde la década pasada, tanto en EE.UU. como en Europa, en cama de animales domésticos (gatos principalmente) se ha debido a su bajo peso (400-700 kg/m<sup>3</sup> en attapulgita y sepiolita y 800-900 kg/m<sup>3</sup> en otras arcillas más pesadas como la bentonita), por la elevada capacidad de absorción de la humedad, incluyendo el elevado control del olor, la carencia de polvo, su suave color, la gran duración y la existencia de partículas redondeadas y microgranudas (1-2 mm) que aumentan el confort del gato.

En comida animal la attapulgita y la sepiolita se emplean como ligantes en las comidas peletizadas, como portadores y suplementos de los minerales, vitaminas y antibióticos; como aditivos libres de fluidos para comidas en harinas, y en lubricantes para reducir la fricción y elevar el rendimiento en los procesos de peletización. En las comidas también incrementan su eficacia y la higiene digestiva. Debido a la elevada capacidad de absorción de líquidos, las arcillas empleadas como absorbentes en suelos aumentan su resistencia mecánica al ser químicamente inertes, no reaccionando con el líquido absorbido, y no son inflamables.

Los numerosos canales y huecos (6 Å de diámetro) se cargan de moléculas de agua o cationes hidratados que se pueden eliminar al calentar a más de 500 °C. La rehidratación es lenta y la baja volatilidad material de las arcillas mejora las propiedades adsorbentes. Las arcillas secadas a 200 °C tienen una volatilidad normal.

La estructura y propiedades de las partículas de sepiolita hacen de este mineral un producto idóneo para el control de las pérdidas de agua y fertilizantes en suelos de textura arenosa, ya sean naturales o artificiales, ya que dichas partículas absorben sobre su superficie grandes cantidades de agua, evitando así el exceso de drenaje y de evaporación, y manteniendo una reserva de agua para la planta, originándose que un incremento del 29-39 % de la Capacidad de Retención de Agua del suelo proporcionaría un ahorro de hasta 275.000 l de agua por hectárea. Al mismo tiempo, la sepiolita puede retener, además del agua aportada por el riego, un alto volumen de solución de suelo, incluyendo los fertilizantes solubles y agroquímicos que van disueltos en ella. La incorporación de sepiolita al suelo también retrasa la pérdida de la fracción de agua útil (TOLSA, 1999b).

La baja carga residual de la sepiolita, con una pequeña carga negativa debido a las características del cristal y a la ruptura de la estructura en los bordes, origina que su capacidad de intercambio catiónico sea muy baja (10-15 meq/100 g) y que la interacción con los electrolitos sea muy débil,

por lo que las suspensiones de sepiolita no están afectadas por el contenido en cationes del agua utilizada y son estables en un amplio rango de pH.

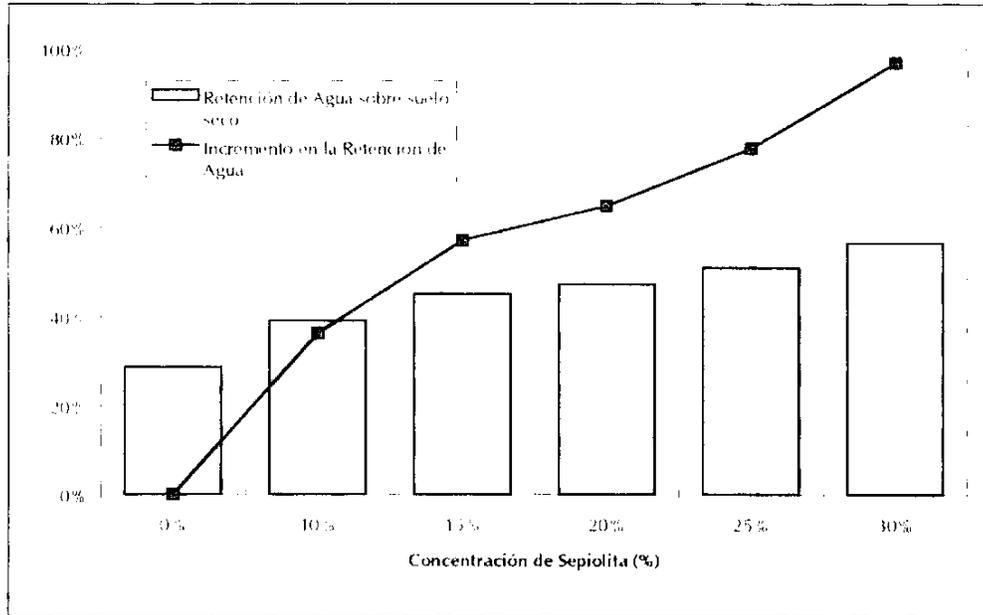


Fig. 12.- Retención de agua en mezclas de sepiolita y suelo. Test de lixiviación en columna. (TOLSA, 1999b)

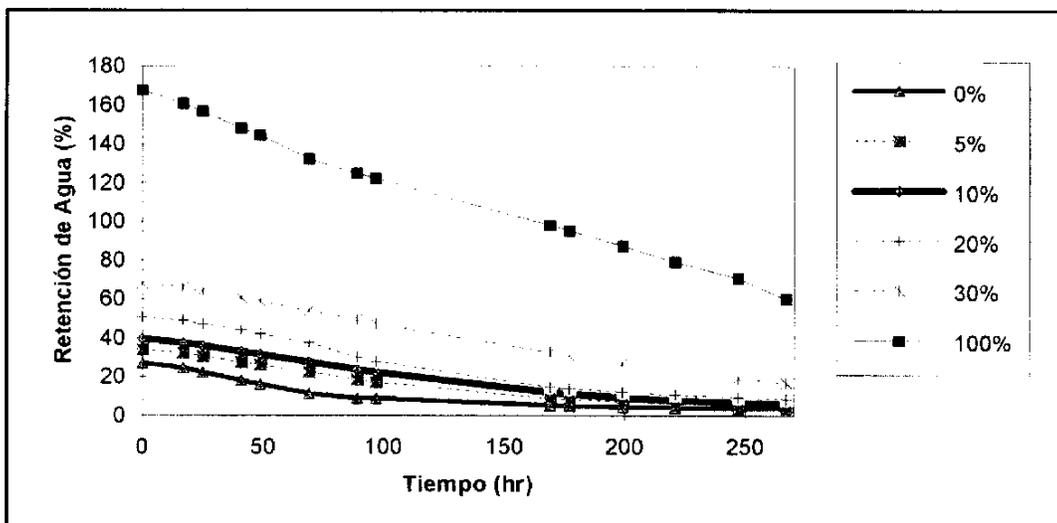


Fig. 13.- Evolución del contenido en agua del suelo, dependiendo de la concentración de sepiolita en el mismo, a una temperatura de 30 °C (TOLSA, 1999b)

El orden aproximado de absorción es el siguiente: agua > alcoholes > ácidos > aldehidos > cetonas > n-olefinas > ésteres neutros > aromáticos > cicloparafinas > parafinas (aceites decolorantes).

## **2.2.- BENTONITA**

### **2.2.1.- Propiedades físico-químicas**

El amplio rango de usos industriales, así como el interés científico de las esmectitas, radican en el conjunto de propiedades físico-químicas, únicas en los minerales de este grupo. Estas propiedades derivan principalmente de:

- el pequeño tamaño de cristal de las esmectitas
- sus variaciones composicionales
- la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar

Debido a estos factores, las bentonitas son materiales con capacidad de cambio catiónico elevada, alta área superficial y propiedades coloidales características/capacidad de hinchamiento e interacción con compuestos orgánicos.

La bentonita incluye enlaces libres de aluminio/sílice en las láminas de su estructura que se pueden dividir fácilmente en las soluciones acuosas en partículas de 0.003  $\mu\text{m}$  de anchura y 0.12  $\mu\text{m}$  de longitud. Esta facilidad de separación, junto con el desequilibrio de cargas eléctricas negativas que repelen otras en determinados medios como el agua, generando floculación, y promoviendo en el agua una excelente dispersión. La bentonita tiene cationes de cambio ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ ) y presenta gran capacidad de cambio iónico en cualquier otro mineral excepto en las zeolitas. Este cambio catiónico influye en las propiedades comerciales de las arcillas y origina que las bentonitas-Na puedan clasificarse en hinchables (bentonitas tipo Sur o Wyoming) y bentonitas-Ca ("*Fuller's earth*" del Reino Unido y bentonita meridional de EE.UU.) que tienen baja capacidad de hinchamiento. Otra diferencia fundamental es que la bentonita-Na permanece estable por encima de 400 °C mientras que ello no sucede con la bentonita-Ca.

La bentonita-Ca puede ser tratada con  $\text{CO}_3 \text{Na}_2$  originándose una bentonita-Na con importantes propiedades de hinchamiento.

#### **2.2.1.1.- Intercambio catiónico**

Los cationes del espacio interlaminar son fácilmente intercambiados con el medio. En el caso de las bentonitas, la capacidad de intercambio catiónico varía entre 60 y 170 meq/100 g. De acuerdo con Weaver & Pollard (1973), el 80 % de este valor deriva de las sustituciones isomórficas y el 20 % restante está ligado a la existencia de bordes cristalinos químicamente activos.

Los procesos de oxidación y reducción de las bentonitas tipo Wyoming se manifiestan con un color azulado en las oxidadas y amarillo en las reducidas, dependiendo del estado de oxidación del hierro coordinado octaédrico.

#### **2.2.1.2.- Hidratación e hinchamiento**

El grado de hidratación de las esmectitas está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción del agua en el espacio interlaminar trae como consecuencia la separación de las láminas que es lo que se conoce como hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son las de repulsión electrostática entre láminas, que contribuyen a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

Las esmectitas pueden llegar a experimentar una disociación completa cuando se saturan con un catión interlaminar cuya energía de hidratación sea igual o superior a la  $\text{Na}^+$ .

#### **2.2.1.3.- Absorción**

Las arcillas bentoníticas poseen alta adsorción (capacidad de atraer y retener iones o moléculas de gas o líquidos) y absorción (facilidad para asimilar e incorporar otros materiales). Al ser calcinadas aumentan su porosidad y superficie específica, y pueden admitir rápidamente hasta más del 200 % de su propio peso.

En seco presentan magníficas propiedades para ser empleadas como camas de animales domésticos, en productos usados en la depuración de aceites, en la industria farmacéutica, como portador de fertilizantes, insecticidas, etc.

#### **2.2.1.4.- Impermeabilidad**

La bentonita-Na posee elevada plasticidad y poder de lubricación, alta capacidad de corte y compresión, impermeabilidad, baja compresibilidad y consolidación, lo que permite su aplicación en ingeniería civil (recubrimientos, pantallas, prefabricados, etc.).

#### **2.2.1.4.- Área superficial específica**

La elevada área superficial que poseen las arcillas bentoníticas es aprovechada en procesos de catálisis o como portador para dichos procesos. Tal es el caso de la catálisis del Al y Si utilizada en el refinado de petróleo, mediante arcillas y tratamiento con ácido sulfúrico o hidroc্লórico, seguido con calcinación para absorber los álcalis, alcalino-térreos y hierro.

#### **2.2.2.- Propiedades coloidales**

En suspensión acuosa, y debido al proceso de hinchamiento descrito anteriormente, las esmectitas forman, a baja concentración de sólidos (5-6 %), fluidos de elevada viscosidad y tixotropía; propiedades fundamentales para su utilización en la preparación de lodos de sondeo.

En agua, las grandes laminillas de bentonita-Na dispersas en las partículas coloidales conforman una estructura gelatinosa. Puede aumentar hasta 15 veces su volumen en seco, desarrollándose una elevada viscosidad y capacidad de suspensión, con alta fuerza tixotrópica y buen poder gelificante. Con estas propiedades resulta ser un producto muy idóneo para su aprovechamiento como lodos de sondeos (13.5 kg de arcillas esmectíticas por cada mil metros perforados, en entornos de aguas muy cloruradas y duras). Su elevada viscosidad facilita el transporte y eliminación o reducción de los detritus desde el fondo del sondeo hasta la superficie, produciéndose también estabilidad en las paredes; mejorando, en general, las propiedades que pudieran aportar otras arcillas especiales que, como la attapulgita, sí resultan muy idóneas en sondeos de alta salinidad o con altas temperaturas. En esta aplicación se emplea 1/3 del consumo de arcillas bentoníticas en EE.UU.

Sus efectos reológicos también son aprovechados en la obtención de pinturas que no goteen, suspensiones fertilizantes líquidas, alimentación animal, suspensiones yesíferas y neutralizadores calizos agrícolas, etc.

Dentro de un mismo yacimiento, las propiedades de viscosidad de las bentonitas pueden ser uniformes o variar. Estas diferencias se deben, a variaciones en el grado de dispersabilidad, fundamentalmente. Los mejores valores se dan cuando el recubrimiento sedimentario no es muy potente y una gran parte del  $\text{Fe}^{2+}$  esté oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ . Valores menos altos aparecen en yacimientos con más de 10 m de recubrimiento y bajo estado de oxidación.

#### **2.2.2.1.- Interacción de sustancias orgánicas.**

Los efectos de absorción y catálisis de las esmectitas sobre muchos compuestos orgánicos son de gran importancia en las reacciones que generan petróleo, en los procesos edáficos y en la evolución de ciertos compuestos. Por esta razón en los últimos cincuenta años se han llevado a cabo numerosos estudios sobre las características de las interacciones entre esmectita y moléculas orgánicas.

Este campo de investigación ha adquirido un gran auge en las últimas décadas debido al potencial uso de las esmectitas como absorbentes de contaminantes orgánicos. Existe un número, casi indefinido, de compuestos orgánicos capaces de reaccionar de muy diferentes formas con esmectitas. La causa es la variedad de tipos de enlace posibles entre estas moléculas y las superficies de oxígeno de las láminas (Mortland, 1970).

Recientemente, se han desarrollado investigaciones sobre absorción de complejos organometálicos que dan lugar a lo que se denominan "*pillared clays*", materiales de gran actividad catalítica (Pinnavaia, 1983).

En procesos de descontaminación se añade una pequeña cantidad de bentonita al agua. La bentonita absorbe el contaminante orgánico y a continuación se procede a la floculación de la arcilla para eliminarla fácilmente del sistema.

### 3.- APLICACIONES INDUSTRIALES

#### 3.1.- PLYGORSKITA Y SEPIOLITA

Presentan una gran variedad de aplicaciones industriales, derivadas fundamentalmente de sus propiedades absorbentes, reológico-coloidales y catalíticas. Con ellas pueden prepararse suspensiones de bajo contenido en sólidos y alta viscosidad, granulares absorbentes, soportes de catalizadores o insecticidas, etc.

TABLA 9. CARCTERIZACIÓN DE LA ATTAPULGITA Y DE LA SEPIOLITA			
Análisis básicos	Definición	Norma internacional	Instrumental
<b>Humedad</b>	% de agua no estructural en muestra de producto	Inexistente	Desecador de infrarrojos Balanza de precisión Microprocesador
<b>Densidad aparente</b>	Relación peso/volumen (gr/cm <sup>3</sup> )	NF T 73-405	Probeta y balanza
<b>Absorción Westinghouse</b>	% de agua destilada sobre peso	NF V 19-002 NF X 11-501	Cono y balanza
<b>Granulometría</b>	% peso muestra por fracciones A.S.T.M.	NF ISO 2591-1	Tamizadora A.S.T.M. Balanza
<b>Resistencia mecánica</b>	Determinación de la capacidad de producción de finos	Inexistente	Molino de discos vibratorios y temporizador
<b>Naturaleza mineralógica</b>	Determinación de las fases minerales	Inexistente	Difractómetro de Rayos X

Fuente: MYTA (1999)

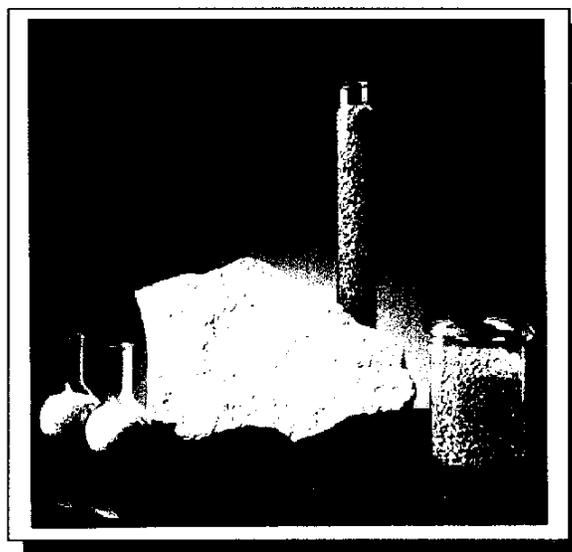


Fig. 14.- Sepiolita (MYTA, 1999)

Las propiedades físico-químicas de estos minerales son la base de sus aplicaciones tecnológicas. Estas propiedades están fuertemente relacionadas con la textura, área superficial, porosidad, morfología,

estructura y composición de los minerales, y pueden variar con tratamientos térmicos, ácidos y mecánicos. Tales tratamientos pueden eliminar los diferentes tipos de agua, alterar la superficie específica o la porosidad, destruir parcialmente la estructura, etc., y durante estos tratamientos se aumentan o mejoran algunas de las propiedades industriales de mayor interés.

La palygorskita puede absorber hasta un 200 % de su propio peso en agua y la sepiolita hasta un 250 %. La máxima absorción se alcanza cuando previamente se calienta en el intervalo 200-400 °C. La absorción es selectiva, por lo que se puede convertir en verdaderos filtros moleculares de gran utilidad en proceso de separación (filtros de cigarrillos, refinamiento de petróleo, decoloración de aceites, etc.). Por sus propiedades absorbentes también pueden usarse en la fabricación de productos de limpieza para eliminar grasas, polvo, olores, y, en general, residuos de suelos en factorías, granjas, garajes, carnicerías, etc. También se usan en camas de gatos (en una fuerte competencia con productos muy dispares) y en preparados farmacéuticos, bien como absorbentes de toxinas, bacterias y líquidos del tracto gastrointestinal, o como excipientes de principios activos.

Una de las principales aplicaciones es la preparación de lodos de sondeos, especiales para perforaciones en medios salinos, debido a su baja sensibilidad frente a la sal. El rendimiento para sepiolita puede ser de más de 150 barriles/tonelada en agua salada saturada (Álvarez, op. cit.), y de 100-125 barriles/tonelada para palygorskita (Haden & Schwint, op. cit.). La determinación de las propiedades analíticas de los diversos productos se realizan de acuerdo con los procedimientos establecidos por el American Petroleum Institute (API) y por la británica Oil Companies Materials Association.

El empleo de arcillas especiales (sepiolita y otras) en la nutrición animal optimiza los rendimientos zootécnicos y económicos, en virtud de diferentes mecanismos; contribuyen al aprovechamiento máximo de la energía del pienso, que se traduce en ventajas como el crecimiento y los índices de conversión de pienso; previene proceso diarreicos, con especial incidencia en animales jóvenes, ejerciendo una protección de la mucosa gastrointestinal, reduciendo las ulceraciones, etc.; mejoran la consistencia de las heces al absorber el exceso de líquidos. En la tecnología de piensos, aumentan la calidad de los piensos granulados, permitiendo incrementar la cantidad de ingredientes líquidos, grasas, melazas y subproductos, y mejoran la cohesión y durabilidad de los gránulos; optimizan los rendimientos y la duración de las máquinas granuladoras, acondicionadoras, etc.; fluidifican los piensos harinosos y contribuyen al soporte inerte idóneo para las premezclas vitamínico-minerales o medicamentosas (TOLSA, 1999b).

Entre las nuevas aplicaciones se encuentran la posibilidad de sustituir a los asbestos en cementos (Castell et al., 1987), la formación de complejos estables con colágeno que puedan usarse en la fabricación de biomateriales (Álvarez et al., 1985), el actuar como soporte de bacterias metanogénicas para la producción de biogas a partir de aguas residuales (Pérez Rodríguez et al., 1989), y otros usos en protección ambiental, agricultura, alimentación, catalizadores, etc., que los sitúan entre los minerales industriales de mayores posibilidades futuras.

**TABLA 10. SEPIOLITA COMO AGENTE DE LIMPIEZA (\*)**

Composición	sepiolita activa
Apariencia	polvo fluido
Color	crema
pH (10 %, 24h)	9.0
Viscosidad Brokkfield, 100 rpm 25 ° C (cP)	5.500
Poder de absorción (D.O.P.) (%)	180
Densidad aparente (g/l)	320
Rebote (%)	0

(\*) Supermold

Fuente: TOLSA (1999a)

Como agente de limpieza activo para el tratamiento de superficies en fachadas, monumentos, etc., los productos sepiolíticos facilitan la extracción de sales y la eliminación de la humedad.



Fig. 15. - Tratamiento de fachadas y monumentos (producto sepiolítico Supermold) (TOLSA, 1999a)

En la aplicación de arcillas especiales en los procesos de solidificación e inertización de residuos (tóxicos o peligrosos, principalmente en estado líquido o fluido) no es conveniente que los volúmenes de expansión sean mayores del 25 % al incrementar notablemente los costes del vertido del producto final.

TABLA 11. SOLIDIFICACIÓN DE RESIDUOS LÍQUIDOS		
RESIDUO	ABSORBENTE	
	SEPIOLITA 30/60 D	
	Absorbente sólido g/residuo líquido, l	Expansión de la mezcla solidificada sobre el líquido original (%)
NaOH 50 %	350	23
Metanol/agua 25 %	400	15
Etilenglicol	800	14

La mezcla vierte a 750 g/l.  
Fuente: TOLSA (1999)

La palygorskita y la sepiolita son buenos agentes tixotrópicos, espesantes, e idóneos en cargas y estabilizantes, por lo que se usan en pinturas, caucho, alimentos, industria química, etc. Por su gran superficie específica son buenos catalizadores. Pueden formar compuestos organo-minerales por reacción entre el reactivo orgánico y los grupos silanoles de la superficie del mineral. En su aprovechamiento como carga inerte para la aglomeración de pellets o gránulos de piensos compuestos para comida animal se aporta 0.5-1.5 % de arcillas especiales.

**TABLA 12. SEPIOLITA MICRONIZADA. APLICACIONES**

<b>Mercado/Aplicación</b>	<b>Función/Propiedades en Formulación</b>
<i>Adhesivos y selladores</i> Adhesivos bituminosos Adhesivos epoxi Másticos y juntas bituminosas y epoxi Selladores bitumen-elastómero Selladores bitumen-elastómero	Espesante y aditivo tixotrópico Espesante y aditivo tixotrópico Espesante Control de nivelado Soporte de plastificante
<i>Emulsiones asfálticas</i> Emulsiones catiónicas Emulsiones aniónicas Emulsiones asfalto-cemento Emulsiones no-iónicas	Mejora la resistencia al agua del recubrimiento. Espesante y agente antidescolgado Espesante y agente antidescolgado Espesante Emulsionante
<i>Láminas asfálticas</i> Aislamiento sonoro y térmico en automóviles e instrumentación eléctrica. Láminas magnéticas y con carbonato cálcico	Mejora la absorción de aceite, estabilidad térmica, propiedades de flujo durante el estufado, propiedades de moldeo. Disminuye la formación de grietas. Superficies suaves y homogéneas. Puede sustituir fibras celulósicas.
<i>Bútumenes en disolventes</i> Asfaltos en disolvente (adhesivos en frío) Recubrimientos anticorrosivos Paneles de silicato cálcico	Espesante y agente tixotrópico Espesante y agente tixotrópico Control de las propiedades de flujo. Aglomerante
<i>Detergentes</i> Pulidores para maderas Detergentes en pasta (base acuosa y disolvente)	Agente en suspensión Espesante
<i>Lodos de sondeos</i> Sondeos hidrotermales	Agente de suspensión y espesante
<i>Recubrimientos epoxi</i> Suelos autonivelantes y recubrimientos	Espesante y agente tixotrópico. Usado como post-aditivo
<i>Suspensiones fertilizantes</i> Suspensiones convencionales Suspensiones concentradas	Agente de suspensión Agente de suspensión
<i>Cemento reforzado con fibras</i> Tubos, piezas moldeadas e inyección. Método Magnani Láminas, piezas moldeadas e inyección	Mejora la adhesión interlaminar. (Moldeo: mejora homogeneidad) Mejora la adhesión interlaminar. Buena formación de lámina
<i>Fricción</i> Embragues Frenos  Recubrimientos para fundición Grasas	Ayuda de proceso. Absorción de aceite Facilita la apertura de la fibra arámda neutralizando su carga electrostática. Mejora la resistencia en verde al aumentar la homogeneidad de la mezcla en la etapa de premoldeo Agente de suspensión para el material refractario Espesante
<i>Aglomerante de tamices moleculares</i> Absorbente de humedad para dobles ventanas	Aglomerante de zeolitas
<i>Morteros y hormigones</i> Gunitado y proyección de morteros Morteros de reparación	Disminuye el rebote y aumenta el espesor de la lámina proyectada Espesante. Sustitución de espesantes celulósicos
<i>Pinturas</i> Pinturas en emulsión  Pinturas texturadas Pinturas en disolvente Pinturas multicolor	Co-espesante. Mejora el descolgado en pinturas espesadas con celulosas. Mejora la sínresis en pinturas espesadas con poliacrilatos Espesante y agente antidescolgado Aditivo reológico Mejora la estabilidad de las gotas de aceite coloreadas en agua
<i>Plastisoles</i> Revestimientos para bajos de coches	Espesante y agente tixotrópico
<i>Poliésteres</i> Tapa del delco de resina fenólica-poliéster Porcelana	Carga Suspensión del vidrioado. Espesante y agente de suspensión. Sustituye CMC. Evita biocidas
<i>Caucho</i> Tapones para productos farmacéuticos Perfiles extruidos para coches Flocados  Recauchutado Suelas de zapatos	Elimina el olor del caucho Con cauchos EPDM, evita el hinchamiento cuando la mezcla atraviesa la boquilla extrusora En cauchos nitrílicos, reemplaza parte del negro de humo y mejora la adhesión de las fibras de nylon al caucho Cauchos con alto contenido en aceite Carga semirreforzante. Sustitución parcial del negro de humo
<i>Adhesivos para baldosas cerámicas</i> En polvo y pasta. En base cemento y resina Ceras	Co-espesante y agente antidescolgado. En ambos casos se usan conjuntamente con MC o HEC Agente decolorante

productos PANGEL y PANSIL

Fuente: TOLSA (1999b)

### 3.2.- BENTONITA

Clásicamente, desde el comienzo de la utilización industrial de las bentonitas, han sido tres los mercados que han acaparado la mayor parte de la producción:

- arenas de moldeo para la industria metalúrgica
- preparación de lodos de sondeo, especialmente en la industria del petróleo
- peletización de menas

En la Tabla 13 se muestran las principales aplicaciones de las bentonitas, divididas en dos categorías, en función del tonelaje consumido en cada aplicación.

TABLA 13. APLICACIONES PRINCIPALES DE LAS BENTONITAS	
Consumidores de grandes tonelajes	Consumidores de pequeños tonelajes
Ligantes en arenas de moldeo	Pintura
Lodos de perforación	Cosmética
Filtrado, decoloración	Medicamentos
Peletización	Cerámica, esmaltes
Purificación de agua	Abonos
Absorbente	Detergentes
Carga en pesticidas	Catálisis
	Adhesivos
	Almacenamiento de residuos radioactivos

Fuente: Odom (1984)

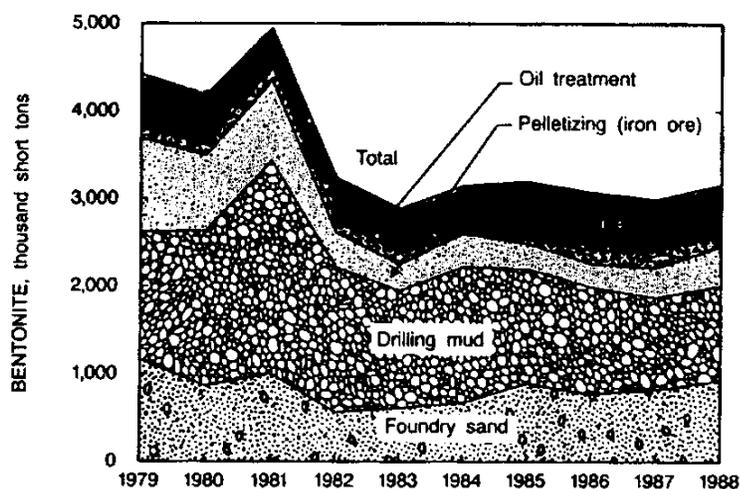


Fig. 16.- Usos de la bentonita en EE.UU. (Elzea & Murray, 1994)

Las principales aplicaciones de la bentonita se repartieron entre los sectores de las arcillas clarificantes (refinado de aceites, filtrados y decolorantes), lodos de sondeos y peletización de minerales de hierro; siendo importante, desde 1950 en EE.UU., el empleo de la bentonita tipo Wyoming en el proceso de la taconita.



Las demandas de bentonita se incrementaron durante la Segunda Guerra Mundial. En 1966 se produjeron más de 2 Mt, originándose la cifra máxima de 4.5 Mt en 1978.

### **3.2.1.- Arenas de moldeo**

Su uso se introdujo hacia 1920, empleándose en las fundiciones de acero y constituye el principal mercado para las bentonitas en Europa. Están compuestas de arena y arcilla, generalmente bentonita, que proporciona cohesión y plasticidad a la mezcla, facilitando su moldeo y dándole resistencia suficiente para mantener la forma adquirida después de retirar el molde y mientras se vierte el metal fundido. La bentonita es esencial para que se realice la unión de los granos de las arenas en los ciclos de moldeo y fundición, aportando al molde un destacable grado de deformación plástica, una mejora de la distribución de los tamaños de las partículas y de la estabilidad térmica, elevando la fuerza de compresión en caliente, facilitando la formación de gel, optimizando el hinchamiento, lixiviando el Ca y mejorando el tiempo de formación y la resistencia del producto.

En EE.UU. se emplean en fundición unas 680.000 t/año de arcillas premezcladas y sólo se aprovechan unas 150.000-200.000 t/año de arcillas íntegras. La aplicación de la bentonita para la obtención de piezas de fundición se distribuye de la siguiente forma: automóvil (35 %), cañones (15 %), defensa, 10 (%), construcción (6 %), ferrocarril (5 %), válvulas (5 %), farmacia (3 %), bombas (2 %), otros (19 %). La importancia del consumo de bentonita en este sector se pone de manifiesto al constatar que las arenas de fundición se incluyen en el 60 % de las fundiciones realizadas y que el valor de las piezas de fundición obtenidas excede los 21.000 M\$ con un total de 13 Mt (Morrison, 1999). Sin embargo, en los próximos años se prevé un descenso del consumo de bentonita de un 6 %, incluso de hasta un 10 %; especialmente en la obtención de piezas de fundición, al incrementarse el uso de metales no férreos y plásticos, el declive en la obtención de hierro gris, etc.

La composición de una arena mezclada para altas presiones de moldeo suele incluir 5-7 % de bentonita, 2.5-3.5 % de agua, 0.5 % de almidón que mejora las características de deformación, y probablemente más del 3 % de polvo de carbón o un producto similar. Las principales especificaciones que se requieren en la bentonita dedicada a esta aplicación se refieren a:

- contenido en agua
- pH
- contenido en óxidos de calcio
- límite líquido

Además son importantes y varían en función del proceso de fundición, la resistencia en verde y en seco, la resistencia a la compresión con calor, la flexibilidad y la durabilidad de la mezcla.

Su excelente poder de cohesión en bruto (mejorado en caliente), elevado poder de formación, fuerza del gel y baja permeabilidad se aprovecha, empleando alrededor del 4-6 % (hasta 10 %) de bentonita, para unir los granos de arena durante el proceso de moldeo y los ciclos de fundición. Además de la bentonita, en las modernas formulaciones, se incluyen cenizas de carbón (para mejorar el acabado de la superficie), celulosa, cereales, almidón (para mejorar las características de deformación). Se juega así un papel crítico durante la separación del molde y manteniendo íntegra la estructura del mismo durante el vertido y la solidificación del metal.

Se emplean tanto la bentonita-Na como la bentonita-Ca, pero especialmente la sódica es más estable para altas temperaturas (acero de fundición, hierro dúctil o maleable, hierro gris pesado o medio, varios metales no férreos), mientras que la cálcica se restringe a los procesos de baja

temperatura mejorando la producción de complicadas fundiciones (hierro gris, hierro dúctil, hierro maleable, aleaciones no férreas).

**TABLA 14. PROPIEDADES DE LAS BENTONITAS EMPLEADAS EN ARENAS MOLDEO**

<i>Bentonitas-Na</i>	<i>Bentonitas-Ca</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• agente de unión</li> <li>• aumento de la fuerza de compresión en seco</li> <li>• aumento de la fuerza de compresión en caliente</li> <li>• rápida adhesión</li> <li>• aumento del rango de humedad del moldeo</li> <li>• aumento de la durabilidad</li> <li>• tolerancia al desarrollo de pequeñas desviaciones</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• agente de unión</li> <li>• aumento de la fuerza de compresión en bruto</li> <li>• ayuda en el proceso de agitación, rebajando la fuerza de retención en caliente</li> <li>• se precisa baja presión para elaborar los moldes uniformemente compactos</li> <li>• reduce la penetración mecánica</li> <li>• aporta buenas calidades de flujo</li> </ul>

Kendall (1996)

**TABLA 15. CARACTERÍSTICAS DE LAS BENTONITAS EMPLEADAS EN ARENAS MOLDEO**

VENTAJAS	INCONVENIENTES
<ul style="list-style-type: none"> <li>• economía relativa para muchos materiales en crudo</li> <li>• elevada aceptación medioambiental</li> <li>• elevada reciclabilidad de materiales en bruto</li> <li>• apta para amplio rango en aleaciones no férreas, hierro fundido y acero</li> <li>• apta para amplio rango de tamaños y formas</li> <li>• costo efectivo para producciones pequeñas o grandes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• desaconsejable para espesores &lt; 5 mm</li> <li>• las dimensiones y superficie final pueden modificarse al variar los sistemas de fundición</li> </ul>

Kendall (1996)

**TABLA 16. CARACTERÍSTICAS DE LAS BENTONITAS EMPLEADAS EN FUNDICIÓN**

VENTAJAS	INCONVENIENTES
<b>BENTONITAS SÓDICAS</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• buena consistencia en verde, junto con destacada robustez en caliente y seco</li> <li>• óptimas en caliente (protegen a los moldes del agrietamiento y la ruptura durante los procesos de vertido y enfriamiento)</li> <li>• alta capacidad de tensión en húmedo y muy buena durabilidad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• baja capacidad de flujo</li> <li>• dificultad de pulverización</li> </ul>
<b>BENTONITAS CÁLCICAS</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• buena robustez en verde</li> <li>• rápida pulverización</li> <li>• buena respuesta a las vibraciones</li> <li>• buena capacidad de flujo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mal desmoldeo</li> <li>• poca durabilidad</li> </ul>

Morrison (1999)

Las tentativas iniciadas en 1965 por Steel Founders Society of America (SFSA), Norma 13T-65, precisan las características de la bentonita tipo Western, con un contenido en agua inferior al 12 %, incluso al 6 %, un pH igual o superior al 8.2, un contenido en óxido de calcio inferior al 0.7 %

y un límite líquido no inferior a 600 ni superior a 850. La metodología para la caracterización de las arenas de fundición fueron establecidas por la American Foundrymen's Society en 1962 y 1963.

### **3.2.2.- Lodos de sondeo**

Constituye el segundo mercado de las bentonitas. Comenzó a utilizarse la bentonita en la preparación de lodos en California a principios de siglo. La función del lodo consiste en eliminar las irregularidades y desprendimientos producidos durante la perforación, evitando su sedimentación cuando se para el sondeo, lubricar el taladro y formar una película impermeable en las paredes del pozo que evite la penetración del agua desde el lodo a la formación rocosa.

Cuando se sumergen en agua, extensas escamas de bentonita-Na se dispersan en las partículas coloidales (fracción fina, 1-100  $\mu\text{m}$ ) activando la energía electroquímica incluida en el entramado cristalino y dilatándole (hinchando de 15 a 30 veces el volumen seco original sin ser agitado), viscosidad (resistencia al flujo) y tixotropía (fuerza del gel). Estas propiedades se aprovechan en los lodos de sondeos aportando suspensión a los agentes pesados y de perforación, originando un recubrimiento impermeable en el sondeo previniendo las migraciones líquidas o gaseosas, estabilizando las paredes y lubricando el taladro en cualquier tipo de sondeo para exploración o producción de gas y petróleo, agua o exploración general. También actúa como agente emulsionante en las mezclas de petróleo-agua en los fluidos de perforación, por acumulación de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos a través de actividades de absorción, adsorción y químicas. La viscosidad aportada durante el sondeo mejora la perforación y facilita el escape hacia la superficie de los desperdicios originados. La hectorita también posee propiedades similares. La bentonita puede suponer el 2-5 % del peso total del agua del lodo del sondeo en los tipos superficiales o medios.

En lodos para sondeos a altas temperaturas o con altos ángulos cada vez se están utilizando más los lodos sintéticos o los basados en aceites. Estos nuevos tipos de lodos requieren el 1-2 % de bentonita o su equivalencia en polímeros reemplazando a las arcillas.

Muy simplíficadamente, los fluidos de sondeo se presentan en tres tipos básicos:

#### **- Lodos basados en agua (WBMs)**

Comprenden, esencialmente, cierta cantidad de barita, bentonita y aditivos suspendidos en agua. Pueden estar basados en agua fresca, salmuera o una emulsión de aceite dispersada en el agua. Presentan limitaciones de actuación particularmente en pozos profundos o de elevado ángulo, así como en los realizados a altas temperaturas o en esquistos hidratables, por lo que en ellos se emplean lodos basados en aceites y en productos sintéticos, empleándose los basados en agua fundamentalmente en sondeos y pozos poco profundos o en las partes más superficiales. La Agencia de Protección de Medio Ambiente Americana estima que casi todos los pozos poco profundos (< 10.000 pies) y alrededor del 85 % de los pozos más profundos se taladran usando lodos basados en agua, aunque en estos ahora también se emplean polímeros para complementar o reemplazar a la bentonita y otras arcillas.

#### **- Lodos basados en aceite (OBMs)**

Puede tratarse de emulsiones en las que el agua o la salmuera se dispersan en aceite o bien de lodos puramente basados en aceite. Actualmente están basados principalmente en aceites minerales, en lugar de gasoil, el cual ha sido proscrito por razones medioambientales. El uso de lodos de aceites minerales está estrictamente controlado. Se usan lodos basados en aceite allí donde el uso de los basados en agua sería peligroso, técnicamente imposible o antieconómico o bien allí donde se deba actuar con alta precisión.

- Lodos basados en productos sintéticos (SBMs)

Se corresponden con la más moderna generación de lodos. Están basados en productos sintéticos, formulados para alcanzar las ventajas técnicas de los basados en aceites y sin generar problemas de polución, aunque deben competir con que los anteriores puede incluir refuerzos en la lubricación, así como lograr mejores características de limpieza del agujero del sondeo y tasas de penetración más rápidas. Los lodos basados en productos sintéticos inicialmente se basaron en cualquier éster, diéster o polialfaolefinas pero actualmente, una segunda generación de lodos se ha desarrollado a partir de alfaolefinas lineales y olefinas isomerizadas, con amplias ventajas técnicas y medioambientales, aunque no siempre se compensa su alto coste por barril.

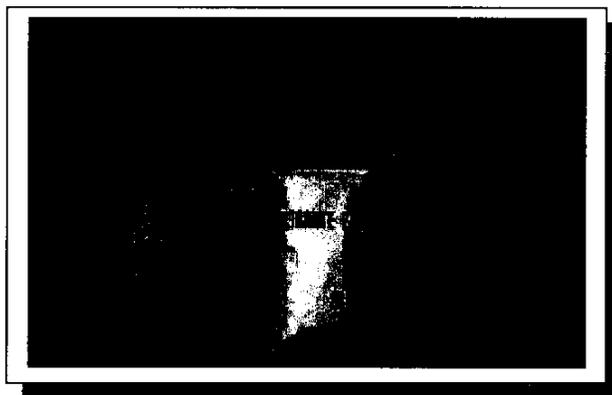


Fig. 17.-Productos bentoníticos para sondeos y obra civil (BENESA, 1999)

En cualquier caso, en lodos para sondeos a altas temperaturas o con altos ángulos de inclinación, cada vez se están utilizando más los lodos sintéticos o los basados en aceites. Estos nuevos tipos de lodos requieren el 1-2 % de bentonita o su equivalencia en polímeros, reemplazando a las arcillas.

Las especificaciones de las bentonitas destinadas a este uso se refieren principalmente a viscosidad y propiedades reológicas relacionadas con ella, pérdida de fluidos y residuos en tamizado húmedo y seco (Tabla 17).

**TABLA 17. ESPECIFICACIONES PARA LODOS DE SONDEO<sup>1</sup>**

Flujo (cm <sup>3</sup> /t)	25.4	Pérdida por filtrado (ml)	5.0
Humedad (% peso)	12.5	Residuo (% peso)	2.5 máximo
Análisis en seco (% en peso)	98 mínimo		

<sup>(1)</sup>- Oil Companies Materials Association (OCMA)  
Fuente: Doval Montoya (1992)

La “bentonita tipo Wyoming”, característica por su elevada viscosidad, es la que más se utiliza en el mundo para preparación de lodos de perforación, de acuerdo con los requisitos anteriormente mencionado, empleándose la “bentonita tipo Texas”, en sondeos poco profundos.

**3.2.3.- Peletización**

Debido al desarrollo de las técnicas de peletización de menas, a finales de los 50, la demanda de bentonita experimentó un gran auge. Su función en este proceso es la de aglomerante, para

peletizar el material previamente pulverizado durante las tareas de separación y concentración. La proporción en peso de bentonita utilizada es de un 0.5 %, en la mayor parte de los casos.

Aunque no existen especificaciones estandarizadas para este uso las bentonitas-Na (naturales o activadas) son las empleadas, puesto que son las únicas que forman buenos pellets con la resistencia requerida en bruto y en seco, así como por su elevada resistencia mecánica tras la calcinación.

La bentonita-Na posee una excelente plasticidad, fuerte adherencia en seco, y elevado poder mecánico, tanto seca como calcinada, por lo que desde los años 50 se emplea en la peletización de los minerales de hierro (magnetita y hematites) de grano fino. Para formar los pellets se añaden 6-8 kg de bentonita-Na a cada tonelada de mineral seco de hierro. Sin embargo siempre que sea posible se reduce el contenido de bentonita, ya que ello incrementa la presencia de sílice no deseada. Los cementantes orgánicos, a precios competitivos, producen ciertos problemas y a veces se emplean los cementantes equivalentes formados por calizas y dolomías.

En esta aplicación, la bentonita tenderá a ser sustituida por otros materiales que ardan completamente e incluso suministren energía térmica adicional durante el proceso de combustión en el alto horno.

#### **3.2.4.- Absorbentes**

La bentonita presenta una alta absorción, considerándose ésta como la capacidad de asimilar e incorporar otros materiales.

La bentonita es muy higroscópica y, cuando se muele y seca al 5 % de humedad, absorbe rápidamente la humedad de su entorno, propiedad que es aprovechada en la obtención de camas para animales domésticos, peletización de comidas para animales, portador de pesticidas, control de desperdicios y residuos, estabilización de suelos, etc. Tiene la ventaja de absorber hasta 5 veces su propio peso en líquido y tiende a formar grumos cuando se humedece, permitiendo una fácil separación (ITGE, 1989).

La bentonita-Na, junto con la bentonita-Ca y la attapulgita, se ha convertido en el principal ingrediente empleado en las camas de animales domésticos, producto que se ha hecho tan popular en EE.UU. y Europa desde los años 80. Además de presentar una gran capacidad de absorción de humedad, control del olor, ausencia de polvo, suave color y larga duración, las partículas son redondeadas y microgranulares (1-2 mm), lo que permite al gato tener una mayor comodidad.

En EE.UU. especialmente, las características de la bentonita-Na en comparación con la bentonita-Ca y otras arcillas especiales del mercado estadounidense, han proporcionado un despegue espectacular en el empleo de aquella para camas desechables de animales domésticos (“scoopable pet litters”), tanto por su calidad y comodidad en la sociedad urbana como por su precio, aunque diferenciándose que el mercado de estos productos alcanza el 65 % en la costa Oeste americana y sólo el 42 % en la costa Este (Landis & Gaylord, 1999).

La dependencia de este mineral (bentonita) en el mercado americano contrasta con la existente en Europa respecto a la sepiolita (y attapulgita) o con otro tipo de productos en el ámbito asiático. Ello está en parte condicionado, a las reservas de los productos básicos existentes en cada región. Mejoras especiales como color, olor, granulometría especial, envases, precios, etc. condicionan la distribución y aplicación de estos productos arcillosos para camas de animales domésticos.

En la aplicación de la bentonita para cada tipo de uso se diferencia notablemente su granulometría, que en el mercado norteamericano se corresponde según Landis & Gaylord (op.

cit.) con: cama desechable (“scoopable”) (0.20-2 mm), lecho tradicional (0.30-5 mm), productos especiales (0.03-0.7 mm), lodos de sondeos (0.3-1 mm), agente portador (0.2-0.7 mm).

La bentonita también sirve para tratar alimentos para animales, pudiendo incluir vitaminas, minerales y antibióticos. Una vez ingerida, la bentonita ralentiza el avance de la comida a través del aparato digestivo, aumentando la absorción de nutrientes y se ha comprobado que esto permite elevar el peso, la producción de huevos en las gallinas y de leche en las vacas.

Como absorbentes industriales las arcillas precisan tener una adecuada dureza mecánica y resistencia a la abrasión, así como buena estabilidad química y resistencia al fuego. Las arcillas no hinchables mantienen su cohesión granular cuando se humedecen, sin volverse resbaladizas.

### 3.2.5.- **Adsorbentes**

La bentonita presenta buena adsorción, siendo ésta la capacidad de atraer y mantener iones o moléculas de gases o líquidos. La bentonita-Ca adsorbe la humedad más rápidamente, pero la bentonita-Na tiene mayor capacidad.

La bentonita-Ca puede ser tratada con un ácido inorgánico (montmorillonita activada) con el fin de eliminar impurezas (calcita), realizar intercambio de calcio bivalente por iones monovalentes de hidrógeno y lixiviar iones férricos, ferrosos, aluminicos y magnésicos; con lo que se altera la estructura cristalina y se aumenta el área de la superficie específica y la porosidad.

La bentonita se utiliza para adsorber impurezas como cera, alquitrán y otros materiales extraños, y de este modo aclarar, decolorar, desodorizar, deshidratar o neutralizar los líquidos (refinado de aceites animales o vegetales: lino, algodón, palmera, cacahuete, aceitunas, girasol; vinagre, vino, cerveza, azúcares). También adsorbe impurezas y bacterias coaguladas y ablanda el agua, eliminando las sales de Ca y Mg, por lo que se utiliza en la depuración de aguas y residuos.

En la Tabla 18 se representa el comportamiento de distintas variedades de un producto bentonítico comercial (VOLCANSIL), en tratamientos sobre aceites vegetales y grasas animales.

**TABLA 18. COMPORTAMIENTO DEL VOLCANSIL EN EL REFINADO DE ACEITES Y GRASAS**

	F-15	D.E.	D.E. 22	D.E. 100	D.E. 200	H.S.	A.M.28
<i>Oliva</i>							
<b>Orujo</b>							
<b>Girasol</b>							
<b>Soja</b>							
<b>Palma</b>							
<b>Palmiste</b>							
<b>Aceites minerales</b>							
<b>Parafinas</b>							
<b>Ceras</b>							

Fuente: BENESA (1999)

### 3.2.6.- **Ingeniería Civil**

El empleo de bentonitas en la ingeniería civil, que empezó en los años 50, se ha desarrollado mucho en las últimas décadas y probablemente es la que seguirá en importancia en un futuro muy corto a los tres campos clásicos: arenas de moldeo, lodos de sondeo y peletización de menas.

En este campo de aplicación se utilizan las mismas propiedades que la hacen adecuada para preparar lodos de sondeo, como son su capacidad de hinchamiento y de formación de geles, en agua, así como su capacidad impermeabilizante para la estabilización de charcas, trincheras, etc.

Además de las propiedades gelificantes y tixotrópicas, la bentonita-Na tiene buena plasticidad y facilidad de lubricación, resistencia a la compresión y a la cizalla, impermeabilidad y baja compresibilidad y consolidación; siendo todas estas características las que se aprovechan en los campos de la ingeniería civil. Así, el 3-10 % de bentonita-Na en pasta ("slurry") se emplea en la estabilización de muros subterráneos (bordes de fosos, diafragmas y construcción de los muros de sujeción) y un 3-5 % de la bentonita-Na en pasta proporciona sostén a la cara delantera de las máquinas cortadoras, aportando soporte al frente y estabilización en la tunelación.

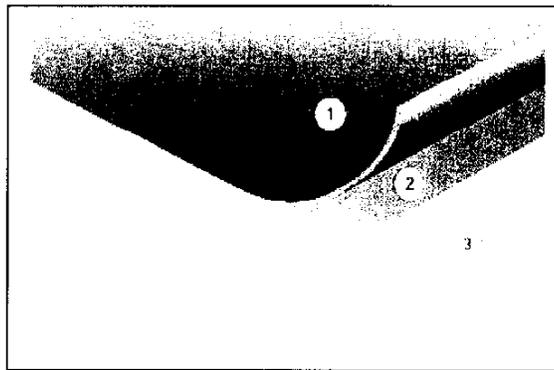


Fig. 18.- Membranas impermeables (DUKA IBÉRICA, 1999)  
1.- Geomembrana; 2.- Compuesto de bentonita de sodio / caucho butilo; 3.- Película hidrosoluble

La bentonita-Na constituye una excelente barrera fluida y es, además, sellante de baja permeabilidad. Su elevado poder de hinchazón incrementa el efecto de ocupación de espacios vacíos, actuando como un estabilizador de residuos a la vez que eliminan metales pesados de las aguas contaminadas (escombreras y vertederos, aguas residuales y charcas de efluentes industriales, sellados de sondeos, construcción de presas, canales, embalses, zanjas).



Fig. 19.- Lodos de perforación con bentonita (VOLCANGEL) y pantallas continuas para obra civil (BENESA, 1999)

Los métodos de instalación varían e incluyen una mezcla de aproximadamente el 5-8 % de bentonita de - 200 mallas con suelo para constituir una capa enriquecida en suelo compactado (30 cm de espesor) que forma la base de la barrera. Alternativamente o como complemento la bentonita puede incorporarse entre las capas de tejido sintético, tales como el polipropileno trenzado o no trenzado o el polietileno de alta densidad, formando una arcilla geosintética (“geo-arcilla”). La capa culminante es permeable, para permitir que la bentonita encapsulada se hinche y así producir una capa flexible autosellante e impermeable.

En esta línea, y recientemente, se está desarrollando la aplicación de la elevada superficie específica y capacidad de cambio de las esmectitas para la eliminación y almacenamiento de residuos tóxicos, en especial residuos radioactivos. La bentonita, previamente compactada, se emplea en los almacenamientos subterráneos de residuos nucleares como material de sellado de los contenedores que contienen el residuo e incluso de su entorno subterráneo, para así facilitar la retención de radioisótopos de larga vida.

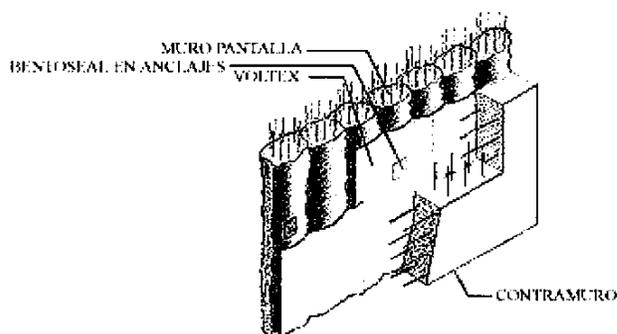


Fig. 20.-Manta de geotextiles con bentonita (VOLTEX) (DUKA IBÉRICA, 1999)

Otros usos en ingeniería civil incluyen protecciones para enterramiento de cables eléctricos, en combinación con cemento o silicato sódico en la masa, y como un aditivo al cemento o al hormigón para aumentar la trabajabilidad y la distancia de bombeo.

TABLA 19. OTROS USOS DE LA BENTONITA EN INGENIERÍA CIVIL		
APLICACIÓN	PAPEL DE LA BENTONITA	PARTICULARIDADES
<ul style="list-style-type: none"> <li>• diafragma</li> <li>• trinchera</li> <li>• muros de contención</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• soporte de excavaciones hasta el hormigón, penetrando en el suelo y creando una membrana impermeable</li> </ul>	3-10 % de pasta de bentonita-Na estabiliza y aporta cohesión a los muros enterrados
<ul style="list-style-type: none"> <li>• sondeos de pilotaje</li> <li>• asentamientos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• prevenir hundimientos</li> <li>• lubricar el corte de las herramientas</li> <li>• revestir las pilas</li> </ul>	se puede añadir directamente bentonita molida para formar una pasta con el agua subterránea
<ul style="list-style-type: none"> <li>• protección de entubación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• facilita la lubricación</li> <li>• sella las juntas</li> </ul>	3 % en peso de bentonita, aumenta la trabajabilidad y permite ampliar la distancia de bombeo
<ul style="list-style-type: none"> <li>• aditivos de cemento / hormigón</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• aumenta la trabajabilidad</li> <li>• reduce la exudación de humedad</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• cuevas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• consolidación y estabilización o sellado del suelo</li> </ul>	la mezcla de agua y bentonita puede combinarse con silicato Na o cemento para modificar los tiempos de asentamiento

<ul style="list-style-type: none"> <li>• túneles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• soporte del frente y estabilización de la tunelación en condiciones difíciles</li> <li>• lubricar el corte de los taladros</li> <li>• controlar los movimientos de sólidos</li> </ul>	una pasta con 3-5 % de bentonita mantiene la presión en el frente de corte de la tuneladora, soportando aquél. Con la pasta transporta a superficie el material excavado
<ul style="list-style-type: none"> <li>• enterramientos eléctricos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mezcla de tierras con la bentonita alrededor de los cables enterrados</li> </ul>	aporta una seguridad media en caso de rotura del cable
<ul style="list-style-type: none"> <li>• arrastres sólidos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• aumenta la lubricación</li> <li>• previene el asentamiento</li> </ul>	adición de más del 3 % (peso) de bentonita

Fuente: Kendall (1996)

### 3.2.7.- **Bentonita tratada**

Las bentonitas activadas con ácido se emplean desde hace varios años para el desarrollo de color en leucocolorantes y en papeles copia sin carbón.

La bentonita-Na, tratada con compuestos organofílicos ("*arcillas orgánicas*"), cuando se añade a un sistema orgánico líquido altera las características reológicas (viscosidad, suspensión sólida y tixotropía), empleándose en la obtención de papel para copia sin carbón, cosméticos, lodos de sondeos, geles de grasas, pinturas, tintas de imprimir, aceites refinados, disolventes. Pueden producirse Si y Al catalíticos a partir de arcillas como la bentonita por tratamiento ácido y calcinación para eliminar álcalis y alcalinotérreos, utilizándose en refinado de petróleo.

### 3.2.8.- **Cargas**

La elevada superficie específica de la bentonita le confiere a este material una gran capacidad de absorción y adsorción. Debido a esto se emplea en decoloración y clasificación de aceites y otras sustancias. Se utiliza además como soporte de productos químicos, como por ejemplo, pesticidas e insecticidas, posibilitando su distribución de manera homogénea.

Algunas bentonitas-Ca son muy blancas (bentonitas blancas) y se emplean para estabilización de las emulsiones y como agente gelificante (cosméticos, tocadores y productos domésticos), como plastificante (cerámicas eléctricas) y como agente suavizante (detergentes).

### 3.2.9.- **Otros usos**

Debido a su elevada capacidad de cambio catiónico, posibilitan un elevado número de aplicaciones. El intercambio de sus cationes en posición interlaminar por cationes orgánicos, permite hacer hidrofóbica la naturaleza hidrofílica de su superficie. Así se obtuvieron las denominadas "*bentonitas organofílicas*", capaces de hinchar y dispersarse en disolventes orgánicos y que pueden utilizarse como agentes gelificantes, tixotrópicos o emulsionantes, en pinturas, grasas, lubricantes, plásticos, cosméticos, etc.

En la industria cerámica resulta un producto adecuado para mejorar los esmaltes; usándose, en el proceso de engobe, junto con agua, cuarzo, arcilla, caolín y TPF, formando barbotina; ofreciendo óptima velocidad de formación de capa; evitando el secado de las piezas y la formación de burbujas; facilitando la unión entre el esmalte y el "bizcocho" (BENESA, 1999).

Ciertos tipos de bentonitas-Ca se han utilizado como catalizadores en el cracking del petróleo, aunque están siendo reemplazadas progresivamente por zeolitas sintéticas.

De modo similar a la aplicación de attapulgita y sepiolita en la alimentación animal, la bentonita-Na se utiliza con este fin (Saeed, 1996) especialmente en las granjas avícolas, pudiéndose destacar la "*repotentiated bentonite*" (RB) desarrollada en Paquistán desde 1992.

En la industria de detergentes se utiliza bentonita como emulsionante y por su poder ablandador del agua debido a su elevada capacidad de cambio.

Ciertos tipos de semilla se venden recubiertas por esmectita-Na de forma que su tamaño aumenta, facilitando su distribución mecánica, a la vez que se mejora la germinación. También se utiliza en agricultura para mejorar las propiedades de suelos arenosos o ácidos.

Una revisión completa de las aplicaciones de las bentonitas ha sido dada por Álvarez (1984), recogiendo además las tendencias futuras para la demanda y utilización de estos materiales. Los nuevos campos de aplicación en los que se está investigando actualmente, son principalmente la catálisis, los reactivos soportados y el aprovechamiento de recursos energéticos.

Hay un interés creciente en el empleo de bentonitas, debido a la posibilidad de aprovechar la expansión interlamina y obtener arcillas intercaladas que pueden actuar como soporte de catalizadores (Occelli, 1983). Una aplicación de esto último es la intercalación, entre las láminas del silicato, de catalizadores complejos metálicos; lo que permite realizar reacciones en estado sólido, salvando las desventajas del uso de soluciones. Este proceso presenta como inconveniente la imposibilidad de operar a temperaturas elevadas, debido a la deshidratación y colapso del espacio interlamina por encima de 200 °C. La intercalación de cationes térmicamente estables, que actúen como pilares de sujeción entre láminas, permite resolver este problema.

La idea de estos compuestos ("pillared clays") fue enunciada por Barrer & McLeod en 1955 (Doval Montoya, 1992), quienes utilizaron iones tetralquilamonio para inducir porosidad interlamina en montmorillonitas. Aunque esta utilización fue desechada en beneficio de las zeolitas, actualmente posee un nuevo interés, por la posibilidad de ajustar el tamaño del poro mediante moléculas del tamaño adecuado.

La utilización de bentonitas como soporte es también motivo de investigación en el campo de los catalizadores biológicos o enzimas. Las bentonitas muestran las ventajas de su reducido peso y su insensibilidad al ataque microbiano. Además, se han empleado para inmovilizar microorganismos complejos, con el fin de obtener compuestos como etanol, L-sorbosa, L-propanona.

Dentro del campo del aprovechamiento de recursos energéticos, una vía de desarrollo es la utilización de bentonitas para la obtención de membranas de ósmosis inversa. Los métodos tradicionales de obtención de agua potable por destilación son caros por su elevado consumo de energía. Como consecuencia se investiga en el desarrollo de procesos alternativos, como la desalinización por ósmosis inversa, utilizando membranas de acetato de celulosa asimétricas.

Estas membranas tienen como inconveniente que varían su estructura por aplicación de una fusión alta, por la temperatura y en el transcurso del tiempo. Para mejorar la estabilidad mecánica de estas membranas, se añaden compuestos inorgánicos  $\text{SO}_4\text{Ba}$ ,  $\text{SNI}$  o  $\text{SCu}$ . Recientemente se ha descubierto que la utilización de bentonita como carga activa en estas membranas aumenta sensiblemente su permeabilidad, reduce su compactación y aumenta el rechazo de sal. Debido a que para utilizar la membrana se requieren disolventes orgánicos, se emplea bentonita organofilizada, por intercambio con sales de amonio cuaternario. Este tipo de membranas ya ha sido utilizado para mejorar el rendimiento operativo en una planta de desalinización de agua de mar en Kuwait.

También se desarrolla el estudio de la aplicación de la bentonita como agente de suspensión en almacenadores de calor formados por sales como  $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , con elevado calor latente de fusión, lo que les permite almacenar calor al fundirse, que puede recuperarse más

tarde al bajar la temperatura y solidificar. Un último ejemplo de la aplicación de la bentonita, en el campo de la energía, es su empleo como aglomerante en la obtención de ladrillos combustibles a partir de antracita.

### 3.3.- HECTORITA

El pequeño tamaño del cristal, el alto valor de su superficie areal específica y la elevada capacidad de cambio catiónico, aportan propiedades de viscosidad e hinchazón tan elevadas como las de la montmorillonita, aprovechándose su utilización en lodos de sondeos.

TABLA 20. ANÁLISIS QUÍMICO DE HECTORITA			
	Disaster Peak, NV	Hector, CA	Kirkland, AZ
SiO <sub>2</sub>	58.70	55.10	59.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.58	0.33	0.45
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.01	trazas
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.12	0.09
MgO	25.10	24.51	26.30
MnO	nd	trazas	trazas
CaO	1.70	0.90	1.10
Na <sub>2</sub> O	0.21	2.20	0.05
K <sub>2</sub> O	0.06	0.08	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nd	0.21	trazas
Li <sub>2</sub> O	1.50	1.14	1.10
CO <sub>2</sub>	nd	0.60	nd
F	5.00	4.75	3.60
H <sub>2</sub> O	10.20	2.84	9.50
H <sub>2</sub> O		8.93	
Cl	nd	10.20	nd

Fuente: (1992)

La hectorita, o la mezcla de hectorita con montmorillonita (silicatos aluminico magnésicos), se emplea para mejorar las propiedades físicas como la suspensión (antiácidos en productos farmacéuticos, limpiadores abrasivos, detergentes líquidos), gelificación (mascarillas cosméticas faciales, geles de baño, geles de afeitado, cremas antiacné), características de flujo y solidez de su tixotropía (productos de cuidado personal y cosmética, pasta dentífrica, champú), control reológico (agentes espesantes orgánicos, celulosas, polímeros acrílicos), ligantes (oscurizador de ojos, pastillas desodorantes, lápiz de labios), estabilización emulsionante (emulsiones de agua y aceite para lociones corporales, champús), y tiempo de desintegración (planchas de pintura y enlucidos).

### 3.4.- FULLER'S EARTH

Está algo confuso el momento del descubrimiento y aplicación de estas arcillas en EE.UU. En 1893 se explotaron cerca de Quincy (Florida) por *Owl Commercial Co.* (predecesor de los actuales productores de cigarrillos *White Owl*), investigándose sus efectos en el encendido de los cigarrillos. Aunque este experimento no llegó a ser realizado óptimamente, un empleado, de origen alsaciano, reconoció una arcilla similar en

Alemania, lo que motivó una reactivación de la mina de Quincy dos años después, aprovechándose sus arcillas en el procesado de aceites minerales. Asimismo, en 1891 se inició una pequeña explotación en Arkansas, intentándose su aprovechamiento en el refinado del aceite de la semilla de algodón.

En Kent (EE.UU.), el siglo pasado, se explotaron conjuntamente *Fuller's earth* y mineral de hierro. Lang et al. (1940) citan que, durante la Guerra Civil Americana, se empleó en el proceso de blanqueo de azúcar en las proximidades de Falls City (Texas). Igualmente, parece ser que los indios americanos la empleaban como protector y elemento de limpieza.

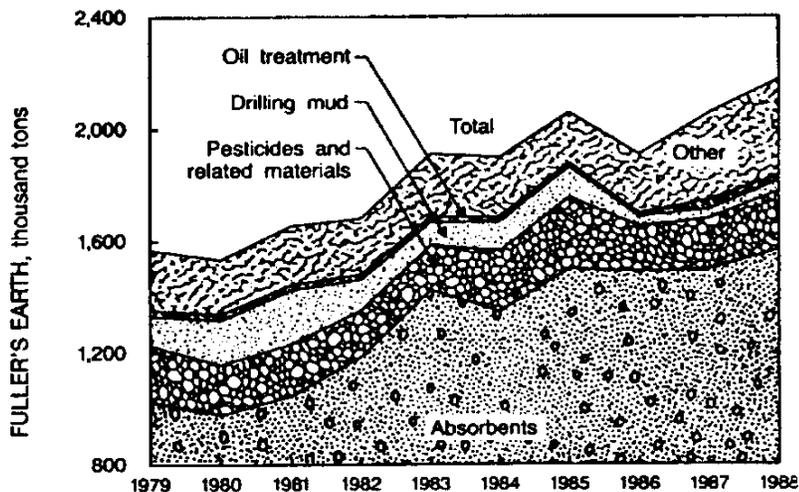


Fig. 21.- Usos de *Fuller's earth* en EE.UU (Elzea & Murray, 1994)

La demanda de *Fuller's earth* en el procesado de los aceites aumentó rápidamente en el inicio de este siglo. En 1930 representó el 90 % de las 317.000 t obtenidas en EE.UU., cuya producción se ha ido incrementando en las últimas décadas unas 35.000-40.000 t/año.

Desde 1950 se emplean como portador de insecticidas y pesticidas, aplicándose a este fin el 7 % de la producción americana de 1990.

Desde 1930 se ha utilizado en forma de granos para productos absorbentes, aunque sólo después de la Segunda Guerra Mundial esta aplicación alcanzó una proporción destacada como absorbente de grasas, agua, productos químicos y diversos residuos industriales. Los gránulos absorbentes son muy porosos y ligeros, con un peso inferior a 18 kg/m<sup>3</sup>, y su color es muy suave, por lo que son fácilmente aprovechables como lechos de animales domésticos.

## 4.- GEOLOGÍA Y GÉNESIS

### 4.1.- PLYGORSKITA Y SEPIOLITA

La mayoría de los datos que a continuación se sintetizan y comentan proceden de Weaver & Beek (1977), Singer & Galán (1984), Velde (1985), Jones & Galán (1988), Lunar y Oyarzun (1991) y García Guinea y Martínez Frías (1992).

<b>TABLA 21. TIPOLOGÍA DE YACIMIENTOS DE PLYGORSKITA Y SEPIOLITA</b>			
<b>TIPO DE MEDIO</b>	<b>Origen</b>	<b>YACIMIENTO MÁS IMPORTANTE</b>	<b>Mineralogía</b>
<b>M E D I O   M A R I N O</b>			
Talud y Fondo Oceánico	Detritico		Palygorskita
	Transformación		Sepiolita
Epicontinental	Precipitación	Senegal occidental	Palygorskita
	Transformación	Ucrania	
Mixtos	Precipitación	Macizo Armoricano	Palygorskita
	Transformación	Georgia-Florida	
	Detríticos		
<b>M E D I O   C O N T I N E N T A L</b>			
Lagunares	Precipitación	Vicálvaro (Madrid) SO de EE. UU.	Sepiolita
	Transformación	El Cuervo (Sevilla)	Palygorskita
Palustre / Lacustre	Transformación	Torrejón el Rubio (Cáceres)	Palygorskita Sepiolita
	Precipitación / Transformación	Cerro de los Batallones (Madrid)	
		Cerro de Santa Bárbara (Toledo)	
		Orera (Zaragoza) Bercimuel (Segovia)	
Suelos	Precipitación / Transformación		Palygorskita
Fracturas y venas	Hidrotermal		Palygorskita Sepiolita

Palygorskita y sepiolita son minerales de la arcilla relativamente raros, pero más abundantes de lo que hasta hace pocos años se había considerado.

En ambiente marino, con condiciones normales de salinidad y temperatura, estos minerales han sido considerados desde detríticos en su totalidad hasta diagenéticos.

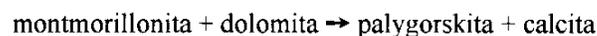
La sepiolita ha sido citada como mineral autigénico de origen marino por Fleischer (1972), y Couture (1977) la ha descrito asociada a cenizas volcánicas en el océano Pacífico. Pero quizá una de las citas más concluyentes es la de Bowles et al. (1971), que describen efectivamente palygorskita y sepiolita marinas asociadas a dorsales activas y zonas de fracturas en el Atlántico. Posteriormente Church & Velde (1979), han demostrado, mediante determinaciones isotópicas, que la palygorskita se ha podido formar a partir de precursores detríticos en mar profundo con una cierta elevación de temperatura. En este medio, Velde

(op. cit.) señala que la alteración de basaltos a baja temperatura da lugar a la expulsión de elementos para formar estas arcillas y zeolitas, y que el proceso se puede favorecer con el aporte de sílice de origen biogénico. La formación diagenética de palygorskita a partir de vidrios volcánicos en el océano Índico también ha sido propuesta por Gielkes et al. (1975). No obstante hay que señalar que para estos minerales, el origen autigénico en medio marino profundo o de mar abierto y el diagenético son poco frecuentes.

Por el contrario, la palygorskita detrítica se encuentra con cierta abundancia en sedimentos marinos costeros de poca profundidad, próximos a zonas continentales activas. También este mineral puede formarse en ambientes perimarineros, próximos a materiales continentales que están sufriendo una fuerte meteorización química, como ocurre en el Mioceno del Sudeste de EE.UU. (Weaver & Beek, op. cit).

Aquí la formación de palygorskita se realiza por transformación de esmectitas con exceso de sílice y magnesio, derivado el primero de la disolución de organismos y el segundo de la alteración de dolomita. Esto se puede considerar un proceso de disolución-precipitación incongruente donde, Al y Fe se conservan en el sólido y los otros elementos proceden de la disolución.

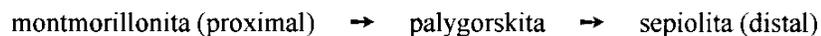
El proceso anterior puede combinarse con la reacción:



que se ve favorecida por la baja presión de CO<sub>2</sub>, propia de un ambiente de desecación lagunar con aguas salobres, próximo a materiales continentales fuertemente meteorizados.

En estas condiciones generales el continente puede suministrar sílice y sesquióxidos coloidales, mientras el mar puede aportar la alcalinidad y quizá el Mg y formándose palygorskita. Este parece ser el ambiente geológico que se ha producido durante el Terciario en muchas cuencas perimarineras de Francia, norte de África y sur de Australia.

En épocas de estabilidad tectónica, con clima cálido y húmedo que propicia importantes alteraciones lateríticas en el continente, éstas llegan a la cuenca de sedimentación y, en función de la distancia al continente y de la mayor o menor presencia de Mg o Al, precipitan arcillas según la siguiente secuencia:



Así se generaron, según Wirth (1968), los depósitos de arcillas palygorskíticas del Senegal (Nianing-Thies) y de México (Yucatán) (Isphording, 1984).

Sin embargo, el yacimiento de palygorskita de Ucrania (Ovcharenko & Kukovsky, 1984) se ha originado a partir de la transformación de otras arcillas (montmorillonita) existentes en la cuenca de sedimentación.

En ambientes sedimentarios mixtos (llanura intermareal y cuencas tipo lagoon), con climas húmedos y cálidos, se genera palygorskita con: esmectita, illita, sepiolita y carbonatos, según tres tipos de depósitos asimilados a:

- procesos de transformación de la montmorillonita (Mioceno inferior del SE de EE.UU.)
- herencia con erosión y resedimentación (Mioceno medio del SE de EE.UU.)
- neoformación con precipitación directa a partir de una intensa laterización continental (Macizo Armoricano)

En el ambiente continental parece ser que, en general, estos minerales son más abundantes, sobre todo la sepiolita. Pueden ser producto de alteración de rocas ígneas básicas o ultrabásicas, de origen edáfico, (especialmente en calcretas), o formados en medios lacustres por neoformación o transformación de otras fases.

En suelos y paleosuelos el origen es fundamentalmente por neoformación (Singer, 1979). La inestabilidad de estos minerales (transformación a esmectita) con la lluvia (precipitación superior a 300 mm) hacen que sólo sea posible encontrarlos en climas áridos o semiáridos actuales, que con frecuencia suponen condiciones anteriores aún más áridas (Paquet & Millot, 1972). Estos yacimientos, con arcillas paligorskíticas asociadas a suelos actuales, son frecuentes en Israel, Arabia Saudí, Egipto, Irán y Australia y no presentan interés económico.

El origen edáfico para estos minerales se presenta según tres tipos de condiciones (Singer, 1984):

- a) suelos modernos que actualmente o en épocas pasadas han estado afectados por un ascenso de aguas subterráneas (pH 7-8, salinidad abundante)
- b) suelos con niveles de bruscas transiciones texturales; la acumulación de minerales fibrosos se da en la parte más grosera
- c) calcretas y caliches

En estos casos se produce la precipitación directa en los depósitos superficiales por efecto de la evaporación que concentra las soluciones vadasas, el mismo proceso que conduce al endurecimiento de los suelos cálcicos. En estas condiciones es más fácil la precipitación de palygorskita, y sólo se forma sepiolita cuando no existe o está inmovilizado el aluminio coloidal o en disolución (Jones, 1983). Se da así una precipitación en un sistema prácticamente cerrado en el que la secuencia de minerales de la arcilla está estrechamente relacionada con las propiedades hidrológicas del sedimento, y la cinética de la precipitación de carbonatos en relación con la diagénesis de los silicatos (Velde op. cit.).

En cuanto a la formación de minerales fibrosos en medios lacustres, quizá los mejor estudiados hasta el momento, se sigue el modelo de Millot (1964) de secuencia geoquímica de cuencas endorreicas, con ciertas diferencias, a veces muy importantes. La sedimentación está gobernada por la hidrología de la cuenca, los aportes de detritus y de sílice en solución, procedentes de las montañas circundantes, las fluctuaciones de salinidad del agua (en gran parte dependiente del clima), las concentraciones de Mg activo, la presencia/ausencia de Na y el pH.

En las áreas lagunares y lacustres, bajo climas áridos o semiáridos, se ha producido precipitación de arcillas sepiolíticas y paligorskíticas, mediante dos tipos de procesos:

- lixiviación de las rocas del entorno: sepiolitas de Vicálvaro (Madrid) y margas sepiolíticas de El Cuervo (Sevilla)
- en relación con rocas volcánicas los yacimientos del SO de EE.UU y los de la cuenca de Amboseli (Tanzania-Kenia)

En áreas lagunares y palustres, bajo clima semiárido o estacionalmente húmedo y por procesos de alteración de cloritas existentes en las pizarras, se han originado las arcillas paligorskíticas de Torrejón el Rubio (Cáceres), con precipitación química de soluciones en zonas encharcadas (Fernández Macarro, 1987); mientras que, por transformación de las esmectitas existentes en los suelos, se han originado las arcillas sepiolítico-paligorskíticas con esmectitas y carbonatos del Cerro de los Batallones y Cerro de Santa Bárbara (Madrid-Toledo).

En general la asociación más frecuente de estos minerales, aparentemente estable, es con esmectitas; pero pueden aparecer con caolinita, serpentina, zeolitas, carbonatos, sulfatos, haluros y con sílice (chert). Las litologías más frecuentes que aparecen son calizas, margas, fosfatos y sales.

De acuerdo con Callen (1984), la mayor abundancia de estos minerales se sitúa en el final del Cretácico y en el Terciario, independientemente del tipo de ambiente. La ausencia casi absoluta de estas arcillas en sedimentos antiguos, especialmente en el Paleozoico, hace pensar en su inestabilidad geológica. Mediante reconstrucciones paleogeográficas, supone que los depósitos de palygorskita y sepiolita se han formado entre las latitudes de 30°-40° N y 30°-40° S. Esto sugiere un efecto favorable de la temperatura en los procesos de formación y sedimentación de estos minerales.

La síntesis de la sepiolita, en condiciones ambientales, se ha realizado por Siffert & Wey (1962), Wollast et al. (1968), Couture (1977) y la Iglesia (1978), y a mayor temperatura (51°, 70° y 90°) por Christ et al. (1973).

Los precipitados a partir de sílice y magnesio, aportados al medio de diversas maneras, se llevan a cabo a  $\text{pH} \approx 8.5$ . Más recientemente, Stoessell (1988) ha demostrado la fácil solubilidad de la sepiolita en función del medio y del pH, así como sus posibles relaciones con kerolita (talco hidratado). En este mismo sentido, Jones (1986) la relaciona con la estevensita. En cualquier caso la sepiolita, y también la estevensita y la kerolita, son metaestables con respecto a talco a concentraciones de sílice  $> 1 \mu\text{g/l}$ .

Cuando el Al se introduce en el sistema se complica la situación. La palygorskita fue sintetizada mediante precipitación homogénea por la Iglesia (1977). El proceso de formación en suelos fue discutido por Singer & Norrish (1974) y el de la transformación a partir de montmorillonita por Weaver & Beek (op. cit.). Con estos datos y otros de Jones (1986), Jones & Galán (1988) han demostrado que en gran parte la palygorskita puede ser un producto de la transformación de esmectita detrítica cuando en el medio aumenta la sílice, el magnesio, y el pH; pero mediante un mecanismo de disolución-precipitación, no de transformación en estado sólido. Esto podría suceder también a partir de otros filosilicatos precursores (clorita, illita). La única posible fase intermedia entre el par esmectita-palygorskita es el interestratificado kerolita-esmectita, como propusieron Eberl et al. (1982) y Jones & Weir (1983).

La neoformación de palygorskita en sentido estricto también se puede producir, si bien parece más fácil el origen por transformación, tal y como se ha descrito anteriormente. En conjunto este mineral es más abundante en la naturaleza, probablemente porque los mecanismos de formación y circunstancias ambientales son también más frecuentes que los de la sepiolita y quizá también porque la palygorskita resulta más estable que la sepiolita ante la meteorización.

#### **4.2.- BENTONITA**

Las esmectitas se originan en diferentes medios deposicionales y están ampliamente presentes en los materiales sedimentarios. Su gran abundancia es debida a su estabilidad y a los variados procesos de formación que presentan y que abarcan desde la precipitación química directa a partir de soluciones, hasta la transformación de minerales preexistentes y de otras rocas, esencialmente volcánicas.

Los minerales del grupo de las esmectitas se forman y mantienen sus condiciones de estabilidad en ambiente supergénico. Durante la diagénesis, a profundidades de enterramiento superiores a los 2.000 m, se transforman en interestratificados illita-esmectita y posteriormente en illita, o incluso en clorita si existe una alta disponibilidad de Mg en el medio.

Son constituyentes esenciales de muchos suelos, especialmente en regiones de clima árido y semiárido. Los sedimentos continentales y oceánicos precretácicos, contienen en su mayor parte esmectitas.

Las bentonitas se suelen presentar en capas o masas lenticulares, intercaladas en formaciones de diversas litologías que, en la mayor parte de los casos, tienen origen marino: arenas glauconíticas en Mississipi (EE.UU.), calizas en Israel, pizarras en Wyoming (EE.UU.), calcarenitas y margas fosilíferas en Marruecos y Reino Unido.

Génesis continental presentan las bentonitas asociadas a calizas lacustres en Canadá, a pizarras carbonosas en Australia y a capas de carbón en la antigua URSS.

La abundante aparición de esmectitas se debe a la diversidad de sus procesos de formación; desde la precipitación directa a partir de soluciones, a la alteración de rocas volcánicas, o a la transformación de minerales preexistentes. En esencia, su génesis se asocia a alguno de los siguientes procesos (Harben & Kuzvart, 1996a):

- Entornos marinos alcalinos o lacustres, inmediatamente posteriores al depósito de cenizas volcánicas, y que contribuyen a la alteración con agua caliente en cuencas someras
- Permanente y duradera acción de aguas subterráneas en tobas profundas con presencia de sílice libre subyacente a la bentonita
- Lixiviación superficial de tobas y rocas volcánicas
- Reelaboración de bentonita en entornos alcalinos con arcillas montmorilloníticas precedentes
- Procesos hidrotermales

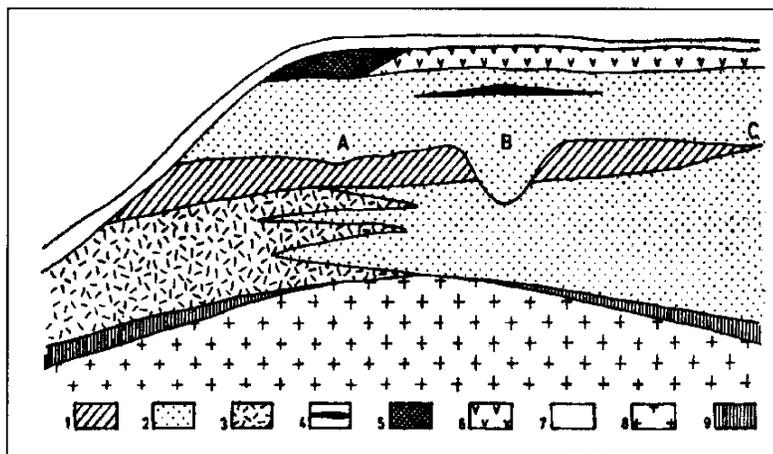


Fig. 22.- Sección esquemática general de un depósito de bentonita (Harben & Kuzvart, 1996a)

1.- bentonita de buena calidad; 2.- bentonita de baja calidad; 3.- tobas arcillosas; 4.- arcillas carbonosas; 5.- rocas volcánicas; 6.- tobas; 7.- alteraciones cuaternarias; 8.- basamento complejo (granitos o neises y sedimentos antiguos, frecuentemente caolinizados); 9.- antiguos miembros de un complejo transgresivo con bentonita.

Las rocas volcánicas se relacionan con bentonita de todo tipo: A.- adelgazamiento de la capa de bentonita debido a la presión o la diferencia de protección por el peso de los paquetes superiores; B.- surco erosivo; C.- acuñaamiento sedimentario de la bentonita.

La mayor parte de los depósitos de interés económico se han formado por hidrólisis de rocas volcánicas. Debido a la amplitud del vulcanismo producido en todo el mundo a partir del Cretácico, existen yacimientos de bentonitas en todos los continentes con excepción de la Antártida.

#### **4.2.1.- Alteración de cenizas o tobas volcánicas “in situ”**

Esta génesis se corresponde con la mayoría de los yacimientos importantes, y ha sido estudiada por numerosos autores (Hewett, 1917; Wherry, 1917; Slaughter & Earley, 1965).

Las bentonitas aparecen con una pureza elevada, conservando en algunos casos texturas del material original. En la mayor parte de los casos, la deposición de la ceniza precursora de la bentonita tuvo lugar en medio marino somero, aunque se han encontrado bentonitas formadas en lagos salinos, en estuarios, lagoons o incluso intercaladas entre capas de carbón. Las bentonitas así formadas muestran sustanciales variaciones en composición química y mineralógica y, consecuentemente, en sus propiedades.

La composición del material volcánico original es igualmente variable, aunque lo más frecuente es que oscile entre andesita y riolita. No siempre las cenizas volcánicas se alteran a bentonitas, pudiendo aparecer en un mismo yacimiento cenizas bentonitizadas junto a otras sin alterar.

El proceso de alteración consiste esencialmente en la desvitrificación de la ceniza, seguida de la hidratación y cristalización de la esmectita a partir de numerosos núcleos. Hay evidencias de pérdida de álcalis durante la alteración, así como de migración de sílice que se pone de manifiesto por frecuentes silicificaciones en las capas adyacentes. Se acepta en general que la alteración de la ceniza o toba volcánica a esmectita ha sido probablemente contemporánea con la acumulación del material ígneo. En cualquier caso, la “bentonitización” ha tenido lugar bajo lámina de agua permanente, lo que se deduce de la uniformidad mineralógica que estos yacimientos muestran en la vertical, así como en la ausencia de desarrollo de perfiles edáficos.

El ejemplo clásico de este tipo son los yacimientos norteamericanos de las formaciones cretácicas de Wyoming y Montana (Black Hills).

La alteración de las cenizas volcánicas a esmectita y su hidratación, requieren Mg y exceso de Si a favor de iones alcalinos; lo que suele facilitarse en medios marinos, donde las cenizas se alteran en contacto con el agua salada marina. En los procesos de alteración volcánica se observa: que la mineralogía del sustrato bentonítico presenta minerales euhédricos característicos de las rocas vulcanoclásticas, que el quimismo de los elementos principales y tierras raras en la esmectita se corresponde con los del producto volcánico precursor y que a través del microscopio electrónico se observan cristales relictos con reemplazamientos pseudomórficos de esmectita.

#### **4.2.2.- Alteración hidrotermal de rocas ígneas**

En estos depósitos las esmectitas se encuentran asociadas a otros minerales de origen hidrotermal (Kelley, 1966; Papke, 1969; Doval Montoya, 1992). Aparecen las bentonitas en depósitos de morfología irregular y presentan un cambio gradual de composición hacia las rocas encajantes. Su distribución y forma están en general controladas por zonas de fracturación y la composición de los materiales originales puede ser muy variada.

A este tipo de yacimientos pertenecen los depósitos de Disaster Peak (Nevada, EE.UU.), Hector (California, EE.UU.), Askana (URSS), Isla de Ponza (Italia), Orán (Argelia), Cabo de Gata (Almería, España) y NE del Rif (Marruecos), pudiendo observarse su evolución composicional en la Tabla 20.

#### **4.2.3.- Alteración “deutérica” de materiales ígneos**

El término “deutérico” implica los cambios que tienen lugar en una roca ígnea inmediatamente después de su emplazamiento, como consecuencia de la reacción de gases y vapores incluidos en la masa ígnea con otros componentes (Grim & Güven, 1978). Estos autores admiten, sin embargo, que no puede establecerse una separación clara entre este proceso de formación y la alteración hidrotermal.

Como ejemplo se puede citar el conjunto de yacimientos de bentonita ligados a una secuencia volcánica de edad liásica que se extiende desde el sur de Mozambique hasta el estado de Natal, en la República de Sudáfrica.

La alteración del material volcánico a bentonita es muy irregular, dando lugar a la aparición de masas explotables con más de 5 m de potencia en algunas zonas, a la presencia de perlita sin alterar en otras o, incluso, a la formación de nódulos de esmectita dispersos en la masa de perlita.

#### **4.2.4.- Otros tipos de yacimientos**

Se engloban aquí tanto los yacimientos de bentonitas ligados a materiales ígneos pero formados por otros procesos, como otros yacimientos donde la ausencia de cualquier roca ígnea o actividad volcánica, o de relictos de texturas de este tipo, se toma como evidencia de un origen no ligado a estos materiales.

Ejemplo del primer caso sería el yacimiento de hectorita de Hector (California, EE.UU.), donde se sugiere como origen más probable del depósito la alteración de tobas volcánicas en lagos alcalinos, producida por actividad de aguas termales. Similares serían los yacimientos explotados cerca de Shoshone (California), con esmectitas trioctaédricas, formados por alteración de material volcánico a bentonita por acción de aguas termales (Sheppard & Gude, 1968).

Como ejemplo del segundo caso se encuentran los yacimientos de bentonita de origen sedimentario; bien transportados y depositados, como los de Barmer (India) (Siddique & Bahi, 1965) o los de Nevada (Papke, 1969), o formados por precipitación en la cuenca de sedimentación, como los depósitos del Oeste africano (Millot, 1964) o los del Mioceno de la Cuenca del Tajo.

También se ha descrito la neoformación de montmorillonita en sedimentos del archipiélago volcánico de Santorini (Doval Montoya, op. cit.). Las diatomeas aportaron la sílice, liberándose el aluminio durante la hidrólisis de pumitas en medio marino.

### **4.3.- HECTORITA**

La esmectita Mg-Li tiene unas propiedades tixotrópicas y reológicas especiales en sistemas acuosos. Los principales depósitos de EE.UU. se sitúan en sedimentos lacustres alcalinos, alterados del Terciario de Hector (California).

También se obtiene esta arcilla en Amargosa Valley (Nevada), en un depósito que presenta 25 % de hectorita y 75 % de carbonato cálcico, con 4-6 m de potencia y una extensión de varios kilómetros.

En la zona occidental de McDermitt (Nevada) se presenta hectorita bastante pura, asociada con sedimentos volcánicos, zeolitas, dolomías y calizas, con producción comercial desde 1986.

#### 4.4.- FULLER'S EARTH

Puesto que la mayoría de las *Fuller's earth* son bentonitas, sus orígenes son los mismos; aunque, al ser un término científicamente más ambiguo, algunas *Fuller's earth* están compuestas por otros minerales además de las esmectitas, por lo que su génesis puede ser diferente. Los depósitos de *Fuller's earth* de Georgia y Florida están formados, mayoritariamente, por palygorskita. En estos yacimientos no existe evidencia de materiales ni actividad volcánica y la génesis de la palygorskita parece haber tenido lugar a partir de la evaporación del agua marina en ambiente de llanura mareal (Callen, 1984).

Estos yacimientos son los más importantes a nivel mundial y aparecen asociados a depósitos de edad miocena. En la zona más septentrional están formados, principalmente, por concentraciones de montmorillonita y diatomeas. Algunos depósitos situados más al sur corresponden a los yacimientos más puros de palygorskita explotados en el mundo.

El yacimiento más destacable se asocia a la Formación Porter's Creek (Paleoceno), en el área de Bloomfield, con una potencia total de e 30-40 m en el Norte y más de 150 m en el Sur, conteniendo esmectita Ca-Mg, ópalo C-T, caolinita, illita y trazas de clinoptilolita y halloysita.

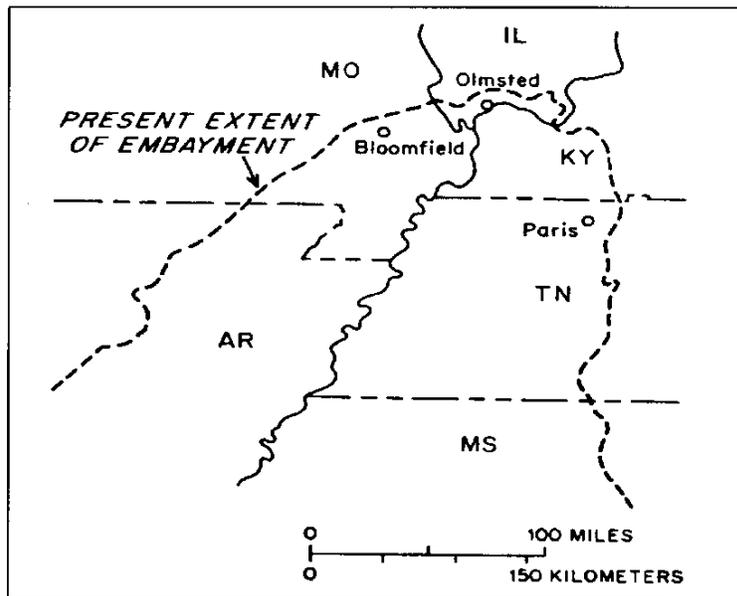


Fig. 23.- Formación Porter's Creek (Elzea & Murray, 1994)

La Formación Monterrey (próxima a Taft, California), de edad miocena, tiene una potencia de varios centenares de metros pero sólo se aprovechan las capas cuya densidad es de  $19 \text{ kg/m}^3$ . Otras unidades americanas con *Fuller's earth* son la Formación Hawthorne (cerca de Ocala, Florida), Formación Barnwell (Twiggs Clay Member), próxima a Wrens (California) y el Mioceno con diatomeas de Christmas Valley (Oregón).

En España, las denominadas “tierras de Lebrija”, constituyen un ejemplo de yacimientos de este tipo, donde predomina la palygorskita. El yacimiento se sitúa cerca de la localidad de El Cuervo (Casas et al., 1987), en el límite entre las provincias de Sevilla y Cádiz.

Se trata de depósitos de edad Plioceno superior, probablemente, situados sobre sedimentos arenosos costeros del Plioceno inferior. Morfológicamente el yacimiento tiene estructura de cubeta y sobre las arenas se encuentran materiales margosos, constituidos por una alternancia lenticular de calizas blancas y margas marrones. Sobre estas margas existe un nuevo conjunto margoso de tono rosado, de composición esencialmente carbonatada, al que acompañan cantidades muy minoritarias de palygorskita, esmectita y a veces sepiolita. Hacia el sureste y este de la cubeta, sobre este conjunto margoso, se dispone una zona arenosa (posiblemente una pequeña intrusión marina) y, en el resto de la cuenca, una alternancia de carbonatos pulverulentos, probablemente evaporíticos y margas verdes con illita y palygorskita, aumentando el contenido en palygorskita en los niveles situados más hacia el techo. Existen un total de siete niveles de arcillas palygorskíticas, con potencias que oscilan entre los 20 cm y 3 m.

La alternancia de niveles margosos y arcillosos en la serie podría ser el resultado de cambios climáticos. Los períodos húmedos favorecerían la formación de palygorskita y durante los períodos más secos tendría lugar una sedimentación evaporítica con la formación de pequeñas cantidades de sepiolita o esmectita.

## 5.- YACIMIENTOS MUNDIALES

Los depósitos de attapulgita y sepiolita se presentan en entornos geológicos variados (suelos, lagos, mares someros), asociados con el clima tipo mediterráneo. En mares interiores y lagos se desarrollan sedimentos químicos o se desarrollan las arcillas en la diagénesis, en mares abiertos por alteración hidrotermal de los vidrios basálticos, sedimentos volcánicos, o en depósitos marinos por “slumping” y corrientes de turbidez próximos a la costa. También se pueden originar por cristalización directa en suelos calcáreos o hidrólisis de serpentinas y magnesitas.

Las bentonitas se forman “in situ” por alteración de rocas volcánicas silíceas o minerales máficos del grupo de la biotita, posiblemente de cenizas volcánicas en mares o lagos, con hidrolización de las tobas, o por re-elaboración de bentonita en un medio alcalino. Muchos depósitos son relativamente someros y se reconvierten al transformarse la montmorillonita a illita o clorita y lixiviado a caolinita. Los depósitos económicos a gran escala, pueden proceder de tobas extrusivas ricas en vidrios volcánicos derivados de cenizas, a lo largo de extensos horizontes estratigráficos, capas o potentes lentejones. En afloramiento la bentonita es amarillo-verdosa o gris, pero en profundidad es azulado-verdosa o ligeramente coloreada después de ser sondeada. Las bentonitas hinchadas son porosas o espumosas mientras que las no hinchadas asemejan la piel de lagarto. La hectorita está asociada con Mg, Li y F, enriquecida en soluciones hidrotermales alcalinas, áreas volcánicas basálticas, o depósitos de travertinos calientes formados en lagos alcalinos. Así, por ejemplo, el depósito de Hector (California), está formado por cenizas volcánicas a través de una intervención zeolítica.

### 5.1.- PLYGORSKITA Y SEPIOLITA

Los principales yacimientos de minerales fibrosos de la arcilla son de tipo perimarino o continental. En la actualidad la palygorskita se explota en EE.UU. (más del 80 % de la producción mundial), Senegal (10 %), España (4 %), Australia (2.5 %) y Sudáfrica (0.5 %). Esporádicamente o con muy escasa producción también se explota en la India, Turquía y Francia. La producción total es superior a 1.000.000 t (Clarke, 1985).

En cuanto a la sepiolita, prácticamente España es el único país productor, con más de 400.000 t. Además hay una pequeña producción en EE.UU. y en Turquía y, recientemente, China está “despertando” de forma prometedora. Finalmente en la antigua URSS se conoce que existen importantes yacimientos de palygorskita que son explotados para el mercado de los denominados “países del Este”.

#### 5.1.1.- Palygorskita

##### 5.1.1.1.- EE.UU. / Distrito de Meigs-Attapulcus-Quincy (Georgia-Florida)

Se trata de una región rica en arcillas (palygorskita, sepiolita, montmorillonita) de suave relieve, que forma parte del Coastal Plain (Weaver, 1984). Los depósitos de arcillas palygorskíticas se extienden, unos 80 km, al sur de Georgia y al norte de Florida; desde cerca de Meigs, a través de Attapulcus en Georgia, hasta Quincy en Florida (Figs. 24 y 25). Su importancia se constata al observar que proporciona en torno al 66 % de la producción de *Fuller's earth* de EE.UU. (Patterson, 1974; Harben & Kuzvart, 1996b.).

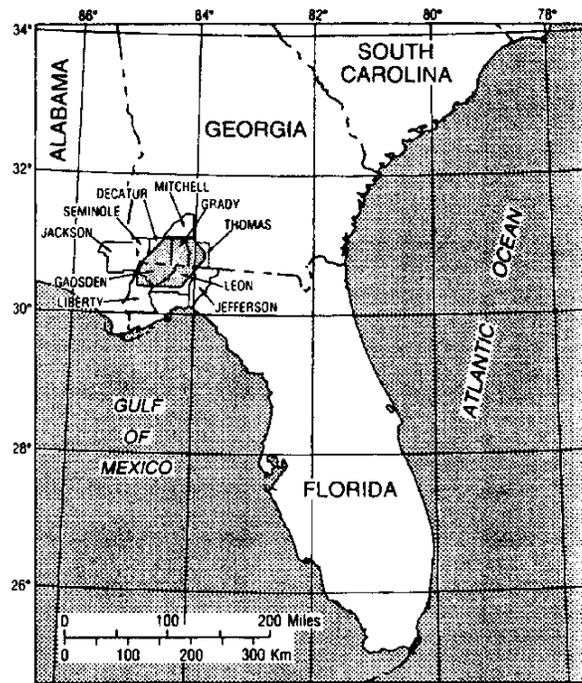


Fig. 24.- Distrito productor de *Fuller's earth* en Georgia y Florida (Heivilin & Murray, 1994)

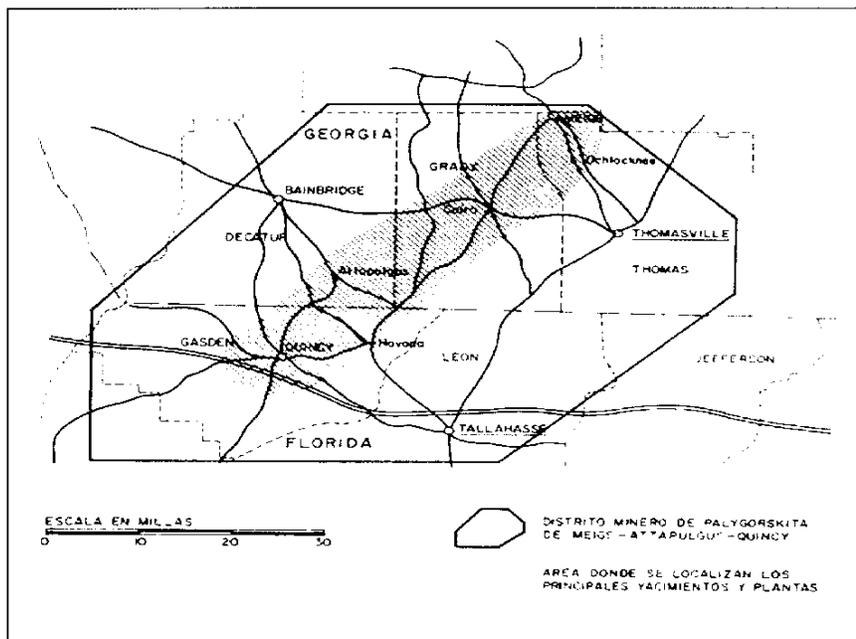


Fig. 25.- Situación del distrito minero y zona mineralizada con palygorskita de Meigs-Attapulgu-Quincy (Georgia-Florida) (Galán Huertos, 1992a)

Casi todos los materiales que afloran en el área son de edad miocena o más recientes (Patterson & Buie, 1974). La mayor parte pertenecen a la denominada Formación Hawthorn, Mioceno inferior, en la que también se encuentran depósitos de palygorskita. Esta formación consta de arenas cuarzosas, arcillas y limos, y localmente fosfatos, sílex, carbonatos y restos fósiles (a veces predominan las diatomeas y espículas de esponjas). La potencia normal es de 30 m pero puede llegar hasta los 90 m.

Según Castillo (1991), las arcillas palygorskíticas se presentan por primera vez en el Oligoceno superior (transgresión generalizada con depósito de calizas acompañadas de palygorskita como mineral arcilloso mayoritario), adquieren gran importancia en el Mioceno inferior (regresión con instalación de un ambiente de llanura intramarina con cuencas de tipo lagoon y depósito de palygorskita) y desaparecen en el límite Mioceno inferior-medio (visible en la existencia de un paleosuelo generalizado). En el Mioceno medio existen dos ciclos sedimentario similares que se inician con un medio marino somero, continúan con estadio intermedio de tipo lagoon, y finalizan en paleosuelos. Cada ciclo incluye una zona explotable de arcillas palygorskíticas, poco montmorilloníticas, quedando la sepiolita restringida al ciclo inferior con un 20 % de la fracción arcillosa.

Entre las arcillas de la Formación Hawthorn hay palygorskitas bastante puras, mezclas de palygorskitas y esmectitas, e incluso arcillas caoliníferas en la parte superior. Los niveles más ricos en palygorskita, que forman los niveles más altos de la formación, se extienden por la mitad norte del condado de Gadsden (Florida) en dirección septentrional, cruzando el sureste del condado de Decatur y gran parte del condado de Grady (Georgia), en un área de 16 km de ancho por 40 km de largo.

La palygorskita se desarrolla en dos intervalos estratigráficos claramente diferenciados (Heivilin & Murray, 1994). El miembro Meigs, del Mioceno medio, reposa discordantemente sobre el miembro Dogtown Clay del Mioceno inferior, conformando ambos una parte de la Formación Hawthorne. El miembro Meigs contiene esmectita, palygorskita de fibra corta y una pequeña proporción de sepiolita, ópalo-A y contenidos menores y esporádicos de clinoptilolita con diatomeas. El miembro Dogtown incluye palygorskita de fibra larga y pequeñas proporciones de cuarzo, esmectita y dolomita, con trazas de pirita.

En el sur del distrito se explotan dos niveles de arcillas palygorskíticas de 1-5 m de potencia, separados por un nivel variable de dolomita, arena y restos fósiles. La sepiolita es un mineral minoritario en el nivel inferior y está ausente del nivel superior. En el estado de Georgia, parte norte del distrito, los niveles palygorskíticos alcanzan hasta 18 m pero presentan más esmectitas.

En general, las arcillas explotadas contienen 70-80 % de palygorskita que pueden llegar hasta el 90 %. El resto es montmorillonita, sepiolita, cuarzo, calcita y apatito. Pero las arcillas explotadas al norte del distrito son más pobres en palygorskita, 30-60 %, y contienen grandes cantidades de esmectitas. Son verdaderas *Fuller's earth*.

De acuerdo con Weaver & Beek (1977) la palygorskita se ha formado en un ambiente lagunar o perimarino, en aguas poco profundas, en gran parte por la alteración de montmorillonita. La serie es típica de un ambiente marino sujeto a un proceso de transgresión-regresión. La salinidad, el pH y la temperatura han sido factores críticos en la formación de los minerales fibrosos. Parece que durante el Mioceno ambos minerales

se formaron en lo que hoy es el norte de Florida y sur de Georgia en un ambiente salobre y de marismas. Posteriormente, el levantamiento del llamado Ocala High (al sur) dio lugar a diferenciar dos partes en la cuenca, una al NE abierta al océano Atlántico y otra al SE, cerrada. Entonces se produce una sedimentación marina de montmorillonita y minerales fibrosos detríticos procedentes de Ocala High; por ello, el origen de la palygorskita en sedimentos marinos es detrítico.

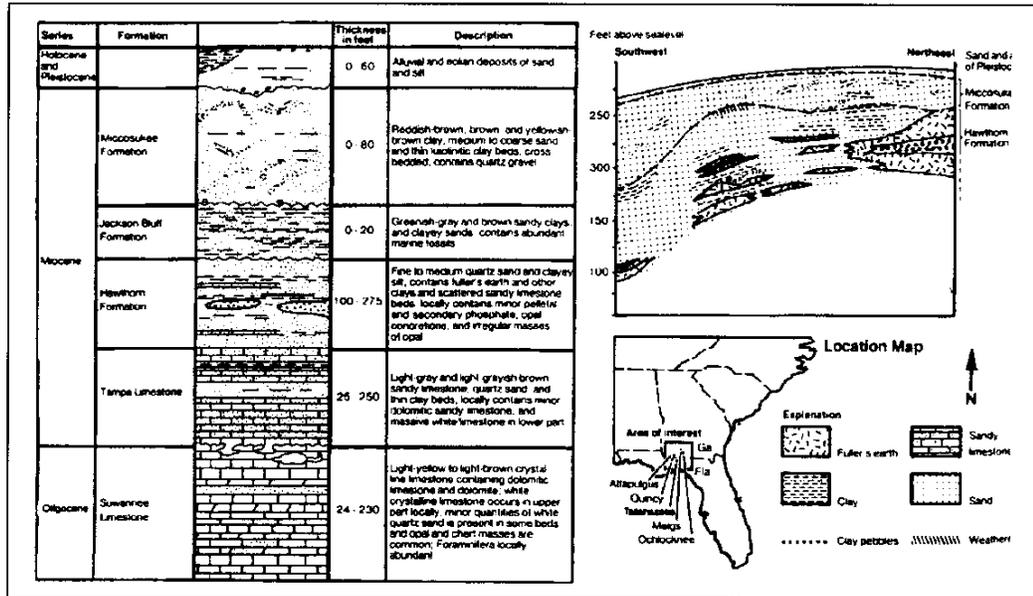


Fig. 26.- Sección estratigráfica de los depósitos de Fuller's earth del distrito de Georgia-Florida (Harben & Kuzvart, 1996b)

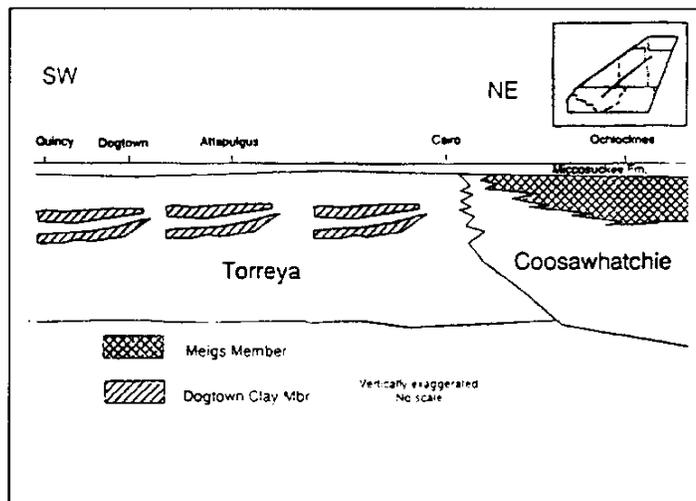


Fig. 27.- Sección estratigráfica esquemática de la relación entre los Miembros Meigs y Dogtown de la Formación Hawthorne (Heivilin & Murray, 1994)

La explotación de palygorskita se realiza a cielo abierto, desmontándose el recubrimiento que puede llegar hasta 30 m.

El procesado de esta arcilla tiene como principales fases las siguientes: molienda, secado (a diferentes temperaturas, según el producto final, los más bajos para las arcillas coloidales y los más altos para los granulares absorbentes), molienda de nuevo, tamizado, clasificación y empaquetado.

Hasta 1950 la mayor parte de estas arcillas se usaban para limpiar y purificar aceites, pero ahora los granulares absorbentes son el principal producto fabricado con la palygorskita. También se usan en cargas, lodos de sondeos, papel de copia, agregados ligeros, portadores de insecticidas y fungicidas, fármacos, agricultura, camas de gatos, etc.

Los recursos de este área son superiores a 2.000 Mt. Entre las principales empresas que explotan estas arcillas en EE.UU. están: *Engelhard Minerals and Chemical Corp.*, *Floridin Co.*, *Milwhite Co.*, *Oil Dri Corp. of America*, *Waverly Mineral Product Co.* y *Mid-Florida Mining Co.* De ellas sólo las tres primeras producen palygorskita coloidal, porque utilizan palygorskita bastante pura exenta de esmectitas.

Los precios varían entre 60-70 \$/t para los granulares a 70-250 \$/t para los productos coloidales, que en casos especiales pueden llegar a los 500 \$.

#### **5.1.1.2.- India**

Se explota palygorskita en el distrito de Bhavnagar (Estado de Gujrat), que tiene unas reservas de 800.000 t, con dolomita como impureza principal. Según Siddiqui (1984) hay grandes depósitos de palygorskita en Andhra Pradesh, a unos 80 km al oeste de Haiderabad, uno de cuyos yacimientos (Timsanpalli-Marepalli) presenta unas reservas superiores a los 14 Mt.

Los basaltos del Deccan, de edad Cretácico terminal-Eoceno, ocupan una extensión de 500.000 km<sup>2</sup> en las zonas central y oriental de la India, en una unidad formada por varias coladas horizontales de lavas basálticas, ricas en hierro y magnesio, que en su zona marginal existen capas lentejonares, de gran tamaño, de arcillas paligorskíticas, cuyo origen está ligado a procesos de alteración de las rocas volcánicas encajantes. Además, intercaladas entre las diversas coladas se localizan capas arcillosas de palygorskita con sílice y materiales calcáreos. Las capas arcillosas se depositaron en cuencas lacustres que, en épocas de calma de la actividad volcánica, se establecieron en las desigualdades de la superficie de la colada.

Las arcillas se usan en lodos de sondeos, absorbentes y camas de gatos (Clarke, 1985), siendo idóneas para ser empleadas en la obtención de decolorantes de aceites, limpieza, catalizadores y soportes de catalizadores filtros moleculares, lodos de sondeos, conservación de alimentos en grano, etc.

#### **5.1.1.3.- Senegal**

Los depósitos de arcillas paligorskíticas se sitúan en la denominada cuenca de Senegal-Mauritania, en la que, durante el Paleógeno, se produjo su depósito en un medio marino epicontinental. Existen indicios de arcillas paligorskíticas en otras cuencas marinas de la zona: Dahomey-Togo, Costa de Marfil y Sudán (Millot, 1970), pero sólo se han considerado explotables los de Senegal. El proceso sedimentario de las arcillas se inició

en el Eoceno inferior y medio (Castillo, 1991) con un período de clima tropical húmedo que propició una fuerte meteorización, con acumulación en las áreas continentales de productos lateríticos (lateritas, bauxitas, caolinita, costras ferruginosas, etc.) y aporte a la cuenca sedimentaria de gran cantidad de productos disueltos a partir de los cuales, por precipitación química, se formaron carbonatos, sílice y arcillas aluminico-magnésicas, como la palygorskita. Posteriormente en distintos niveles según la cuenca de que se trate, comienza un proceso erosivo que actuó sobre los citados productos lateríticos continentales, produciendo la formación de la denominada serie continental terminal que corona los depósitos de arcillas palygorskíticas. A partir de la línea de costa, y alejándose de ella, se manifiesta la siguiente mineralogía: caolinita (próxima a la costa con aportes de otros materiales detríticos), montmorillonita, palygorskita, sepiolita (lejana a la costa, sin otros aportes y con dominio de la precipitación geoquímica).

Los yacimientos explotables se sitúan en la zona occidental del país (Fig. 28), y cercanos a la costa, principalmente en las áreas de Thies (NE de Dakar) y Nianning (sur del país) iniciándose en la base con margas arcillosas y calizas organógenas, a las que se superponen un nivel fosfatado y glauconítico cubierto a techo por margas y arcillas hojosas del Paleoceno terminal, continúan con margas y arcillas hojosas con intercalaciones carbonatadas y fosfatadas ypresiensenses, y, finalmente, el límite Ypresense-Luteciense está marcado por un nivel margoso y calizo. Las arcillas palygorskíticas se corresponden con los tramos de margas y arcillas hojosa de edad Paleoceno-Ypresense-Luteciense.

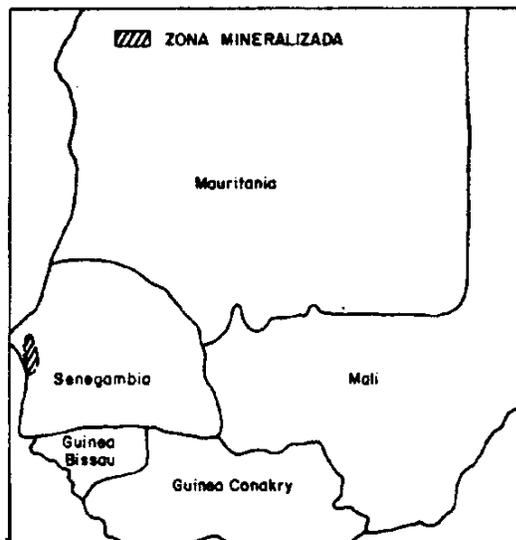


Fig. 28.- Situación de las mineralizaciones palygorskíticas de Senegal occidental (Castillo, 1991)

La palygorskita explotada en el yacimiento de fosfatos de Thies se corresponde con un depósito típico de origen perimarino (Wirth, 1968), formado por cinco niveles de arcillas, que de techo a muro, son: margas, bentonita (hasta 8 m), palygorskita (hasta 2 m), palygorskita / montmorillonita (hasta 1.5 m) y arcillas micáceas. El depósito está

datado como Mioceno (los cuatro primeros niveles) y Oligoceno (quinto nivel) (Galán Huertos, 1992) y se explotan los niveles 2°, 3° y 4°, de forma selectiva. Estas arcillas se consideran formadas por la transformación de basaltos alcalinos y otros materiales elásticos en un ambiente alcalino marino restringido.

La palygorskita se usa esencialmente para lodos de sondeos en medios salinos, y como aditivo en morteros y cementos. El nivel con montmorillonita se emplea en la purificación de bencol, y en la desecación del gas natural (el agua líquida es absorbida por la palygorskita, el vapor por la montmorillonita). También se preparan absorbentes, catalizadores, aglomerantes para peletización, lechos fluidos, aditivos en alimentación y en suelos, etc.

#### 5.1.1.4.- Australia

En 1979 se comenzó la explotación de un yacimiento en Lake Nerramyne en Australia Occidental. El depósito tiene unos 23 km de largo y 5 de ancho. El nivel explotado es horizontal, con 4-9 m de potencia y con un recubrimiento de unos 3 m. La palygorskita se usa en absorbentes, insecticidas, camas de gatos, refinado de petróleo, fertilizantes, cosméticos. Se fabrica también palygorskita activada por ataque ácido.

#### 5.1.1.5.- Méjico

En la zona occidental de la península del Yucatán y asociados a materiales terciarios calcáreos, se presentan finos lentejones de palygorskita, con una extensión de varias decenas de metros. En ocasiones la palygorskita está acompañada por sepiolita, que puede llegar a ser mayoritaria (Fig. 29).

Se han formado directamente por precipitación de aguas marina (Isphording, 1984). En las zonas cercanas a la costa, con aluminio disponible, la fase estable sería la montmorillonita, mientras que en zonas más interiores, con menor disponibilidad de Al, domina la palygorskita y se precipita sepiolita donde no hay Al.

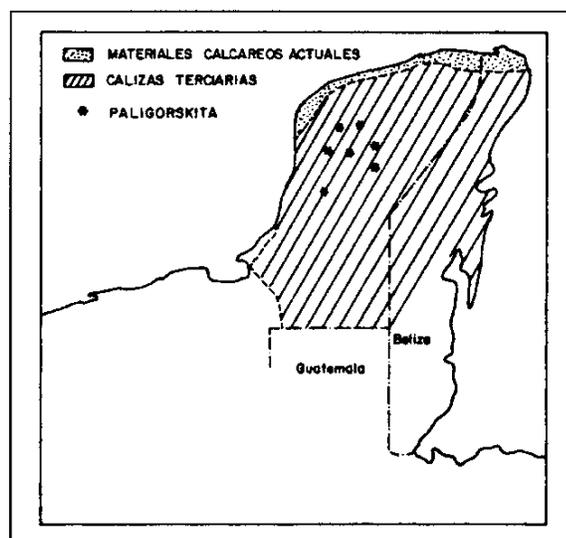


Fig. 29.- Localización de las arcillas palygorskíticas de Yucatán (Isphording, 1984)

#### 5.1.1.6.- Francia

En el NO del país, en el macizo Armoricano (Fig. 30), existen arcillas palygorskíticas asociadas a una serie de pequeñas cuencas marinas y transicionales (Castillo, 1991), alineadas según una dirección NO-SE y con edad Eoceno-Oligoceno. La palygorskita se manifiesta en capas asociada con otras arcillas (illita ferrífera y más raramente esmectita) y carbonatos (dolomita o calcita). Estas arcillas (Estéoule-Choux, 1984) se asocian a procesos de neoformación en cuencas marinas marginales, adyacentes a un área que sufría un proceso de meteorización tropical que aportó los iones necesarios para esta neoformación.

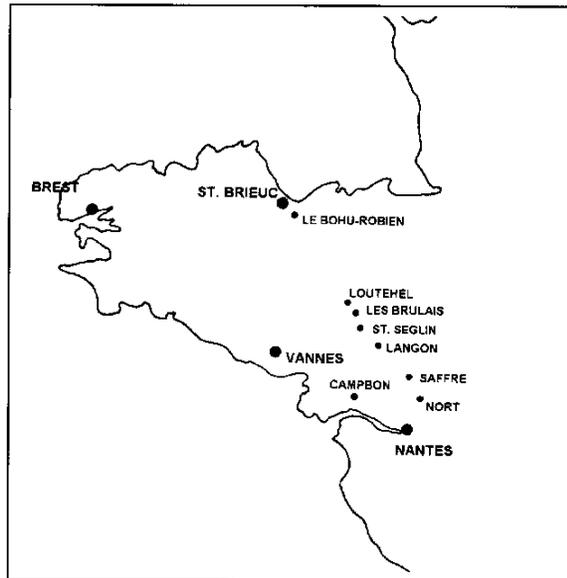


Fig. 30.- Localización de los depósitos de palygorskita del Macizo Armoricano (modificado de Esteoule-Choux, 1984)

#### 5.1.1.7.- Rusia

Se cita la presencia de varios indicios de palygorskita (Ovcharenko & Kukovsky, 1984) asociados a varios contextos geológicos. Los principales yacimientos se presentan en Ucrania, siendo el más importante el de Cherkassk (Sur de la ciudad de Kiev) con arcillas palygorskíticas asociadas a esmectitas del tipo montmorillonita e integradas en una secuencia que abarca desde el Oligoceno al Mioceno (Sarmatiense). Incluyen dos capas explotables, con mayor contenido en la superior, y coronadas por otra capa arcillosa explotada por su contenido en bentonita. La génesis de estas arcillas se asocia a la transformación de sedimentos clásicos en cuencas marinas aisladas, dentro de un medio alcalino.

#### 5.1.1.8.- Ucrania

Se explota attapulgita cerca de Kiev (distrito de Cherkassy) en un depósito de edad Mioceno inferior, con unas reservas de 10 Mt (Heivilin & Murray, 1994).

#### 5.1.1.9.- China

Se conoce la existencia de un yacimiento mioceno de attapulgita cercano a la ciudad de Xuyi (100 km al N de Nankin).

## **5.1.2.- Sepiolita**

### **5.1.2.1.- China**

Tanto Zhang et al. (1985) como Yang & Xu (1987) ofrecen en sus trabajos datos de interés sobre la sepiolita china, indicando que los principales yacimientos de sepiolita citados están en Liling y Luyang en la provincia de Hunan, y en Pingxiang, en la provincia de Jiangxi.

Son depósitos pertenecientes al Pérmico inferior, asociados con facies de carbón (hulla, antracita), que incluyen sepiolita, estevensita y talco. La sepiolita está como mineral neoforado o precipitado en ambiente perimarino, y por metamorfismo de bajo grado se ha transformado parcialmente en talco.

Los contenidos medios en sepiolita son del 50 %, con 1-2 m de potencia en cada uno de los niveles de interés.

En general, se cita la existencia de varios depósitos de arcillas especiales en el Sur del país asociados a rocas volcánicas miocenas, a calizas y dolomías pérmicas y a sedimentos marinos del Pérmico inferior (Ranjun, 1984). De ellos el único que puede ser explotable es el último. Para estos autores, la secuencia estratigráfica del Pérmico inferior en la provincia de Jiangxi está constituida por sedimentos marinos carbonatados (calizas y dolomías) con intercalaciones de rocas silíceas, coronados por un potente paquete de rocas silíceas. La sepiolita se desarrolla en lentejones o delgadas capas asociadas a calizas silíceas, acompañada de talco y en ocasiones presenta nódulos silíceos y carbonatados.

Esta arcilla sepiolítica presenta el nombre de Leping y ha sido muy utilizada en la fabricación de cajas protectoras para poner las piezas cerámicas durante la cocción.

### **5.1.2.2.- Turquía**

En Eskisehir (Anatolia) se conoce desde antiguo la explotación de sepiolita. Actualmente se explota la laughlinita (variedad sódica de la sepiolita), y también la denominada comercialmente por su propietario "turanita" (Turan, 1975).

Estos productos se usan para al obtención de absorbentes, suspensiones coloidales, lodos de sondeos y para la fabricación de pipas de gran calidad.

### **5.1.2.3.- EE.UU.**

En el Este del desierto de Amargosa, situado entre Nevada y California, se extraen sepiolita y saponita por *Industrial Mineral Ventures* (Fig. 31).

A partir de esta explotación se comercializa bentonita (saponita) para lodos de sondeos en agua dulce, sepiolita para lodos de sondeos en agua salada, bentonita y sepiolita para carga y sellado de juntas y sepiolita coloidal. Se procesan en total unas 400.000 t/año.

La génesis de estos minerales magnésicos ha sido controvertida y objeto de numerosos trabajos. Según Hay et al. (1986), estos minerales se depositaron en un régimen de playa, en un ambiente lacustre, con caliche, en zonas influenciadas por la filtración de aguas subterráneas. Estas aguas fueron de una relativa baja salinidad cuando precipitó la sepiolita y de una mayor salinidad cuando se formaron esmectitas trioctaédricas y kerolita.



Fig. 31.- Situación de los depósitos del Suroeste de EE.UU (Castillo 1991)

Para Mayhew et al. (1979) y Odom (1992), la formación se origina a partir de la alteración hidrotermal de cenizas volcánicas, produciéndose un incremento de Mg y distribuyéndose la variación de saponita a bentonita en función del tiempo, temperatura y concentración elemental (Mg, Ca, Na) de las aguas hidrotermales. El depósito presenta edad pleistocena, aunque también puede alcanzar el Plioceno superior (Harben & Kuzvart, 1996b).

Tanto las fracturas que limitan la fosa existente, y a través de las cuales llegaron al medio lacustre que existía en la zona aguas cargadas en Si y Mg, como el régimen hidrológico han sido decisivos en la formación de este yacimiento con gran interés mineralógico y genético.

Existen dos niveles mineralizados en los que el mineral mayoritario es la sepiolita, junto con esmectitas-Mg (saponita y/o stevensita) y carbonatos (Khoury et al., 1982).

#### 5.1.2.4.- Tanzania-Kenya

La cuenca de Amboseli se sitúa en la zona fronteriza de Tanzania y Kenya, con una extensión de 400 km<sup>2</sup> (Fig. 32).

La litología dominante en la zona más septentrional está formada por rocas metamórficas precámbricas mientras que en la meridional se presentan basaltos alcalinos.

El relleno de sedimentos pleistocenos incluye dos variedades de arcillas sepiolíticas, una nodular muy pura y ligera y otra estratificada más densa y acompañada de dolomita y esmectitas del tipo stevensita. La secuencia pleistocena comienza con carbonatos brechiformes con nódulos y masas irregulares de sepiolita de gran pureza, continúa con una potente capa de arcillas sepiolíticas acompañadas de calcita, dolomita y feldespato potásico, y culmina con una capa de arcillas y limos con carbonatos ("calcreta").

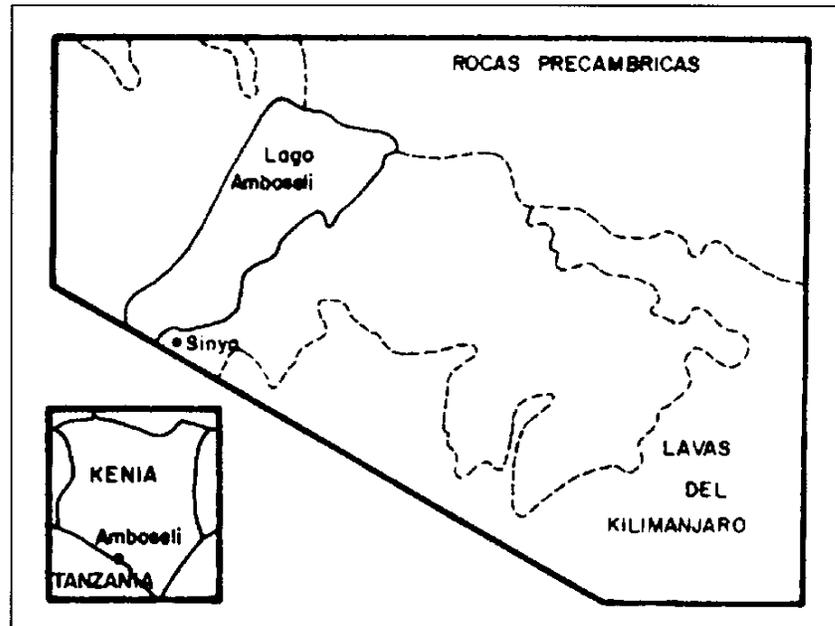


Fig. 32.- Esquema de situación de la Cuenca de Amboseli (Tanzania-Kenia) (Castillo, 1991)

Hay & Stoessell (1984) asignan a estas arcillas un origen lacustre, con precipitación de carbonatos y sepiolita en la zona Sur del área lacustre a partir de aguas subterráneas, con un posterior abombamiento que elevó la zona con sepiolita y carbonatos por encima del nivel freático, al tiempo que simultáneamente se producía un aporte de aguas subterráneas procedentes del Sur, de las rocas volcánicas del Kilimanjaro, y a partir de las cuales, mediante sucesivos procesos de evaporación, se formaron nodulaciones en la zona de carbonatos y sepiolita que la deformaron completamente, e incluso afectaron a las arcillas sepiolíticas situadas sobre ella.

## 5.2.- BENTONITA

Los principales yacimientos se localizan en EE.UU que presenta una producción anual de más de 4 Mt, seguidos de la antigua URSS (1.1 Mt ) Grecia (950.000 t), Turquía (600.00 t), Alemania e Italia (con 500.000 t cada uno), Japón (487.000 t) y, a bastante distancia, se incluyen los españoles (150.000 t).

### 5.2.1.- EE.UU.

Es el principal productor de bentonita del mundo, siendo sus reservas estimadas superiores a 1.000 Mt, aunque las de bentonita de alta calidad, adecuada para la preparación de lodos de perforación son mucho menores y la demanda aumenta sin cesar.

#### 5.2.1.1.- Distrito de Black Hills (“Western bentonite”)

Se corresponde con la región de mayor producción mundial de bentonita-Na y con los yacimientos de mejor calidad, cuya explotación se procesa en cinco plantas, destacando por su magnitud e importancia la de Casper. En esta región se encuentran los depósitos

de Wyoming, Montana y Dakota del Sur, que aportan el 70 % de la producción de bentonita en EE.UU. (1990).

Los yacimientos se componen de niveles de bentonita-Na, altamente hinchable, intercaladas en una serie de pizarras, margas y areniscas lutíticas del Cretácico inferior. La potencia de los niveles de bentonita varía desde unos centímetros a varios metros y en un mismo corte puede aparecer hasta 20 niveles diferentes. La coloración de la arcilla en los diferentes niveles varía, en función principalmente del estado de oxidación del hierro, lo que influye en sus propiedades coloidales.

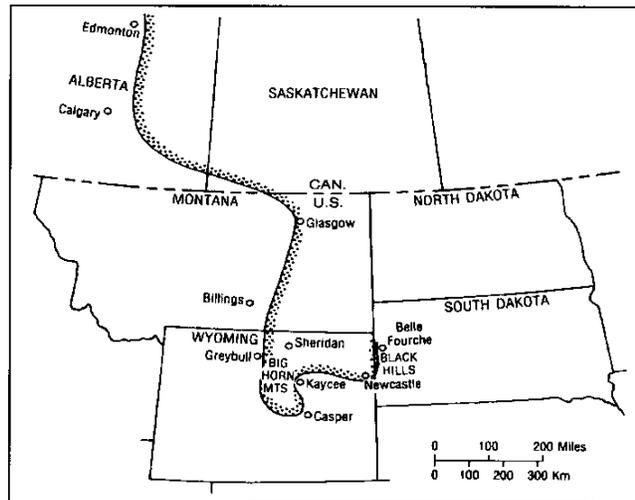


Fig. 33.- Depósitos de bentonita tipo Western o Wyoming (Elzea & Murray, 1994)

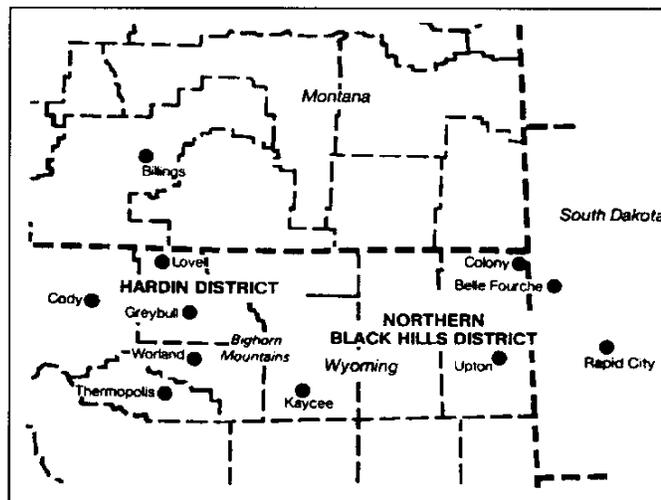


Fig. 34.- Distritos productores de bentonita de Northern Black Hills y Hardin (Harben & Kuzvart, 1996a)

El origen de estos yacimientos es la alteración "in situ" de cenizas volcánicas, en su mayor parte de composición riolítica. Como minerales acompañantes aparecen feldespatos, cuarzo, biotita y cristobalita.

System	Series	Group	Formation	Member	Bed	Section	Thickness in feet	Character of rocks			
Cretaceous	Upper Cretaceous	Montana	Fox Hills sandstone				150 - 250	Brown, sandy shale, sandstone and siltstone, contains marine fossils			
			Pierre shale	Unnamed				200	Shale, soft, fissile, dark-gray, with ferruginous and limestone concretions		
				Monument Hill Bentonitic layer				150	Dark-gray shale, bentonite shale, and thin bentonite beds. Upper half contains several zones of limestone concretions. Marine fossils abundant		
				Unnamed				450	Dark shale with abundant calcareous concretions. Some sandy strata		
				Mitten Black shale		I		150 - 200	Shale, with a few iron-stained concretions		
			Gambon ferruginous		H			150 - 200	Gray shale with ferruginous and calcareous concretions		
				Groat Sandstone				50 - 150	Sandstone, massive to fine-grained. Grades into shale through argillaceous sandstone		
								500 - 600	Gray shale containing many ferruginous concretions and thin lenses of silty sandstone		
			Lower Cretaceous	Colorado	Niobrara Formation					120 - 200	Marl containing noncalcareous and many thin bentonite beds
					Carlisle shale	Sage Breaks shale				195 - 300	Gray shale containing large, calcareous concretions
	Turner sandy							150 - 280	Shale, sandy and silty, with many claystone and calcareous concretions		
	Pool Creek shale							70 - 150	Shale with zone of ironstone concretions. Locally thin bentonite beds and limestone concretions		
	Greenhorn						70 - 370	Shale and marl, upper part contains calcareous concretions, limestone lenses, and thin bentonite beds			
	Belle Fourche shale							425 - 825	Shale, with manganiferous siderite concretions and sandy shale/sandstone lenses. Contains numerous bentonite beds including beds D, E and F		
					Mowry shale		Clay Spur bentonite	C		195 - 250	Shale containing fish remains and many bentonite beds; bed B and Clay Spur bentonite bed in upper part
					Newcastle sandstone			A		0 - 70	Sandstone, siltstone, sandy shale, impure lignite and bentonite
					Skull Creek shale					250	Shale with ferruginous and calcareous concretions. Many sandstone dikes in upper part
		Inyan Kara	Fall River					120 - 140	Sandstone interbedded with beds of sandy shale and siltstone, the whole largely iron-stained; locally contains thin, impure lignite beds		
			Lakota	Fuson				60 - 110	Shale and siltstone, locally grades into superjacent Fall River formation		

Fig. 35.- Sección estratigráfica del distrito de Black Hills. Principales capas de bentonita (Knechtel & Patterson, 1962)

Las principales capas de bentonita comercial se incluyen en las Formaciones Belle Fourche y Frontier, superpuesta a la Mowry Shale. Las arcillas se intercalan con sedimentos marinos, excepto en las capas de Newcastle.

Detalladamente, en el distrito Northern Black Hills, las capas de bentonita se nombran por una letra. La A corresponde a la inferior y más antigua, constituyendo la parte superior de Newcastle Sandstone, con 1-2 m de potencia que en ocasiones llega a ser de hasta 10 m; la capa B tiene poca potencia para resultar comercial; la capa C, con 10-12 m, es la conocida "Clay Spur Bentonita", con grandes reservas muy válidas para ser empleadas como lodos de sondeo, en las que la montmorillonita constituye casi el único mineral de la capa con Na como ión intercambiable, con un máximo del 18 % de minerales no arcillosos (cuarzo, feldespato, cristobalita, yeso y micas); las capas C y D tienen un menor interés económico. Las minas más importantes y las más destacables plantas de tratamiento están en Dakota del sur (Belle Fourche) y Wyoming (Upton Colony).

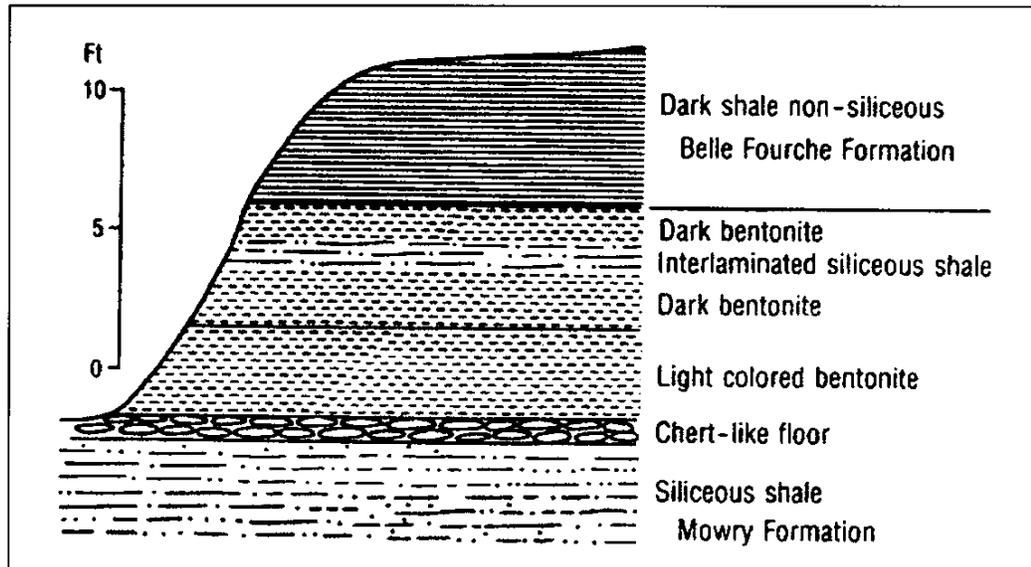


Fig. 36.- Sección estratigráfica. Bentonita "clay spur" (Elzea & Murray, 1994)

En el distrito Hardin, situado unos 400 km al Oeste del anterior, se presentan capas de bentonita comercial en rocas marinas del Cretácico superior, con potencias de 4-10 m y accesibles para su explotación a cielo abierto, con aprovechamiento para arenas de fundición y no como lodos de sondeos. Las principales minas y plantas de tratamiento se localizan en Montana (Glasgow y Malta), y Wyoming (Lovell, Greybull, Worland, Thermopolis, Kayce y Casper).

#### 5.2.1.2.- Región de las Montañas Rocosas (Arizona-California-Nevada)

Los yacimientos de bentonita de esta región son de diferentes edades que oscilan entre el Triásico y el Pleistoceno.

El yacimiento más conocido es el de Cheto, localizado en las proximidades de Chambers (Kiersch & Keller, 1955). Se trata de una bentonita-Ca, de baja hinchabilidad, utilizada fundamentalmente como arcilla de blanqueo. Se ha formado por

alteración de cenizas de composición laterítica, observándose en ocasiones las masas inalteradas de cenizas o tobas. Se presentan lentejones y capas continuas de 1-2 m y hasta 6 m de potencia, con edad pliocena, e incluidas en la Formación Bidahochi.

Las formaciones triásicas de Chimie y Morrison contienen también horizontes de bentonita asociados a una gran variedad de sedimentos y explotados en varias zonas del "Colorado Plateau".

En Nevada aparecen numerosos yacimientos y explotaciones de bentonitas-Ca, de edades comprendidas entre el Mioceno y el Plioceno. El más importante, con edad pleistocena aunque puede incluir hasta el Plioceno superior, se sitúa en el valle de Amargosa, en una cuenca de 1.550 km<sup>2</sup> emplazada al este del Valle de la Muerte. En las capas más superficiales y horizontalmente se presenta bentonita, saponita, sepiolita y hectorita. La bentonita se presenta en una sencilla capa, de más de 1 m de potencia, recubierta por unos pocos centímetros de arenisca edafizada y una capa travertínica de 2 m de espesor. La montmorillonita presenta una mezcla de Na-Ca, tiene una capacidad de cambio extremadamente elevada, un contenido destacable de LiO<sub>2</sub> (0.1 %) y F (1.5 %), es muy blanca y altamente tixotrópica.

La saponita domina en la parte oriental del valle, con potentes capas de 5-7 m de espesor. Mientras la hectorita se distribuye por todo el valle, destacándose dos explotaciones: una en la zona occidental (cerca de Disaster Peak), en el complejo de McDermitt, con alta pureza en hectorita, morfología lenticular y explotada por *American Colloid* y otra en la zona meridional (en Montana Mountain), explotada por *J. M. Huber*, con el mineral interestratificado y mezclado con sedimentos volcánicos.

Los principales depósitos de bentonita Na y Ca se localizan en el sur de Nevada, cerca de Las Vegas. Las principales concentraciones derivan de materiales piroclásticos terciarios o cuaternarios. Se han identificado procesos de alteración y alteración, con presencia de finos materiales clásticos, con alteración hidrotermal y de aguas subterráneas. Por alteración hidrotermal o deutérica de rocas volcánicas cristalinas se ha formado el depósito de Ash Meadows, en el sur de Nye County, en el que se aporta la principal producción de Nevada.

*Vanderbilt* explota los importantes depósitos de bentonita blanca, especialmente los últimamente descubiertos en White Caps, cerca de Beathy y explotados por minería subterránea (Harben & Kuzvart, 1996b.).

El yacimiento principal de hectorita se encuentra en Hector, California, donde aparece en niveles de textura nodular con potencias que oscilan entre 1 y 2 m. Se encuentra asociada con areniscas y arcillas de edad terciaria (Plioceno), depositadas en un medio lacustre alcalino. Los niveles inferiores a la bentonita son travertinos formados como resultado de la actividad de aguas termales.

#### **5.2.1.3.- Región de la Costa Sur ("Southern bentonite")**

Las bentonitas de esta región son cálcicas y están distribuidas en los llanos costeros, cercanos al Golfo de Méjico, en formaciones del Cretácico superior al Terciario medio, con distribución paralela a la costa de Texas. Los principales yacimientos de este tipo de bentonita se explotan en Texas (formaciones terciarias de Jackson y Gueydan, en las áreas Gonzales y Lafayette), Mississippi (Formaciones de Eutaw y Ripley, del Cretácico superior, y Formación Vicksburg, de edad terciaria) y Alabama (Formación Ripley), constituyendo los segundos en importancia, después de los de tipo Wyoming.

Los yacimientos de Texas forman un extenso cinturón en la Llanura Costera (Coastal Plain). Se trata de montmorillonitas-Ca que se utilizan fundamentalmente en la fabricación de arenas de moldeo, como agente de refinado de aceites y grasas, aditivo reológico y en aplicaciones especiales.

Aparecen en niveles de hasta 4 m de potencia intercalados entre arenas micáceas arcillosas y arenas glauconíticas. Como minerales acompañantes aparecen cantidades variables de caolinita, cenizas inalteradas y/o cristobalita.

En general, las reservas estimadas de bentonita en EE.UU. superan los 1.000 Mt; aunque las de bentonita de alta calidad, adecuada para la preparación de lodos de perforación, son mucho menores y la demanda aumenta sin cesar.

#### **5.2.1.4.- Región meridional-central**

Los principales depósitos se localizan en Missouri, Illinois, Tennessee, Mississippi y Alabama, derivados de la Formación Porters Creek, de características arcillosa y edad paleocena, y que junto con la subyacente Formación Clayton conforma el Midway Group. La indicada Fm. Porters Creek incluye montmorillonita-Ca (especialmente en el área de Paris, Tennessee), illita y caolinita, con proporciones menores de clorita, attapulgita e incluso cuarzo.

En el NE de Mississippi se presenta bentonita en la Formación Eutaw, del Cretácico superior, principalmente desarrollada en Itawamba y Monroe, con capas de hasta 5 m de potencia, separadas por arenas. También en este estado, en la Formación Vicksburg (Terciario), existen explotaciones mineras en Wayne y Smith, con capas de bentonita de 1 m intercaladas en arcillas pizarrosas.

### **5.2.2.- ÁFRICA**

#### **5.2.2.1.- Argelia**

Tanto en la zona septentrional argelina como en la vecina Marruecos, se presenta bentonita en sedimentos cretácicos y miocenos, que incluyen lavas y piroclastos de rocas volcánicas. En torno al río Cheliv hay hasta cinco capas de bentonita terciaria con potencias que varían desde pocos centímetros hasta 5 m.

En la provincia de Marnia, en la zona central de un dique riolítico que corta una secuencia miocena, se producen alteraciones arcillosas que varían desde montmorillonita-Mg hasta halloysita (Grim & Güven, 1978; Harben & Kuzvart, 1996a).

#### **5.2.2.2.- Marruecos**

Se presentan grandes reservas en diferentes tipos de yacimientos intercalados en rocas volcánicas pertenecientes al Cretácico y Terciario, en los que varían los procesos de alteración. La bentonita suele ser cálcica, con alto contenido en Mg y se aprovecha para lodos de sondeo.

Los principales yacimientos son los de Trebia, Bouhoua y Providencia. Asociados al complejo volcánico cuaternario y arcillas terciarias del NE del Rif existen varias explotaciones de bentonita en plena y progresiva actividad.

#### **5.2.2.3.- República de Sudáfrica**

En Parys (Estado libre de Orange) existe un yacimiento de bentonita-Ca, explotado por *G & W Base and Industrial Minerals (Pty) Ltd.* Se presenta con varias capas de 3 m de espesor, intercaladas en arcillas liásicas y arenas del Karroo System, que incluyen impurezas de cuarzo, mica, caolinita y feldespato. La bentonita se pierde bruscamente en su base y pasa progresivamente en el techo a las unidades superiores. No hay ninguna evidencia, tanto en los estudios microscópicos como en la inexistencia de actividad volcánica, que permita relacionar la presencia de bentonita con procesos volcánicos.

En la provincia del Cabo hay bentonita intercalada con arcillas terciarias y de características similares a las de Parys. Sin embargo el depósito explotado por *Cullinan Minerals Ltd.* en Heidelberg contiene montmorillonita-Na-Mg muy pura y que precisa un pequeño tratamiento.

El yacimiento de Zululandia (provincia de Natal) aporta poca producción. En el área se incluyen lavas riolíticas y perlíticas incluidas en una secuencia volcánica, coronada por la serie Stormberg del sistema Karroo. Localmente han sido alteradas por acción deutérica a esmectita, aunque la extensión es variable. En algunas zonas la perlita está sin alterar, en otras la esmectita está diseminada en los vidrios volcánicos o presenta bolsadas donde reemplaza completamente al vidrio.

#### **5.2.2.4.- Tanzania**

Los depósitos de hectorita de Mount Gelai, en la zona oriental del lago Nantron al norte del país, con presencia de fuentes termales y dominio alcalino en relación con la actividad volcánica del Rift Valley africano, presentan saponita en capas métricas superpuestas por cenizas volcánicas no consolidadas y una capa de magnesita. La saponita, inicialmente identificada como hectorita, es blancuzca, tiene consistencia cérea, por lo que también se denomina “magnesita plástica” y posee 40 % de humedad. La ganga está formada por magnesita y rhodocrosita. (Eyde, 1996; Harben & Kuzvart, 1996b).

### **5.2.3.- AMÉRICA**

#### **5.2.3.1.- Brasil**

En los estados de Minas Gerais, Río Grande do Sul, Pariba, Paraná, Sao Paulo y Santa Catarina se conocen numerosos depósitos con discreto valor comercial, debido a la frecuente presencia de otros minerales no esmectíticos.

#### **5.2.3.2.- Canadá**

Los principales depósitos, emplazados en el Cretácico superior marino y en el Terciario, en relación con pizarras y calizas, se presentan en las regiones occidentales (Alberta, Manitoba, Columbia Británica y Saskatchewan) y noroccidentales. En Alberta se explota bentonita hinchable en la Formación Edmonton (Cretácico superior), en capas de 2.5-3.3 m de potencia, bajo pizarras carbonosas que incluyen depósitos de carbón. Cerca de Truax, 22 km al SO de Wilcox, se obtiene bentonita-Na en tres capas de más de 0.7 de potencia de la Formación Bearpaw (Cretácico superior). En la parte inferior de Pembina Member (SO de Manitoba), bajo el Cretácico y discordante sobre el Jurásico y el Paleozoico, se obtiene bentonita no hinchable de color amarillo, junto con pizarras negras, en 11 capas de las que sólo 6 son explotables. La montmorillonita es rica en Mg y variable en Ca; los minerales no arcillosos son: jarosita, cuarzo, feldespato y mica.

Las cenizas volcánicas de las que se genera la bentonita, se asocia a las Montañas Elkhorn del oeste de Montana (Harben & Kuzvart, 1996a).

#### **5.2.3.3.- Chile**

En Arica existen extensos depósitos de bentonita-Ca.

#### **5.2.3.4.- Méjico**

Los principales depósitos de bentonita y *Fuller's earth* se emplazan en las zonas centrales del país, en torno a rocas volcánicas terciarias. Se conoce la existencia de bentonita-Ca en Tlaxcala y Morelos (Hidalgo), mientras que la bentonita-Na se produce principalmente en la región de Durango.

#### **5.2.3.5.- Perú**

En Piury (Vichayal) se obtienen bentonita-Ca y bentonita activada. Se conoce la existencia de *Fuller's earth* y bentonita terciarias en Pisco, Paita, Cañete y Cotralmirante Villar.

### **5.2.4.- ASIA**

#### **5.2.4.1.- China**

En sus variados yacimientos se presentan diversos procesos genéticos. En la provincia de Liaoning (mina Hei-Shen) se produjo una sedimentación lacustre en el Cretácico inferior y una alteración hidrotermal de obsidiana y tobas, formándose bentonita en capas de varios metros de potencia. Con un proceso genético similar al anterior, en la importante mina Linan (provincia de Zhejiang) la bentonita Na-Ca se presenta en ocho capas en depósitos del Jurásico superior (grupo Shou Ton).

Procesos genéticos asociados a medios volcánicos marinos existen en el depósito de Xuanhua. Lixiviación residual se presenta en el de Shuang-Yang (Harben & Kuzvart, 1996a).

#### **5.2.4.2.- India**

Los yacimientos más conocidos son los del distrito de Earmen, en el Rajasthan. El origen de estos extensos depósitos de edad terciaria ha sido estudiado por Siddique & Bahl (1965). Estos autores descartan la alteración volcánica como proceso genético, debido a la ausencia de actividad volcánica en el Terciario de este área. Sugieren que las arcillas se formaron por meteorización de rocas ígneas y metamórficas precámbricas, en un clima húmedo y posteriormente fueron transportadas y depositadas en el golfo de Earmer.

#### **5.2.4.3.- Japón**

En Japón se explotan dos tipos muy diferentes de bentonitas: el primero de ellos, *bentonita s.str.*, se compone principalmente de montmorillonita-Na y se forma por alteración de tobas volcánicas miocenas. Se explota en Hokkaido y en Honsu; asimismo, en el distrito de Higashikambara, se explotan bentonitas-Na originadas mediante diferentes tipos de génesis: alteración de riolitas y tobas riolíticas en un medio marino y una posterior alteración diagenética, alteración hidrotermal de riolitas o tobas riolíticas o alteración de cenizas riolíticas y pumitas en medios marinos (Takeshi, 1978).

El segundo tipo, denominado "*arcillas ácidas*", incluye esmectitas mezcladas con cristobalita, alofana y zeolita, con elevada relación Si/Al, bajo pH (5-6) y pequeña

capacidad de cambio. Tienen un origen hidrotermal y se encuentran ampliamente representadas en Tsuruoka-shi, Yamagata y Kitambara. Los minerales acompañantes de la montmorillonita son cristobalita, alofana y zeolitas. Se destina fundamentalmente a catalizadores para la industria del petróleo, y como subproductos se obtienen sílice supermicronizada, sulfato aluminico y yeso.

La producción de bentonita japonesa es de 487.000 t (Harben, 1999) y se dedica principalmente a la exportación para diversos usos, fundamentalmente: arenas de moldeo, lodos de perforación y peletización. Los principales centros productores se ubican en las provincias de Yamagata, Niigata (miembro Nanatani), Gunma, etc.

En Oe (Yamagata) se explota una excelente bentonita hinchable, procedente de la alteración de cenizas volcánicas miocenas depositadas en un medio marino, formándose capas arcillosas de 1-2 m de potencia.

Tienen gran interés comercial los depósitos de Mikawa, que están formados: el de Kanto, por alteración hidrotermal de riolitas que origina un agregado fibroso muy fino o laminar de montmorillonita y cristobalita; y el de Teikoku, con morfología masiva, formado por alteración hidrotermal de tobas riolíticas y en el que domina la montmorillonita con impurezas de cristobalita.

En la provincia de Gunma hay depósitos de bentonita intercalados en facies marinas terciarias, constituyendo un yacimiento de 24 km de longitud por 1-2 km de anchura.

En las inmediaciones de Annaka existe explotación minera de una bentonita con impurezas de cristobalita y calcita. Y en el norte de la isla de Hokkaido, la bentonita existente también se ha formado por alteración hidrotermal de materiales volcánicos miocenos y pliocenos (Harben & Kuzvart, 1996a).

## **5.2.5.- EUROPA**

### **5.2.5.1.- Alemania**

Es uno de los principales productores mundiales de diversas variedades de bentonita.

La variedad cálcica se obtiene en Baviera (Moosburg, Mainburg y Landshut), con margas y arenas del Oligoceno y Mioceno superior molásico, formadas por laterización "in situ" de tobas ácidas, con poco valor comercial por su alto contenido en illita y caolinita.

### **5.2.5.2.- Chipre**

En Pentakomo (24 km al ENE de Limassol) *Peletico Plasters Ltd.* obtiene bentonita-Ca en sedimentos de la Formación Parapedhi, perteneciente al Cretácico, próximos al contacto con las "pillow-lavas" de Troodos. Aparecen potentes capas de montmorillonita-Ca con 5-10 % de illita.

### **5.2.5.3.- Francia**

Aún con interés no demasiado grande, la zona más destacable está en La Buisson (Dordogne).

### **5.2.5.4.- Grecia**

Varias de las islas volcánicas de este país tienen yacimientos de bentonitas; entre ellas destaca la de Milos, por presentar los mayores depósitos. Esta isla está formada principalmente de materiales ígneos ácidos y calizas del Plioceno superior.

Los depósitos de bentonita se pueden agrupar en tres grupos: depósitos de Zoulias, Aspro Horio y Tsantili; Ankeria y Koufi; Ano Komia, Kato Komia, Rema, Garyfalakena y Mavrogiannis. El segundo grupo es el más importante, con depósitos irregulares de bentonita-Ca (intercambiable con iones de Mg, e impurezas de cuarzo, feldespato, mica y caolín), en capas de varios metros de potencia, asociadas a materiales piroclásticos, alteraciones meteóricas y percolación de aguas marinas y superficiales en liparitas, dacitas y tobas. La bentonita tiende a formarse en las capas profundas, en entornos alcalinos, generándose caolín en las áreas someras con aguas superficiales ricas en oxígeno (Harben & Kuzvart, 1996a).

Las bentonitas, presentes principalmente en el NE y Este de la isla, se han formado en el Plioceno por alteración de liparitas, dacitas y tobas asociadas, en medio marino. Al parecer la alteración es debida a una acción deutérica en el momento de la formación de las rocas ígneas (Stamatakis et al., 1996).

En algunos lugares, el material volcánico no está alterado; en otros, la alteración ha sido total y aparecen grandes masas de arcilla pura. Posiblemente, la cantidad y localización de la alteración, depende de la presencia y abundancia de gases en la roca madre. La bentonita explotada es cálcica y contiene pequeñas cantidades de cristobalita, caolinita y halloysita.

Las principales compañías productoras son *Silver & Baryte Ores Mining Co.* (400.000 t/año en Ankeria) y *Mykobar Mining Co.* (190.000 t/año en Agia Irini). La mayor parte de la producción de la isla se exporta al oeste de Europa e incluso a Canadá, para su empleo en peletización de mineral de hierro.

Además de los yacimientos de Milos, la bentonita se explota en la isla de Mikonos. Los yacimientos en ambas islas sitúan a Grecia en el primer productor europeo de estas arcillas y el segundo mundial.

#### **5.2.5.5.- Italia**

Los yacimientos más importantes se encuentran en Cerdeña y en la isla de Ponza, donde aparecen niveles de hasta 10 m de potencia formados por alteración hidrotermal de tobas riolíticas (Lupino, 1954). La bentonita blanca de Ponza es de las escasas bentonitas europeas exportadas a EE.UU. debido a sus buenas propiedades coloidales.

El depósito de Uri incluye capas lenticulares de 1-2 m de potencia de bentonita, con presencia de cristobalita y sílice hidratada, dentro de una formación traquítica y andesítica que presenta alteración deutérica.

La bentonita de Cerdeña es de tipo hinchable y está compuesta por montmorillonita con impurezas de ópalo, illita y calcita. Se destina principalmente a la preparación de lodos de sondeo (Pietracaprina & Norelli, 1972).

#### **5.2.5.6.- Reino Unido**

La bentonita-Ca, *Fuller's earth* en la terminología británica, se presenta asociada a depósitos de edad jurásica y del Cretácico superior. Las principales áreas de los depósitos son: Rendhill (condado de Surrey), Baulking (condado de Oxford) y Woburn

(condado de Bedford). Se presentan varias capas en la serie inferior de la Formación Sandgate, con una parte inferior conglomerática, una intermedia con las unidades arcillosas (con una potencia de 7 m de *Fuller's earth* distribuidas en 6 capas de las que se explota la más potente), y una parte superior con arenas ferruginosas. Cerca de Baulking se explota una capa en la parte superior, con 1 m de potencia y que ocupa 0.75 km<sup>2</sup>. En el norte de Oxford se aprovecha una capa con 2-4 m de potencia y unos 2 km<sup>2</sup> de extensión.

Se trata de depósitos pobres en sílice, en contraste con los depósitos europeos del área mediterránea que en ocasiones llegan a incluir hasta el 25 %, sugiriendo así su relación con una baja saturación en cenizas volcánicas alcalinas, asociadas al vulcanismo alcalino suroccidental británico. La montmorillonita derivaría directamente de las cenizas vítreas acumuladas en pequeños lagos, seguido de una rápida erosión de éstas y una posterior sedimentación en las zonas próximas.

#### **5.2.5.7.- Suecia**

En Kinnekulle existe un pequeño depósito de discreta calidad.

#### **5.2.5.8.- Turquía**

La producción y exportación de bentonita se ha incrementado a lo largo de los años 90, con una producción en 1997 de 520.000 t y una exportación de 69.000 t; siendo las reservas de mineral de unos 236 Mt (Houssa, 1999).

Los principales depósitos de bentonita están localizados en las regiones de Fatsa, Unye-Ordu, Enez-Thrace, Çankiri, Resadiye-Tokat, Kalecik-Ankara y Tirebolu-Giresun.

*Kayaç Foreign Trade Inc.*, filial de la empresa alemana *Süd-Chemie AG*, es la mayor productora y exportadora turca de bentonita. La compañía explota dos minas de bentonita-Ca en la provincia de Ordu (región del Mar Negro) y posee cinco concesiones en la zona. La minería se restringe a la temporada mayo-noviembre y la producción total es de unas 60.000 t/año; habiéndose triplicado la producción en los últimos tres años. El material es clasificado manualmente, apilado y embarcado en dirección a las filiales de *Süd-Chemie* en Ordu y Fatsa.

*Kayaç* produce una bentonita muy blanca de su mina localizada entre Unya y Fatsa. Esta bentonita de alta calidad se utiliza en los mercados europeos del papel, la cama de gatos y los detergentes. La segunda mina, localizada en Ordu, produce bentonita gris y amarilla. La bentonita gris encuentra aplicaciones en los mercados de la fundición y el papel, mientras que la amarilla se utiliza, fundamentalmente, en los mercados como desecante, dada su alto poder de absorción.

*Marmara Concord Madencilik AS* extrae bentonita-Ca, de alto brillo y baja sílice libre, de varios depósitos en la Anatolia Occidental. La compañía ha invertido, recientemente, en una nueva planta de procesado en Balikesir, con una capacidad de tratamiento de 30.000 t/año. El producto es machacado, secado y clasificado; entrando en los mercados europeos de la cama de gatos, detergentes y papel.

*Bensan Activated Bentonite Co.* esta produciendo, principalmente, tierra de blanqueo ("*bleaching earth*") activada, pero también produce diversas variedades de productos: bentonita para lodos de sondeo, fundición, construcción, cama de gatos y peletización de depósitos de Fe y tierra de blanqueo para las industrias de aceite comestible.

Las minas y la planta (15.000 t/año) se sitúan cerca de Edirne (NO de Turquía). La compañía exporta el producto desde el puerto de Terkidag a Siria, Suecia, Italia, Argelia y Rumania; y se está planteando el entrar en otros mercados europeos y del Medio Oriente.

*Turan Madencilik AS*, es propietaria de concesiones de sepiolita y bentonita en la región de Belkesir. A mediados de 1998 la empresa japonesa *Toyota Tsusho Corp.* renunció a su 70 % de la compañía. La bentonita tiene una pureza del 96-98 % y un contenido muy bajo de cristobalita.

*Sayberg Mining Ltd.* es una nueva compañía que tiene unas reservas de 15 Mt de bentonita-Ca cerca de Ordu (costa del Mar Negro), de las que más de 5 Mt es bentonita blanca de alta calidad. También poseen concesiones de bentonita-Na cerca de Tokat (NE de Turquía), con unas reservas de unos 2.5 Mt, siendo el producto aprovechable como lodo de sondeos.

*Ecosys Group* se fundó en Marzo de 1998. La compañía controla montmorillonita de alta calidad y bentonitas-Na y bentonitas-Ca de alta blancura. Sus reservas probadas son de alrededor de 5 Mt, siendo su producción esperada de unas 100.000 t/año. La compañía planea concentrar primero una producción de bentonita en bruto y más tarde iniciar los trabajos de procesado. *Ecosys* colabora con una empresa de minerales industriales ubicada en el Reino Unido para suministrar arcillas bentoníticas a Europa.

*Karakaya Bentonit AS*, que adquirió a *Samas Sanayii AS*, es otra empresa productora importante de bentonita en Turquía.

#### **5.2.6.- EX-URSS**

Se conocen depósitos de bentonita en: Cherkassy (Ucrania), en capas miocenas en las que se incluye una capa de attapulgita de 2 m de potencia; en Kurtsev (Crimea), así como en los depósitos cretácicos de Khaular (Azerbaijón); en los yacimientos procedentes de la alteración de hidromica, en un entorno alcalino reductor del Paleógeno de Kazajstán; en Georgia (Gumbri, Askani) y en los yacimientos de Oglanly (Turkmenistán) y Azkamar (Uzbekistán).

Las arcillas con nontronita y beidellita cercanas al límite con Polonia (Machow) son activadas y empleadas en la depuración de líquidos y suelos (Harben & Kuzvart, 1996a).

#### **5.2.7.- OCEANÍA**

##### **5.2.7.1.- Australia**

Los depósitos de bentonita se reparten por el país y se relacionan con diversos tipos de materiales que varían desde el Permo-Trías, por alteración de rocas ígneas, hasta el Plioceno.

## 6.- YACIMIENTOS ESPAÑOLES

### 6.1.- SEPIOLITA Y PLYGORSKITA

En España se han encontrado yacimientos muy importantes de estas arcillas especiales, que la han situado en un primer puesto mundial en la producción de sepiolita y en un lugar bastante interesante en el de palygorskita y arcillas tipo *Fuller's earth* (mezcla de palygorskita y esmectita). Estos depósitos se encuentran esencialmente en las grandes cuencas terciarias continentales, y hasta el momento los de mayor interés son los de la Cuenca del Tajo (Casas Ruiz, 1990; Gonzalo Corral, 1993).

La sepiolita de Vallecas, conocida ya en el siglo XVII, fue analizada por primera vez por Berthier en 1830, dando el siguiente análisis químico: SiO<sub>2</sub> = 53.8 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.2 %, MgO = 23.8 %, H<sub>2</sub>O = 20 %. Sin embargo, hasta los años cuarenta y cincuenta no comienzan los estudios científicos detallados (Lacazette, 1947; Martín Vivaldi y Cano, 1953).

A partir de estas fechas se han incrementado de forma exponencial la atención sobre estos minerales, tanto desde el punto de vista estructural, cristalquímico, físico-químico o aplicado, como geológico-genético. A modo de referencia se citan a continuación algunos de los trabajos más significativos realizados sobre minerales españoles y que han trascendido por su interés al ámbito internacional. En el primer grupo merecen destacarse los estudios de: Martín Vivaldi & Cano (1956), Robertson (1957), Martín Vivaldi & Linares (1962), Martín Vivaldi & Fenoll (1970), Martín Vivaldi & Robertson (1971), Fernández Alvarez (1970, 1972, 1978), Serna et al. (1975), Ruiz-Hitzky & Fripiat (1976), Serratos (1979), Galán (1987), Carretero et al. (1986), Castell et al. (1987), Campelo et al. (1987), Forteza et al. (1988, 1989), Jones & Galán (1988).

Entre los trabajos de tipo geológico-genético, destacan los de Huertas et al. (1971; 1974), Galán et al. (1975), Galán (1979), Galán & Ferrero (1982), Galán & Castillo (1984), Brell et al. (1985), Leguey et al. (1985), Pozo et al. (1985), Calvo et al. (1986), Leguey y Doval (1987), Jones & Galán (1988) y como síntesis de todos ellos los de Lunar y Oyarzun (1991) y García Guinea y Martínez Frijas (1992).

Para la descripción de los yacimientos españoles más importantes de sepiolita y palygorskita se seguirá fundamentalmente a Galán & Castillo (1984), quienes han hecho hasta el momento la síntesis más completa de estos depósitos en España, y han dado además una tipología y un encuadre genético válido para situar la mayor parte de los yacimientos y afloramientos existentes. En lo relativo a la cuenca del Tajo destaca el trabajo de Leguey y Doval (1987). En lo referente a aspectos aplicados y económicos cabe destacar a Álvarez (1984), Galán (1987), Galán Huertos (1992a y 1992b) y Jones y Galán (1998) y la síntesis de los minerales industriales de España de Griffiths (1991).

#### 6.1.1.- Yacimientos de la Cuenca del Tajo-Cuenca de Madrid

La cuenca del Tajo es una depresión terciaria localizada en la parte central de la Península Ibérica, limitada por tres cordilleras: la Cordillera Ibérica, el Sistema Central y los Montes de Toledo (Fig. 37).

En el centro de la cuenca del Tajo se encuentra la subcuenca de Madrid (Hoyos et al., 1985; Alonso et al., 1986; Junco Aguado y Calvo Sorando, 1988), donde aparecen los yacimientos más importantes de sepiolita del mundo. Sus reservas superan 20 Mt seguras y están próximas a otras 10 Mt tanto las probables como las posibles, citándose incluso unas reservas de 45 Mt, que suponen el 70 % del total mundial (Sánchez Rodríguez et al., 1995). De la importancia de esta cuenca da idea el notable incremento de su producción y aprovechamiento a partir de 35.000 t/año obtenidas hace 25-30 años, con un valor de 19.5 MPTA de aquellos años, con un producto

exportado sin apenas valor añadido, hasta la importante producción actual, tanto en cantidad como, aunque en menor grado, en cuanto a su tratamiento y aprovechamiento.

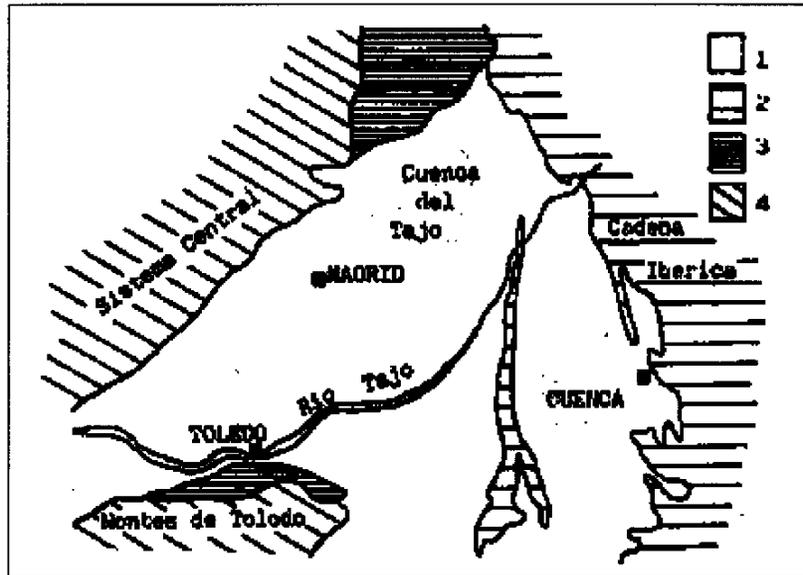


Fig. 37.- Esquema de situación de la cuenca del Tajo (Galán. Huertos, 1992b)  
1: Terciario; 2: Mesozoico; 3: Rocas metamórficas; 4: Rocas ígneas

Ya en el siglo XVIII se aprovechaban las arcillas especiales madrileñas en procesos artesanales (clarificadores y filtrados, absorbentes, tierras de batán, arcillas de blanqueo, etc.), aunque fue a partir de 1948 cuando se establecieron con carácter permanente las explotaciones de sepiolita y hace dos décadas lo hicieron las de bentonita (Sánchez Rodríguez et al., 1995).

En la cuenca de Madrid se pueden distinguir tres grandes unidades a escala regional (Torres et al, 1984):

- a) Unidad Inferior, donde predominan los materiales evaporíticos
- b) Unidad Intermedia, en la que predominan los materiales arcillosos-carbonáticos
- c) Unidad Superior, con predominio de materiales detríticos

Estas unidades están limitadas por discontinuidad de diversa categoría y se asocian a varias fases tectónicas que tienen lugar durante el Mioceno.

La deposición ha seguido en general un esquema centripeto y se ha desarrollado en condiciones climáticas de aridez o subaridez. Las arcillas de la Unidad Inferior (Brell et al., 1985) son fundamentalmente illíticas de tipo trioctaédrico. La edad de la Unidad se sitúa entre el Oligoceno y el Mioceno inferior.

La Unidad Intermedia es más completa y presenta un predominio de esmectitas con sepiolita, palygorskita, illita y caolinita, que son aluminicas en los niveles más detríticos correspondientes a abanicos fluviales, y magnésicas (tipo saponita) en las zonas palustres. En la parte inferior de esta Unidad predominan las silcretas y calcretas con sepiolita o palygorskita (Leguey et al., 1985; Pozo et al., 1985; Galán et al., 1986). La edad de esta Unidad se sitúa en el Mioceno medio entre

dos pulsaciones tectónicas de carácter compresivo, con etapas de estabilidad donde se desarrollan paleosuperficies con suelos de evolución variable (Portero et al., 1982; Portero García y Aznar Aguilera, 1984).

En la Unidad Superior se puede distinguir un tramo inferior plegado de carácter litoarenítico y otro superior subhorizontal de carácter arcósico. Se apoyan en discordancia erosiva y angular sobre los materiales de la Unidad Intermedia. En la base de estos materiales arcósicos se encuentran desde conglomerados a arcillas, y hacia techo pasan a calizas lacustres (calizas del Páramo). Estos materiales están datados como Mioceno medio-Mioceno superior.

En la base del tramo inferior de la Unidad Superior, y asociados a arcillas pardas y arenosas, aparecen intercalados dos niveles de sepiolita con una potencia media superior al metro, a lo largo de más de 50 km desde el NE de Madrid hasta la zona de la Sagra, y que han sido estudiados por Huertas et al. (1971), Galán (1979), Galán & Castillo (1984), Leguey et al. (1984b) entre otros. En conjunto se relaciona la formación de la sepiolita con charcos someros o ambientes lacustres en zonas distases de abanicos aluviales (Fig. 38), próximas a zonas palustres, durante una fase de calma tectónica, escasez de aportes detríticos y pH alcalino (8.5). La recarga de agua en estas lagunas parece que se hacía a través de las arenas y arcosas. Estas aguas dulces pueden llevar o arrastrar Mg de otros materiales salinos. La adición de Mg al lago hizo precipitar sepiolita con la sílice coloidal existente.

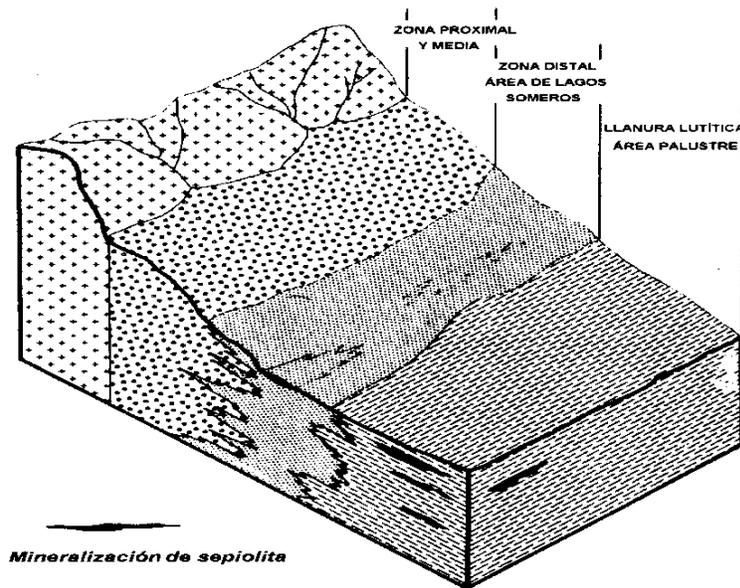


Fig. 38.- Cuenca de Madrid. Esquema paleogeográfico de los yacimientos de sepiolita (Castillo, 1991)

La sepiolita y la palygorskita de la Unidad Intermedia asociadas a materiales carbonatados (Malcovadero, Cerro de los Batallones) parecen tener un origen complejo en el que se superponen procesos edáficos y diagenéticos. Estos minerales pueden ser autigénicos (disolución-precipitación), y transformados a partir de esmectitas preexistentes (Fig. 39).

La llamada tradicionalmente "Facies de Transición" para la cuenca de Madrid (Benayas et al., 1960) estaría formada por la Unidad Intermedia, mientras que la "Facies Madrid" coincidiría con

la Unidad Superior. No obstante, en el trabajo de Galán & Castillo (op. cit.) se entiende por “Facies de Transición”, además de la Unidad Intermedia (subfacies margosa), a la parte inferior de la Unidad Superior (subfacies detrítica). Por lo tanto, todos los yacimientos de sepiolita/palygorskita quedarían así asociados a la “Facies de Transición”; y, en concreto los de Vallecas-Vicálvaro, a la subfacies detrítica.

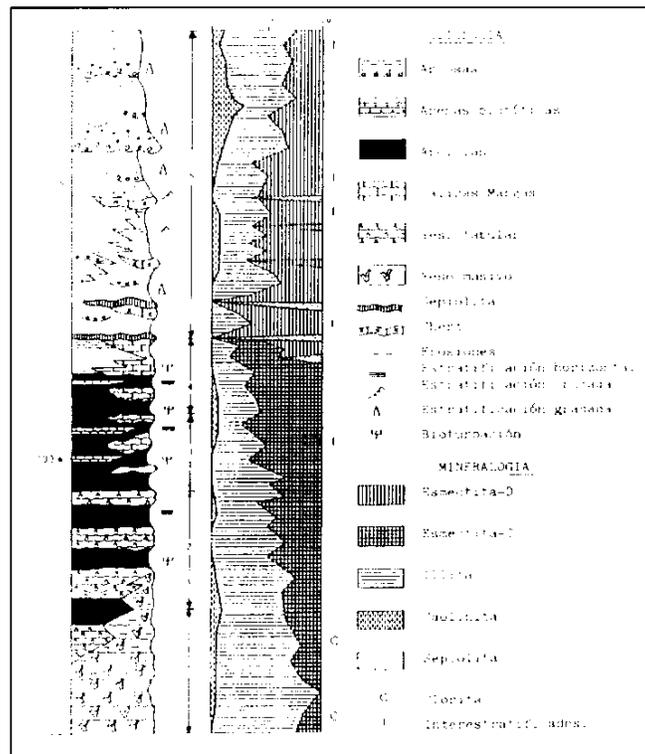


Fig. 39.- Perfil global y secuencia mineralógica para la Cuenca de Madrid (Brell et al., 1985)

#### 6.1.1.1.- El yacimiento de sepiolita de Vallecas-Vicálvaro (Madrid)

El yacimiento se sitúa al SE de Madrid, entre las localidades de Vicálvaro, Coslada, el Barrio de San Blas y el Aeropuerto de Barajas (Figs. 40 y 41), ocupa unos 7 km<sup>2</sup> y se explotan dos niveles asociados a materiales arcósicos.

En la explotación se reconocen dos secuencias lacustres superpuestas con mineralización de sepiolita, formando capas subhorizontales de forma lenticular y potencias que oscilan entre los 2 y 12 m. Estas secuencias aparecen separadas por materiales detríticos en series granocrecientes, de naturaleza arcósica y origen aluvial, con ausencia de canales y bases erosivas y espesor que varía entre 10 y 50 m (Baltuille et al., 1996). Las capas están compuestas, mayoritariamente, por: sepiolita (> 80 %), esmectitas (15 %), calcita y dolomita (2 %), cuarzo (< 2 %) y feldespato (< 1 %).

Dentro de las secuencias lacustres existe una clara zonación en la horizontal, constituida por la presencia de sílex y silcretas en las orlas externas y de carbonatos (calcita como dolomita), sepiolita y esmectitas (di y trioctaédricas) en las orlas internas (Fig. 42).

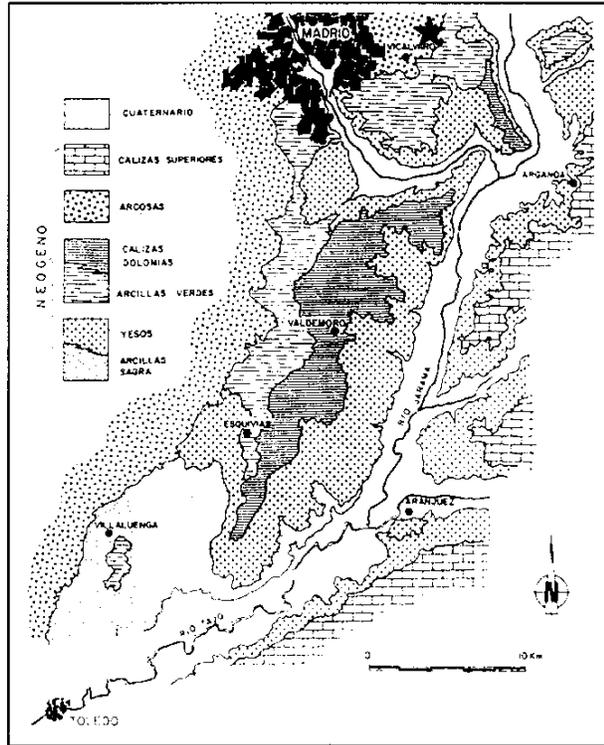


Fig. 40.- Distribución de facies en el Mioceno de la Cuenca de Madrid y localización del yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Madrid) (Leguey y Doval, 1987)  
 1: Cuaternario; 2: calizas superiores; 3: arcosas; 4: arcillas calcáreas y chert; 5: arcillas verdosas y arenas; 6: yeso; 7: arcillas rojas; ★: Yacimiento de Vicálvaro

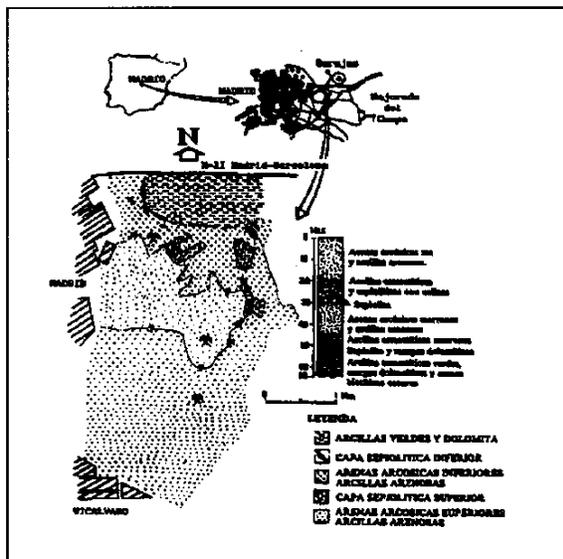


Fig. 41.- Situación de las canteras de sepiolita de Vicálvaro y columna litológica (Leguey y Doval, 1987)

La serie estratigráfica tipo está constituida, de muro a techo, por:

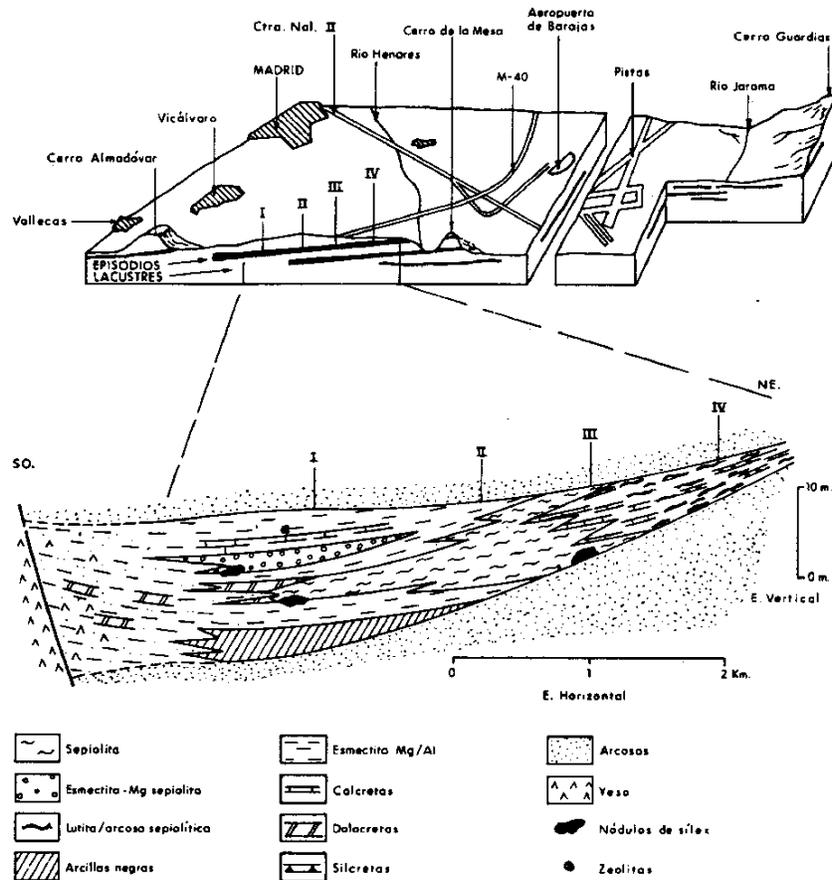


Fig. 42.- Explotación de TOLSA, S.A. en Vicálvaro, Madrid (Sánchez Rodríguez et al., 1995)

- Lutitas, lutitas limosas y samitas finas, de tonos verdosos, biotíticas, con intercalaciones de niveles margosos y dolomíticos.
- Secuencia Lacustre Inferior  
Está formada por un nivel principal de sepiolita, de morfología lenticular, con intercalaciones de carbonatos, esmectitas y sílex en sus márgenes y una potencia que oscila entre 1 y 5 m. A techo pasa a una secuencia esmectítica, de color beige-verdoso, con zonas margosas que culminan en un lecho de esmectitas ligeramente laminadas. Constituye la capa mineralizada del Norte.
- Samitas y samitas lutíticas, de composición arcósica, pardo-amarillentas, en secuencias granocrecientes y con una potencia de 15 m.
- Secuencia Lacustre Superior  
Es una serie análoga a la inferior, aunque con mayor desarrollo. Presenta en la base un horizonte de sepiolita laminada, rica en detríticos (arenas de cuarzo y

feldespato) y con tonos rojizos. La capa de sepiolita, que puede ser muy pura (hasta el 95 %), tiene morfología lenticular, presenta intercalaciones de carbonatos, esmectitas y sílex en sus márgenes (hacia el N y NO), llegando a separarse en dos niveles explotables y alcanza en su zona central los 10 m de espesor. A techo pasa a una serie de esmectitas, generalmente margosas, con niveles de margocalizas y que culmina con un nivel de esmectitas finamente laminadas, de color beige claro y, en ocasiones, ricas en sepiolita.

- Potente tramo de arcosas pardas (20 m de potencia máxima), en claras secuencias granocrecientes, con niveles de lutitas marrón-rojizas, que en ocasiones presentan composición margosa. A muro presentan un típico horizonte de gravas cuarzo-feldespáticas, con abundante matriz arcillosa.



Fig. 43.- Sección esquemática de la distribución de sepiolita en el yacimiento de Vicálvaro (gentileza de *TOLSA, S.A.*)

La sepiolita de Vicálvaro inició su explotación en el siglo XVI, utilizándose para pipas y boquillas de fumador y para hornillos, dada su alta refractariedad. Posteriormente en el siglo XVIII las Reales Fábricas de Porcelana del Buen Retiro la emplearon en la composición de los esmaltes y, en pequeñas proporciones, en la pasta de porcelana. La destrucción por los franceses durante la Guerra de la Independencia de la fábrica de La China, como popularmente era conocida, interrumpió la extracción para este uso.

*TOLSA, S.A.* inicia la explotación en 1963 con minería subterránea (cámaras y pilares) pasando en 1970 a minería a cielo abierto (método de transferencia de estériles). En los próximos años está previsto la iniciación de labores subterráneas en las zonas más profundas del yacimiento (Barajas y Paracuellos del Jarama).

La empresa explota en varios frentes (Fig. 43) y la procesa en una planta próxima. En la zona central y sur se explota el tramo superior, y en la zona norte el tramo inferior. Las potencias medias son de 2.5 m en la zona norte, 5 m en la central, y 4.5 m en la zona sur. Los recubrimientos oscilan desde 0 a 30 m. Actualmente incluye las concesiones comprendidas en los grupos mineros Victoria y Castellana, en un área de 3.5 km x 1.5 km, con sepiolita presente a una profundidad media de 20 m, con 17.8 Mt de reservas

seguras, más 6.4 Mt probables en el G. M. Victoria, y 3.1 Mt seguras más 5.1 Mt probables, con un ratio de explotación de 8.23, en el Grupo Minero Castellana, en ambos casos con una ley del 90 % de sepiolita.

<b>TABLA 22. CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS Y MINERALÓGICAS DE LA SEPIOLITA</b>		
<b>FRACCIÓN</b>	<b>CONTENIDO (%)</b>	
Arena gruesa, 2-0.2 mm	0.0-3.3	
Arena fina 0.2-0.02 mm	0.4-4.6	
Limo 20-2 $\mu$	1.3-3.4	
Arcilla < 20 $\mu$	92.4-97.8	
Mineralogía de la fracción < 20 $\mu$ (%)	Sepiolita	80-100
	Micas	0-20
	Esmectita	-
	Clorita	-
	Kanditas	-
Mineralogía (%)	Arcilla	87-100
	Cuarzo	0-10
	Feldespato K	0-5
	Feldespato Na-Ca	0-5
	Calcita	-
	Dolomita	-
	Yeso	-

Fuente: TOLSA (1999a)

<b>TABLA 23. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LA SEPIOLITA</b>	
Morfología de las partículas:	
- Longitud (mm)	0.2-2.0
- Anchura (Å)	100-300
- Espesor (Å)	50-100
Sección de los canales (Å)	3.6 x 10.6
Índice de refracción	1.50
Dureza (Mohs)	2.0-2.5
Porosidad %	17
Peso específico g/cm <sup>3</sup>	2.0-2.3
Densidad aparente g/cm <sup>3</sup>	0.5-0.7
Superficie específica calculada m <sup>2</sup> /g:	
- Interna	500
- Externa	400
- Total	900
Superficie específica BET, N <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g)	310
Capacidad de cambio de cationes meq/100g	10-15
Viscosidad Brookfield de una suspensión al 6 %, 5 rpm (cP)	30000-50000
pH	8
Punto de fusión °C	1550

Fuente: TOLSA (1999a)

La sepiolita es relativamente rica en Al, K, V y Ti y pobre en Fe: SiO<sub>2</sub> (63.1 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.08 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.27 %), MgO (23.80 %), CaO (0.49 %), Na<sub>2</sub>O (0.09 %), K<sub>2</sub>O (0.21 %) y H<sub>2</sub>O (10.9 %); presentándose como una roca polimineral, cuyos componentes principales son: sepiolita (s.str.), carbonatos y detríticos (illita, esmectitas, cuarzo,

feldespatos) y neoformados (esmectitas trioctaédricas) (Regueiro y González-Barros y Lombardero Barceló, 1997).

En el término municipal de Torrejón de Velasco, en la provincia de Madrid y al sur del anterior conjunto minero, se prolonga el yacimiento, aprovechado por *HEFRANSA* (del grupo *TOLSA*) en el entorno del Cerro Batallones, con las C. E. Minor Parla, Minor Valdemoro y Torrejón de Velasco II, con una extensión de 1.5 km<sup>2</sup>, 9 m de profundidad media de la sepiolita, y una cubicación de 3.6 Mt seguras.

La sepiolita se vende en forma granular, según tamaños (mallas), para diferentes usos:

4/7	Soporte de catalizadores
6/30	Camas de gatos y absorbentes en suelos
30/60	Soporte de insecticidas
60/100	Aglomerante y tierras absorbentes
120/400	Aglomerantes, suplementos para alimentos
> 400	Decoloración

Para estos granulares la sepiolita debe tener alrededor del 70 % de pureza. Con sepiolita muy pura se fabrican productos especiales (tamaño entre 40 y 60 mallas) para catalizadores, carga de cauchos, pinturas, suspensiones para fertilizantes, agentes tixotrópicos y otras aplicaciones de tipo reológico. Una relación bastante completa de aplicaciones de la sepiolita de Vicálvaro se puede consultar en Galán (1987).

Históricamente, en los inicios de la década de los 70, se indicaba que en el Cerro Almodóvar se obtenían 25.000 t/año con un precio de venta de 500 PTA/t, de un producto destinado principalmente a la exportación, aunque, relativamente, se importaban grandes cantidades de sepiolita seleccionada y convenientemente envasada (IGME, 1973b). De la producción actual (unas 500.000 t/año en bruto) más del 80 % se dedica a la fabricación de granulares absorbentes, y el 90 % del total se exporta.

#### **6.1.1.2.- Otros yacimientos**

Existen numerosos afloramientos de sepiolita/palygorskita en la Cuenca de Madrid, la mayoría situados en las "Facies de Transición", que pueden ser explotados localmente para cualquiera de los dos minerales o como tierras decolorantes. Prolongación al Norte de los yacimientos anteriores, en el área de Barajas, San Fernando de Henares, Paracuellos del Jarama, la empresa *TOLSA, S.A.* posee la C. E. Repescada que, en una extensión de 1 km<sup>2</sup>, con profundidad media de la sepiolita a 120 m, incluye unas reservas con 650.000 t seguras y 4 Mt probables que no están en explotación.

La empresa *Sepiol S.A.*, en su C.E. Belén (Paracuellos del Jarama-Barajas), explota a cielo abierto y una pequeña proporción en minería subterránea, un yacimiento de 4.7 Mt, con una ley del 90 % de sepiolita, con posterior tratamiento en su planta de Azuqueca de Henares (Guadalajara), en la que produce unas 200.000 t/año. Las aplicaciones de los granulares que se fabrican (según mallas) son las siguientes:

4/30	Camas de gatos, absorción de aceites.
15/30 y 30/60	Soportes de insecticidas y herbicidas
60/100	Alimentación animal (aglomerante)
< 100	Corrector vitamínico en alimentación animal
< 200 y < 400	Tierras decolorantes, filtros de aceites, lodos de sondeos

Alrededor del 70 % de su producción se destina a la fabricación de absorbentes para cama de gatos.

*Bentonitas Especiales, S.A. (BENESA)*, en Torrejón de Velasco (Sur de la provincia de Madrid), aprovecha la C.E. Marisa VI (Fig. 44) que incluye dos niveles de sepiolita, de 0.9 m y 1.6 m, ubicados a una profundidad inferior a 9 m, con una producción de 70.000 t/año.

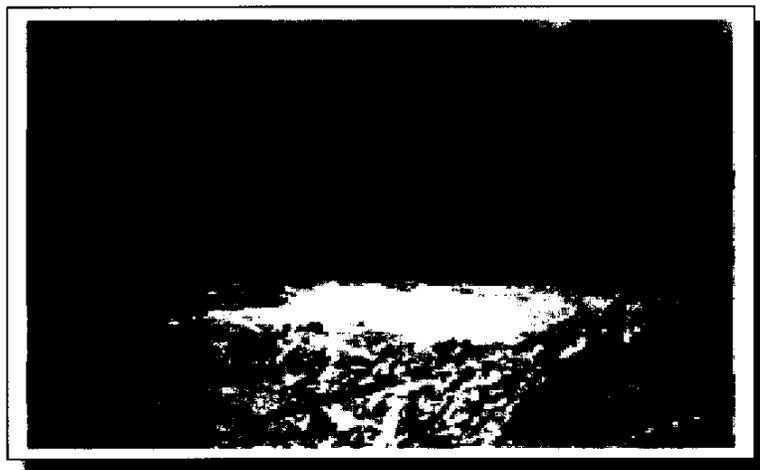


Fig. 44.- Cantera Marisa VI (gentileza de *BENESA*)

En Yuncillos-Cabañas de la Sagra (Toledo), se trata de un verdadero yacimiento de sepiolita de gran interés económico (Galán & Castillo, 1984), en el que se pueden definir dos niveles de sepiolita, el superior impurificado por esmectitas y nódulos de chert, y el inferior más potente (= 3 m) y de mayor pureza, situados en la subfacies detrítica de la zona de transición (tramo inferior de la Unidad Superior). Actualmente esta sepiolita es explotada por TOLSA en el Grupo Minero "Santa Catalina", en una franja con dirección SO-NE de unos 3 km de largo por 1 km de ancho y 10-12 m de profundidad, con unas reservas de 7 Mt seguras más 6 Mt probables de sepiolita (complementadas con 800.000 t seguras de bentonita).

Más ampliamente, en la zona de La Sagra, se encuentran niveles centimétricos de sepiolita interestratificados con niveles de saponita (bentonita), estas últimas en explotación (Galán et al, 1986). El contenido en sepiolita es del 50-70 %.

Pertencientes a *TOLSA, S.A.* y sin haberse iniciado su explotación para sepiolita-attapulgita, en la Mesa de Ocaña (Toledo), las C. E. Manolita IV y Manolita VII y Tajonera presentan 1 Mt seguras y 1.1 Mt probables. En la misma provincia, la C.E. Pusa, correspondiente a una pequeña subcuenca emplazada en el NO de la Cuenca del Tajo, presenta 800.000 t seguras y 1,3 Mt probables. Asimismo, en la C.E. Camarenilla, se han cubicado 10.000 t seguras y 115.000 t probables. En la provincia de Guadalajara, en la C.E. Alcarria Fr. 1ª se ha cubicado un yacimiento de pequeña magnitud con unas reservas de 500.000 t seguras más 2 Mt probables de sepiolita.

También en la Cuenca de Madrid se encuentran concentraciones interesantes de palygorskita, aunque con mucha menos importancia que las de sepiolita. Este es el caso de la palygorskita de Malcovadero (Unidad Intermedia, o subfacies margoso de las facies de transición) (Leguey y Doval, 1987).

En los bordes de la Cuenca, tanto al Sur como al Norte, se encuentran microconglomerados de cuarzo y materiales arenosos con cemento palygorskítico y hasta el momento sin interés económico (Ordóñez et al., 1977), que se extienden hacia el oeste de la Cuenca (Garzón et al., 1987).

En Guadalajara también explota sepiolita la empresa *SEPIOLSA*, produciendo unas 200.000 t/año en su planta de Azuqueca.

**6.1.2.- El yacimiento de palygorskita (attapulgita) de Torrejón el Rubio (Cáceres)**

El yacimiento fue descubierto en 1957 por Félix Cañada (ingeniero de minas del IGME) y está formado por margas palygorskíticas que descansan sobre un zócalo de pizarras cámbricas (IGME, 1974b). Se trata de una pequeña fosa terciaria asociada a la del Tajo, que ocupa unos 250 km<sup>2</sup> (Fig. 45). La continuidad entre pizarras-arcillas palygorskíticas, observada en algunos puntos, sugiere la formación de palygorskita por transformación de clorita (mecanismo de disolución / precipitación), y en parte por autigénesis en medio alcalino a partir de los cationes liberados en el medio, tras la destrucción de la clorita en medio ácido (Galán et al., 1975; Galán & Castillo, 1984). Los recubrimientos son de 5-10 m y las capas (lenticulares) presentan potencias muy variables (2-10 m).

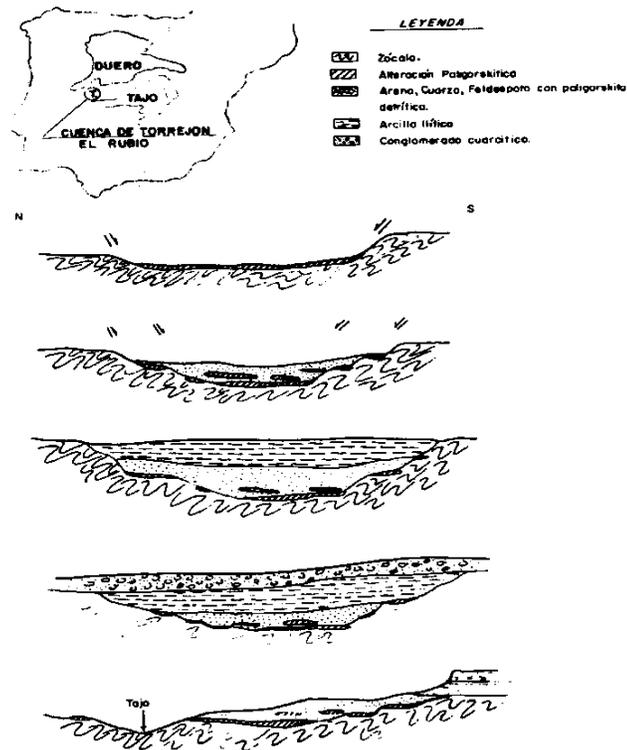


Fig. 45.- Situación y esquema de evolución de la Cuenca de Torrejón el Rubio (Castillo, 1991)

Se trata del mayor yacimiento de palygorskita explotado en España con una producción bruta actual de unas 35.000 t (en 1973 sólo se obtenían 3.000 t/año) en las C. E. La Cierva, Rodesnera, Mercedes, Petrolífera y Ana María. El contenido en palygorskita oscila alrededor del 70 % en los niveles explotables; como impurezas se encuentra cuarzo, feldespatos, dolomita, micas, clorita, saponita, óxidos de hierro, etc. Se explota por Minas de Torrejón, S.A. (*MITOSA*, filial de *TOLSA, S.A.*) el Grupo Minero La Cierva, en el que también se incluyen las C. E. Mercedes, Rodesnera y Serradilla. Sus reservas se han establecido en torno a 300 Mt (IGME, 1973c) con 2.1 Mt seguras (TOLSA, 1999b).

Se utiliza para lodos de sondeos, suspensiones de fertilizantes, alimentación animal, soportes de insecticidas. La producción es prácticamente exportada después de procesada.

**6.1.3.- El yacimiento de sepiolita-palygorskita de Lebrija (Sevilla)-Jerez de la Frontera (Cádiz)**

En el Plioceno lacustre de Lebrija, cerca de la desembocadura del Guadalquivir, se han explotado desde muy antiguo margas con palygorskita (“tierras de Lebrija”) y con sepiolita (“tierra del Vino”) para la decoloración de aceites y vinos (1990a). Los materiales se han explotado de forma selectiva en las inmediaciones de la Laguna de los Tollos (El Cuervo, Cádiz).

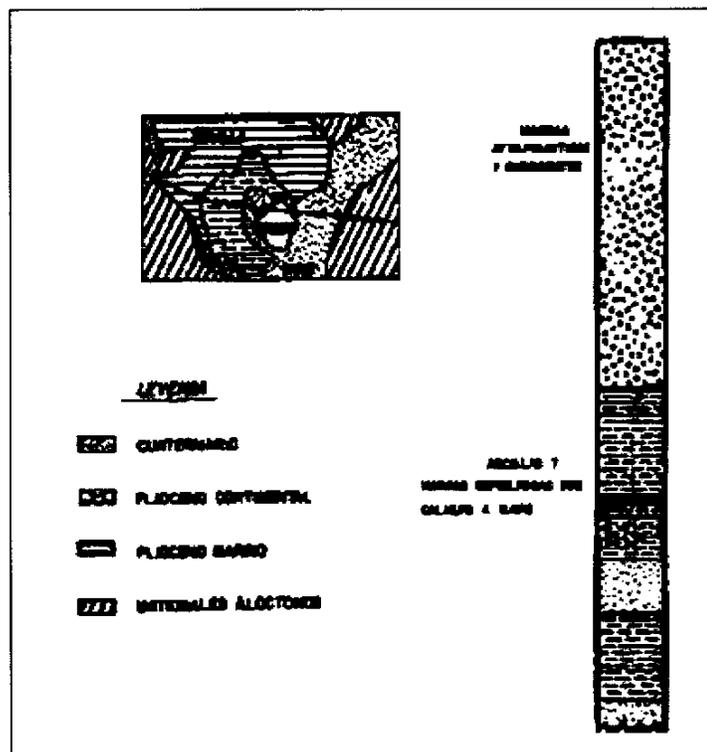


Fig. 46.- Esquema de situación y columna litológica del yacimiento sevillano de El Cuervo (Castillo, 1991)

Estas arcillas tienen una potencia de 12-16 m (González García y Peiró, 1958; Huertas et al., 1974; Galán y Ferrero, 1982), alternándose niveles carbonatados y arcillosos, con un 35-75 % de

palygorskita (Fig. 46). En los niveles sepiolíticos este mineral oscila entre 10 y 30 %, pudiendo llegar al 50 %; el resto suele ser calcita, cuarzo e illita. Sus reservas se han establecido en 17.4 Mt seguras, 13.6 Mt probables y 12.1 Mt posibles (Junta de Andalucía, 1986).

El origen de estas arcillas es de neoformación/transformación de micas en un ambiente lacustre de origen perimarinero

El yacimiento se corresponde administrativamente con las C. E. del Grupo Minero Nebrixil VII (Lebrija, Sevilla) y del Grupo Minero La Milagrosa (Jerez de la Frontera, Cádiz), a los que su propietaria, *HEFRAN, S.A.* (filial de *TOLSA, S.A.*) asigna unas reservas de 7.2 Mt seguras de attapulgita, con una profundidad de hasta 30 m.

Tanto la mina (desde 1997), como la planta de tratamiento (desde 1998), se encuentran inactivas a la espera de una solución medioambiental idónea con el entorno de la cantera (laguna de los Tollos).

Los materiales se han explotado de forma selectiva y con ellos se han elaborado granulares absorbentes para suelos y camas de gatos (80 %) y soportes de pesticidas e insecticidas a partir del tratamiento a que se han sometido las margas sepiolítico-attapulgíticas en la planta que *HEFRAN, S.A.* posee en Lebrija. La producción ha llegado a ser de 90.000 t/año de producto vendible, con un rendimiento del 30 % sobre el material extraído.

#### **6.1.4.- Cuenca del Ebro**

Esta cuenca presenta una forma alargada de dirección NO-SE, de 130 km de longitud y 20 km de anchura y está formada por materiales miocenos procedentes de la destrucción de los relieves marginales paleozoicos y mesozoicos.

En la Depresión de Calatayud (Zaragoza) se conocen indicios en Mara (85 % de sepiolita) (Arauzo Pérez et al., 1989 y 1991; Mayayo et al., 1995), Navarrete (56 % de sepiolita), Barrachina (55 % de palygorskita), en una alternancia de calizas margosas blancas y oscuras con niveles lignitosos y nódulos de sílex, perteneciente al Oligoceno superior-Mioceno inferior, y Fuentes de Jiloca (55 % de esmectitas en potencias de 15 m).



Fig. 47.- Frente de la mina Isabel (Orera, Zaragoza) (MYTA, 1997)

En la mina Isabel (C.E. Mara II y Mara III, ubicadas en Orera, Mara y Ruescas) perteneciente a *MYTA -S.A. de Minería y Tecnología de Arcilla* (integrada en el *Grupo SAMCA*) se extraen desde 1991 unas 100.000 t/año de sepiolita, 150.000 t/año según IGME (1986) con una riqueza de mineral de 65-80 %. Presenta unas reservas seguras de 1.3 Mt, 400.000 t probables y 2.5 Mt posibles (Gobierno de Aragón, 1994). El yacimiento se incluye en la Depresión de Calatayud, está formado por varias capas de arcillas y margas sepiolíticas verdosas con potencias de 0.3 m a varios metros (Fig. 47), formadas como depósitos de precipitación lacustre en el Mioceno superior e intercaladas en una serie que culmina con una alternancia de margas y limos margosos blancos y métricos (Fig. 48).

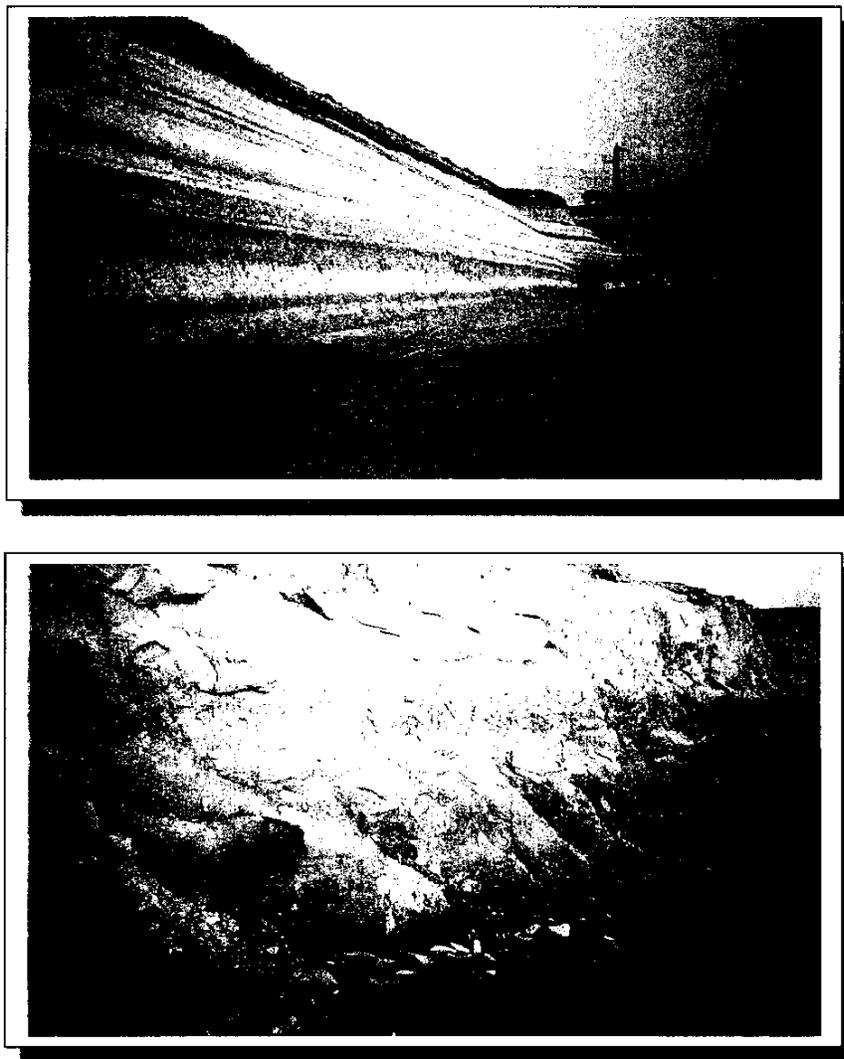


Fig. 48.- Distintos aspectos del yacimiento de sepiolita de Orera (Zaragoza) (Foto *MYTA*)

La unidad, en su conjunto, es relativamente compleja con numerosos cambios laterales, formada por una alternancia de calizas, margas blancas, arenas y arcillas illíticas, pertenecientes al Burdigaliense-Vinboniense inferior, en la que se intercalan hasta siete niveles sepiolíticos. La sepiolita se suele presentar en las zonas de transición entre los sedimentos detríticos y los evaporíticos, y genéticamente se ha formado por precipitación química de carácter cíclico en una cuenca lacustre, evaporítica, a partir de una solución alcalina, con alta presencia de sílice (amorfa) y de  $Mg^{2+}$ , aunque también se incluyen otros minerales detríticos (illita, clorita, feldespato, cuarzo, etc.).

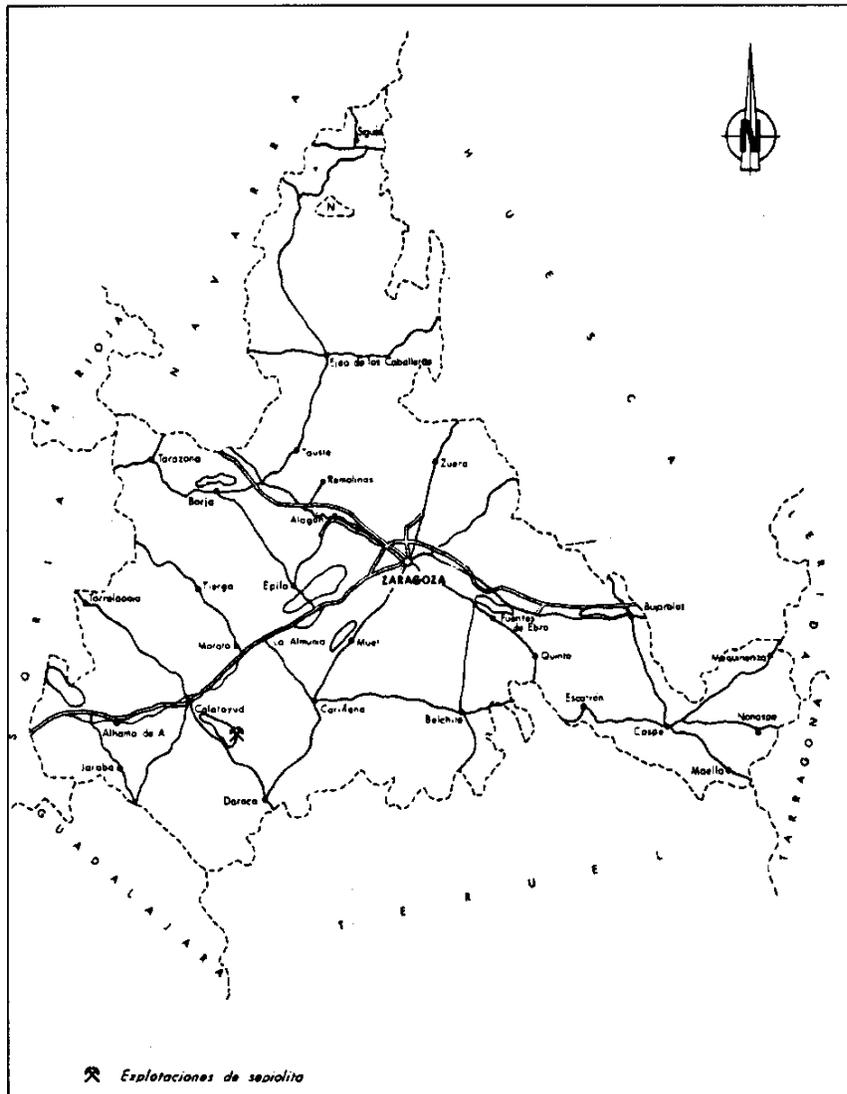


Fig. 49.- Principales indicios y yacimientos de arcillas especiales de la provincia de Zaragoza (Gobierno de Aragón, 1994)

A nivel de indicios, dentro de la Cuenca del Ebro, se conoce la presencia de sepiolita (45 %) asociada a las facies lacustre-evaporíticas (Yesos de Monteagudo) y de frecuentes esmectitas (5-20 % y raramente del 65 %) asociadas a illita en el sistema deposicional Fitero-Tudela (Fm.

Tudela) (Gobierno de Navarra, 1988). También, sin interés económico, se mencionan arcillas especiales en el Terciario de las Series de Transición de Tarazona (Zaragoza). En el Miembro Codo, sector oriental de la Formación Longares (sur del Ebro, en las márgenes del río Huerva y en el sector Belchite-Pina de Ebro) se cita la existencia de esmectitas. En los rellenos de las fracturas existentes en esta Fm. se presenta sepiolita en el área de Mezalocha (IGME, 1986).

La explotación se realiza, mediante minería de transferencia, en dos bancos, uno superior de 3 m de altura y 60 m de longitud, y otro de 10 m y 30 m, respectivamente, no siendo rentable con ratio m<sup>3</sup> estéril/t mineral superior a 4. El mineral inicialmente se ripa para favorecer su oreo, se arranca mediante retroexcavadora o pala cargadora y se muele a un tamaño inicial de 15-20 cm, se seca en tongadas de 40 cm, acopiándose así el mineral sólo en los meses idóneos (no húmedos).

Los principales indicios y yacimientos de arcillas especiales en la provincia de Zaragoza, quedan recogidos en la Fig. 49

#### 6.1.5.- **Cuenca del Duero**

Por sus propias características genéticas la presencia de attapulgita y sepiolita es frecuente, aunque pocas veces con interés económico, en los sedimentos lacustres o fluviales distales del Mioceno de cuencas continentales como la del Duero, Almazán, La Bureba, etc. Sin embargo, a pesar de ser citados a menudo (Leguey et al., 1984a; Alonso Gavilán et al., 1987) como componentes de la fracción arcillosa en muchos sedimentos terciarios, los depósitos de estos minerales susceptibles de ser explotados comercialmente son escasos (del Valle González y González Cestero, 1995; Cabrera Ceñal et al., 1997).

La mayor parte de las citas de attapulgita y sepiolita en sedimentos neógenos corresponden a materiales incluidos en la Facies de las Cuestas (Pozo, 1987; Armenteros et al., 1989), aunque el único yacimiento explotado hoy día no está en esta facies y se ubica en Bercimuel (Cuenca de Ayllón, zona marginal de la Cuenca del Duero. Ver Fig. 50).

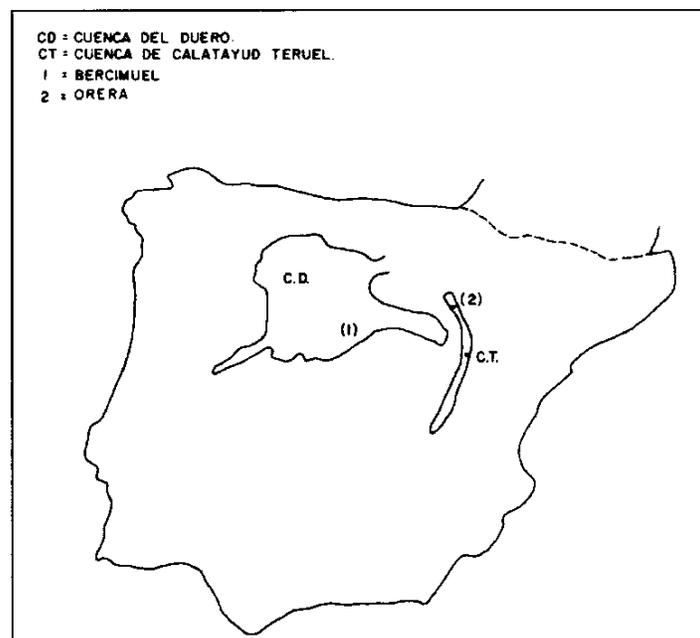


Fig. 50.- Situación de los depósitos de Bercimuel y Orera (Castillo, 1991)

La Facies de las Cuestas es una unidad miocena integrada por margas, calizas, dolomías y yesos principalmente que, hacia las zonas marginales, presenta un incremento en el contenido de siliciclásticos, produciéndose cambios laterales a facies terrígenas, y que en su parte superior incluye una alternancia de margas y calizas, representando la transición a las Calizas inferiores del Páramo. Es el resultado de sedimentación en lagos someros, habiéndose identificado diversos ciclos de expansión-retracción que manifiestan condiciones climáticas con etapas contrastadas. En las épocas más áridas se produjo la precipitación de yesos en los lagos residuales y en las extensas llanuras lutíticas que los bordeaban, mientras que en las etapas de mayor abundancia hídrica se produjo la sedimentación de margas y carbonatos en áreas lacustres centrales y marginales de transición a los sistemas aluviales circundantes. Corrochano et al. (1991) así las describen al estudiar la distribución en ellas de los minerales de la arcilla en buena parte de la Cuenca del Duero. El interés por la attapulgita-sepiolita en la Facies Cuestas se manifiesta en la realización de las investigaciones de que ha sido objeto (Martín Pozas et al., 1987; RENASA, 1989; Suárez et al., 1991), en las que se ha aportado una valiosa información que ha permitido delimitar zonas o afloramientos con niveles de mayor riqueza en estos minerales. Sin embargo, los indicios que han sido objeto de algún tipo de labor minera son muy escasos, y entre ellos cabe destacar los existentes en Sacramenia (Armenteros et al., 1986; Armenteros, 1991).

En la zona de Sacramenia (Segovia), en el borde Sur de la Cuenca del Duero y en las proximidades del pueblo de Pecharromás, en la parte alta de la facies de las Cuestas y en los niveles de tránsito a la caliza del Páramo, aparecen 3 niveles de alrededor de 1.5 m cada uno, enriquecidos en palygorskita y sepiolita, en un tramo de unos 11 m de potencia, que ha sido objeto de estudios específicos (Martín Pozas et al., 1983; González Lodeiro et al., 1989). Al este de Pecharromás, a poca distancia del pueblo, se han realizado varias labores de investigación (trincheras y sondeos efectuados por *TOLSA, S.A.* a mediados de los años ochenta). Actualmente, esta empresa posee la C.E. San Jorge, en Valtiendas-Fuentesoto, en la que, a 7 m de profundidad, se presenta una capa de attapulgita y en la que se han cubicado unas reservas de 1.2 Mt seguras y 1.9 Mt probables, aún no explotadas.

En la Cuenca de Ayllón se conocen indicios de attapulgita asociados a sistemas aluviales miocenos. Esta cuenca es una pequeña depresión situada al SE de la provincia de Segovia con orientación NE-SO y delimitada por la Sierra de Honrubia-Pradales por el NO y por la de Somosierra al SE (IGME, 1974a), tiene su origen en la tectónica de bloques del Sistema Central, siendo las sierras que la flanquean bloques elevados cuyo desmantelamiento ha producido su relleno, durante el Neógeno, por dos sistemas de abanicos aluviales (Armenteros, 1985).

El yacimiento de attapulgita de Bercimuel-Maderuelo (Fig. 51) se presenta asociado a materiales miocenos pertenecientes a la serie conglomerática poligénica, pertenecientes a sistemas de abanicos aluviales procedentes de la Sierra de Honrubia-Pradales. El yacimiento se encuentra dentro de las facies más distales de los sistemas aluviales, que están constituidas por limos rojos sobre los que se desarrollan frecuentemente encostramientos carbonatados. Tanto el yacimiento, como la zona aledaña de Pajareros-Matavacas, han sido objeto de varios estudios específicos: Suárez et al. (1989 y 1993) y Suárez Barrios (1992).

El yacimiento, que se extiende desde el Cerro de la Perdiguera hasta la zona de El Tizón, presenta la attapulgita asociada a cuarzo e illita fundamentalmente y, en menor proporción, a feldspatos, esmectitas, caolinitas y un interestratificado irregular (illita-esmectita). Su génesis parece estar ligada a procesos postsedimentarios que transforman el sedimento inicial de limos arcillosos de los abanicos aluviales.

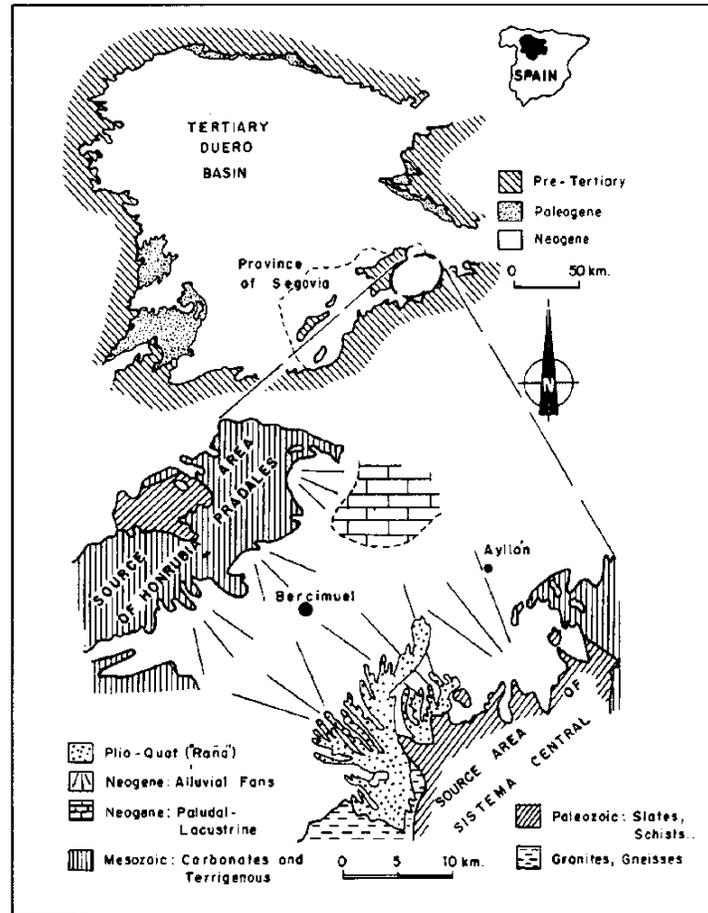


Fig. 51.- Área de Bercimuel, Segovia (Suárez et al., 1989)

*MYTA* es propietaria de la mina Río Riaza (C.E. Río Riaza I, II, III y IV) en Bercimuel, Maderuelo y otros términos, y explota una cantera en Bercimuel, con una corta de 200 x 50 m, en la que se aprovecha un nivel arcilloso con un contenido medio en palygorskita del 60 % y unos 3 m de potencia, en el que se individualizan 2 capas de 1.5 m cada una. La inferior es de color blanco (70 % de attapulgita y 30 % de illita) y rojiza la superior (30 % de attapulgita y 70 % de illita), descendiendo de muro a techo el contenido en palygorskita con menor presencia en la zona de El Tizón que en La Perdiguera (Fig. 52). Las dos capas se explotan conjuntamente, obteniéndose 30.000 t/año de palygorskita (attapulgita), habiéndose cubricado unas reservas de 1 Mt de mineral intercalado en niveles margosos. El muro del yacimiento lo constituye una costra calcárea blanca y dura.

El yacimiento tiene una longitud de más de 1.5 km y una anchura de unos 500 m, pero el nivel de palygorskita se prolonga hacia el N en los relieves cercanos, aunque disminuyendo su potencia y aumentando el contenido en carbonatos (Crespo et al., 1991). Su génesis se corresponde con procesos de neoformación desarrollados sobre suelos existentes del Mioceno superior, como alteración de los filosilicatos y del cuarzo presentes y de la acción de los solutos disueltos en las aguas de escorrentía y procedentes de la alteración de las rocas preneógenas bordeantes, a favor

de un nivel freático fluctuante con mejor desarrollo palygorskítico en la parte inferior del nivel, paquetes más empapados (Suárez et al., 1989). La palygorskita se asocia con cuarzo, illita y caolinita como minerales heredados y a esmectitas e interestratificados (esmectita-illita) como minerales de transformación. De muro a techo hay una disminución de la palygorskita y un aumento de cuarzo y otros minerales arcillosos sin interés económico (Fig. 53).



Fig. 52.- Capa de attapulgita (2 m roja y 2 m blanca) en Maderuelo, Segovia (MYTA, 1999)

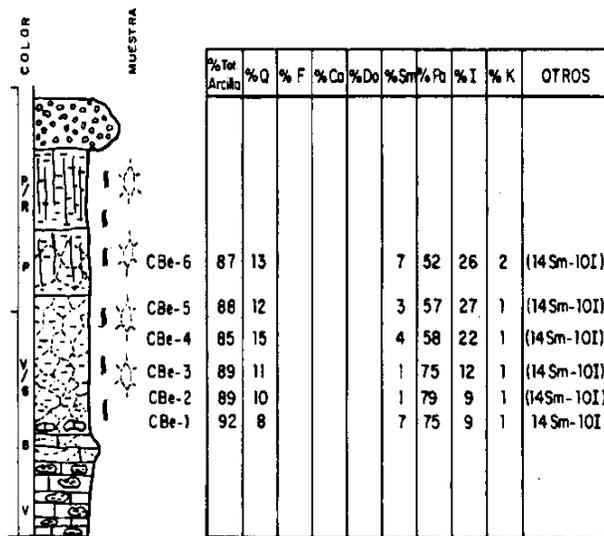


Fig. 53.- Perfil de Bercimuel. Secuencia litológica y mineralógica (Suárez et al., 1989)

La producción nacional de palygorskita se destina un 30 % al mercado nacional, aprovechándose preferentemente como cama de gatos y el 70 % restante a la exportación (90 % para cama de gatos). Se prevé la instalación de una planta de cogeneración de 1 MW.

En torno a la Sierra de Honrubia-Pradales hay otros indicios de arcillas especiales. En Cedillo de la Torre, en las lutitas arenosas con caliches dispersos correspondientes a las facies medio-distales de los abanicos de Honrubia, Suárez et al. (1989) han investigado unos afloramientos con palygorskita minoritaria, en la misma zona donde fue realizado un sondeo de investigación en 1984.

Otros indicios de arcillas fibrosas en la Facies de las Cuestas se localizan en la Cuenca de Almazán, cerca del pueblo de Arcos de Jalón (Soria). Desde esta localidad, en dirección a Almulaez, a unos 3.5 km, se han abierto dos canteras de investigación, a favor de los P. I. El Navajo y Los Austrias, en las que se corta un nivel rico en arcillas fibrosas, al parecer sepiolita, de unos 2 m de potencia. La empresa *Hnos. García Argüeso*, titular del dominio minero, tiene prevista su puesta en explotación; estimándose entre ambos permisos unas reservas probables de 800.000 t y 650.000 t respectivamente, con un 80 % de riqueza mineral.

Igualmente en la parte más meridional de la Cuenca de Almazán, en el área de Bordalba (Zaragoza), se han citado indicios con 75 % de palygorskita en la fracción arcillosa ( $< 20 \mu$ ) en una alternancia de arcillas, margas dolomíticas blancas, rojas y verdes, con calizas margosas y que a techo presentan un nivel de calizas tobáceas (IGME, 1986; ITGE, 1990b).

En Cabrerizos (Salamanca) se cita la presencia de attapulgita en una serie detrítica del Eoceno-Oligoceno, en niveles arcillosos compactos y de poco peso (Cabrera Ceñal et al., 1997).

Asimismo en Nava del Rey (Valladolid), en la Facies Tierra de Campos, existieron hasta la década de los años 70 varias galerías en las que se obtenía palygorskita que, por su poder absorbente, se destinaba localmente a la clarificación de sus vinos.

#### **6.1.6.- Otros yacimientos**

En los depósitos del terciario inferior y medio de Baroja (Álava) y en los inmediatos del Condado de Treviño (Burgos) se conoce la existencia, respectivamente, de niveles carbonatados de 20-30 m con 30-40 % de palygorskita y de 0.1-1 m con 70-80 % de sepiolita, que no llegan a alcanzar manifiesto interés económico (EVE, 1999) (Figs. 54 y 55).



Fig. 54.- Margas con palygorskita de Baroja, Álava (Foto J. Rey de la Rosa)

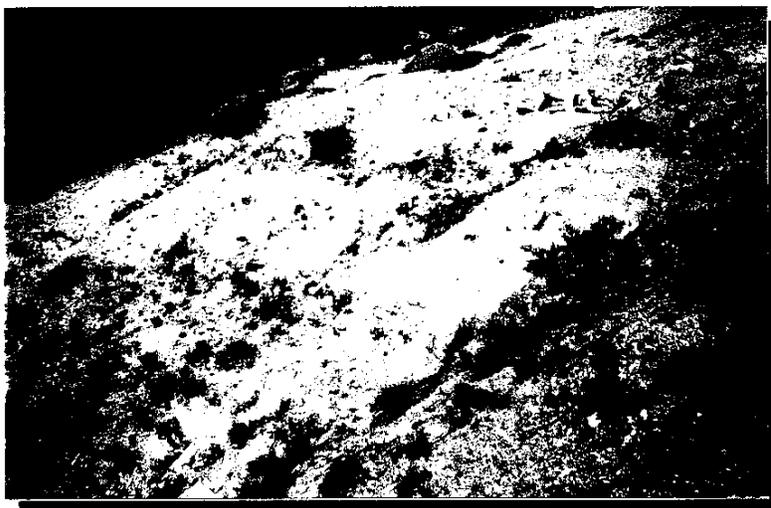


Fig. 55.- Niveles sepiolíticos de Treviño, Burgos (Foto J. Rey de la Rosa)

También han sido citados minerales fibrosos en distintas cuencas neógenas gallegas: Puentes de García Rodríguez, Roupar, Sarria, Jubia-Narón, Mañón (Lucas et al., 1963; Brell y Doval, 1974, Castells López et al., 1978-1979; Rebollo Rodríguez et al., 1980; IGME, 1984a y 1987); en las depresiones de Granada, Gorafe-Huélago y Guadix-Baza (Huertas et al., 1974; Sebastián et al., 1975, 1979 y 1984); en las cuencas de Cuevas de Almanzora y Vera (Almería) (Galán et al., 1985); en el Terciario de la Mancha, cerca de Daimiel (Martín Pozas & Martín Vivaldi, 1981) y de Ciudad Real; en el área de Badajoz (IGME, 1974c; ITGE, 1988) con altos contenidos relativos de montmorillonita; en la provincia de Salamanca se cita presencia de esmectitas (IGME, 1973a).

En la colección mineralógica del Museo Geominero (IGME) se exponen muestras de palygorskita procedentes de San Rafael (Segovia) y Ripoll (Gerona), así como de sepiolita tomadas en Pesqueiras (Pontevedra) y Lanzarote.

## 6.2.- BENTONITA

Las bentonitas españolas suelen ser, fundamentalmente, bentonitas-Ca. Las reservas nacionales totales se han establecido en 3 Mt seguras, 15 Mt probables y 13 Mt posibles (Junta de Andalucía, 1986). Los principales yacimientos se localizan en las provincias de Almería (75 % de la producción, con unas reservas seguras superiores a 1 Mt) y Toledo (25 % de la producción).

### 6.2.1.- Región de Cabo de Gata (Almería)

Los yacimientos se localizan dentro del complejo volcánico del SE de España. Este se extiende a lo largo de una banda que abarca desde el Cabo de Gata (Almería) al Mar Menor (Murcia), correspondiendo al dominio bético de las Cordilleras Béticas e incluyendo las formaciones eruptivas de Sierra de Gata y Serrata de Níjar. En un inicial estudio realizado por IGME-ENADIMSA (1972 y 1973) se caracterizaron y valoraron los indicios de 13 instalaciones: Archidona, Pecho de los Cristos, La Palma del Muerto, El Toril, La Palma, El Morrón de Mateo, Loma Pelada, Los Albacetes, Las Hortichuelas, Majada de las Vacas, Los Trancos-Los Murcianos, Mata Lobera, Los Lobos. Posteriormente se definieron como zonas de interés Vicar y La Sierrecica en Almería y Viña Raja en Murcia (IGME-ENADIMSA, 1975).

El vulcanismo en esta zona es calco-alcalino s.str., constituido por andesitas basálticas, andesitas y riolitas. Comprende cuatro ciclos fundamentales desarrollados desde finales del Oligoceno hasta el Tortonense (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980), asignándose a este vulcanismo edades comprendidas entre 17 y 8 m.a. (Doval Montoya, 1992).

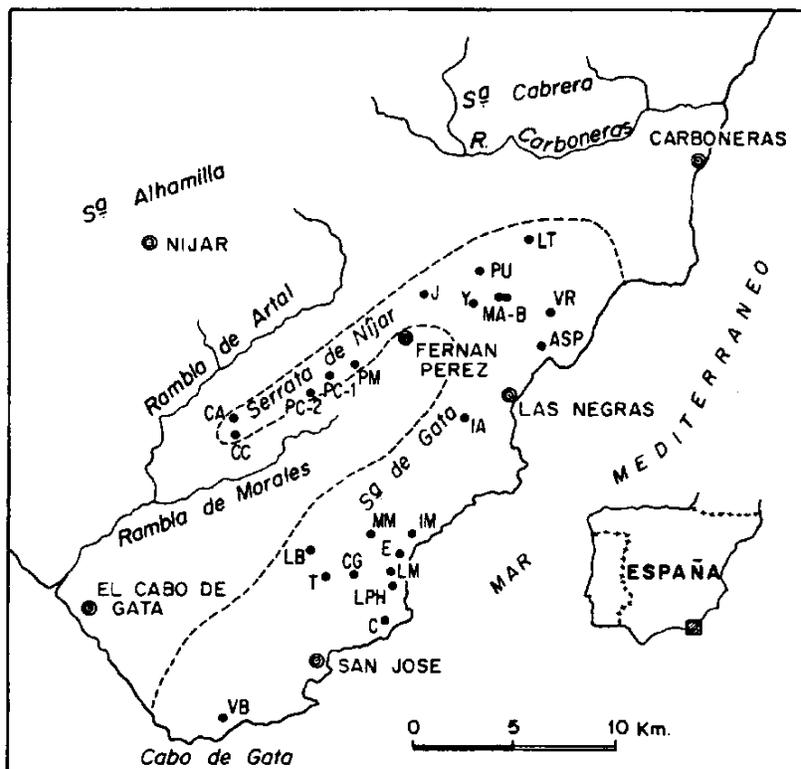


Fig. 56.- Yacimientos e indicios de bentonita en el área de Cabo de Gata (Reyes et al., 1987)  
 Línea de trazos: zona de alteración hidrotermal. LT: Los Trancos; PU: Pozo Usero; J: Jayón; V: Majada de las Vacas; MA-B: La Valentina; VR: Vieja Rambla; ASP: San Pedro; PM: Palma del Muerto; PC-1: Pecho de los Cristos; PC-2: Pecho de los Cristos; CA: Collado del Aire; CC: Cerro Colorado; LA: Los Albacetes; MM: Morrón de Mateo; IM: Isleta del Moro; LB: La Barranquilla; E: Escullos; CG: Cortijo Gitano; LM: La Marranera; T: Toril; LPH Loma Pelada; C: Caliguera; VB: Vela Blanca

En estos materiales, asociados a zonas de fracturación, aparecen procesos de alteración debidos a la acción de fluidos hidrotermales; originando, en función de su composición, alunita, jarosita y caolinita los fluidos de composición ácida, y bentonitas-Ca los fluidos casi neutros. Asociados a las zonas de alteración se encuentran también el complejo aurífero de Rodalquilar y algunos yacimientos de sulfuros.

En esencia, estos depósitos se pueden agrupar en torno a tres áreas según la Junta de Andalucía (1985 y 1986):

- Pozo de los Frailes-La Isleta-Rodalquilar: asociados a aglomerados andesítico-anfibólicos, pertenecientes a las fases volcánicas más tempranas.
- Este de Fernán Pérez: producidos a favor de fases volcánicas intermedias, con tobas y aglomerados poligénicos.

- Serrata de Níjar: relacionados con la emisión de materiales vítreos volcánicos tardíos.

Las bentonitas se producen por alteración hidrotermal de las facies aglomeráticas, no lávicas.

Los yacimientos de bentonita de Cabo de Gata (Fig. 56) han sido estudiados por numerosos autores (González García y Martín Vivaldi, 1949; Linares, 1963 y 1985, Linares et al., 1972; Reyes, 1977; Reyes et al., 1987; Caballero et al., 1985; Leone et al., 1983).

Los yacimientos más extensos y masivos son supergenéticos y se emplazan debajo de las formaciones sedimentarias terciarias, decreciendo su contenido bentonítico en profundidad hasta llegar a la roca inalterada, ya que se han formado por la hidrolización de agua marina sobre una toba depositada en el fondo del mar. Estos yacimientos presentan bentonita-Ca.

Los yacimientos epigenéticos, subverticales y poco extensos, formados por la acción de fluidos hidrotermales sobre las rocas volcánicas, se asocian a fracturas o contactos litológicos, presentan alteración en la roca de caja y contienen bentonita-Ca/Na.

Al norte de la zona anterior de Cabo de Gata, en Vera-Cuevas de Almanzora (Almería), se han formado depósitos bentoníticos asociados a rocas dacíticas y riódacíticas biotíticas por alteración hidrotermal.

La mineralogía de estas bentonitas es sencilla: esmectita, como mineral mayoritario, acompañado de pequeñas cantidades de plagioclasas, cuarzo, anfíbol, feldespatos potásico, zeolitas y tridimita de baja temperatura.

**TABLA 24. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LAS BENTONITAS DE ALMERÍA**

		Fi	Plag	Q	Z	Anf	Try	M	Cal	FK
Sierra Gata	X	89	3	2	1	1	1	1	1	t
	Margen	70-100	0-8	0-7	0-5	0-5	0-5	0-3	0-15	0-5
Sierra Níjar	X	88	9	2	-	-	1	T	t	t
	Margen	72-96	1-25	0-5	-	-	0-8	T	0-5	0-3
Zona Sur	X	75	8	6	3	1	2	1	2	2
	Margen	30-100	0-30	0-40	0-16	0-11	0-40	0-23	0-18	0-14
Media de la región	86	5	3	1	1	1	1	2	t	

Fi = Filosilicatos; Plag = Plagioclasa; Q = Cuarzo; Z = Zeolita; Anf = Anfíbol; Try = Tridimita; M = Mica; Cal = Calcita; FK = Feldespato potásico

Fuente: Reyes et al. (1987)

La variabilidad en composición química es bastante grande, encontrándose, desde términos sin carga tetraédrica a términos beidellíticos. En general, las bentonitas de la zona de Cabo de Gata son más silíceas y férricas cuanto más al Sur aparecen, a la vez que contienen menos magnesio y sodio.

La composición química media de esta bentonita presenta un contenido de esmectita del 98 % y cantidades mínimas de cuarzo y plagioclasa. Las esmectitas son dioctaédricas con elevada proporción de aluminio tetraédrico, próximas por tanto a la beidellita. Los valores medios de capacidad de cambio son de 93 meq/ 100 g y el catión de cambio más abundante es el Mg seguido del Ca.

**TABLA 25. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ESMECTITAS DE ALMERÍA**

	Sierra de Gata		Sierra de Níjar		Zona Sur		Total	W-P
	X	Margen	X	Margen	X	Margen		
SiO <sub>2</sub>	61.06	53-65	60.16	55-63	58.54	50-66	60.35	59.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.91	12-25	19.12	13-23	18.52	9-29	19.52	21.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.16	0-4	5.10	2-11	5.97	2-13	2.78	3.97
TiO <sub>2</sub>	0.04	0-0.7	0.29	0-0.5	0.28	0-0.8	0.12	0.25
CaO	1.73	1-3	0.77	0-2	1.48	0-0.9	1.56	1.18
MgO	5.65	2-8	5.92	3-7	6.01	0.2-9	5.77	3.55
Na <sub>2</sub> O	1.73	0.5-3	1.47	0-3	0.87	0.2-1	1.49	0.82
K <sub>2</sub> O	1.00	0-5	0.61	0-1	0.72	0-3	0.89	0.34
H <sub>2</sub> O	8.11	7-10	6.40	4-8	8.01	5-10	7.89	8.38

W-P = Weaver & Pollard (1973)

Fuente: Reyes et al. (1987)

La génesis de los yacimientos de bentonita de Almería es producida por alteración hidrotermal de materiales volcánicos. Los primeros criterios que llevaron a adoptar el hidrotermalismo como hipótesis de trabajo fueron la ausencia de estructuras sedimentarias y la relación de los yacimientos con zonas de fracturación. A partir de estudios realizados sobre isótopos estables de oxígeno e hidrógeno (Leone et al., 1983) se han precisado las temperaturas de formación de las bentonitas y el origen de las soluciones hidrotermales, aportándose una temperatura de 70 °C para el yacimiento de Sierra de Gata y de unos 40 °C para el de la Serrata de Níjar, proporcionando a las soluciones hidrotermales un origen meteórico. El quimismo de las soluciones hidrotermales que actuaron en la región ha sido de tipo bicarbonatado cálcico en el Norte de la Sierra de Gata y clorurado sódico en su zona Sur y en la Serrata de Níjar (Caballero et al., 1985). Las soluciones, procedentes de acuíferos recargados al Norte de la región volcánica, se infiltraron por gravedad hasta alcanzar los niveles cineríticos, aumentando su temperatura y variando su composición a medida que, en su trayectoria hacia el Sur, se hidrolizaron los materiales atravesados, aprovechando en la infiltración la gran fracturación existente, todo ello con una trayectoria Norte-Sur de los acuíferos en dirección al mar.

Los factores que condicionan la composición de las bentonitas son el quimismo de la roca madre y de la solución hidrotermal, la temperatura a la que se produce esta alteración y el grado de transformación de la roca original (Linares, 1985). Así se pueden establecer sus condiciones de formación (Reyes et al., 1987) observándose que los materiales andesíticos se transforman a beidellitas ricas en Fe en los estados iniciales de alteración y a montmorillonita en los finales, sufriendo pequeñas pérdidas de materia; que los materiales dacíticos se transforman a beidellitas ricas en Fe al comienzo de la alteración y a beidellitas y montmorillonitas al final, también con moderadas pérdidas de materia; que los materiales riolíticos se transforman a beidellitas ricas en Fe, beidellitas y montmorillonitas al avanzar la alteración e incluso se aprecia beidellita en los estados finales de alteración, y todo ello con importantes pérdidas de materia.

El mayor yacimiento de la Sierra de Gata es el yacimiento de Los Trancos, 4 Mt de reservas y 80.000 t/año de producción (Junta de Andalucía, 1986), que se encuentra bajo un recubrimiento calizo (Fig. 57).

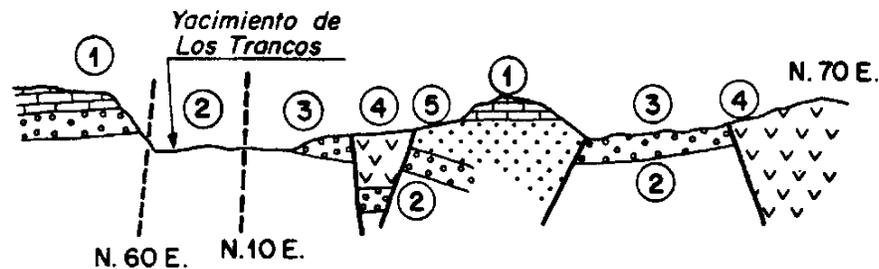


Fig. 57.- Depósito de Los Trancos (Reyes et al., 1987)

1: Mioceno; 2: Tobas dacíticas y conglomerados; 3: Conglomerados poligénicos; 4: Andesitas anfibólicas; 5: Dacitas anfibólicas

Se trata de una bentonita muy pura, de color blanco, formada por alteración de tobas y conglomerados dacíticos.

**TABLA 26. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DEL DEPÓSITO DE LOS TRANCOS**

	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C.E.C.	pH
Margen	25-77	43-67	7-36	0-1	0-1.6	0.2-1.8	0-21	8-100	86-115	7-8.8
Media	36.72	55.60	13-76	0.60	0.15	0.49	2.25	20.26	97	7.4

Fuente: Reyes et al. (1987)

En las inmediaciones meridionales del anterior yacimiento se localizan los depósitos de Pozo Usero, Jayón, Majada de las Vacas (bentonita masiva y de buena calidad) y más al Sur, entre Las Negras y San José, se ubican los de Los Albacetes (bentonita de discreta calidad), Morrón de Mateo (reservas importantes y calidad mediana), Loma Pelada (bentonita aflorante y de buena calidad), Escullos, etc.

En la Serrata de Níjar destacan los yacimientos de:

- Archidona: Seis fracturas mineralizadas, con un depósito subvertical de 2.5 m de potencia
- El Pedro de los Cristos
- La Palma del Muerto

con unas reservas de 0.5 Mt y una producción de 16.000 t/año de bentonita muy pura (hasta 60 % de montmorillonita), con buenas condiciones de hinchabilidad, complejo de cambio cálcico-sódico-magnésico y alto porcentaje de magnesio de cambio (Junta de Andalucía, 1986).

TOLSA, S.A. en el área de Cabo de Gata (Níjar-Carboneras, Almería), en las C.E. La Mezquita, Gata (varias Fracciones), Capel, La Buena Suerte, Ana Mari, Esperanza, Jesús y Sol, de los yacimientos denominados Hortichuelas y Las Gatas, ha cubicado 1.4 Mt seguras de bentonita más 1.1 Mt probables, a unos 30 m de profundidad y en una extensión de 4 x 1.5 km.

**TABLA 27. EXPLOTACIONES DE BENTONITA EN EL ÁREA DE CABO DE GATA (ALMERÍA)**

<i>EMPRESA</i>	<i>Minas de Gádor, S.A.</i>		<i>Laporte Industries Spain, S.L.</i>	<i>Minas Volcán, S.A. (Antonio Ruiz Moral)</i>	<i>HISALBA S.A. (TOLSA, S.A.)</i>
Grupo Minero C. E.	G.M. Virgen del Pilar Minor 2º Minor 3º Minor 4º Minor 7º Minor 9º	Ampl. Segundo Nóbel	G.M. Bemisa II Trancos El Usero Ntrª. Srª. del Rosario Minor Velasco El Plomo Virgen del Pila San Francisco Dña. Francisca	G. M. Los Murcianos Ampl. a Los Murcianos Fr. 1 Ampl. a Los Murcianos Fr. 2 Escullos	La Mezquita Gata La Buena Suerte Capel Ana Mari Esperanza y Sol
Término municipal (y paraje)	Nijar (Los Escullos)	Nijar (La Serrata)	Nijar (Pozo Usero)	Nijar (Loma Pelada-Los Escullos)	Nijar-Carboneras (La Contraviesa)
Formación geológica y potencia	"filón", 3 m	4 "filones" de 5-30 m cada uno	4 "filones" de 6-30 m cada uno	"capa-masa"	
Leyes medias (% montmorillonita)	75		90	85	
Concentrados vendibles (%)	SiO <sub>2</sub> : 50; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 22; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.5; MgO: 6; CaO: 0.6; Fe <sub>2</sub> O: 1		SiO <sub>2</sub> : 37; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3.2; MgO: 5; CaO: 0.7; Na <sub>2</sub> O: 2	SiO <sub>2</sub> : 60; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 16; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3.5; MnO: 2.8; CaO: 2	caliza y arcillas
Recursos	750.000 t, 65-95 %	600.000 t, 70-97 %	6.8 Mt, 50-95 %	1 Mt	1.4 Mt seguras, 1.1 Mt probables en 4 km x 1.5 km a 30 m de profundidad
Producción anual ("todo uno")	10.000 t		65.000 t	7.500 t	Inactiva

Fuentes: Junta de Andalucía (1999); TOLSA (1999); fuentes propias

### 6.2.2.- **Cuenca de Madrid**

La Cuenca de Madrid es una de las tres subcuencas en las que se considera dividida la cuenca del Tajo, depresión tectónica de edad terciaria, limitada por tres cordilleras: la Cordillera Ibérica, el Sistema Central y los Montes de Toledo.

Los materiales de relleno de la Cuenca constituyen un amplio depósito de sedimentos de carácter continental, con gran potencia en algunas zonas (Doval Montoya, 1992). Se distribuyen, en disposición concéntrica, en tres facies principales:

- Facies detrítica arcósica, asociada a abanicos aluviales
- Facies arcillosa, en tránsito lateral hacia la anterior y propia de un medio de tipo "mud flat"
- Facies evaporítica central, con yesos e intercalaciones arcillosas, en las que se incluyen niveles de sales sódicas explotables en algunas ocasiones

Asociadas a las zonas distales de los abanicos aluviales, e intercaladas entre materiales arcósicos finos, aparecen dos niveles de sepiolita con una potencia superior al metro y que pueden seguirse, en general, a lo largo de 50 km en dirección NE-SO, desde el NE de Madrid hasta la Sagra.

La mineralogía de los niveles de arcosas y sepiolita asimila la génesis de ésta a procesos de precipitación directa en charcas someras o ambientes lacustres situados en las zonas distales de

los abanicos aluviales (Huertas et al., 1971; Galán, 1979; Galán & Castillo, 1984; Brell et al., 1985; Doval et al., 1985).

Las facies arcillosa intermedia está formada por esmectitas trioctaédricas en su mayor parte, con intercalaciones de carbonatos (dolomita fundamentalmente), niveles de arenas micáceas y de arcillas rosas, muy ligeras y compactas, compuestos por estevensita como mineral dominante.

Esta unidad, que se sigue en paralelo a los niveles de sepiolita localizados más al centro de la cuenca, puede alcanzar potencias de algunas decenas de metros y en ella se localizan las bentonitas explotables.

Dos tipos de materiales tienen interés económico, los niveles rosados (de estevensita) que en ocasiones han sido explotados como arcillas de blanqueo, y que poseen como características una elevada pureza, aunque su continuidad y potencia son en general reducidas; y los niveles mayoritariamente saponíticos, en los que se localizan las explotaciones actuales.

Las principales explotaciones de bentonitas de esta Cuenca se sitúan en la zona de Yuncillos-Cabañas de la Sagra (norte de la ciudad de Toledo) y en Pinto (área meridional de la Comunidad de Madrid), observándose que desde las facies sepiolíticas, emplazadas en el centro-sur, hacia el sur se produce una disminución de éstas y un aumento de las bentonitas, junto con un incremento de la potencia del recubrimiento (IGME, 1984b).

La zona de Cabañas de la Sagra se caracteriza por presentar niveles de bentonita que alcanzan hasta un máximo de 3 m de potencia. Su muro se establece en una formación de arcillas rojas, que se utilizan como material cerámico, con illita como componente mayoritario y que pasan lateralmente a los yesos del centro de la cuenca. A techo, aparecen margas dolomíticas, con silicificaciones distribuidas de forma discontinua. En la parte inferior de los niveles bentoníticos aparecen también intercalaciones discontinuas o nódulos de un material rosado arcilloso, compuesto mayoritariamente de sepiolita.

La génesis de estas bentonitas-Mg (Galán & Castillo, 1984; Brell et al., 1985; Doval et al., 1985; García Romero, 1988) se relaciona con procesos de neoformación y transformación diagenética por "crecimiento" a partir de esmectitas dioctaédricas de manera similar a lo propuesto por Jones & Weir (1983) para el lago Abert. Galán et al. (1986) han realizado un estudio sobre la caracterización y propiedades técnicas de estas bentonitas, algunos de cuyos resultados se recogen en las Tablas 27 a 32.

**TABLA 28. MINERALOGÍA TIPO DE LOS MATERIALES DE MAGÁN (TOLEDO)**

	Esmectita	Sepiolita	Illita	Otros
Material sepiolítico	50-90 (64)	Tr-25 (10)	5-40 (15)	Q, F, Ca, Cb, Go
Material bentonítico	(25)	(55)	(10)	Q, F, Ca, Cb, Go

Q=Cuarzo; Ca=Calcita; F=Feldespato; Cb=Cristobalita; Go=Goethita; ( )=Porcentaje  
Fuente: Galán et al. (1986)

**TABLA 29. MINERALOGÍA DE UNA MUESTRA DE MAGÁN RICA EN ESMECTITAS**

Esmectitas	> 85 %	Illita	5 %
Cuarzo	5 %	Sepiolita	tr
Feldspatos	tr	Goethita	tr
Calcita	tr		

Fuente: Galán et al. (1986)

**TABLA 30. ANÁLISIS QUÍMICOS, CAPACIDAD DE CAMBIO Y CATIONES DE CAMBIO DE LAS BENTONITAS DE MAGÁN**

	Muestra total		FRACCIÓN IM <sup>(x)</sup>
SiO <sub>2</sub>	56.07		59.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.4		7.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.83		1.33
FeO	0.25		0.32
MgO	23.74		29.06
CaO	0.67		0.87
TiO <sub>2</sub>	0.29		tr
Na <sub>2</sub> O	0.45		0.59
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10		-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	8.45		-
Total	99.96		100.00
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	17.00		
CO <sub>2</sub>	0.50		
C.E.C. = 76 meq./100 g		Mg <sup>2-</sup>	43.8 meq./100g
		Ca <sup>2+</sup>	28.0 meq./100g
		Na <sup>+</sup>	8.1 meq./100g
		K <sup>+</sup>	1.2 meq./100g

(x).- tras calentamiento a 100 °C

Fuente: Galán et al. (1986)

**TABLA 31. CARACTERIZACIÓN PARA ARENAS DE MOLDEO PARA FUNDICIÓN**

Arena silicea ATEF <sup>1</sup> 40/60 (%)	88.5	
Bentonita (seca a 105 °C) (%)	7	
Agua (%)	4.5	
	<b>Bentonita de Magán</b>	<b>Volclay<sup>2</sup></b>
Permeabilidad	140	143
Resistencia a la compresión en verde (g/cm <sup>2</sup> )	720	750
Resistencia a la ruptura en verde (g/cm <sup>2</sup> )	300	180
Resistencia a la fisura en verde (g/cm <sup>2</sup> )	220	140
Índice de ruptura (%)	79.5	76
Consolidación	69	70
Índice de plasticidad	19	12
Índice de deformación	11	10
Resistencia a la compresión en seco (g/cm <sup>2</sup> )	9.9	11.7

(1) - Asociación Técnica y de Investigación de Fundición;  
Fuente: Doval Montoya (1992)

(2) - American Colloid

**TABLA 32. CARACTERÍSTICAS TIXOTRÓPICAS**

(suspensión 6 % agua)

	Bentonita de Magán	Volclay <sup>1</sup>
Viscosidad aparente (Cp)	44	38
Viscosidad plástica (Cp)	6	7.5
Límite de flujo (1 b/100 sq.ft.)	76	65
Hinchamiento (cm <sup>3</sup> /2g)	40	35

(1)- American Colloid

Fuente: Doval Montoya (1992)

**TABLA 33. LÍMITES DE ATTERBERG**

	Bentonita de Magán	Volclay <sup>1</sup>
Límite líquido	685	590
Límite plástico	70	82
Índice de plasticidad	615	508

(1)- American Colloid

Fuente: Doval Montoya (1992)

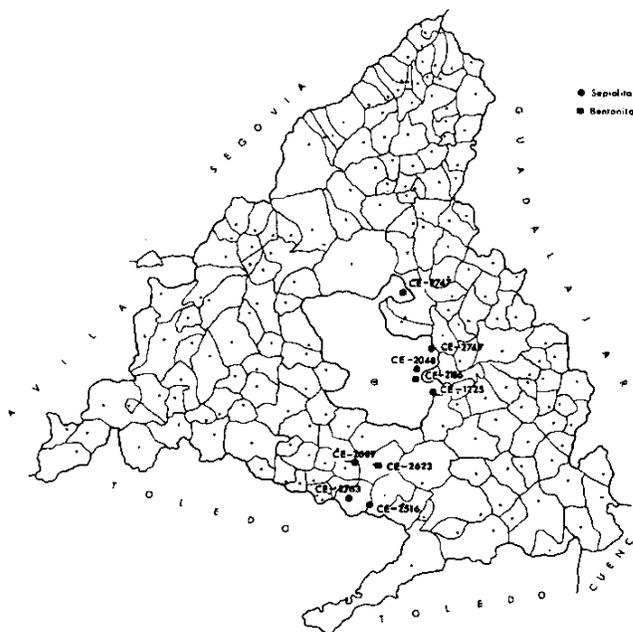


Fig. 58.- Situación de las Concesiones de Explotaciones de sepiolita y bentonita en la Comunidad de Madrid (Sánchez Rodríguez et al., 1995)

**Sepiolita:** C.E. "BELÉN" n.º 2747 (*Sepiol S.A.*); C.E. "VICTORIA" n.º 2048 (*TOLSA, S.A.*); C.E. "CASTELLANA" n.º 2186, (*TOLSA, S.A.*), C.E. "JOSÉ IGNACIO" n.º 1225 (*Minevica, S.A.*); C.E. "MARISA VI" n.º 2516 (*Bentonitas Especiales, S.A. BENESA*)

**Bentonita:** C.E. "LETRA F" n.º 2689 (*Minas de Gádor, S.A.*), C.E. "MINOR-PINTO" n.º 2623 (*Minas de Gádor, S.A.*), C.E. "PARLA" n.º 2763 (con sepiolita, *Minas de Gádor, S.A.*).

Los yacimientos de bentonita actualmente en explotación se sitúan al norte de la ciudad de Toledo, en la zona de Yuncillos-Cabañas de la Sagra, y al sur de la Comunidad de Madrid, entre los términos municipales de Pinto y Valdemoro.

En la zona de la Sagra *TOLSA, S.A.*, con las C.E. Posible, Ángeles y Santa Catalina, agrupadas en el Grupo Minero Santa Catalina, ha cubicado 800.000 t seguras de bentonita. En Pinto, *Minas de Gádor, S.A.* explota el Grupo Minero Minor-Pinto II (3.3 Mt de reservas y un ratio de explotación de 2.77), formado por las C.E. Minor-Pinto II, Minor-Pinto III, San Martín de la Vega y Letra F (Sánchez Rodríguez et al., 1995).

El depósito en explotación se compone de cuatro niveles de bentonita superpuestos, con un espesor mínimo de 1 m y entre los que se intercalan capas de 1.5 a 7 m de arcillas estériles, asimismo presentes a techo del yacimiento (como recubrimiento de hasta 6 m de espesor). El muro del último nivel explotable está compuesto por arenas con intercalaciones de arcillas verdes.

La distribución de las Concesiones de Explotación de sepiolita y bentonita, existentes en la Comunidad de Madrid queda recogida en la Fig. 58.

#### **6.2.3.- Otros indicios**

En la provincia de Almería, además de los importantes yacimientos de Cabo de Gata y también asociados a rocas volcánicas, se han mencionado (Junta de Andalucía, 1986) los de:

- Los Lobos (C<sup>a</sup> a Águilas): alteración hidrotermal de un aglomerado de dacitas, con 55-65 % de montmorillonita
- El Lago (al Norte del anterior): dacitas y riodacitas con alteración hidrotermal y bajo contenido en montmorillonita
- Vicar (Cortijo El Coto): dacita alterada en una capa de 3-4 m de potencia, con 50-90 % de montmorillonita
- C<sup>a</sup>. Almería-Garrucha (km 8) y Palomares: bajo contenido en montmorillonita

En Cuevas de Ambrosio y en las inmediaciones del río Caramel (entre Guadix y Vélez Blanco, Almería), se presentan niveles arcillosos bentoníticos cretácicos (Aptiense-Albiense) con un 40-60 % de montmorillonita y elevados contenidos de cuarzo y carbonatos que encarecen notablemente la concentración del mineral y dificultan su aprovechamiento, a pesar de sus destacables reservas (IGME, 1973d).

Otro yacimiento similar se localiza en las inmediaciones de Baños de Alicún de las Torres (próximo a Guadix-Baza, Granada), con bentonitas compuestas principalmente por esmectitas, attapulgita, mica y cuarzo, con poco interés económico.

Al Norte de la provincia y hasta su límite con la de Murcia, entre María y Vélez Blanco, las arcillas terciarias de la Formación Solana presentan 30-60 % de montmorillonita y bajas reservas.

Son frecuentes las citas de esmectitas asociadas a illita (o caolinita) en la cuenca del Duero, del Ebro y en las cuencas terciarias gallegas (Visantofña, Boimorto, Guitiriz, Maceda) que, con una proporción no destacable de aquéllas, mejoran su comportamiento cerámico en la elaboración de

ladrillos, aunque no se corresponden con auténticos indicios de interés en arcillas especiales (Castells López et al., 1978-1979; Rebollo Rodríguez et al., 1980).

En el lago de Carucedo (León) se cita un indicio de bentonita. En informes previos y en el Mapa Geológico y Minero de Castilla y León (Cabrera Ceñal et al., 1997) se indica: “que el mineral yace horizontal, sobre caliza de Vegadeo, alternando con otro tipo de arcillas y limos; y que, según información oral, se extraía del fondo del lago artesanalmente, mediante cubos, desde barcas ancladas en medio del lago, vendiéndose a una empresa de Madrid”.

En el periodo de 1957 a 1961 parece ser que *ENADIMSA* realizó 29 sondeos de 7 a 15 m de longitud, bajo una lámina de agua de 7-8 m. Santos et al. (1979) publican un estudio de los depósitos del lago, mediante el análisis de muestras correspondientes a 16 sondeos mecánicos y en él no hacen referencia alguna a la existencia de bentonita; si bien es cierto, que no estudian la composición mineralógica de los materiales existentes.

## 7.- EXPLOTACIÓN MINERA Y TRATAMIENTO

En la producción de attapulgita y sepiolita la explotación minera se lleva a cabo con minería a cielo abierto a través de excavación con "scraper", dragalinas o bulldozers y extracción con palas, retroexcavadoras, pequeñas dragalinas o cargadores continuos. En las previsiones de factibilidad económica de estas explotaciones, y en función de las reservas y calidad, se suele establecer vida mínima de 20 años.

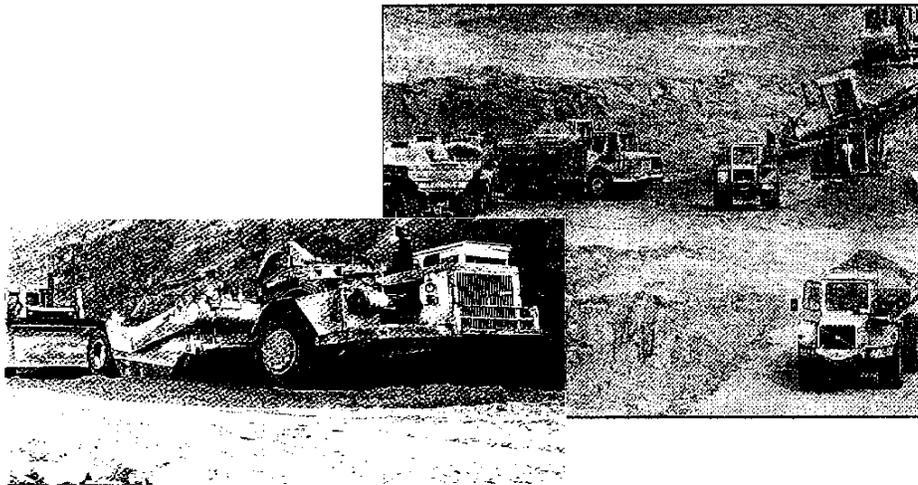


Fig. 59.- Maquinaria empleada en explotaciones de sepiolita y attapulgita (gentileza de *TOLSA, S.A.*)

El procesado incluye secado, una simple molienda, clasificación y pulverización, y posteriormente el producto obtenido se clasifica en gel o coloide y en diferentes variedades en función de su grado de adsorción. Complementando el tratamiento se puede realizar extrusión, adición de 1-2 % de MgO para mejorar la viscosidad en lodos de sondeos, calcinar para originar arcillas con bajo contenido en volátiles y aumentar las propiedades absorbentes, u obtener una pulverización ultrafina para mejorar sus propiedades en suspensión en su aprovechamiento en la industria farmacéutica.



Fig. 60.- Explotación de sepiolita en Orera (Zaragoza) (gentileza de *MYTA*)

**TABLA 34. EXPLOTACIONES DE ARCILLAS ESPECIALES EN LA COMUNIDAD DE MADRID**

GRUPO MINERO Y C. E.	TÉRMINO MUNICIPAL	Empresa	Potencia de la capa (m)	Producción (t)*	Valor (PTA/t)*	Longitud y avance del frente (m)	Laboreo
<b>Victoria</b> 2048 (S)	Madrid (SE Canillejas)	<i>TOLSA, S.A.</i> <sup>1</sup>	4.4	260.000	2.900	125 x 65	CA/T <sup>4</sup>
<b>Castellana</b> 2186 (S)	Madrid (N Vicálvaro)	<i>TOLSA, S.A.</i> <sup>1</sup>	3-4	50.000	2.900	250 x 150	
<b>Belén</b> 2747 (S)	Paracuellos del Jarama / Barajas	<i>Sepiol S.A.</i> <sup>2</sup>	2-3	200.000	700	95 x 380	CA/S <sup>5</sup>
<b>Marisa VI</b> 2516 (S)	Torrejón de Velasco	<i>Bentonitas Especiales, S.A. (BENESA)</i>	0.96-1.6	70.000	500	170 x 210	CA/T <sup>4</sup>
<b>José Ignacio</b> 1225 (S)	Madrid (Vicálvaro)	<i>Minera José Ignacio de Vicálvaro, S.A. (MINEVICA)</i>	3	40.000	500	150 x 64	
<b>Minor-Pinto II</b> 2623 (B)	Pinto / Valdemoro	<i>Minas de Gádor, S.A.</i>	4 x 1 m, a 6 m de prof.	21.450	860	50 x 70	
<b>Minor-Valdemoro</b> 2616 (S-B)	Valdemoro / Torrejón de Velasco	<i>HEFRANSA (TOLSA, S.A.)</i> <sup>3</sup>	1.2-3.3-1.4				
<b>Parla</b> 2763 (S-B)	Torrejón de Velasco / Pinto	<i>Sepiol S.A.</i>	1.7				

(1) El todo-uno obtenido en los dos Grupos, se trata en una planta ubicada en la C<sup>a</sup>. Vallecas-Mejorada del Campo y, de las 550.000 t procesadas, la mitad procede de la explotación del G.M. Santa Catalina que la empresa posee en Yuncos-Cabañas (Toledo). El material en bruto, con 45 % de humedad, es oreado, hasta un 25 % de humedad, y posteriormente tratado y envasado en planta, obteniéndose el producto vendible con 12 % de humedad.

Las reservas del G.M. Victoria son de 17.8 Mt seguras y 6.4 Mt probables (TOLSA, 1999b)

Las reservas del G.M. Castellana son de 3.1 Mt seguras y 5.1 Mt probables (TOLSA, 1999b)

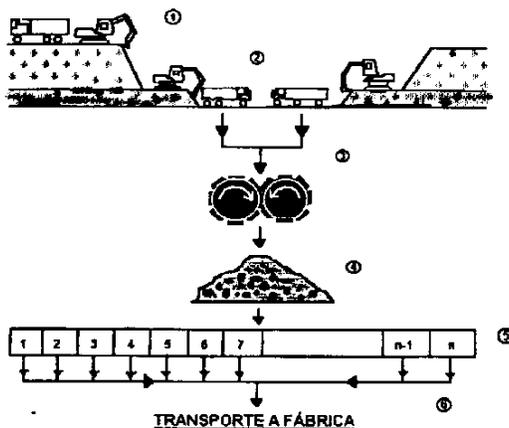
(2) Las reservas del G.M. Belén son de 4.7 Mt, con un 90 % de sepiolita (Sánchez Rodríguez et al., 1995)

(3) El mineral en bruto se traslada a la planta de tratamiento de bentonita de Yuncos (Toledo)

(4) Cielo abierto por transferencia

(5) Cielo abierto y pequeña explotación subterránea mediante minadores

(\*) Datos de 1995



1.- ARRANQUE Y CARGA

3.- TRITURACIÓN

5.- OREO Y HOMOGENEIZACIÓN

2.- TRANSPORTE Y TRITURACIÓN

4.- ALMACENAMIENTO

5.- TRANSPORTE A FÁBRICA

Fig. 61.- Diagrama de método de explotación de la sepiolita (Sánchez Rodríguez et al., 1995)

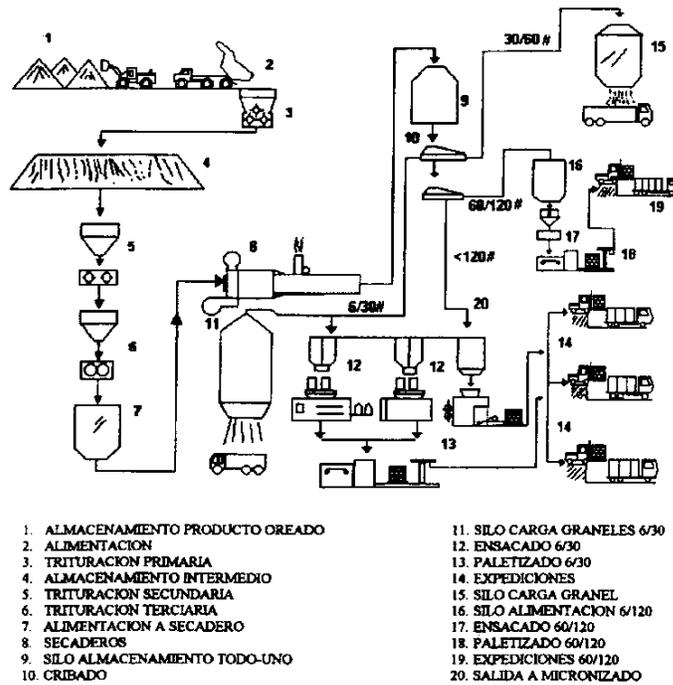


Fig. 62.- Diagrama de producción de la sepiolita (Sánchez Rodríguez et al., 1995)

En las explotaciones de la Comunidad de Madrid se aplica el laboreo a cielo abierto, aunque inicialmente se empleó la minería subterránea (“cámaras y pilares” en el Cerro Almodóvar). En superficie se utiliza el “método de transferencia”, retirándose primero e independientemente la tierra vegetal y, posteriormente, el recubrimiento restante mediante retroexcavadoras, mototraillas y camiones. Los estériles se emplean en el relleno y restitución de los huecos de las excavaciones anteriores, que finalmente son restaurados medioambientalmente por medio de revegetación. La existencia de la antigua explotación se aprecia únicamente por una depresión, regular y constante de 3-4 m, de la morfología original del terreno.



Fig. 63.- Explotación de sepiolita de TOLSA, S.A. en Vicálvaro (Sánchez Rodríguez et al., 1995)

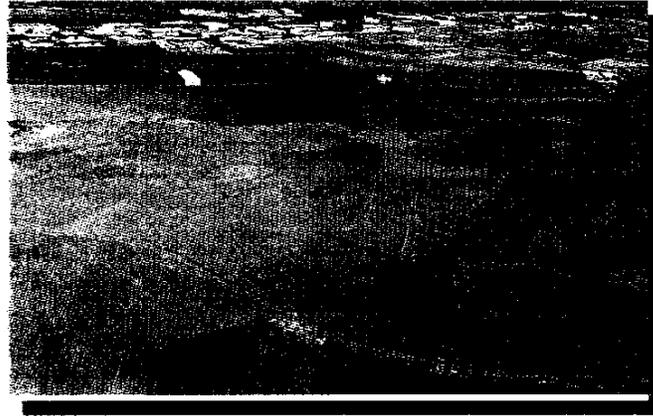


Fig. 64.- La anterior explotación en fase de restauración (Sánchez Rodríguez et al., 1995)

La sepiolita se arranca con bulldozer, excavadoras hidráulicas y palas, transportándose en camiones a las plantas de tratamiento.

La planta de tratamiento de sepiolita que *TOLSA, S.A.* posee en Vicálvaro procesa la sepiolita de las explotaciones que posee en la provincia de Madrid. El mineral, una vez extraído, sufre una molienda primaria en la propia mina, obteniéndose una fracción de 0-150 mm y efectuándose un oreo (desde 45 % a 32 % de humedad), mediante tongadas de 0.5 m de espesor. Una vez transportado a la planta el mineral se muele, mediante desmenuzadoras y molinos de cilindros (de 32 % a 10-12 % de humedad), se seca en secadores rotativos y se criba a diferentes tamaños, en función de las especificaciones de los productos finales (6/30, 30/60, etc.) (Sánchez Rodríguez et al., 1995).

El producto final es envasado en diversas unidades, desde 2 kg a los "big-bags" de 2 t, y paletizado. Los productos que incluyen más del 80 % de sepiolita se tratan y envasan en líneas independientes, obteniéndose pangeles, pansiles y sepiolitas micronizadas, sepiolita tratada para alimentación animal o preparada con determinados aditivos, como vitaminas, que complementan el mineral.

*TOLSA, S.A.* posee en dicha planta de tratamiento una planta de cogeneración de energía eléctrica y térmica.

En la mina de sepiolita-attapulgita de la Laguna de los Tollos (El Cuervo, Cádiz), hoy temporalmente parada, *HEFRAN, S.A.* (*TOLSA, S.A.*) explota un nivel horizontal de 12-16 m de potencia de margas sepiolítico-attapulgíticas, con una ley del 30 %, que se aprovechan como tal, sin ninguna concentración posterior. La explotación se realiza mediante minería de transferencia, con retroexcavadoras que realizan una extracción selectiva, removiendo unas 180.000 t/año, para obtener una producción de 50.000 t/año de mineral (Junta de Andalucía, 1986).

La planta de tratamiento de Lebrija (Sevilla), asociada a la citada explotación de El Cuervo, obtenía un granular empleado como absorbente en camas de gatos, suelos y como soporte de insecticidas (70-80 % de absorción de agua y 600 g/l de densidad). Para ello se realizaba un proceso de trituración en tres etapas, un posterior secado, enfriamiento y envasado final de un producto de segunda calidad ya que el mineral inicial tiene un contenido en attapulgita-sepiolita de un 30 %, obteniéndose una producción de 70.000 t/año en 1995.

El producto obtenido se vendió a unas 6 PTA/kg a granel, el 70 % del total, y el resto a 11 PTA/kg envasado (cifras de 1995).

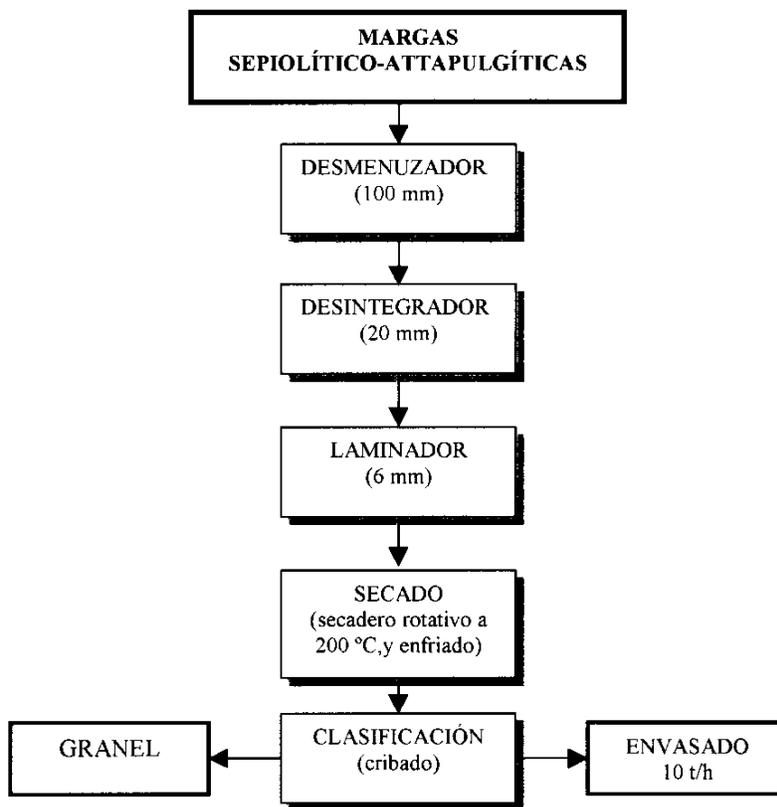


Fig. 65.- Planta de tratamiento de sepiolita-attapulgita de *HEFRAN, S.A.* (Lebrija, Sevilla)

*BENESA* produce, en su planta de Murcia, 5.000 t de palygorskita y en Madrid obtiene 60.000-70.000 t de sepiolita. Estos minerales se utilizan para granulares absorbentes y lodos de sondeos y, en general, como la mayor parte de la producción española, se exporta.



Fig. 66.- Fábrica y oficinas de *BENESA* en Molina de Segura (Murcia)

*Sepiol S.A.* beneficia el Grupo Minero Belén en Barajas-Paracuellos del Jarama (Madrid) y tiene la planta de preparación en Azuqueca de Henares (Guadalajara)



Fig. 67.- Planta de tratamiento de *Sepiol S.A.*

La explotación de la mina Isabel (Orera, Zaragoza), perteneciente a *MYTA*, se realiza mediante minería de transferencia en dos bancos, uno superior de 3 m de altura y 60 m de longitud, y otro de 10 m y 30 m, respectivamente, no siendo rentable con ratio  $> 4$ . El mineral, que inicialmente se ripa para favorecer su oreo, se arranca mediante retroexcavadora o pala cargadora y se muele a un tamaño inicial de 15-20 cm, posteriormente se seca en tongadas de 40 cm, acopiándose así el mineral sólo en los meses idóneos (no húmedos). Junto a la cantera se encuentra la planta de tratamiento, donde se incluye una planta de cogeneración.

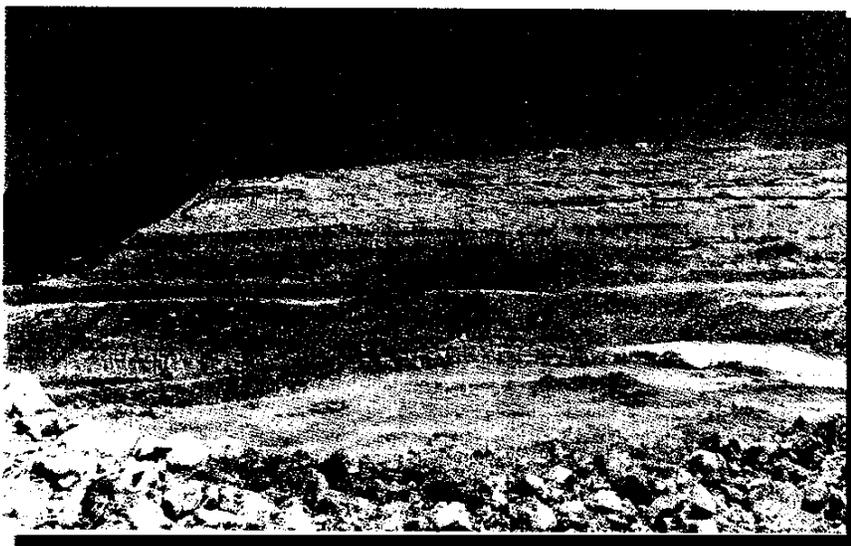


Fig. 68.- Frente de la cantera de explotación de sepiolita de Orera (Zaragoza) (Gobierno de Aragón, 1995)



Fig. 69.- Escombrera en fase de restauración de la anterior explotación (Gobierno de Aragón, 1994)

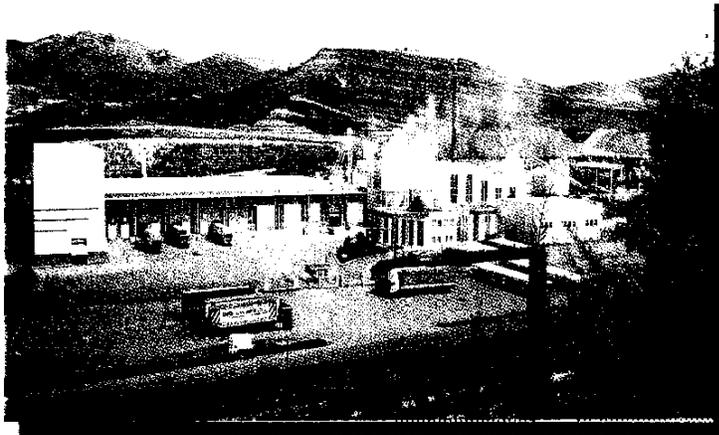


Fig. 70.- Planta de tratamiento de sepiolita de *MYTA* en Orera (Gobierno de Aragón, 1994)



Fig. 71.- Planta de preparación, explotación y zona restaurada en la mina de Orera (gentileza de *MYTA*)



Fig. 72.- Acopio de tierra vegetal en la explotación de Bercimuel (gentileza de MYTA)

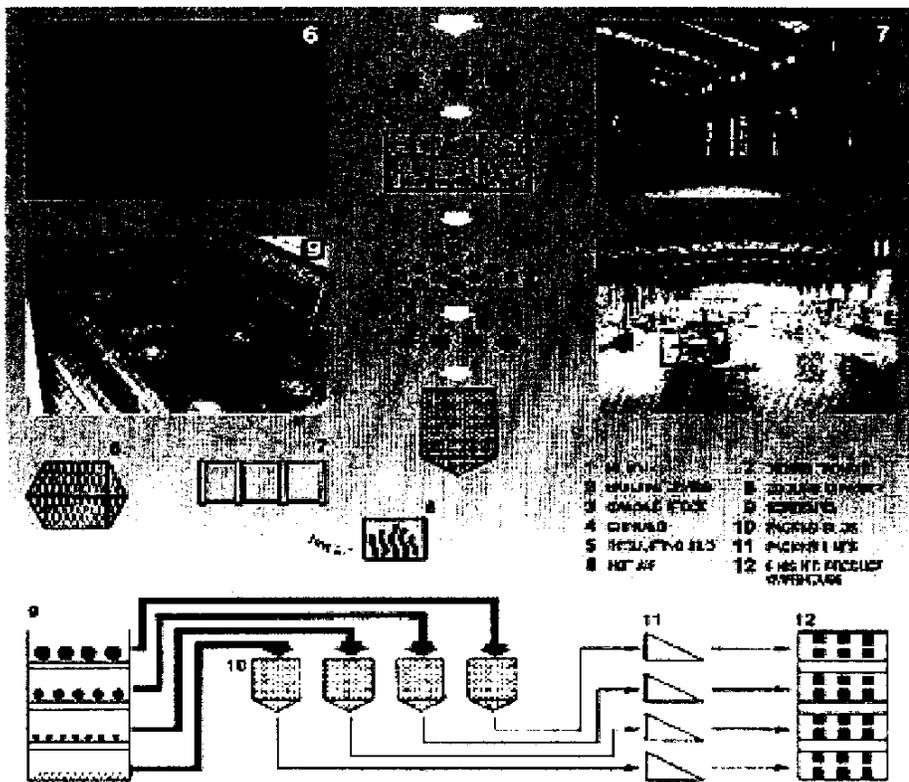


Fig. 73.- Esquema del proceso productivo (MYTA, 1999)

1.- Triturado; 2.- Secado natural; 3.- Almacenamiento; 4.- Molienda; 5.- Silo de regulación; 6.- Aire caliente; 7.- Trommel de secado (600 °C); 8.- Cámara de enfriamiento; 9.- Cribado y selección granulométrica en función de las diferentes aplicaciones del producto; 10.- Silos de empaquetado; 11.- Líneas de empaquetado; 12.- Almacén de producto final. Se efectúa un despolvado por aspiración después de cada una de las fases del proceso. Capacidad de envasado: 150.000 t/año de sepiolita en Orera y 40.000 t/año de attapulgita en Maderuelo

En la minería de la bentonita los métodos de explotación a cielo abierto son similares a los indicados en la attapulgita y sepiolita, siendo raras las minas subterráneas como las de New Discovery (Nevada, EE.UU.) y Comb Hay (Reino Unido), así como la hectorita en California.

Por su propia génesis, los yacimientos y explotaciones de bentonita presentan recubrimientos con potencia muy variable, dominando los que son inferiores a 15 m, aunque en ocasiones se superan los 35 m (sur de EE.UU.). Normalmente están formados por litologías poco cohexionadas, resultando fáciles de excavar y transportar. En ocasiones se precisa explotar el yacimiento de forma selectiva, incluyendo la diferenciación de las diversas calidades del producto.

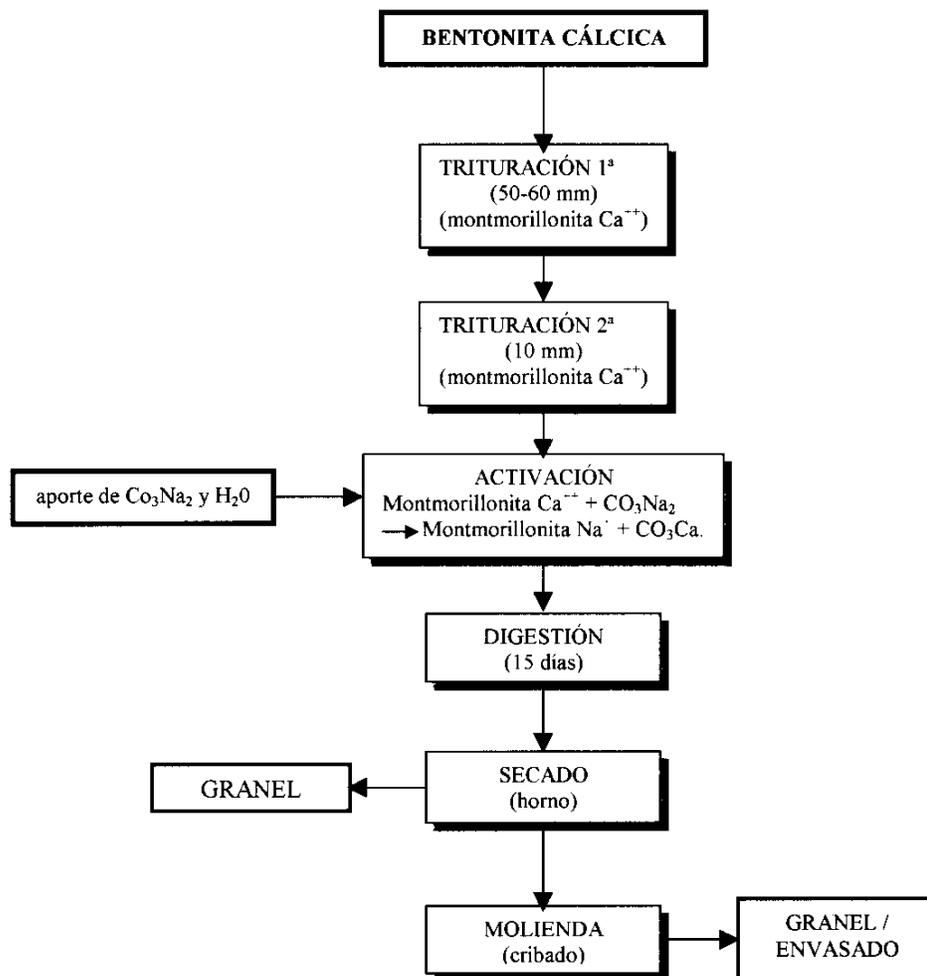


Fig. 74.- Planta de tratamiento de bentonita-Na de *Minas de Gádor, S.A.* (Almería)

La explotación que posee *Minas de Gádor, S.A.* en Níjar (Grupos Los Trancos-Pozo Usero y La Serrata), presenta capas con buzamientos de 50-70°, potencias de 5-30 m, 75-90 % de contenido en esmectitas y unas reservas reservas totales de 1-1.8 Mt. La explotación presenta un ratio de 2 y se realiza a cielo abierto, efectuando un desmonte inicial del recubrimiento y una posterior extracción del mineral mediante explosivos y palas mecánicas en varios bancos de 3 m de altura y 30 m de anchura. Como proceso final, en cantera, se realiza una selección previa del mineral y un secado al aire.

En las restantes concesiones de esta empresa (Minor, Ampliación a Segundo Nobel, etc.) las reservas son menores y la extracción se realiza mediante pala mecánica y complementario empleo de explosivos (Junta de Andalucía, 1986).

La mencionada empresa posee en Almería una planta de tratamiento, donde el mineral procedente de La Serrata se dedica a ingeniería civil y piensos, mientras que el de los Trancos se dedica fundamentalmente a ingeniería civil (35.000 t/año de lodos de sondeos), tierras decolorantes (11.000 t/año) y fulacolor (arcilla para papel autocopiativo) (Junta de Andalucía, 1986). Los lodos de sondeos se obtienen mediante trituración, activación con carbonato sódico, secado y molienda; las tierras decolorantes, mediante dilución, activación con ácido sulfúrico, lavado, secado y molienda y la fulacolor (arcilla activada), mediante un proceso similar al anterior pero complementado con una depuración de la arcilla previa a su activación.

La empresa *Minas Volcán, S.A.* (Antonio Ruiz Moral), en el Grupo Minero Los Murcianos-Escullos extrae 30.000 t/año de mineral mediante palas mecánicas, sin necesidad de explosivos, a favor de bancos de 7 m de altura y 30 m de anchura, con 50 m de longitud de arranque y un ratio de 0.65. Según la Junta de Andalucía (1986), el mineral extraído (130.000 t) se procesaba en dos plantas de elaboración de bentonita en la provincia de Murcia (Espinardo y Molina de Segura).

En las plantas de preparación la bentonita es amontonada y mezclada, antes de secarse, para reducir la humedad y las materias volátiles desde 30-50 % a 7-8 %. La molienda se realiza con molinos de rodillo y martillos, o incluso con machacadoras en hornos rotatorios. La temperatura de secado varía en función de la posterior utilización de la bentonita, destinándose las temperaturas más elevadas a la obtención de gránulos absorbentes y las inferiores a los productos destinados a aplicaciones coloidales. Es frecuente alcanzar temperaturas de hasta 800 °C en la zona de entrada, 400-500 °C durante el recorrido y 200 °C en la salida de los hornos.

En dichas plantas de procesado, la bentonita puede mejorarse mediante tratamiento. Así, la bentonita-Na (hinchable) puede producirse sintéticamente mediante tratamiento de la montmorillonita-Ca con ácidos orgánicos, disolviendo estas las impurezas (como calcita) y reemplazando los iones divalentes cálcicos con iones monovalentes de hidrógeno, y disolviendo los iones de Al contenidos en las capas de tetraedros y los iones férricos, ferrosos, aluminicos y magnésicos incluidos en las capas octaédricas, obteniéndose así un producto con excelentes propiedades de absorción y catálisis.

La bentonita seca se envasa y suele transportarse en contenedores de plástico o papel reforzado, e incluso en tambores metálicos de 40 kg de capacidad cuando se trate de gránulos o se precise de largos periodos de almacenamiento.

La mayor parte de la bentonita se embarca con el 95 % a  $-75\mu\text{m}$  (-200 mallas). El tratamiento con ácidos inorgánicos disuelve las impurezas en forma de montmorillonita activada ácida, aumentando el diámetro de los poros y ampliando el área superficial. El grado de cambio depende la montmorillonita bruta, del tipo de ácido, temperatura y tiempo de contacto.

Las arcillas orgánicas, inicialmente obtenidas en 1940 por *NL Industries* y comercializadas como *Laponita CP*, se elaboran neutralizando el cambio iónico en los planos basales de las láminas arcillosas (normalmente con Na), cambiándose los iones por cationes orgánicos y obteniéndose compuestos organofílicos con características reológicas que permiten su utilización en pinturas, tintas para imprenta, lodos de sondeos, cosméticos, etc. También se obtienen otras arcillas orgánicas en el Reino Unido, Francia, Alemania y Japón (Nikkagel, preparado con bentonita tratada con alcohol, bajo presión y

calentamiento, para facilitar el cambio iónico con una sal amoniacal orgánica). A partir del Nikkagel, con un cambio de aminas en el núcleo del benceno, se consigue la denominada Organite.

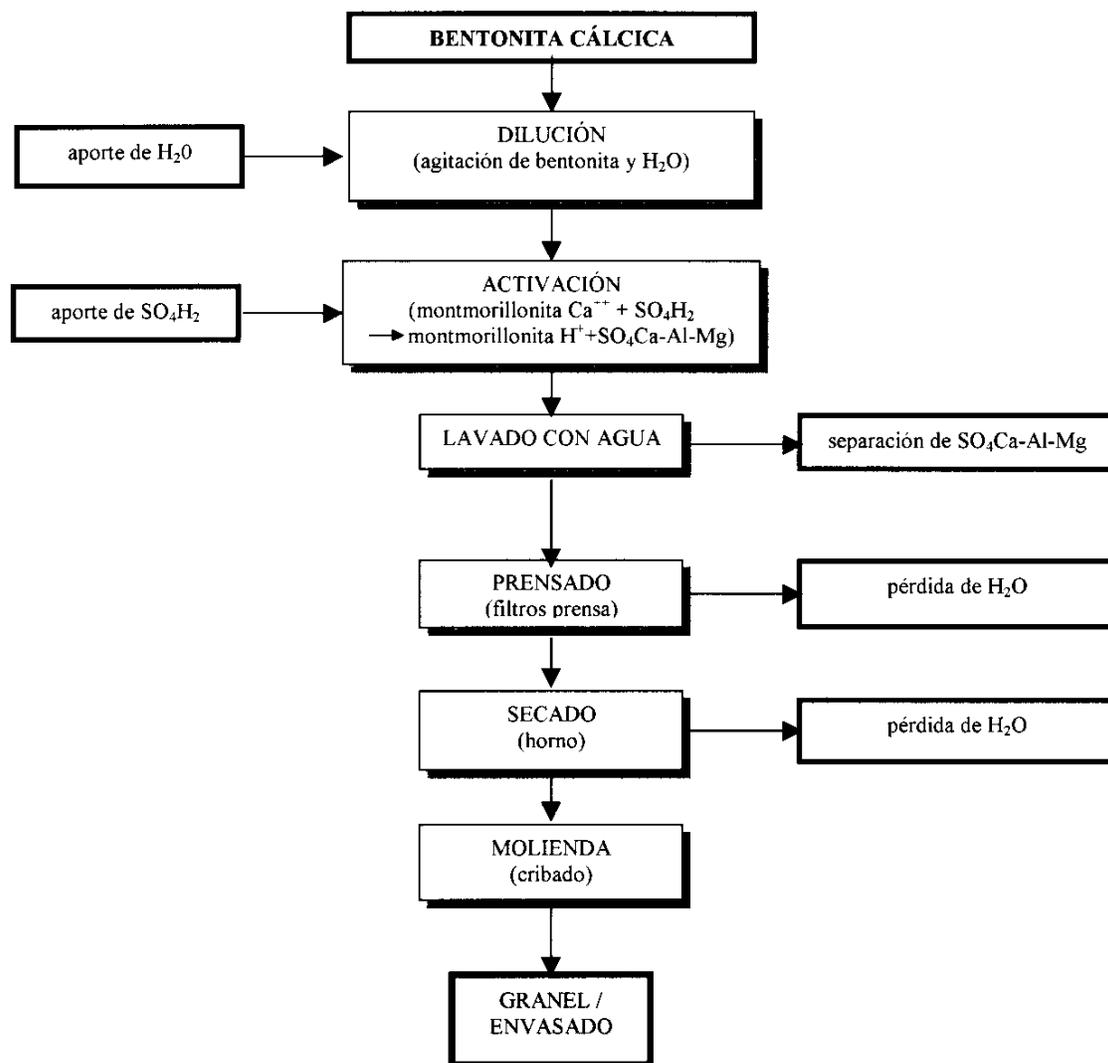


Fig. 75.- Método de procesado para la obtención de tierras decolorantes

La hectorita y la bentonita de calidad especial a veces se benefician mediante hidroclasificación, con separación y eliminación de los minerales arcillosos y obtención de una pasta arcillosa que se seca y finalmente se muele.

En la hectorita obtenida en Hector (California) se realiza una molienda primaria a 2.5-5 cm y un posterior transporte para su secado en planta, diferenciándose después un producto con residuos de calcita que se aprovecha en la obtención de arcillas orgánicas y otro producto que, a través de moliendas, ciclones, centrifugados, secados y cribados, origina un producto con 98 % de hectorita.

Algunas *Fuller's earth* incluyen inicialmente hasta un 50 % de materias volátiles y 10 % de impurezas que es preciso procesar .

Existen muchos tipos de envases, tanto para las bentonitas como para las *Fuller's earth*, que abarcan desde los compuestos por plásticos o papel (4-13 kg para producto granular) hasta los bidones de fibra que transportan productos de alta calidad, o bidones metálicos de hasta 45 kg, precisos para el transporte de gránulos absorbentes en embarques de larga duración. Los envases suelen estar paletizados para facilitar su transporte.

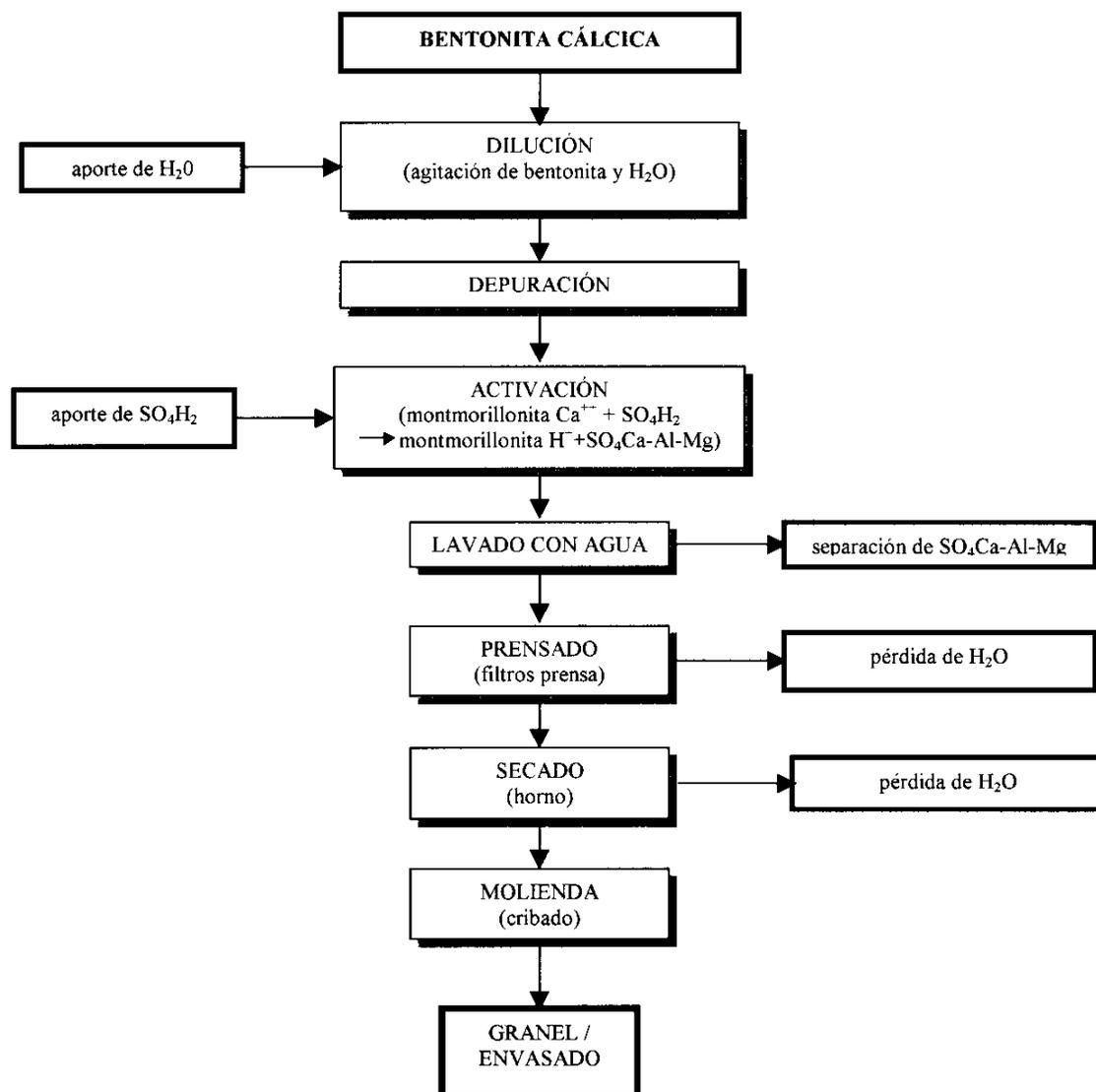


Fig. 76.- Método de procesado para la obtención de fulvacolor

## 8.- CALIDADES Y ESPECIFICACIONES

### 8.1.- Palygorskita (Attapulgita) y Sepiolita

El mineral procesado puede clasificarse en variedades geliformes o coloidales (algunas con aditivos químicos) y adsorbentes. Las variedades geliformes, empleadas en lodos de sondeos, se caracterizan mediante la especificación 13ª de la API, Especificaciones para Materiales-Fluidos para Sondeos.

La adsorción depende de la temperatura de secado y las variedades establecidas son regular, LVM y RVM.

TABLA 35. ESPECIFICACIONES DE LA ATTAPULGITA COMERCIAL					
COMPOSICIÓN (%)				Propiedades Físicas	
MINERALÓGICA		QUÍMICA			
Attapulgita	80-90	SiO <sub>2</sub>	58.5	Color:	Blanco a crema/gris suave
Cuarzo	5-10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.8	Humedad (envasada):	3.0 – 8.0 %
Dolomita	0-10	MgO	5.3	Densidad:	0.45-0.65 % g/cm <sup>3</sup>
Caolín	0-10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	Absorción de agua:	80 – 120 %
		CaO	1.6	Absorción de aceite:	70 – 110 %
		K <sub>2</sub> O	1.8	Superficie areal específica (BET):	135 – 140 m <sup>2</sup> /g
		Otros óxidos	1.5	Capacidad de catión de cambio:	30 – 40 m eq./100g
		PPC*	15.5	pH (suspensión al 5 %):	7.5 – 9.5

\*.- Pérdida por calcinación

Fuente: Modificado de Harben (1999)

TABLA 36. VARIEDADES COMERCIALES DE ATTAPULGITA						
Mineralogía(%)		0416G	1630G	2560G	050F	080F
Attapulgita	80-90	4.75 mm-1.18 mm	1.18 mm-0.60 mm	0.71mm-0.25 mm	85-95 % - 250 μm	85-95 % -160 μm
Cuarzo	5-10	MPS 2.36 mm	MPS 0.85 mm	MPS 0.425 mm	MPS 160 μm	MPS 35 μm
Dolomita	0-10	+ 4.75 mm máx. 30 %	+1.18 mm máx. 30 %	+0.71 mm máx. 30 %		
Caolín	0-10	- 1.18 mm máx. 7 %	-0.60 mm máx. 7 %	-0.25 mm máx. 7 %		

Fuente: Modificado de Harben (1999)

#### 8.1.1.- Lodos de sondeo

En este caso, las especificaciones las dictan o bien la Oil Companies Materials Association (OCMA) para Europa, o el American Petroleum Institute (API) para EE.UU. Las variedades geliformes se caracterizan mediante la especificación 13 A de la API (ver Tabla 37).

TABLA 37. ESPECIFICACIONES DE LA ATTAPULGITA Y LA SEPIOLITA PARA LODOS DE SONDEOS	
Propiedades de suspensión, lectura viscosímetro a 600 rpm:	30 minutos
Residuo > 75 μm:	máximo 8.0 %
Humedad:	máximo 16.0 %

Fuente: Harben (1999)

### 8.1.2.- Absorbentes

En los EE.UU., las propiedades asimiladas al grado de absorción quedan establecidas bajo la Especificación Federal P-A-1056 (Material Absorbente, Aceite y Agua, para suelos y cubiertas).

<b>TABLA 38. CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE LA ATTAPULGITA</b>	
PRODUCTO	Distribución del tamaño de la partícula
	Absorción (%) gramos de sorbato por 100 gramos de absorbente mineral
Agua	96.6
Metanol	59.1
Metilisobutilcetona	53.1
Mineral Spirits	61.5
Aceite de parafina	61.7
Aceite SAE-10	64.1
Aceite SAE-90	45.7
Aceite de corte	93.6
Gasolina 96 Octanos	53.6
Gas-oil	60.8
CIH 37 %	(*)
NO <sub>3</sub> H 50 %	(*)
NaOH 50 %	136.5
Piraleno	118.4

(\*) Se produce el ataque ácido de la muestra  
Fuente: TOLSA (1999), producto TIL-60

<b>TABLA 39. CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE LA SEPIOLITA</b>						
PRODUCTO	Distribución del tamaño de la partícula					
	ASTM Mm	6/15 3.35-1.18	6/30 3.35-0.60	15/30 1.40-0.60	30/60 0.60-0.25	60/120 0.25-0.125
Agua		60.5	84.5	121.1	144.8	163.7
Metanol		36.7	40.2	49.4	84.0	95.2
Aceite de parafina		45.6	51.5	54.9	90.6	91.8
Metilisobutilcetona		37.4	44.4	51.7	83.8	86.8
Mineral Spirits		44.1	46.0	55.0	58.3	93.8
Aceite SAE-10		42.1	45.1	57.0	88.2	93.2
Aceite SAE-90		41.7	44.5	45.4	65.0	94.1
Aceite de corte		59.0	71.2	87.3	137.9	161.4
Gasolina 96 O.		38.2	45.2	47.6	60.0	72.0
Gas-oil		42.4	44.4	55.2	84.8	88.0
NaOH 50 %		122.8	132.4	184.2	237.4	249.6
NO <sub>3</sub> H 60 %		106.7	118.0	140.7	192.7	198.7
CIH 37 %		102.0	102.2	148.7	164.0	175.3
Microorganismo (agua contaminada)	Absorción con 2 % de sepiolita durante 2 h a 15 °C (%)					
Bacterias aerobias mesófilas totales	70.6					
Bacterias aerobias mesófilas esporuladas	85.7					
Hongos	49.8					
Enterobacterias	91.6					
Pseudomonas	79.8					
Streptococos	65.1					
Clostridium	76.3					
E. Coli	95.9					
Micrococos	78.8					
B. Cereus	100.0					

Fuente: TOLSA (1999), producto SEPITOL ABSORBENT

### 8.1.3. Cama de animales domésticos

La calidad de las camas de los animales domésticos se establece en función del grado de absorción, densidad en bruto, tamaño del gránulo, formación de polvo y olor.

TABLA 40. LECHOS PARA ANIMALES DE COMPAÑÍA*				
	SANICAT	SANICAT PLUS	CITYCAT CLASSIC	CITYCAT ELECT
Poder absorbente (%)	95	95	250	200
Composición	sepiolita 80 % bentonita 10 % otros 10 % adyuvantes no	sepiolita 80 % bentonita 10 % otros 10 % adyuv. conf. normat.	bentonita 80 % otros 20 % adyuvantes no	bentonita 80 % otros 20 % adyuvantes no
Densidad aparente (g/l)	600	600	870	840
pH	8.7	8.7	9.6	9.6
Granulometría (%)	< 0.5 mm 3 0.5-6 mm 96 > 6 mm 1	< 0.5 mm 3 0.5-6 mm 96 > 6 mm 1	< 0.6 mm 2 0.6-4.8 mm 97 > 4.8 mm 1	< 0.42 mm 2 0.42-1.2 mm 93 > 1.2 mm 5
Peso neto (kg)	2.5 / 10 / 20	8-16 l (volumen)	8	4

(\*).- producto SEPITOL ABSORBENT  
Fuente: TOLSA (1999)



Fig. 77.- Producto para lechos de animales de compañía. (TOLSA, 1999)

TABLA 41. LECHOS PARA ANIMALES DE COMPAÑÍA					
	Absorción de agua (Método Westinghouse)	Granulometría (en el envasado)	Humedad (en el envasado)	Densidad (en el envasado)	pH
<b>Producto</b> <i>STANDARD</i>	90 +/- 5 %	Gránulos 0.5-6 mm. mín. 98 % Gránulos > 6 mm. 0 % Gránulos < 0.5 mm. máx. 2 %	Máx. 9 %	0.715gr/cm <sup>3</sup> +/-5 %	7.9
<b>Calidad</b> <i>SUPERIOR</i>	100 +/- 5 %	Gránulos 0.5-6 mm. mín. 99 % Gránulos > 6 mm. 0 % Gránulos < 0.5 mm. máx. 1 %	Máx. 9 %	0.600gr/cm <sup>3</sup> +/-5 %	7.5

Fuente: MYTA (1999)

En EE.UU. las propiedades asimiladas al grado de absorción quedan establecidas por las Especificaciones Federales P-A-1056A - Material Absorbente, Petróleo y Agua (para suelos y cubiertas). La calidad de las camas de los animales domésticos se establece en función del grado de absorción, densidad, tamaño del grano, formación de polvo y olor.



Fig. 78.- Producto para camas de gatos (MYTA, 1999)

#### 8.1.4.- Portadores de pesticidas

Se dividen en el portador normal (1-5 mm) y el tamaño polvo (< 150  $\mu$ m).

#### 8.1.5.- Nutrición animal

El empleo de arcillas especiales en la nutrición animal optimiza los rendimientos zootécnicos y económicos, contribuyendo al aprovechamiento máximo de la energía del pienso; previene proceso diarreicos, ejerciendo una protección de la mucosa gastrointestinal que reduce las ulceraciones; mejora la consistencia de las heces al absorber el exceso de líquidos, etc. En la tecnología de los piensos, aumentan la calidad de los piensos granulados, permitiendo incrementar la cantidad de ingredientes líquidos, grasas, melazas y subproductos y mejoran la cohesión y durabilidad de los gránulos; optimizan los rendimientos y la duración de las máquinas granuladoras, acondicionadoras, etc.; fluidifican los piensos harinosos y contribuyen al soporte inerte idóneo para las premezclas vitamínico-minerales o medicamentosas (TOLSA, 1999).

TABLA 42. ESPECIFICACIONES DE LA SEPIOLITA PARA COMIDA ANIMAL		
	Ligazón (pasta)	Agente antiendurecimiento y portador
Tamaño de partícula (mallas ASTM)	< 100	50-120
Densidad (g/l)	545 $\pm$ 40	615 $\pm$ 30
Humedad	8 $\pm$ 2	8 $\pm$ 2
Absorción de aceite Westinghouse (%)	-	92 $\pm$ 7
Absorción de aceite Linseed (%)	-	-
Retención de agua (%)	150	147
Dureza Mohs	2.0-2.5	2.0-2.5
Capacidad catión de cambio (meq/100 g)	15 $\pm$ 5	15 $\pm$ 5

Fuente: Modificado de Harben (1999)

**TABLA 43. ADITIVOS EN ALIMENTACIÓN ANIMAL. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS**

Composición	Análisis químico (%)	Características	Dosificación	presentación	
(Si <sub>12</sub> Mg <sub>8</sub> O <sub>30</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O)	SiO <sub>2</sub> 60.9	Apariencia	Polvo muy fluido	2 % en todo tipo de piensos y EXAL-H, además, en premezclas como soporte inerte	A granel En Big-Bags En sacos de 20 kg paletizados protegidos por plástico estirable
Sepiolita 75 %/+7 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.3	Color	Crema claro		
Esmectita 20 %/+4 %	MgO 19.3	Abrasividad	No abrasivo		
Calcita, dolomita < 5 %	CaO 1.2	Humedad (%)NET 005-03	8		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5	Densidad aparente (g/l)			
	Na <sub>2</sub> O 0.5	NET-005-03	540 (*)		
	K <sub>2</sub> O 1.3	Capacidad de adsorción de agua			
	P.C. 1000 °C 9.7	(% en peso) NET-120-01	200		
		PH (10 %, 24 h) MNET-077-02	8.8 (*)		
		Dureza Mohs	< 2.5		
		Cap. Intercambio catiónico			
		(meq/100 g) NET-100-03	15		

(\*) 630 y 8.7, respectivamente, en EXAL-H  
Fuente: TOLSA (1999)

EXAL (granulados), < 125 μ y EXAL-H (mezclas con harinas), 90 % 425-125 μ

## 8.2.- BENTONITA

Las diferentes especificaciones que afectan a la bentonita son:

### 8.2.1.- Arenas de moldeo (fundición)

Las características del material son: 92 % de montmorillonita, 3 % de cuarzo, 5 % de feldspatos, siendo sus especificaciones las recogidas en la Tabla 44. El tamaño de partícula de 75 μm varía entre el 65-95 %, siendo el más común entre el 90-95 %.

Para el mercado norteamericano, estas especificaciones están reguladas por la normativa 13T-65 de la Steel Founders Society of America (SFSA).

**TABLA 44. REQUERIMIENTOS DE LAS BENTONITAS PARA ARENAS MOLDEO**

Humedad	6-12 %
pH	8,3
CaO	< 0.7 %
Límite líquido	600-850
Resistencia a la compresión (en bruto)	< 58.7 kPa
Deformación (en bruto)	2.5 %
Resistencia al corte (en bruto)	17.3 kPa
Resistencia a la tensión (en bruto)	10.3 kPa
Resistencia a la compresión (en seco)	656 kPa
Capacidad azul de metileno	100 Meq/100g

Fuente: Kendall (1996)

### 8.2.2.- Lodos de sondeo

Uno de los principales criterios de valoración es el rendimiento del lodo (número de barriles de lodo, con una viscosidad aparente de 15 cp, producidos con 1 t de arcilla); resistencia del gel (diferencia entre el valor del rendimiento inmediatamente después de ser agitado y dejado reposar 10 minutos); cuando se emplea en la fabricación de paredes y muros de construcción sus

propiedades se valoran en función de la pérdida de agua a través de un filtro de papel con arcilla, de 15 cp de viscosidad, sometida a una presión de 100 libra/pulgada<sup>2</sup>. Los análisis de pantalla húmeda o test de arena precisan ser realizados con calidades que incluyan, < 2.5 % de residuo en el de arena, y a 200 mallas en las series americanas.

Las especificaciones de las bentonitas destinadas a lodos de sondeos afectan principalmente a viscosidad y propiedades reológicas, así como pérdida de fluidos y residuos en tamizado húmedo y seco.

<b>TABLA 45. ESPECIFICACIONES DE LA BENTONITA PARA LODOS DE SONDEOS</b>		
<b>Requerimiento</b>	<b>OCMA</b>	<b>API</b>
Propiedades de suspensión (lectura en el viscosímetro a 600 rpm)	30 minutos	30 minutos
Ratio rendimiento/viscosidad plástica, máx.	6	3
Volumen filtrado (cm <sup>3</sup> ) máx.	16.0	15.0
Residuo > 75 µm, máx.	2.5 % del peso	4.0 % del peso
Humedad, máx.	13.0 % del peso	10.0 % del peso

Fuente: Harben (1999)

Los ensayos de caracterización se realizan mezclando 10 g de bentonita en 350 cm<sup>3</sup> de agua, conteniendo 0.2 g de agente dispersante y lavando y tamizando con un sistema específico (API STD 13).

<b>TABLA 46. RESULTADOS TEST API EN ARCILLAS</b>					
	<b>Rendimiento barril lodo 15 cp/t en agua fresca</b>	<b>Sólidos en el filtro (% peso)</b>	<b>API pérdida de agua a 15 cp</b>	<b>Permeabilidad del filtro (microdarcys)</b>	<b>pH</b>
Hectorita	160	6.5	7	0.85	8.6
Bentonita Na	125	10	11	1.8	8.2
Bentonita Ca	15-75	15-50	10-15	1.5-2.1	7.5-8.7
Attapulgita	105	23	105	68	7.1

Fuente: Harben (1999)



Fig. 79.- Bentonita (SALT WATER CLAY) empleada en lodos salinos y perforaciones petrolíferas (BENESA, 1999)

Las bentonitas de Wyoming son las que más se utilizan en el mundo para preparación de lodos de perforación, de acuerdo con los requisitos anteriormente mencionados.

Las variedades empleadas para lodos de sondeos se clasifican de acuerdo con las normas API (American Petroleum Institute) en EE.UU. y OCMA (Oil Companies Materials Association) en Europa, según se expresa en la Tabla 45.

Uno de los principales criterios de valoración es el rendimiento (barriles de lodo con una viscosidad aparente de 15 cp producidos con 1 t de arcilla); solidez del gel (diferencia entre el valor del rendimiento inmediatamente después de ser agitado y después de 10 minutos); cuando se emplea en la fabricación de paredes y muros de construcción sus propiedades se valoran en función de la pérdida de agua a través de un filtro de papel con arcilla de 15 cp de viscosidad y sometida a una presión de 100 psi (libra/pulgada<sup>2</sup>)<sup>2</sup>. Los análisis de “wet-screen”, o test de arena, precisan ser realizados con calidades que incluyan menos del 2.5 % de residuo (en el de arena) y a 200 mallas en las series americanas.

**8.2.3.- Peletización de mineral de hierro**

No existen especificaciones estandarizadas, aunque la norma respecto al tamaño de grano oscila entre un 70-90 % de 44 µm y una humedad del 10 %.

**8.2.4.- Gránulos absorbentes**

Requiere una mezcla uniforme de minerales del tipo de los silicatos y además deben estar limpios, uniformes y libre de grumos o de materia extraña. La “geo-arcilla” contiene un 80-90 % de montmorillonita, con un tamaño de grano de 20-50 mallas.

Los requerimientos de los gránulos absorbentes se establecen en EE.UU. en las Especificaciones Federales P-A-1056A para Materiales Absorbentes, Petróleo y Agua, así como por la Sociedad Americana de Testificación y Materiales (ASTM) Standard: C431-65.

**8.2.5.- Ingeniería Civil**

TABLA 47. ESPECIFICACIONES DE LA GEO-ARCILLA	
Soporte básico	trama sin polipropileno o HDPE (“high density polyethylene”)
Cobertura	trama con polipropileno o poliéster
Bentonita requerida	4.8-5.0 kg/m <sup>2</sup>
Presencia de montmorillonita	80-90 %
Tamaño de las partículas de bentonita	20-50 mallas
Fuerza de corte en bruto	17 kPa
Espesor	6-10 mm
Coefficiente de permeabilidad	2·10 <sup>-10</sup> cm/seg

Fuente: Kendall (1996)

**8.2.6.- Catalizadores**

Se necesita una esmectita extremadamente pura con un contenido muy bajo de hierro.

<sup>2</sup> .- 1 libra/pulgada<sup>2</sup> = 0.0703 kg /m<sup>2</sup>)

### 8.3.- HECTORITA

La hectorita presenta una serie de especificaciones que quedan reflejadas en la tabla adjunta.

SiO <sub>2</sub>	43.40	Humedad	1.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.81	Tamaño de partícula en seco	100 % -325 mallas
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.55	pH	9.5–10.5 (dispersión 5 %)
MgO	19.00	Brillo en seco	70
CaO	6.74	Brillo después de calcinación	90
Na <sub>2</sub> O	2.35	Viscosidad	min. 2000 cps para 5 % dispersión (Brookfield LVT a 60 rpm)
K <sub>2</sub> O	0.73		
TiO <sub>2</sub>	0.27		
Li <sub>2</sub> O	1.50		

(<sup>1</sup>).- Volelay 353 CER  
Fuente: Harbon (1999)

## 9.- PRODUCCIÓN Y CONSUMO

La capacidad mundial se corresponde con un total de 3.85 Mt de attapulgita y sepiolita y de 11.25 Mt de bentonita y hectorita (Harben, 1999).

<b>TABLA 49. DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA DE LAS ARCILLAS BÁSICAS</b>			
<b>Mercado</b>	<b>t</b>	<b>%</b>	<b>Arcillas primarias</b>
Norteamérica	2.000.000	48.1	Bentonita-Na, attapulgita
Europa	1.200.000	33.7	Sepiolita
Asia	150.000	14.4	Bentonita activada, sepiolita
Otros	40.000	3.8	Bentonita-Na, bentonita activada

Fuente: Landis & Gaylord (1999)

### 9.1.- PANORAMA MUNDIAL

El abastecimiento de attapulgita y sepiolita está restringido a un grupo de países, donde, aproximadamente, EE.UU. controla el 75 % de la producción mundial y España, destacado productor de sepiolita, proporciona casi todo el resto.

La producción de bentonita también está dominada por EE.UU.(50 %), seguida por la antigua Unión Soviética (15 %) y Grecia (10 %). A partir de la relación que EE.UU. estableció entre la bentonita tipo Wyoming y la industria básica, este país es el principal exportador, especialmente a Canadá, México y Sudamérica, Japón y Europa, mientras que Grecia y Turquía exportan destacadas cantidades al mercado europeo.

<b>TABLA 50. SEPIOLITA Y ATTAPULGITA</b>		
<b>Productores</b>	<b>Importadores</b>	<b>Exportadores</b>
EE.UU. (attap.+sep.)	EE.UU.	Canadá
España (attap.+sep.)	España	Holanda
España (sep.)	Senegal	Rep. Sudáfrica
Senegal (attap.)	Australia	Arabia Saudí
Paquistán (attap.)		Japón
Australia (attap.)		Alemania
Rep. Sudáfrica (attap.)		Reino Unido

Fuente: Harben (1999)

EE.UU. exporta más del 25 % de su producción, principalmente a Japón (Keegan, 1998). El 10-15 % de la producción de bentonita de EE.UU. se exporta a Europa, donde el mercado principal se establece entre los países productores y consumidores europeos, y así *Silver & Baryte Ores Mining Co.* exporta cerca del 98 % desde Grecia a estos países (Holanda, donde se reexporta parcialmente, Alemania, Francia que

apenas produce bentonita y también la importa de Italia y Alemania, Italia, Suecia, etc.). Turquía es también un destacado exportador a Europa y a Oriente Medio. El mercado de estos productos es muy amplio (Marchán Sanz et al., 1996), compitiendo entre sí en algunas aplicaciones (como absorbente en camas para animales) y con otras más específicas: la bentonita se utiliza como aglomerante de arenas de moldeo y en la peletización de minerales de hierro, para acondicionamiento de lodos de perforación, alimentación animal, impermeabilización de terrenos, etc., mientras que attapulgita y sepiolita encuentran principal uso como absorbentes, decolorantes y desengrasantes.

TABLA 51. ATTAPULGITA Y SEPIOLITA. PRINCIPALES PAISES PRODUCTORES (t)										
Año	EE.UU. (att.+sep.)	España (sepiolita)	España (attap.)	Alemania (Fuller's)	Reino U. (Fuller's)	Senegal (attap.)	Paquistán (attap.)	Australia (attap.)	Sudáfrica (attap.)	TOTAL
1988	1.800.000	507.782	43.585			325.000	11.000	12.000	10.000	
1989	1.900.000	494.647	23.990			100.000	12.000	12.000	10.000	
1990	2.300.000	515.340	53.900			115.000	12.000	13.000	10.000	
1991	2.700.000	514.949	74.345			100.000	15.000	12.000	10.000	
1992	2.400.000	628.803	94.546	673.000	189.000	150.000	20.000	15.000	10.000	4.345.000
1993	2.500.000	607.858	98.336	670.000	187.000	120.000	20.000	15.000	7.000	4.406.000
1994	2.650.000	663.283	91.124	650.000	133.500	112.000	15.000	15.000	10.000	4.500.000
1995	2.650.000	715.142	94.266	500.000	132.300	120.000	12.000	15.000	8.000	4.300.000
1996	2.600.000	762.059	130.418		142.600	120.000	13.000	15.000	14.000	4.200.000
1997	2.370.000	765.000	135.000	600.000		100.000	14.000	15.000	9.000	3.052.017

Fuente: Marchán Sanz et al. (1998), Harben (1999)

Las cifras de extracción de estos materiales se publican con mucho retraso en la mayoría de los países productores, por lo que sólo es posible estimar el volumen de su oferta. Por otra parte, los criterios de clasificación de estas arcillas no son homogéneos; mientras algunos países no las diferencian, en el Reino Unido las bentonitas-Ca se incluyen dentro de las *Fuller's earth* o tierras de batán, en tanto que otros engloban en éstas a la attapulgita (palygorskita) y la sepiolita. Aparte de la producción española, se cita la de attapulgita en Senegal, principalmente *Prochimat*, (111.000 t/año), India (30.000 t/año), Australia (*Mallina Holdings Ltd.* obtiene 30.000 t/año en Lake Nerramyne), Ucrania (10.000 t/año de palygorskita en el distrito de Cherbassy, cercano a Kiev) y China (5.000 t/año en 1987 en el yacimiento de Xuyi). La compañía norteamericana *Floridin* y la turca *Turen Madencilik SvT*, producen sepiolita. En 1995 se asigna una producción conjunta de attapulgita, sepiolita y esmectita de 2.6 Mt/año en EE.UU., 500.000 t/año en Alemania, 1.23 Mt/año en el Reino Unido, 120.000 t/año en Senegal, 30.000 t/año en Italia, 23.000 t/año en Marruecos (esmectita) y 21.000 t/año en México.

Respecto a la bentonita, y teniendo en cuenta que en EE.UU. es el mayor productor con cerca del 40 % del total mundial, la extracción creció un 7.6 % en 1996, alcanzando la producción mundial cifras superiores a los 10 Mt en dicho año.

**TABLA 52. BENTONITA\***

Productores	Importadores	Exportadores
EE.UU.	Canadá	EE.UU.
Antigua URSS	Japón	Grecia
Alemania	Alemania	Reino Unido
Grecia	Reino Unido	India
Japón	Francia	Alemania
Italia	Italia	España
India	Holanda	Italia
Reino Unido	Malaysia	Holanda
México	Brasil	Turquía
Brasil	España	Francia
España	Taiwan	Indonesia
Rumanía	Australia	Argentina
Argentina	Thailandia	Chipre
Turquía	Kuwait	Rep. Checa

\* incluye bentonita (principalmente bentonita sódica) y *Fuller's earth* (principalmente bentonita cálcica)

**TABLA 53. PRODUCCIÓN MINERA MUNDIAL DE BENTONITA (toneladas)**

	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
<b>UNIÓN EUROPEA</b>										
Grecia	700.000	1.100.000	600.000	600.000	600.083	677.578	697.773	1.115.119	1.000.000	950.000
Alemania	200.000	585.000	580.000	580.000	581.169	473.102	498.849	529.446	491.346	500.000
Italia	300.000	150.000	150.000	150.000	150.503	326.992	374.491	590.845	475.000	500.000
España	103.753	143.398	151.226	258.551	157.301	162.405	179.233	193.709	161.805	150.000
Francia	sd	sd	sd	sd	6.000	7.000	-	-	-	-
<b>Subtotal</b>	<b>1.303.753</b>	<b>1.978.398</b>	<b>1.481.226</b>	<b>1.588.551</b>	<b>1.495.056</b>	<b>1.647.077</b>	<b>1.750.346</b>	<b>2.429.119</b>	<b>2.200.000</b>	<b>2.100.000</b>
<b>IBEROAMÉRICA</b>										
Brasil	sd	sd	sd	sd	197.385	164.452	168.484	166.675	sd	180.000
Argentina	200.000	95.000	100.000	100.000	97.531	96.706	117.095	113.760	102.200	140.000
Méjico	sd	sd	sd	sd	135.993	94.584	92.476	72.599	69.810	111.000
Perú	sd	sd	sd	sd	14.500	10.250	27.682	26.961	18.592	sd
Guatemala	sd	sd	sd	sd	7.002	4.198	4.410	5.839	sd	sd
Colombia	sd	sd	sd	sd	3.258	sd	1.018	900	sd	sd
Nicaragua	sd	sd	sd	sd	1.270	980	694	sd	sd	sd
<b>Subtotal</b>	<b>200.000</b>	<b>95.000</b>	<b>100.000</b>	<b>100.000</b>	<b>456.939</b>	<b>372.000</b>	<b>411.859</b>	<b>390.000</b>	<b>190.602</b>	<b>431.000</b>
<b>Otros Países</b>										
EE.UU.	2.900.000	3.000.000	3.500.000	3.500.000	2.954.154	2.870.000	3.290.000	3.820.000	4.110.000	4.020.000
ex URSS	2.900.000	2.900.000	2.700.000	2.400.000	2.000.000	1.600.000	1.300.000	1.300.000	sd	1.100.000
Japón	450.000	500.000	535.000	540.000	534.445	515.307	484.000	478.056	468.728	487.000
Turquía	sd	sd	sd	sd	439.126	456.597	516.187	605.499	517.971	600.000
India	sd	sd	sd	sd	296.000	230.000	230.000	313.000	sd	sd
Bulgaria	sd	sd	sd	sd	*	*	*	125.800	118.212	120.000
Rumanía	sd	sd	sd	sd	120.000	120.000	110.000	100.000	sd	sd
Otros (1)	1.100.000	1.100.000	1.000.000	900.000	548.000	626.000	692.000	530.000	500.000	500.000
<b>Subtotal</b>	<b>7.350.000</b>	<b>7.500.000</b>	<b>7.735.000</b>	<b>7.340.000</b>	<b>6.891.725</b>	<b>6.417.904</b>	<b>6.622.187</b>	<b>7.272.355</b>	<b>5.714.911</b>	<b>6.827.000</b>
<b>TOTAL</b>	<b>8.853.753</b>	<b>9.573.398</b>	<b>9.316.226</b>	<b>9.028.551</b>	<b>8.843.720</b>	<b>8.436.981</b>	<b>8.784.392</b>	<b>10.091.474</b>	<b>8.105.513</b>	<b>9.358.000</b>

p = provisional ; e = estimado; sd = sin datos ; \* incluido en otros

(1) Incluye: Chipre, Indonesia, Irán, Corea S, Pakistán, Filipinas, Australia, Nueva Zelanda, Birmania, ex-Yugoslavia, Eslovaquia, Hungría, Polonia, Argelia, Egipto, Marruecos, República de Sudáfrica y Canadá

Fuente: Marchán Sanz et al. (1998)

En la Unión Europea, que en 1996 aportó en torno al 21 % de la oferta mundial de bentonita y el 35.7 % de la de *Fuller's earth*, los tres principales países productores son Grecia, Italia y Alemania, con 85 % del total europeo, destacando la importante producción alcanzada por Turquía y el importante consumo de algunos países del centro y este de Europa, como sucede con la fundición en Bulgaria (Keegan, 1998).

- Grecia (bentonita-Ca)

*Silver and Baryte Ores Mining Co.*, que participa en otras empresas del sector (*Iko-Erbslöh*, en Alemania y *Laviosa Promasa S.A.*, en España), posee una mina en Ankeria, isla de Milos, con 20 Mt de reservas y un aprovechamiento de 594.000-600.000 t en 1996, con 37 % dedicado a la peletización de minerales de hierro, 19 % a la construcción e ingeniería civil, 5 % para lodos de sondeos y 6 % para camas de animales domésticos; aprovechándose el 77 % de la producción en el mercado europeo (excluyendo Grecia), 9 % en el norteamericano, 8 % en los países de la antigua Unión Soviética, 8 % al mercado griego y 4 % a otros países.

*Mykobor Mining Co.*, subsidiaria de la norteamericana *M-I L.L.C.*, tiene una mina en Agia Irini, también en Milos, en la que se produce bentonita-Ca (175.000-180.000 t/año), que en gran parte se usa en sondeos del mar del Norte y de Oriente Medio. En la isla de Kimolos se obtiene una pequeña cantidad de bentonita blanca (Harben & Kuzvart, 1996a).

- Alemania (bentonita y *Fuller's*)

*Süd Chemie* (500.000 t/año), *Erbsich Gelsenheim GmbH* (150.000 t/año) y *Conex GmbH* son las principales empresas del sector. *Süd Chemie*, generador de bentonita-Ca, bentonita-Na por cambio iónico y bentonita activada ácida, es el más destacado productor europeo, junto con sus empresas subsidiarias (EE.UU., México, Europa, etc.) y con sucursales en Francia, Grecia, Turquía, México, Indonesia y Corea del Sur. En junio de 1996 compró, a *Laporte plc*, su filial *Waverly Minerals*, con instalaciones en Meigs (Georgia), para penetrar en el mercado americano de lechos para animales.

- Turquía

*Kayaç Foreign Trade Group*, subsidiaria de *Süd Chemie*, tiene sus centros operativos en Ünye y Fatsa, donde se originan 100.000 t/año, de las cuales más del 20 % se venden directamente a Alemania. *Bensan Activated Bentonite Co.* posee una mina al NO de Turquía en la que obtiene bentonita-Na. *Esan-Eczacibasi* explota una mina en Demirli con bentonita-Ca. (Keegan, 1998).

Unas 300.000 t/año son extraídas por *Samas Sanayi Madenlery AS* en Tokat Re Sadiye (450 km al Este de Ankara) y *Emko Bentonit Ticaret ve Sanayi AS* tiene una discreta explotación en Çan Kiri (Norte de Ankara) (Harben & Kuzvart, 1996a).

- Italia (bentonita y algo de *Fuller's*)

*Laviosa* extrae más del 50 % de la producción a través de las filiales *SVIMISA* y *Società Sarda di Bentonite SpA*, con minas en Cerdeña y plantas de tratamiento en Livorno y Oristano. Otros productores menores son *Valdol SpA* (tres cortas y dos plantas con 75.000 t/año de capacidad conjunta) y *Caffaro SpA* (cortas en Cerdeña y planta de bentonita activada de 30.000 t/año en Marghera, Venecia, como único procesador italiano de este producto).

- Reino Unido (*Fuller's* y bentonita-Ca)

El importante Grupo *Laporte Industries plc* posee minas en Redhill y Clophill (Bedfordshire), con plantas de proceso en Widnes, Cheshire y Baulking (Oxfordshire), con una capacidad de 200.000 t/año de bentonitas y 120.000 t/año de *Fuller's*. *Redlands Minerals* tiene explotaciones en Flixborough (South Humberside) y Woburn Sands (Bedfordshire) y planta en Middlesborough (Cleveland). En julio de 1996 *Redland Minerals* fue adquirida por *TOLSA*, la cuál la ha cambiado de

nombre, volviendo al que primitivamente tenía cuando fue comprada por *Redland* en 1992, *Steeley Bentonite and Absorbents Ltd.*

**TABLA 54. PRINCIPALES PRODUCTORES DE BENTONITA EN EUROPA**

Compañía	Localización (mina/planta)	Capacidad (planta/mina, t)	Producción (t/año)	Variedades suministradas	Mercados
<b>GRECIA</b>					
<i>Silver &amp; Baryte Ores Mining Co.</i>	Milos	-	600.000	Ca	Todos mercados
<i>Mykobar Mining Co. Ltd.</i>	Milos	-	180.000	Ca	
<b>TURQUÍA</b>					
<i>Kyaç Foreign Trade Group</i>	Ünye / Fatsa	-	100.000	Ca, Na	Subsid. de <i>Süd-Chemie</i> Refinado de aceites, sondeos, ingeniería
<i>Bensan</i>	Enez	-	26.500	Ca, Na, Na-intercamb.	
<i>Karakaya Bentonit SvT AS</i>	Ankara	60.000	-	Na, blanca	Fundición, papel, lechos absorbentes
<i>Marmara Concord Madencilik</i>	Balikesir	40.000	-	Ca	Papel, lechos absorbentes
<i>Ranar Minerals Industries Inc.</i>	Ünye	-	10.000-20.000	Blanca, Ca, Na-intercamb.	
<i>Turan Madencilik SvT AS</i>	Balikesir	5.000	-	-	Fundición, sondeos, especiales, cerámica Especiales
<i>Esan-Eczacibasi</i>	Estambul	-	32.000	-	
<b>ALEMANIA</b>					
<i>Süd-Chemie AG</i>	Gammelsdorf	-	500.000	Ca, Na, Na-intercamb., activada con ácido	Todos mercados Especiales
<i>IKO-Erbstlöh</i>		-	> 100.000		Todos mercados, princip. fundición
<b>ITALIA</b>					
<i>Iaviosa Chimica Mineraria SpA</i>	Cerdeña	-	150.000	Ca, Na, Na-intercamb.	Subsid. de <i>Silver &amp; Baryte</i> Todos mercados
<i>Valdol SpA</i>	Planta: Livorno	-	50.000-150.000	Ca, Na-intercamb.	
<i>Societa Sarda di Bentonit SpA</i>	Veneto Saliderru (Cerdeña)	-		Ca	Fundición, ingeniería Filial de <i>Süd-Chemie</i> . Refino de aceites
<b>ESPAÑA</b>					
<i>Minas de Gádor, S.A.</i>	Almería y Toledo	-	130.000	Ca, Na-intercamb., activada con ácido	Ref. aceites, sondeos
<i>Bentonitas Especiales, S.A.</i> ( <i>Benesa</i> )	Madrid y Murcia Planta: Almería	-	20.000-25.000	Ca, Na-intercambio	
<b>REINO UNIDO</b>					
<i>Steeley Bentonite &amp; Absorbents</i>	Woburn Sands	40.000	-	Ca, Na, Na-intercamb.	Absorbentes (lechos e industriales)
<i>Laporte Absorbents PLC</i>	Baulking, Cophill	-	100.000	Na	Fundición, papel
<b>GEORGIA</b>					
<i>Askana Ltd</i>		-	20.000	Na	Subsid. de <i>Silver &amp; Baryte</i>
<b>ESLOVAQUIA</b>					
<i>Laviosa Bentonex</i>		-	-	Na	Todos mercados

Fuente: Keegan (1998)

- Georgia  
En oposición a la importante producción griega de bentonita-Ca, este país produce una gran cantidad de bentonita-Na por *Askana Ltd.*, propietario de unas reservas de 5 Mt. (Keegan, 1998).
- Chipre  
*Peletico Plasters Ltd.* envía la bentonita-Ca del yacimiento de Pentakomo (4 km al E-NE de Limassol) a una planta con 60.000 t/año de capacidad de bentonita-Na activada, que principalmente se emplea para lodos de sondeos. Cerca de Kalavassos (Griffiths, 1985) *Draipia Mining Co. Ltd.* obtiene bentonita. (Harben & Kuzvart, 1996a).

- Francia

Solamente cabe destacar la mina de bentonita de La Buisson (región de Dordogne), con una pequeña producción (6.000-7.000 t/año) utilizada en la alimentación animal (Harben & Kuzvart, 1996a).

A nivel mundial el primer productor es EE.UU., con el 40 % de la oferta global de bentonita y el 60 % de la de *Fuller's earth* (USBM, 1995). El consumo de attapulgita en este país se distribuye en: absorbentes para residuos de animales domésticos (224.000 t), absorbentes de aceites y grasas (167.000 t), pesticidas y productos asociados (57.000 t), fertilizantes (39.000 t), lodos de sondeos (32.000 t), cementos Portland (26.000 t), filtros, clarificadores y decolorantes minerales de aceites y grasas (20.000 t), alimentación animal, prefabricados, portadores, filtros, plásticos, tratamiento de aguas, sellados, etc. (193.000 t).

La utilización de la bentonita en el país se distribuye según Keegan (1998) en: fundición (24.3 %), peletización de minerales de hierro (21.2 %), camas de gatos (19.1 %), lodos de sondeos (16.5 %), arcillas especiales (8.7 %), ingeniería y construcción (8.1 %), alimentación animal (2.1 %).

*American Colloid Co. (ACC)*, principal productor mundial con 400.000 t/año, tiene cuatro centros de abastecimiento de bentonita y productos derivados en EE.UU. (Wyoming, Missouri, Tennessee y Dakota del Sur), dedicándose principalmente a los mercados de fundición (47 %) y camas de animales domésticos (35 %). La presencia en este último mercado, dentro de EE.UU., ha variado desde el 0.4 % de cuota de mercado de 1989 hasta el 48 % de 1997, año en el que la empresa distribuyó sus ventas en 61 países, incluyendo arcillas geosintéticas (GLC), "nanoclays" aportadas a la industria del plástico por *Nanocor Inc.* ("nanocompuestos"). Igualmente, la producción de la planta de activación ácida de Aberdeen (Mississippi) era ya elevada, 12.000 t (Clarke, 1985).

Otro productor importante es *Volclay International*, que posee explotaciones en México y China. *Bentonite Performance Minerals (BMP)* presenta sus principales reservas mineras en Dakota del Sur y Montana, con una importante planta de tratamiento en Colony (Wyoming). Sus ventas se dedican, aproximadamente, en un 20 % a la industria de la fundición, con un 50 % de ésta en el mercado de EE.UU., seguidas de lodos de sondeos, absorbentes e ingeniería y medioambiente. Según Keegan (1998) exporta el 29 % de su producción a numerosos países (Canadá, Japón, Reino Unido, Holanda, etc.).

*Engelhardt Minerals & Chemicals* produce 360.000 t/año con una mina en Attapulcus (Georgia). A mediados de 1997, *Floridin* vendió sus instalaciones y reservas de attapulgita en Quincy (Georgia) a *Engelhardt*, y sus minas de sepiolita, bentonita y saponita en Amargosa Valley (Nevada) a *Lime Mountain Co.*

Entre las restantes compañías estadounidenses *Black Hills Bentonite* exporta el 15 % fuera de EE.UU.; *Wyoming Bentonite*, aporta principalmente productos para absorbentes, lodos de sondeos y fundición; *Milwhite* opera en Flatonia (Texas) (3.000 t/año) y con otras filiales en Norte y Sudamérica, aportando el 50 % de su producción a lodos de sondeos y otros porcentajes menores en la industria de cosméticos y alimentación animal, exportando sus productos principalmente a Sudamérica (Venezuela, Colombia, etc.). También se dedican, preferentemente, al mundo de los lodos de perforación: *Oil Drilling*, *Kaycee Bentonite*, *Lowe's Southern Clays*, *Dresser* y *M-I L.C.C.*, productor de bentonita-Na, aporta el 35 % de su producción a lodos de sondeos.

*Absorbent Clay Products, Inc* y *Aimco* explotan, en el área de Paris (Tennessee), bentonita en varias capas, con una potencia total explotable de 5-22 m (O'Driscoll, 1988; Harben & Kuzvart, 1996a), mientras que *Golden Cat* (asociada con *Ralston Purina*), tiene su principal mercado en las camas de gatos.

*Southern Clay Products Inc.* (subsidiaria de *Laporte*) proporciona productos de alto valor (1.25-5 \$/lb), que se exportan en un 50 % fuera de EE.UU. para recubrimientos, papel y cosméticos. *Harshaw-Filtrol* aprovecha varios abastecimientos de bentonita para efectuar un tratamiento de activación ácida en su planta de Jackson (Mississippi).

**TABLA 55. PRINCIPALES PRODUCTORES DE BENTONITA EN NORTEAMÉRICA**

Compañía	Localización (mina/planta)	Capacidad (planta/mina, t)	Producción (t/año)	Variedades suministradas	Mercados
<b>EE.UU.</b>					
<i>American Colloid Corp. (ACC)</i>	Belle Fourche, SD	-	45.000	Na, Intercambio-Na y bentonita activada	Todos mercados y grados especiales
	Lovell, WY	-	830.000		
	Colony, WY (2 pl.)	-	-		
	Upton, WY	Mina: 400.000 Planta: 500.000	392.000		
<i>Milwhite Inc.</i>	Flatonía, TX	-	100.000	2.000-3.000 t bentonita-Ca y blanca de alta pureza	Sondeos (50 %), alimentación animal, cosmética
<i>Southern Clay Products Inc.</i>	8 en Texas	-	47.000 <sup>1</sup>	Alta calidad de bentonita Ca-Na y arcillas orgánicas. Varios grados	Recubrimientos, papel, cosmética. Subsidiar. de <i>Laporte PLC</i>
	Planta: Gonzales, TX	-	12.000 <sup>2</sup>		
<i>R.T.Vanderbilt Co. Inc.</i>	5 en Nevada, Arizona y California	-	-	Blanca de alta calidad, intercambio-Na y saponitas	Mercados especiales (farmacia, cosmética y caseros)
<i>IMV Nevada</i>	3 en Amargosa Valley, NV	-	15.000	Bentonita Ca y saponitas	Lechos absorbentes
<i>Black Hills Bentonite</i>	Worland, WY	-	-	Na.	Todos mercados
<i>Teague Mineral Products</i>	Caspar, WY (3)	-	400.000-500.000	Variedades especiales	Sondeos, construcción/ingeniería
	Minas: Oregón e Idaho	Planta: 80.000			
<i>Oil-Drill Corp. of America</i>	Planta: Adrian, OR	Planta: 100.000	-	Ca	Lechos absorbentes
	Mounds, IL	-	-	-	-
	Paris, TN	-	-	-	-
<i>Bentonite Performance Minerals (BPM)</i>	Silver Springs, NV	-	-	-	-
	Colony, WY	450.000	431.000	Ca y Na	Principales mercados
	Lowell, WY	650.000	450.000	Ca y Na	
Waterloo, IA	125.000	40.000	-		
<i>Wyoming Bentonite Inc.</i>	Greybull, WY	Planta: 250.000	500.000	Ca y Na	Principales mercados
	Lowell, WY	Planta: 700.000	-	-	
	Thermopolis, WY	Planta: 350.000	-	-	
<i>M-I L.L.C.</i>	Greybull, WY	-	400.000 cr. <sup>3</sup>	Ca y Na. Variedades de intercambio-Na	Todos mercados, especialmente sondeos
<i>Golden Cat Corp.</i>	Bloomfield, MO	Planta: 150.000	150.000 cr.	Ca	750.000 t estimadas.
	Olmsted, IL	Planta: 150.000	150.000 cr.	-	Lechos, agricultura,
	Maricopa, CA	Planta: 150.000	35.000 cr.	-	absorbentes de aceites
<i>Waverly Mineral Products</i>	Meigis, GA	-	-	Ca	Propiedad de <i>Süd-Chemie</i>
<b>MÉJICO</b>					
<i>Química Sumex S.A. de CV</i>	Minas: Tlaxcala, Puebla, Durango	-	-	Ca y Na, más bentonita activada	Principalmente fundición y sondeos.
<i>Arcillas Industriales de Durango / Volclay</i>	Planta: Puebla	-	-	-	Subsid. de ACC
	Durango	90.000	-	Na	Principalmente para sondeos
<i>Arcillas Procesadas Barmex</i>	Durango	60.000	-	Na	Sondeos
	Durango	36.000	-	Na	Agricultura, fundición, absorbentes
<b>CANADA</b>					
<i>Canada Clay Products</i>	Wilcox, Saskatchewan	80.000	25.000	Na	

(1).- producción bruta en mina

(2).- recursos externos

(3).- cruda

Fuente: Keegan (1998)

Entre otros países productores de bentonita destaca Japón, gran consumidor de ésta y de sus productos derivados, con empresas productoras entre las que destacan: *Kunimune Industries* (con 650.000 t/año constituye el 40 % del mercado japonés) que produce bentonita-Ca mientras que las restantes compañías suelen producir bentonita-Na, que se dedica principalmente para fundición y en menor grado en ingeniería-construcción (70.000-90.000 t/año) y en lechos de animales domésticos (50.000-60.000 t/año), importando unas 40.000 t de bentonita cruda procedente de EE.UU. (*Black Hills Bentonite*).

*Kunimune* es seguido de *Hojun Kogyo Mining Co.*, segundo productor japonés, *Houyou Bentonite*, *Hojun Kogyo Co.* y *Nippon Kasseihakakudo Co.* La compañía *Mizusawa Ind. Chemicals*, produce 160.000 t/año de "*Fuller's earth*" que se aprovechan como lodos de sondeos.

La India, en los depósitos de bentonita y *Fuller's earth* de los estados de Bihar, Gujarat, Jammu, Kashmir y Kutch, obtiene unas 400.000 t/año (Russell, 1991). En el distrito de Barmer (Rajasthan), entre otras empresas, explotan bentonita *Ashapura Minechem Pv.T.* (250.000 t/año), *Neelkanth Chemical Works*, *Rajasthan State Mineral Development Corp.*

En Australia *Commercial Minerals Ltd.*, con explotación de bentonita en Cressfield (Nueva Gales del Sur, 40.000 t/año), compró en marzo de 1997 a *Cudgen RZ Ltd* (filial de *RGC*) su filial *Australian Bentonite*, mina y planta de 60.000 t/año en Gurulmundi (Miles, Queensland).

China tiene la mina de Hei-Shen (provincia de Liaoning) que es la principal explotación de bentonita a cielo abierto del mundo, con una capacidad de 200.000 t/año. La principal mina subterránea está en Linan (provincia de Linan) con una producción anual de 27.000 t/año de bentonita-Na, 27.000 t/año de bentonita-Na/Ca y 5.000 t/año de bentonita-Ca activada. (Harben & Kuzvart, 1996).

En Méjico los mayores depósitos de bentonita-Ca se localizan y explotan en Tlaxcala y Morelos (Hidalgo), mientras que la principal región productora de bentonita-Na es la de Durango. En 1986 se obtuvieron 136.000 t de bentonita-Ca y bentonita-Na (O'Driscoll, 1988).

En Rosalind (Alberta, Canadá) *Dresser Minerals* obtiene bentonita-Na en el Cretácico superior de la Formación Edmonton, en capas de 2.5-3 m. Los depósitos de bentonita-Na próximos a la ciudad de Truax (SO de Wilcox, SE de Saskatchewan) se benefician por *Avonlea Mineral Industries* (Harben & Kuzvart, 1996a).

En Brasil, depósitos relativamente puros se explotan en los estados de Pariba, Sao Paulo y Bahía, constituyendo la mayor parte de la producción nacional (O'Driscoll, 1988; Elzea & Murray, 1994).

Marruecos beneficia los depósitos de bentonita-Ca rica en Mg, conocidos en Trebia, Bouhoua y Providencia. Unas 4.000 t de mineral son aprovechadas en el consumo nacional para lodos de sondeos (Harben & Kuzvart, 1996a).

En Argelia la producción de bentonita está controlada por el organismo estatal *SONAREM* (Harben & Kuzvart, 1996a).

En Sudáfrica se produce bentonita activada ácida para filtros y bentonita tratada para procesamiento de residuos tóxicos. Las empresas *G & W Base e Industrial Minerals (Pty.) Ltd.* obtienen bentonita-Ca en los depósitos de Parys (Estado Libre de Orange).

**TABLA 56. PRINCIPALES PRODUCTORES DE BENTONITA DEL RESTO DEL MUNDO**

Compañía	Localización (mina/planta)	Capacidad (planta/mina, t)	Producción (t/año)	Variedades suministradas	Mercados
<b>JAPÓN</b>					
<i>Kunimine Industries Ltd.</i>	Kawasaki-Cho, Ohe-Cho, Nishimurayama-gun, Yamagata, Zao-cho, Katta-gun, Miyagi	-	650.000 120.000 Ca	Na, Ca	Todos mercados, excepto sondeos
<i>Hojun Kogyo Mining Co.</i>	Gumma	-	300.000	Na	Principales mercados
<b>INDIA</b>					
<i>Ashapura Minechem / Volclay</i>	Kutch	-	> 40.000	Na, Ca	Lechos absorbentes, fundición, peletización de minerales de hierro
<i>Kutch Minerals</i>	Kutch	-	20.000	Na, Na-intercamb.	
<i>Abyss Ben Trade Internat.</i>	Mandvi, Kutch	-	200.000 cr.	Na, Ca, Na-intercamb.	
<b>CHINA</b>					
<i>Redhill Volclay Ltd.</i>	8 minas en Liaoning	-	-	Ca	
<b>EGIPTO</b>					
<i>Egypt Bentonite Derivatives</i>	Alejandro	-	-		Firme en fundición
<b>AUSTRALIA</b>					
<i>Australian Bentonite</i>	Queensland, New South Wales	-	100.000	Ca, Na	
<b>MARRUECOS</b>					
<i>Comabar</i>	Trebia	-	-	Na	Principalm. Sondeos Participada M-I L.L.C.
<i>Morocco Minerals</i>	Nador	-	5.000	Ca	Lechos absorbentes
<b>ARGENTINA</b>					
<i>Castiglioni Pes y Cia. SAFMI</i>	Minas en Cinco Saltos (Río Negro)	20.000	-	Na	Fundición, peletización de minerales de hierro
<b>PERÚ</b>					
<i>Cía. Minera Agregados Calcáreos</i>	4 minas y 4 plantas	-	3.600	Na	Sondeos

Fuente: Keegan (1998)

La demanda de bentonita-Na, y en menor grado de attapulgita, varía en relación con la actividad de la perforación de sondeos llevada a cabo en función del precio del petróleo y el gas natural, de la política internacional, de la tecnología (utilización de barita) y condiciones de cada sondeo; por ello se requiere menos bentonita o utilizar polímeros. El incremento del uso de lodos sintéticos en sondeos profundos y multidireccionales, está reduciendo el consumo de bentonita por metro de sondeo perforado.

**TABLA 57. CONSUMO DE ARCILLAS ESPECIALES EN EUROPA (1991)**  
(toneladas)

Lechos para animales domésticos	950.000	52.7 %
Alimentación animal	300.000	16.6 %
Suelos	200.000	11.0 %
Filtros, clarificadores, decolorantes	100.000	5.5 %
Pesticidas	100.000	5.5 %
Industria del papel	50.000	2.7 %
Varios	100.000	5.5 %
<b>TOTAL</b>	<b>1 800 000</b>	

En función del tipo de arcillas o de los polímeros sustitutivos empleados y de la profundidad de los sondeos multidireccionales varía el consumo de arcillas en su empleo como lodos de sondeos. La bentonita tipo Wyoming o sus equivalentes, en la realización de sondeos, pueden ser sustituidos por las compañías petroleras mediante otras bentonitas preparadas cerca de los puertos norteamericanos, para ser transportadas a pequeños mercados regionales o en mercados como el de Singapur.

**TABLA 58. CONSUMO DE BENTONITA EN EE.UU. (1997)**

(toneladas)

Arenas de fundición	901.000	25.74 %
Lodos de sondeos	789.000	22.54 %
Absorbentes de animales domésticos	604.000	17.25 %
Peletización (mineral de hierro)	536.000	15.31 %
Impermeabilizantes y sellantes	267.000	7.62 %
Comida animal	110.000	3.14 %
Misceláneos	96.000	2.74 %
Otros absorbentes	95.000	2.71 %
Filtros, clarificadores, decolorantes	82.000	2.34 %
Cerámica	<u>20.000</u>	0.57 %
<b>TOTAL</b>	<b>3.500.000</b>	

Fuente: Harben (1999)

La bentonita usada en camas de animales domésticos ha incrementado su consumo hasta superar a la demanda de lodos de sondeos en EE.UU. La bentonita-Na tipo Wyoming está desplazando en esta aplicación a los característicos materiales como son la attapulgita, sepiolita, y zeolitas, modificando el carácter regional de su mercado. Al margen de las circunstancias económicas se prevé un incremento de la demanda del orden del 5-7 % anual.

Aunque las bases de polímeros han ocupado numerosas aplicaciones en moldeo de precisión, la bentonita podría mantener su bajo costo en la aplicación como ligazón y arenas de fundición. Su demanda dependerá de la producción del metal y de las ventas de automóviles y del desarrollo de la industria de la construcción. Sin embargo, se ha reducido su aplicación en las arenas de fundición con la llegada de las bases continuas en la industria del acero, y además por la competencia planteada por el uso de elementos no metálicos y plásticos. Existe una tendencia al desarrollo de plantas regionales con empleo, en las fundiciones, de mezclas de bentonita, carbón y otros aditivos.

El empleo de bentonita aporta, entre otras ventajas difíciles de alcanzar, una mayor flexibilidad del metal, un amplio rango de aleación, así como una amplia diversidad en la forma y calidad.

En la utilización de bentonita como agente de unión de los pellets del mineral férrico cabe considerar que la mayoría de las alternativas seguidas en la tecnología de la fabricación de hierro no utilizan pellets y la reducción directa de mena férrica (DRI) representa solamente una pequeña proporción de la capacidad total de la fabricación de hierro (3-4 %). Se cree que la producción de pellets se mantendrá constante, en torno al 21 %. Las principales naciones productoras de pellets son EE.UU. (donde está peletizada casi toda la producción), Brasil, Canadá, Suecia y la Antigua Unión Soviética. Es probable que los EEUU

sigan siendo el mayor productor de pellets, con cierta distancia sobre los demás, que aumente relativamente la de Brasil, India y Venezuela en su esfuerzo por incrementar el valor añadido de sus productos, y que permanezcan estables las producciones de Rusia, Ucrania y Kazajstán, aumentando ligeramente la de Suecia y disminuyendo la canadiense. La demanda también ha disminuido como consecuencia de la reducción de bentonita añadida por tonelada de hierro desde 6-8 kg a 4-5 kg.

El mercado de bentonita-*Fuller's earth* aumenta, aproximadamente, de manera similar al P.I.B., y este crecimiento está condicionado por el desarrollo de materiales sintéticos alternativos y por la mejora de procesos y métodos eficientes en la industria del refinado. Los costos del transporte condicionan o facilitan notablemente su presencia en un mercado tan altamente competitivo.

**TABLA 59. PRODUCCIÓN MINERA MUNDIAL DE TIERRA DE BATÁN (“Fuller’s earth”)**  
(toneladas)

	1992	1993	1994	1995p	1996e
España (att.+sepiol.)	723.349	706.194	754.407	809.408	892.477
Alemania	673.000	670.000	650.000	500.000	sd
Reino Unido	189.400	187.100	133.500	132.300	142.600
Italia	30.000	30.000	30.000	33.600	26.400
<i>Subtotal UE</i>	<i>1.615.749</i>	<i>1.593.294</i>	<i>1.567.907</i>	<i>1.475.308</i>	<i>1.061.477</i>
Méjico	41.111	36.068	21.377	15.755	sd
Argentina	1.500	1.600	1.600	1.600	sd
<i>Subtotal Latinoamérica</i>	<i>42.611</i>	<i>37.668</i>	<i>22.977</i>	<i>17.355</i>	<i>sd</i>
EE.UU.	2.413.453	2.483.821	2.640.000	2.640.000	2.580.000
Senegal (attapulg.)	148.000	119.409	112.000	120.000	120.000
India	38.000	87.000	88.000	54.000	sd
Pakistán	22.042	20.900	15.580	12.862	13.415
Australia	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000
Marruecos	38.098	38.700	22.800	20.000	sd
Sudáfrica (attapulg.)	8.235	7.032	10.090	8.049	14.474
Argelia	3.656	3.229	4.550	4.500	4.500
<i>Subtotal Otros</i>	<i>2.686.484</i>	<i>2.775.091</i>	<i>2.908.020</i>	<i>2.874.411</i>	<i>2.747.389</i>
<b>TOTAL</b>	<b>4.344.844</b>	<b>4.406.053</b>	<b>4.498.904</b>	<b>4.367.074</b>	<b>3.808.866</b>

Fuentes: Marchán Sanz et al. (1998)

p = provisional ; e = estimado; sd = sin datos

**TABLA 60. CONSUMO DE FULLER'S EARTH EN EE.UU. (1997)**  
(toneladas)

Absorbentes de animales domésticos	1.470.000	63.20 %
Absorbentes de aceites	274.000	11.78 %
Pesticidas y prod. asociado	176.000	7.56 %
Varios	148.000	6.36 %
Alimentación animal	113.000	4.86 %
Cargas, extendedores, bases	73.000	3.14 %
Fertilizantes	42.000	1.80 %
Lodos de sondeos	24.000	1.03 %
Filtros, clarificadores, decolorantes	6.000	0.26 %
<b>TOTAL</b>	<b>2.326.000</b>	

Fuente: Harben (1999)

## 9.2.- PANORAMA NACIONAL

### 9.2.1.- Producción Minera

De acuerdo con el Panorama Minero (Marchán Sanz et al., 1996 y 1998), la producción global de arcillas especiales volvió a superar el millón de toneladas, con un crecimiento del 5 % respecto al año anterior. La evolución reciente de la misma, según tipos de arcilla y su distribución provincial, ha sido la reflejada en la Tabla 61.

La principal empresa productora de attapulgita (palygorskita) es *HEFRAN, S.A.*, filial de *TOLSA, S.A.*, que ha explotado la concesión San Rafael en Jerez de la Frontera (Cádiz) y el Grupo Nebrixil en Lebrija (Sevilla), con una producción conjunta de 80.000 t/año, aunque en la actualidad permanecen temporalmente inactivos. *SA de Minería y Tecnología de Arcillas (MYTA)*, perteneciente al grupo *SAMCA*, beneficia la corta Río Riaza en Bercimuel (Segovia), con una producción de algo más de 12.500 t/año. En Torrejón el Rubio (Cáceres), otra filial de *TOLSA*, extrae unas 1.000 t/año. Como refleja el cuadro anterior, en 1996 figura Guadalajara con producción de attapulgita procedente de la explotación El Rubí, de *Promotora de Recursos Naturales*, que había permanecido prácticamente inactiva hasta esa fecha.

<b>TABLA 61. PRODUCCIÓN DE ARCILLAS ESPECIALES EN ESPAÑA</b>					
<b>PROVINCIA</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>
<b>ATTAPULGITA</b>					
Cádiz	78.023	81.643	57.741	70.958	63.008
Guadalajara	-	-	-	-	53.900
Sevilla	6.952	6.936	22.909	12.980	-
Segovia	7.219	7.337	9.265	9.517	12.561
Cáceres	2.352	2.420	1.209	811	949
Total	94.546	98.336	91.124	94.266	130.418
<b>Bentonita</b>					
Almería	129.197	120.354	114.200	132.956	109.376
Toledo	28.104	42.051	34.433	39.309	41.669
Madrid	-	-	30.600	21.450	10.760
Total	157.301	162.405	179.233	193.715	161.805
<b>Sepiolita</b>					
Madrid	532.009	520.736	566.678	574.363	510.000
Zaragoza	79.452	81.645	74.019	71.969	79.498
Guadalajara	-	-	12.500	48.000	69.304
Toledo	17.342	5.477	10.086	20.810	103.267
Total	628.803	607.858	663.283	715.142	762.059
<b>TOTAL</b>	<b>880.650</b>	<b>868.599</b>	<b>933.640</b>	<b>1.003.123</b>	<b>1.054.282</b>

Fuentes: Marchán Sanz et al. (1996 y 1998)

La sepiolita es extraída y procesada principalmente por *TOLSA*, con explotaciones en Toledo y Madrid (Grupos mineros Castellana y Victoria, y una producción estimada de más de 300.000 t en 1996) y con una capacidad total de tratamiento de 600.000 t/año.

*TOLSA, S.A.* es el principal productor mundial de sepiolita, con el 80 % de las reservas mundiales y una producción anual de 450.000 t.c./año<sup>3</sup>, que se dedica en un 65 % a cama de gatos, 20 % en comida animal y 15 % en incrementar el valor añadido (técnico e industrial) de otros productos, y un valor de la producción de 70 M\$. Exporta el 60 % de sus productos, siendo el primer productor europeo de camas de animales domésticos (gatos). Invierte el 4 % de la producción en I+D y ha sido el primer productor español en obtener la homologación tecnológica europea para el empleo de sus productos en comida animal. En la actualidad posee 53 patentes y 45 productos diferentes.

Los productos elaborados por *TOLSA, S.A.* comprenden: cargas micronizadas (empleadas en polímeros, cauchos y sistemas asfálticos), aditivos reológicos (utilizados en espesantes, agentes de suspensión y aditivos tixotrópicos que se aprovechan en fertilizantes), fluidos en suspensión, sustitutos de asbestos en fibrocementos, pinturas, compuestos orgánicos (organosepiolitas) empleados como aditivos reológicos en sistemas orgánicos (pinturas, grasas, etc.). También se investigan las modificaciones químicas que puede sufrir la sepiolita, con el fin de mejorar sus propiedades fisico-químicas (superficie específica, capacidad de cambio, acidez superficial, etc.) (Regueiro y Lombardero, 1997).

Su filial *HEFRAN, S.A.* obtuvo del orden de las 10.000 t en su explotación Minor-Parla (Madrid).



Fig. 80.- Productos elaborados y comercializados por *TOLSA, S.A.* (Fotos cedidas por *TOLSA, S.A.*)

<sup>3</sup>.- t.c. = tonelada corta. La equivalencia es 1 t.c. = 0.89287 t (N.A.)

Para su utilización en los sectores de lechos absorbentes, pinturas, filtros, cauchos, asfaltos, piensos compuestos, fertilizantes, pesticidas, etc., el *Grupo TOLSA* presenta, en diversos tipos de envases, los productos *SANICAT* y *MASTER&CAT* (minerales naturales absorbentes para higiene del gato), *CITYCAT CLASSIC* y *CITYCAT SELECT* (arcilla natural seleccionada, bentonita granular aglomerante, absorbente para higiene del gato), *EXAL* (aditivos tecnológicos para la industria de la alimentación animal), *ZIRCUS* (absorbente mineral para la higiene del pájaro), *PANSIL* y *PANGEL* (sepiolita micronizada con molienda vía seca o húmeda, respectivamente, y empleados el primero como aditivo multifuncional con una elevada capacidad de adsorción y absorción y el segundo como aditivo reológico con alta capacidad dispersante tixotrópica y pseudoplástica, con una elevada capacidad de absorción y un efecto de neutralización de la carga electrostática de fibras sintéticas mejorando la incorporación y dispersión de cargas), *SUPERMOLD* (sepiolita activa, en polvo y color crema, idónea como agente de limpieza activo para el tratamiento de superficies en fachadas, monumentos, etc., extrae las sales y elimina la suciedad), *SEPIOL ABSORBENT* (sepiolita para absorbente industrial de líquidos, microorganismos, etc.), *TIL* (attapulgita para, junto con productos sepiolíticos, originar inertización y solidificación de residuos tóxicos y peligrosos).

*SEPIOLSA*, filial de *MINERSA*, trabaja el Grupo Minero Belén, en Paracuellos del Jarama y Barajas (Madrid), habiendo obtenido 130.000 t en 1996. La compañía, con otras subsidiarias en Francia, Italia y Alemania, posee una capacidad de procesado de 300.000 t/año y tiene una instalación con sistema automatizado de almacenamiento y una planta de cogeneración que aporta la energía necesaria a la planta de procesado (Regueiro y González-Barros, 1995).

*SEPIOLSA* ofrece un extenso rango de productos para uso doméstico: absorbentes, camas de gatos (*SEPICAT*, *WILLY-CAT*, *LOVELY-CAT*) y para su utilización en diversos sectores industriales: absorbentes, portadores de productos fitosanitarios, alimentación animal, aditivos reológicos, lodos de sondeos, etc.

*Bentonitas Especiales, S.A. (BENESA)* explota el Grupo minero Marisa VI en Valdemoro (Madrid), con una producción de unas 70.000 t/año. *BENESA* produce y comercializa productos minerales para camas de animales domésticos con los nombres comerciales de *BENCAT* (granulado absorbente mineral natural obtenido a partir de sepiolita) y *BENTOCAT* (granulado absorbente con efecto aglomerante, obtenido a partir de bentonita); productos técnicos para alimentación, con distintos tipos de tierras decolorantes para el tratamiento de aceites vegetales y grasas animales, vinos, etc., como la gama *VOLCANSIL*, originada a partir de bentonita; productos técnicos como *SEPIOLITA*, *SEPIOSIL* y *CREPLAST*, aprovechados, respectivamente, para soporte de insecticidas, para formulación de pinturas y para formulación de abonos químicos. Para productos de alimentación animal, además de varias gamas de *SEPIOLITA* empleada como excipiente de premezclas y correctores, como aglomerante para piensos y como aditivo natural, comercializa *SEPIOLITA "P.C.G."* que está fabricada a partir de silicato aluminico-magnésico hidratado de alta pureza. También como productos técnicos fabrica *SDM-75* (bentonita para la industria cerámica) y *FUNDIGEL* (bentonita para fundición), obtenidos a partir de silicato aluminico-magnésico hidratado sometido a una activación con sales sódicas por intercambio iónico.

*Minera José Ignacio de Vicálvaro, S.A. (MINEVICA)* completa la producción de Madrid, con unas 40.000 t/año hasta 1995 y unas 3.000 t en 1996.

*MYTA* (subsidiaria del Grupo *SAMCA*), explota la corta Isabel en Orera (Zaragoza), con una planta de tratamiento anexa con una capacidad de 100.000 t/año; en 1996 se puso en marcha una

planta de cogeneración de 9.56 MW que permite conseguir una mayor eficiencia energética y reducir la emisión de gases. La empresa posee a su vez una explotación en Maderuelo (Segovia), con una producción de 79.498 t y una planta con 30.000 t/año de capacidad.

MYTA produce, bajo diversas denominaciones, lechos para camas de gatos de calidad normal, obtenidos a partir de attapulgita y de calidad superior, elaborados con 100 % de sepiolita.



Fig. 81.- Productos obtenidos y comercializados por MYTA (gentileza de MYTA)

La mayor parte de la producción española de bentonita procede de *Minas de Gádor, S.A.* (subsidiaria, hasta fecha reciente, de la empresa británica *Laporte Industries PLC* y en la actualidad de la francesa *Société Chimique*), que la extrae en diversas concesiones: Virgen del Mar, Minor, Velasco y otras, en Níjar (Almería), en la corta Minor-Yuncos, en Yuncos (Toledo) y, a partir de 1994, en el Grupo minero Minor-Pinto II, en Pinto y Valdemoro (Madrid). Su capacidad conjunta es de 110.000 t/año de bentonita-Ca, produciendo también montmorillonita y bentonita-Na por cambio iónico.

*Minas Volcán, S.A.*, es el otro productor importante de bentonita, con concesiones en las localidades almerienses de Níjar (Los Murcianos, Mazuir, Benisa, Vicente) y Cuevas del Almanzora (Volcánica), estando algunas ya caducadas. También en Níjar, la empresa *AMICSA* (filial de *TOLSA*) posee el Grupo Minero Gata.

Finalmente, en la Tabla 62 podemos plasmar las principales características del sector extractivo nacional de las arcillas especiales.

Entre las empresas comercializadoras de arcillas especiales se puede destacar a *DUKA*, distribuidor en España y Portugal de los productos de la División de Materiales de Construcción de *American Colloid Co.* Esta compañía comercializa los paneles *Volclay* y las membranas impermeables *Swellite*, elaborados con bentonita-Na natural; así como la manta *Voltex*, obtenida a partir de dos geotextiles de polipropileno entrecosidos y que encapsulan y confinan una capa intercalada de bentonita-Na natural.

También señalamos a *BIOQUIMEX*, que comercializa sepiolita de *SEPIOLSA* en varias granulometrías, bien a granel o en sacos sueltos, paletizados o big-bags.

**TABLA 62. EXTRACCIÓN DE MATERIALES ARCILLOSOS EN ESPAÑA**

PROVINCIA	Almería	Cáceres	Cádiz	Guadalajara	Madrid	Segovia	Toledo	Zaragoza	TOTAL
Nº. explotaciones	1	1	1	3	6	1	3	1	17
Empleo en fin de año	3	2	10	5	251	14	121	51	457
Directivos, técnicos, administr.	1	-	3	1	119	3	52	8	187
Obreros exterior	2	2	7	4	132	11	69	43	270
<b>Máquinas motrices (Nº y C.V.)</b>	<b>1 160</b>	<b>24 453</b>	<b>6 1.600</b>	<b>6 1.110</b>	<b>1.073 32.227</b>	<b>62 274</b>	<b>55 2.345</b>	<b>265 2.495</b>	<b>1.492 40.664</b>
Motores eléctricos	-	22 323	-	-	986 13.492	-	43 470	-	1.378 17.054
Motores de explos.-combust.	1 160	2 130	6 1.600	6 1.110	87 18.735	62 274	12 1.875	265 2.495	114 23.610
<b>Horas trabajadas (MPTA)</b>	<b>4,217</b>	<b>4,226</b>	<b>158,921</b>	<b>7,432</b>	<b>1.534,396</b>	<b>64,951</b>	<b>711,129</b>	<b>195,490</b>	<b>2.680,762</b>
Direcc., técnicos, administr.	0,240	-	44,148	1,800	867,312	16,477	381,132	45,350	1.356,459
Obreros exterior	3,977	4,226	114,773	5,632	66,084	48,474	329,997	150,140	1.324,303
<b>Consumos materiales (MPTA)</b>	<b>3,070</b>	<b>5,803</b>	<b>10,748</b>	<b>0,659</b>	<b>1,47,603</b>	<b>140,793</b>	<b>691,135</b>	<b>270,042</b>	<b>2,593,853</b>
Reactivos	-	-	-	-	-	-	15,851	-	15,851
Accites y grasas	0,260	-	-	-	0,124	0,248	0,002	-	1,044
Repuestos maquinaria	2,120	0,152	2,376	0,410	153,668	11,600	94,775	20,721	285,661
Otros materiales	0,690	5,651	8,372	0,249	1.317,811	128,945	580,507	249,321	2.291,297
<b>Energía consumida</b>									
E. eléctrica propia (MWh)	-	-	-	-	20,774	-	-	-	24,831
E. eléctrica adquir. (MWh)	-	-	-	-	23,452	-	29,715	4,057	94,127
Gasóleo (x1.000 t)	-	2,098	19,268	-	59,883	17,714	23,215	1,880	95,700
Fuel-oil (t)	5,040	156	650	2,487	-	106	27,214	4,163	152,118
<b>OTROS COMBUSTIBLES</b>									
	-	-	32,232	-	501,114	28,104	206,801	64,568	707,915
<b>Servicios empleados (MPTA)</b>	<b>-</b>	<b>5,515</b>	<b>111,281</b>	<b>12,000</b>	<b>2,548,280</b>	<b>189,930</b>	<b>1,076,559</b>	<b>752,722</b>	<b>4,696,287</b>
Coste de las contrata	-	-	22,157	12,000	1.127,495	60,446	407,122	170,800	1.800,020
<b>COSTE DE OTROS SERVICIOS</b>									
	-	5,515	89,124	-	1.420,785	129,484	669,437	581,922	2.896,267
<b>Inversiones (MPTA)</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>919,102</b>	<b>149,065</b>	<b>222,476</b>	<b>100,382</b>	<b>1,391,025</b>
<b>Producción vendible</b>	<b>16,956</b>	<b>29,943</b>	<b>270,794</b>	<b>90,000</b>	<b>7,923,647</b>	<b>583,086</b>	<b>3,119,076</b>	<b>1,349,251</b>	<b>13,382,754</b>
Bentonita (t)	16,956	-	-	-	-	-	535,171	-	552,127
Sepiolita (t)	-	-	-	38,000	7,923,647	-	2,583,905	1,349,251	11,894,803
Attapulgita (t)	-	29,943	270,794	52,000	-	583,086	-	-	935,824

Fuente: Modificado del MINER (1998)

### 9.2.2.- Reservas y Recursos nacionales

En base a estudios parciales realizados, puede hablarse de unas reservas superiores a los 30 Mt para la attapulgita y más de 20 Mt respecto a la sepiolita; de los cuales, entre 16 y 18 Mt, se encuentran en la provincia de Madrid.

Las reservas totales de bentonita-Ca de la provincia de Almería son del orden de unos 100 Mt.

### 9.2.3.- Comercio Exterior

Nuestro potencial excedentario en bentonita desapareció bruscamente en 1993, año en que se exportaron únicamente 6.400 t, frente a las más de 60.000 t del año anterior; en 1995 y 1996 las ventas exteriores se recuperaron sustancialmente, superando las 12.000 t, pero no lograron cubrir las importaciones, a pesar de que éstas descendieron un 23.6 % en 1995 y un 17 % en 1996. La estructura de las mismas en 1996 fue casi un calco de la habida el año anterior, con el 82.8 % procedente de países de la UE, particularmente del Reino Unido (22.7 %), Francia (22 %), Italia (21.5 %) y Grecia (11.9 %), y un 15.7 % de EE.UU. Las exportaciones se dirigieron mayoritariamente a Francia (40.2 %), Portugal (29.9 %) y Japón (15.1 %), con un 7.7 % a otros países de la UE y 7.1 % a 12 terceros países.

Año	PRODUCCIÓN MINERA (t) (P <sub>i</sub> ) *	COMERCIO EXTERIOR (t)		CONSUMO APARENTE (t) (C = P <sub>i</sub> +I- E)	VALOR DEL SALDO (MPTA)	Autosuficiencia primaria P <sub>i</sub> /C (%)	Autosuficiencia técnica (I-E)/C (%)	Dependencia económica I/(C+E) (%)
		Importac. (I)	Exportac. (E)					
1987	103.420	28.692	36.914	95.198	- 18.620	> 100	?	21.7
1988	103.753	35.913	50.183	89.483	- 16.760	> 100	?	25.7
1989	143.398	34.675	60.259	117.814	- 137.487	> 100	?	19.5
1990	151.226	44.776	65.850	130.152	- 110.275	> 100	?	22.8
1991	258.551	34.064	45.527	247.088	- 185.167	> 100	?	11.6
1992	157.301	20.260	60.582	116.979	- 12.397	> 100	?	11.4
1993	162.405	40.569	6.411	196.563	- 535.795	82.6	17.4	20.0
1994	179.233	61.262	4.650	235.845	- 766.910	76.0	24.0	25.5
1995	193.715	46.796	12.046	228.465	- 482.033	84.8	15.2	19.4
1996	161.805	38.809	12.457	188.157	- 315.094	85.9	14.0	19.3

\*.- La producción entre 1980-1985, era de unas 90.000 t/año, con un 60 % procedente de Almería y un precio 14.000 PTA/t de aquel momento  
Fuente: MINER (1998)

La Nomenclatura Combinada del Consejo de Cooperación Aduanera de la UE no ha asignado a la attapulgita (palygorskita) una posición arancelaria específica, pero muy probablemente le corresponde la 2508.20.00, "tierras decolorantes y tierras de batán", habiéndolo así considerado en el presente trabajo.

Año	PRODUCC. MINERA (t) *		COMERCIO EXTERIOR. (t)		CONSUMO APARENTE (t) (C = P <sub>i</sub> +I- E)	VALOR DEL SALDO (MPTA)	Autosuficiencia primaria P <sub>i</sub> /C (%)
	Sepiolita (P <sub>i</sub> )	Attapulgita (P <sub>i</sub> )	Importación (I)	Exportación (E)			
1987	482.784	40.818	24	459.883	63.743	6.199,587	> 100
1988	507.782	43.585	12	486.464	64.915	6.355,069	> 100
1989	494.647	23.990	37	505.231	13.443	6.552,215	> 100
1990	515.340	53.900	105	511.769	57.576	6.776,507	> 100
1991	514.949	74.345	128	541.328	48.094	7.348,456	> 100
1992	628.803	94.546	236	530.587	192.998	8.261,968	> 100
1993	607.858	98.336	sd**	526.087	180.107	8.820,040	> 100
1994	663.283	91.124	sd**	571.324	183.083	9.801,311	> 100
1995	715.142	94.266	60	592.734	216.734	9.910,743	> 100
1996	762.059	130.418	1.147	650.823	242.801	10.660,184	> 100

\* La producción minera, entre 1980-1985, era de unas 280.000-360.00 t/año de sepiolita y 40.000-60.00 t/año de attapulgita; con un 10 % procedente de Cádiz y Sevilla y un precio de 10.000 PTA/t de aquel momento

\*\* sin datos (en cualquier caso, tonelaje muy pequeño en comparación con producción y exportación)

Fuente: MINER (1998)

La balanza comercial de sepiolita-attapulgita, que se asocian por ser minerales análogos pertenecientes al grupo de arcillas de la hormita, es netamente favorable para España, manteniendo la exportación un ritmo creciente, para superar las 640.000 t en 1996, lo que representa un crecimiento del 9.8 % respecto al año anterior, en tanto que las importaciones supusieron poco más de un millar de toneladas.

El destino mayoritario de las ventas de sepiolita fue la UE (91.2 %), y más concretamente Francia (41 %), Italia (13.7 %), Alemania (11.1 %), Reino Unido (10.1 %) y Bélgica (6.5 %), repartiéndose el 8.8 % entre más de 38 países, entre los que destacó Suiza con el 3.3 %. Las tierras decolorantes y de batán se distribuyeron casi exclusivamente en el seno de la UE (97.7 %), sobre todo en Italia (56.3 %), Países Bajos (18.2 %) y Alemania (17.1 %).

<b>TABLA 65. COMERCIO EXTERIOR DE MATERIAS PRIMAS MINERALES: ARCILLAS ESPECIALES</b>				
	<b>Bentonita</b>	<b>Tierras decolorantes y de batán</b>	<b>Sepiolita</b>	<b>TOTAL</b>
<b>IMPORTACIONES</b>				
<b>1994</b>				
Cantidad (t)	61.262	-	s. d.	
Valor (MPTA)	867,373	-	s. d.	867,373
<b>1995</b>				
Cantidad (t)	46.796	1	59	
Valor (MPTA)	839,331	0,108	8,558	847,997
<b>1996</b>				
Cantidad (t)	38.809	33	1.114	
Valor (MPTA)	709,470	1,721	153,245	864,436
<b>EXPORTACIONES</b>				
<b>1994</b>				
Cantidad (t)	4.650	10.147	561.177	
Valor (MPTA)	100,463	203,911	9.597,400	9.901,774
<b>1995</b>				
Cantidad (t)	12.046	10.347	582.387	
Valor (MPTA)	357,298	226,889	9.692,520	10.276,707
<b>1996</b>				
Cantidad (t)	12.457	10.695	640.128	
Valor (MPTA)	394,400	233,889	10.426,295	11.054,560

\* Sin posición arancelaria específica en 1994. La exportación de este año se ha tomado de la Estadística Minera de España, estimándose su valor

Fuente: MINER (1998)

#### **9.2.4.- Abastecimiento de la industria nacional**

La demanda aparente de bentonita bajó, en 1996, a 188.100 t; por influencia, quizá, de un excesivo acopio de material en los años precedentes. Las fuertes variaciones que se observan en la serie histórica son achacables a la influencia perturbadora de la variación de los stocks. El sector, tradicionalmente excedentario, pasó a ser deficitario en 1993, confirmándose esta tendencia en los años siguientes, con una dependencia externa que en 1996 fue del 19 %.

La demanda aparente de sepiolita y attapulgita muestra un crecimiento sostenido en los últimos años, pudiendo decirse lo mismo de la exportación, destino que sigue suponiendo prácticamente el 70 % de la producción.

## 10.- PRECIOS

En la Tabla 66 se recogen la evolución de los precios de algunas calidades de attapulgita y bentonita en forma de una banda de fluctuación entre cuyos extremos se supone que se mueven los precios reales.

TABLA 66. EVOLUCIÓN DE LOS PRECIOS DE ALGUNAS ARCILLAS ESPECIALES					
	1996	1997	1998	1999	2000
<b>ATTAPULGITA</b>					
Georgia, FOT planta, polvo, 40-100 % - 325 mallas, \$/t.c.	200-500	200-500	200-500	200-500	200-500
Id., id., granular procesado, 40-100 % - 4/8 mallas, \$/t.c.	175-500	175-500	175-500	175-500	175-500
Id., id., granular, 6/30 mallas, \$/t.c.*	120-200	120-200	120-200	120-200	120-200
Id, id, granular, variedad gel, empaquetada, \$/t.c.	225-605	325-625	325-625	325-625	325-700
<b>BENTONITA</b>					
Wyoming , cruda, a granel, \$/t.c.	25-40	25-40	25-60	25-60	25-60
Id. , id. , variedad fundición, empaquetada, \$/t.c.	30-40	30-40	45-55	45-55	46-72
Id., API, empaquetada, \$/t.c.	30-40	30-40	35-42	35-42	38-48
<i>Fuller's earth</i> , trat. ceniza carbón., fundición, empaq., £/t	90-105	98-115	98-115	98-115	98-115
Variedad "obra civil", £/t	75-85	75-85	82-90	82-90	82-90
Variedad OCMA, £/t	75-85	77-87	80-90	80-90	80-90
Variedad "cama de gatos", 1-7 mm, £/t	75-85	65-85	65-85	55-65	55-65

\*.- t.c. = tonelada corta (0.89287 t)

Fuentes: Modificado de Industrial Minerals

Inicialmente, y sólo como criterio comparativo, baste indicar que en 1982 se establecían para las bentonitas los siguientes precios en destino: 12.000 PTA/t para fundición, 8.000 PTA/t para lodos de sondeos, 5.000 PTA/t para comida animal y 40.000 PTA/t para productos decolorantes.

En general, los precios han permanecido estables durante el último quinquenio, registrando un alza moderada la attapulgita de calidad gel.

Los precios establecidos en EE.UU. (Harben, 1999), con el condicionante de una fuerte competencia que implica netas variaciones, son:

- Attapulgita, FOB plant, Georgia, T.L., sacos: 130-220 \$/t (gran., 6/30 mallas); 190-550 \$/t (gran., procesada, 40/100-4/8 mallas); 220-550 \$/t (polvo, 40-100 %-325 mallas); 360-690 \$/t (variedad gel).
- Bentonita EE.UU. (Wyoming, FOB plant, vagón de tren) 27.5-66 \$/t (cruda, granel); 50-61 \$/t (variedad fundición, sacos); 38-46 \$/t (variedad API, sacos)
- Bentonita Europa, variedad fundición 85 %-200 mallas 215-230 \$/t (bentonita Wyoming, sacos, entrega en Reino Unido); variedad ingeniería civil 135-150 \$/t (granel); variedad OCMA \$132-150 \$/t (granel, almacén Reino Unido); variedad cama de gatos, 1-7 mm 107-140 \$/t (granel, almacén Reino Unido).
- *Fuller's earth*: ceniza carbónica tratada, variedad fundición 162-190 \$/t (sacos, entrega en Reino Unido).

Actualmente, en España, puede considerarse un costo en mina de 2.000 PTA/t de arcillas especiales y de 4.000 PTA/t en almacén (bolsa) y presta para su transporte al punto de venta.

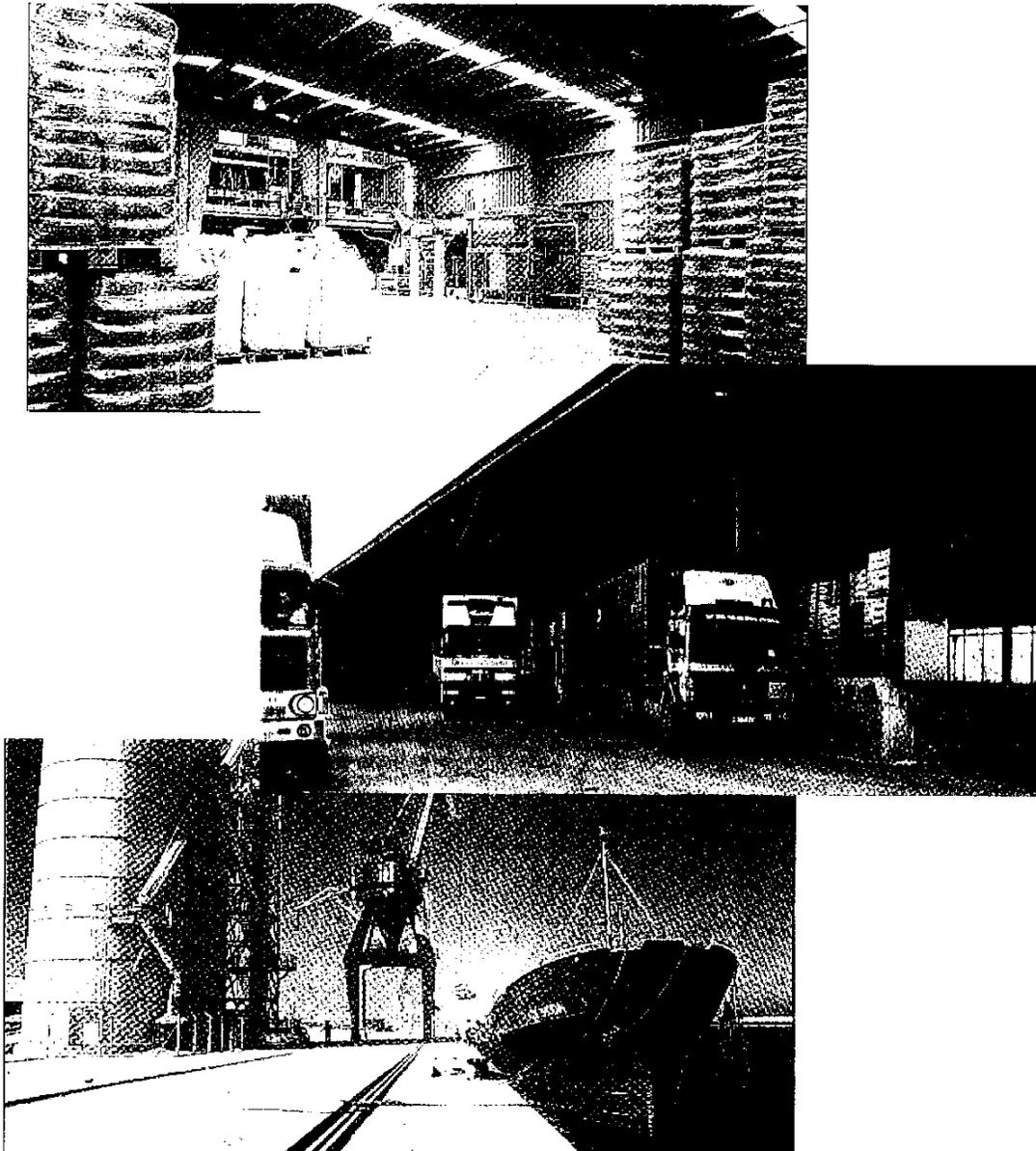


Fig. 82.- Almacenamiento y distribución (fotografía gentileza de *TOLSA, S.A.*)

## 11.- RECICLADO

En el caso de la attapulgita y la sepiolita, prácticamente no existe reciclado, ya que no se acumulan existencias del producto gastado.

Respecto a la bentonita, se ha incrementado la reutilización de las arenas de moldeo y núcleo en fundición debido al notable incremento de los costos de compra y de los vertidos. En cualquier caso, ha aumentado desde que con el calentamiento a unos 600 °C pierde el agua de combinación y por ello se asegura la capacidad de retorno a su situación “inerte”, produciéndose a partir de 600-650 °C el escape del agua incluida en las combinaciones asociadas a la arcilla y perdiendo la bentonita su capacidad de unión. En los procesos industriales sólo es tolerable al presencia de una pequeña proporción de “arcilla muerta”, ya que cuando ésta alcanza determinado nivel las arenas se tornan demasiado quebradizas.

En los procesos de clarificación la bentonita puede recuperarse después del filtrado, repurificándola por calcinación y reutilizándola. Es posible recuperar parte de los lodos de sondeos, aunque el coste de separación de alguno de los componentes del lodo es prohibitivo dado el precio de los constituyentes individuales.

## 12.- SUSTITUTOS Y ALTERNATIVAS

### ***Attapulgita y sepiolita:***

- Alimento animal y suplementos: bentonita, perlita, talco, vermiculita, zeolitas
- Absorbente/cama de gatos: bentonita, diatomita, yeso, zeolitas
- Portador: bentonita, diatomita, caolín, turba, pumita, pirofilita, talco, vermiculita, zeolita
- Espesante y agente gelificante: bentonita, varios polímeros, compuestos celulósicos

### ***Bentonita:***

- Absorbente/cama de gatos: attapulgita/sepiolita, diatomita, yeso, serrín, sintéticos basados en propileno, zeolitas
- Portador: attapulgita, diatomita, caolín, turba, pumita, pirofilita, sepiolita, talco, vermiculita, zeolita
- Lodos de sondeos: varios polímeros con parte de poli(acrilamida hidrolizada, attapulgita, sepiolita
- Peletización de mineral de hierro: polímeros
- Refinadores de aceites: bauxita activada, silicatos de magnesio
- Espesante y agente gelificante: attapulgita/sepiolita, varios polímeros, compuestos celulósicos

En 1970 se estableció en Houston (Texas) una planta de montmorillonita sintética, obteniéndose un interstratificado illita-montmorillonita (Granquist, 1972) que, con un área superficial de 110-160 m<sup>2</sup>/g y una capacidad de cambio de 150-160 meq/100 g, se vendía para catálisis en cracking, hidrogenación / deshidrogenación y como componente de catalizadores hidrotratantes.

Mejores y más modernos sistemas de refinados de aceites, con introducción de productos más eficaces, como bauxita activada y silicato magnésico, pueden reducir el mercado y uso de la bentonita, aunque aun sigue controlando los mercados del refinado de zumos, cervezas y vinos.

En el Reino Unido se fabrica hectorita sintética que se comercializa con el nombre de **Laponita**, es más pura que el producto natural y se destina a los mismos usos que la bentonita sintética (Green, 1970). La **Bentona** es otro producto comercial obtenido con bentonita organotratada (Grim, 1962), con reemplazamiento del catión de cambio original por cationes orgánicos del tipo alquilamina, obteniéndose una bentonita hidrofóbica idónea para ser empleada en la fabricación de pinturas como gelificante de líquidos orgánicos en lubricantes. En Japón (Takeshi & Kato, 1969) se comercializa el **Hikkagel**, obtenido a partir de bentonita tratada con alcohol a temperatura y presión elevadas, y finalmente tratada con una sal orgánica de amonio.

Como producto alternativo a la bentonita se cita la **arcilla Friedland** (Zwar & Schomburg, 1999), de edad jurásico-terciaria y que aflora en el norte y noreste de Alemania (Mecklenburg-Vorpommern, Schleswig-Holstein), en el NE de la región de Brandenburg y en el NO de Polonia. Está formada por interstratificados de montmorillonita y moscovita (60-70 % de las capas de montmorillonita en su estructura y una elevada proporción de materia fina, 70 % < 2µm).

En la región de Mecklenburg-Vorpommern presenta unas reservas evaluadas de unos 400 Mt, teniendo su mayor depósito (100 Mt) ubicado cerca de la ciudad de Friedland (condado de Mecklenburg-Strelitz). Desde el siglo XIX es utilizada en la industria cerámica, especialmente en la producción de platos de cerámica seca (plato Caesar).

Sus características son:

- Fórmula química (Henning, 1971):  $(\text{Si}_{3.64}\text{Al}_{0.36})[\text{Al}_{1.27}\text{Fe}_{0.49}\text{Mg}_{0.37}](\text{K}_{0.34}\text{Na}_{0.11}\text{Ca}_{0.04})$
- Densidad: 2.71 g/cm<sup>3</sup>
- pH: 8.3
- pérdida de capacidad de expansión por calor: >130°

<b>TABLA 67. COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LA ARCILLA FRIEDLAND</b>					
<i>Análisis químico</i>			<i>Composición mineralógica</i>		
Parámetro	Porcentaje (%)	Variación (%)	Parámetro	Porcentaje (%)	Rango (%)
SiO <sub>2</sub>	55.8		Mineral en capas mezcladas	44	38-53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.4		Moscovita	12	7-18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.6		Caolinita/clorita	11	6-16
FeO	0.5		Glauconita	1	1
TiO <sub>2</sub>	0.8		Cuarzo	24	21-36
CaO	0.6		Feldespato	5	5
MgO	2.0		Carbonato	2	0-3
Na <sub>2</sub> O	0.9		Pirita	1	1
K <sub>2</sub> O	3.6				
SO <sub>3</sub>	0.2	0.11-0.48			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3				
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3.8				
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	4.7				
Humus	1.62	1.56-1.86			
	0.95	0.79-1.09			

Fuente: Zwahr & Schomburg (1999)

<b>TABLA 68. DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA DE LA ARCILLA FRIEDLAND</b>		
	Porcentaje (%)	Rango (%)
< 0.2 μm	17□	
0.2-0.63 μm	30□	56.0-73.6
0.63-2 μm	21□	
2-6.3 μm	14□	
	□	12.8-20.8
6.3-20 μm	11□	
20-63 μm	6	36-8.2
> 63 μm	1	0.4-35

Fuente: Zwahr & Schomburg (1999)

Según Zwahr & Schomburg (1999), las arcillas Friedland poseen propiedades idóneas para ser utilizadas en los siguientes procesos: metalurgia (aglomerante para arenas de fundición, especialmente para fundiciones de aluminio y metales no férreos y polvo de fundición en la industria del acero), peletización de minerales de hierro (buena respuesta tecnológica debido a su contenido en SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), componente de lodos de sondeos (especialmente para sondeos poco profundos, de más de 200 m, con productividad 6-7 m<sup>3</sup>/t), camas de gatos, absorbente (para laminillas pesadas y mezcla absorbente para tratamientos de aguas y de aguas residuales, especialmente para reducción de manganeso, hierro, ácidos húmicos, y plancton), tierras de blanqueo para aceites vegetales, carga mineral para arcillas geosintéticas (GCL).

En comparación con la bentonita, la arcilla Friedland presenta varias ventajas en función de su composición mineralógica: elevada resistencia al ataque de sustancias orgánicas perjudiciales (favorable para GLC), sus mejores contenidos en SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> facilitan las demandas de hierro en los procesos de peletización, mejores procesos de reciclado de los sistemas aglomerantes especialmente para las arenas de moldeo para piezas de fundición de Al y metales no féreos, mejor poder de compresión (en relación con la bentonita tipo Wyoming) y alta capacidad mecánica de compactación de bloques para enterramiento de residuos radiactivos.

**TABLA 69. COMPARACIÓN DE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE RELLENOS ENTRE DISTINTOS TIPOS DE ARCILLAS**

<b>Propiedad</b>	<b>Bentonita</b>	<b>Arcillas caoliníticas</b>	<b>Arcillas Friedland</b>
<i>Capacidad de cambio catiónico</i>	60-120 meq/100g	15-25 meq/100g	40-70 meq/100g
<i>Superficie específica</i>	600-800 m <sup>2</sup> /g	20-60 m <sup>2</sup> /g	50-200 m <sup>2</sup> /g
<i>Capacidad de hinchamiento</i>	excelente	apenas existe	reducida-buena
<i>Erosión</i>	alta	baja	baja
<i>Estabilidad a ácidos orgánicos</i>	media-baja (decrece con el contenido en Fe)	alta	media
<i>Estabilidad a los compuestos orgánicos</i>	baja	media-alta	media
<i>Contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	baja-alta	baja	media (6-8 %)
<i>Contenido en carbonatos</i>	baja (<5 %)	baja (<5 %)	baja (<5 %)
<i>Susceptibilidad a la formación de grietas</i>	alta	baja	baja-media
<i>Estabilidad de suspensión</i>	alta	baja	media
<i>Sensibilidad a las heladas</i>	formación vertical de grietas de hielo	considerable reacción con las heladas	formación vertical de grietas de hielo
<i>Activación (Na<sup>+</sup>)</i>	buena-muy buena	apenas existe	media-buena
<i>Permeabilidad</i>	muy buena (<10 <sup>-11</sup> m/s)	baja (<10 <sup>-10</sup> -10 <sup>-11</sup> m/s)	muy baja (<10 <sup>-11</sup> m/s)
<i>Límite de fluidez</i>	200-400 %	40-70 %	90-130 %
<i>Capacidad de absorción de metales pesados</i>	alta	baja	media-alta

Fuente: Zwahr & Schomburg (1999)

### 13.- SALUD Y SEGURIDAD

La Organización Mundial de la Salud (OMS), a través de su Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, clasifica a la sílice cristalina en la Clase 1, “**CARCINÓGENO CONOCIDO**”. Así que, los minerales industriales y productos químicos que contengan  $\geq 0.1$  % de  $\text{SiO}_2$  cristalina están regulados, en los EE.UU., por el Occupational Safety & Health Administration’s Hazard Communication Standard, puesto que es un derecho del trabajador el conocer la regulación relativa en cuanto a formación, etiquetado del producto y el disponer de una Hoja de Datos de Seguridad (MSDS) describiendo el riesgo cancerígeno. Por todo ello la attapulgita y la sepiolita se incluyen en el tipo RVM’US y la bentonita, a menos que se reduzca el contenido en sílice cristalina a cantidades  $< 0.1$  %, estará sometida a las mismas regulaciones del OSHA’s Hazard Communication Standard (Harben, 1999).

En el caso de la attapulgita y la sepiolita, y dado su naturaleza acicular (“morfología microfibrosa”), se ha generado algún problema (Anónimo, 1987). El Consejo de Consumidores Alemanes identificó “fibras microscópicas aciculares” en “camas de gatos” que contenían sepiolita y attapulgita y, aunque estudios posteriores han considerado inofensivas estas fibras, aún generan ligeras desconfianzas. Así Begin et al. (1987). tras realizar un estudio comparativo con ovejas a las que se inoculó una solución salina de 100 ml con 100 mg de asbestos (de fibra larga y de fibra corta) y de attapulgita, obtuvieron unos resultados que demostraban que la attapulgita no se comportaba como un material inerte para el tejido pulmonar; pues producía una alveolitis macrofágica y neutrofílica en la fase inicial inflamatoria de reacción pulmonar, con complicaciones peribronquiales en algunas de las ovejas tratadas con attapulgita.

No obstante, son mayoría los trabajos que llegan a resultados opuestos (Denizeau et al., 1985; Merchant, 1990) y despejan dudas sobre la inocuidad de estos minerales. Jaurand et al. (1987) y Renier et al. (1989) comparan el potencial carcinogénico de dos muestras de crisotilo (de Rodesia y de Canadá) con una de attapulgita de Francia. La longitud de las fibras de los diferentes minerales era de  $0.77 \mu\text{m}$  (attapulgita),  $1.25 \mu\text{m}$  (crisotilo canadiense) y  $3.21 \mu\text{m}$  (crisotilo de Rodesia), siendo inoculadas las partículas (20 mg) por vía salina en la cavidad pleural de ratas (raza Sprague-Dawley). El porcentaje de incidencia de aparición de mesoteliomas fue del 48 % para el crisotilo africano, 19 % para el canadiense y 0 % para la attapulgita, lo que indica que el tiempo de supervivencia del grupo de roedores tratado con attapulgita fue del mismo orden que el observado en los grupos de control.

Lemaire et al. (1989), en un estudio realizado sobre una población de ratas a las que se suministró por vía intratraqueal tres dosis de 1, 5, y 10 mg de una serie de sustancias: asbestos (variedad crisotilo), crisotilo 4T30, attapulgita, xonotlita (un silicato cálcico) y Fiberfrax (un silicato aluminico), observan que la attapulgita (en dosis superiores a 10 mg) causaba mínimas reacciones, caracterizadas por infiltración de células mononucleares en las estructuras alveolares. Por lo que concluían que el mineral era potencialmente deletéreo para el tejido pulmonar.

Bellmann et al. (1997) comparan y analizan el comportamiento de diversas muestras de sepiolita de España (Vicálvaro), China y Finlandia, tras inocular 2 mg de cada una de ellas en ratas Wistar hembras. Encuentran que los tejidos pulmonares infectados con sepiolita finlandesa y china presentan un alto índice de tumores, mientras que la sepiolita de Vicálvaro no muestra evidencia de potencial carcinogénico. Según los autores esto se debe al tamaño corto de la fibra de la muestra española, en comparación con las finas y chinas y a su alto poder de eliminación de las fibras (89 días por 128 del material chino).

Específicamente, algunas empresas productoras como *TOLSA, S.A.*, realizan continuos trabajos de investigación que demuestran el carácter inerte de sus productos, tanto a través de estudios epidemiológicos en seres humanos y animales como en inhalación e inoculación intrapleural o intraperitoneal, con el fin de evaluar su posible actividad patológica en condiciones de alta sensibilidad,

así como la realización de reconocimientos “in vitro” para determinar la posible actividad biológica y los probables mecanismos de actuación.

Waxweiler et al. (1988) realizan un estudio sobre 2.302 trabajadores (varones) del sector minero y de molienda de la attapulgita, llegando a la conclusión de que el riesgo de cáncer de pulmón no variaba sustancialmente en función de la raza, nivel de exposición al polvo, periodo de inducción-latencia y duración del trabajo, con la excepción de aquellos trabajadores que estuvieron sometidos un mínimo de 5 años a un alto nivel de exposición. McConnochie et al. (1993) tras analizar y estudiar a la totalidad de la plantilla laboral (218 trabajadores: 210 varones y 8 mujeres) de la mayor planta de tratamiento de sepiolita, llegaron a la conclusión que “la función pulmonar se había deteriorado más rápidamente en aquellos que habían sufrido más exposición al polvo, pero no existía evidencia de ningún cambio radiológico acompañante”.

Nolan et al. (1991) demuestran la importancia que tiene la selección de las muestras a la hora de planificar un estudio sobre riesgos de salud, dado que las propiedades fisicoquímicas de la palygorskita varían sustancialmente en función de su área de origen. Por lo que concluyen que la clasificación carcinogénica puede estar influida por el número de muestras evaluado.

No obstante, existen aplicaciones de las arcillas especiales en el campo de la salud que no son conflictivas y que aportan soluciones ante problemas de grave riesgo para la vida. Tal es el caso de la utilización de la bentonita en la preparación de un suero contra la picadura mortal del escorpión rojo (*Buthus tamalus*), aprovechando las características de agregante y extensor del mineral que han desarrollado en la India (Kankonkar et al., 1998).

En cualquier caso, las diversas aplicaciones de las arcillas y su empleo en los procesos de absorción, inertización, solidificación, etc., y el posterior vertido de los residuos originados, deben llevarse a cabo respetando la legislación vigente establecida para cada tipo de contaminante, por lo que será preciso adecuar y optimizar las formulaciones para conseguir buenos resultados, tanto industrial como medioambientalmente.

## 14.- AGRADECIMIENTOS

La realización del presente Inventario no habría sido posible de no haber contado con la colaboración entusiasta y desinteresada de una serie de instituciones, tanto públicas como privadas, y de las personas concretas que las encarnaban. Por ello, y porque es de justicia, queremos desde aquí públicamente reconocer esa ayuda tan valiosa que nos han proporcionado.

### ~ DIPUTACIÓN GENERAL DE ARAGÓN (Departamento de Industria, Comercio y Desarrollo)

- *Dirección Gral. de Energía y Minas*

Ilmo. Sr. D. Francisco Javier Burillo Panivino (Dtor. General)

- *Servicio de Minas e Investigación Minera*

D. Jorge Bernabé Panós (Jefe del Servicio)

### ~ ENTE VASCO DE LA ENERGÍA (EVE)

- *Dirección de Exploración y Explotación de Recursos Geológicos*

D. Juan Cruz Vicuña (Director)

### ~ JUNTA DE ANDALUCÍA (Consejería de Trabajo e Industria)

- *Dirección Gral. de Industria, Energía y Minas*

- *Servicio de Minas*

- *Delegación Provincial de Trabajo e Industria de Almería*

- *Delegación Provincial de Trabajo e Industria de Cádiz*

- *Servicio de Industria, Energía y Minas de Granada*

- *Servicio de Industria, Energía y Minas de Sevilla*

### ~ JUNTA DE CASTILLA Y LEÓN (Consejería de Industria, Comercio y Turismo)

- *Dirección Gral. de Industria, Energía y Minas*

- *Servicio de Minas*

D. Francisco Orviz Castro (Jefe del Servicio)

D. Elías García Fernández (Jefe del Área de Ordenación y Planificación)

- *Servicio Territorial de Industria, Comercio y Turismo (Sección de Minas) de Segovia*

- *Servicio Territorial de Industria, Comercio y Turismo (Sección de Minas) de Soria*

### ~ JUNTA DE COMUNIDADES DE CASTILLA-LA MANCHA (Consejería de Industria y Trabajo)

- *Dirección Gral. de Desarrollo Industrial*

### ~ S. A. DE MINAS Y TECNOLOGÍA DE ARCILLA (MYTA), integrada en el Grupo SAMCA

### ~ TOLSA, S.A

## BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, A. M.; Calvo, J. P. y García del Cura, M. A. (1986).- Sedimentología y petrología de los abanicos aluviales y facies adyacentes en el Neógeno de Paracuellos del Jarama (Madrid). *Estudios geol.*, 42, 79-101. Madrid.
- Alonso Gavilán, G.; Armenteros, I.; Dabrio, C. J. y Mediavilla López, R. M. (1987).- Depósitos lacustres terciarios de la Cuenca del Duero (España). *Studia Geol. Salmant.*, 24 supl. 1, 47 pp. Salamanca.
- Álvarez, A. (1984).- Sepiolite: Properties and uses. In: "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology*, 37, 253-287. New York.
- Álvarez, A.; Castillo, A.; Pérez Castell, R.; Santarén, J. & Sastre, J.L. (1985).- New trends in the use of sepiolite. *Int. Clay Conf. Denver, Proceeds. Abstr.*, 7-7. Denver, Colorado.
- Anónimo (1987).- Attapulgit. *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk Chem. Hum.*, 42, 159-173.
- Arauzo Pérez, M.; González López, J. M. y López Aguayo, F. (1989).- Primeros datos sobre la mineralogía y génesis del yacimiento de sepiolita de Mara (prov. de Zaragoza). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 12, 329-340. Madrid.
- Arauzo Pérez, M.; González López, J. M. y López Aguayo, F. (1991).- Caracterización mineralógica, química y evolución geoquímica de los materiales terciarios del área del río Perejiles (Cuenca de Calatayud). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 14, 211-221. Madrid.
- Armenteros, I. (1985).- Evolución paleogeográfica miocena en el Sureste de la Depresión del Duero. *Studia Geol. Salmant.*, 23, 325-337. Salamanca.
- Armenteros, I. (1991).- Contribución al conocimiento del Mioceno lacustre de la cuenca terciaria del Duero (sector centro-oriental, Valladolid-Peñañiel-Sacramenia-Cuéllar). *Acta Geol. Hisp.*, 26, 97-131.
- Armenteros, I.; Acosta, J. M. y Blanco, J. A. (1989).- Sedimentología y mineralogía de las facies Fluvio Lacustres Miocenas en el sector central de la Depresión del Duero (Este de Valladolid). *XII Congr. Esp. Sedimentología, Comun.*, 11-13. Leioa, Vizcaya.
- Armenteros, I.; Fernández Macarro, B.; Recio, C. y Blanco, J. A. (1986).- Análisis sedimentológico y paleogeografía en el Mioceno del sector de Sacramenia (Segovia)-Peñañiel (Valladolid). *Studia Geol. Salmant.*, 22, 247-262. Salamanca.
- Baltuille, J.M.; Gumiel, P.; Lombardero, M. y Regueiro, M. (1996).- Explotaciones de Minerales Industriales en la Cuenca de Madrid. En: "Itinerarios Geológicos desde Alcalá de Henares", Segura, M.; de Bustamante, I. y Bardají, T. eds. *IV Congr. Geol. España, Univ. Alcalá de Henares*, 219-246. Alcalá de Henares.
- Bayley, S.W. (1980).- Structure of layer silicates. In: "Cristal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification. *Mineral. Soc.*, 1-123. London.
- Bayley, S.W.; Brindley, G.W.; Johns, W.D.; Martin, R.T. & Ross, M. (1971).- Clay Minerals Soc. Report of Nomenclature Committee, 1969-1970. *Clays and Clay Minerals*, 19, 132-133.

- Begin, R.; Masse, S.; Rola-Pleszczynski, M.; Geoffroy, M., Martel, M.; Desmarais, Y. & Sebastien, P. (1987).- The lung biological activity of American attapulgite. *Environ. Res.*, 42 (2), 328-339.
- Bellmann, B.; Muhle, H. & Ernst, H. (1997).- Investigations on health-related properties of two sepiolite samples. *Environ. Health Perspect*, 105, Suppl. 5, 1049-1052.
- Benayas, J.; Pérez Mateos, J. y Riba, O. (1960).- Asociación de minerales detríticos en la Cuenca del Tajo. *Anal. Edaf. Agrob.*, 19, 635-670. Madrid.
- BENESA (1999).- Catálogos Comerciales.
- Bonilla, J.L.; López González, J.D.; Ramírez Sáez, A.; Rodríguez Reinoso, F. & Valenzuela Calahorra, C. (1981).- Activation of a sepiolite with dilute solutions of HNO<sub>3</sub> and subsequent heat treatments. II. Determination of surface acid centres. *Clay Minerals*, 16, 173-180.
- Bowles, F.A.; Angino, E.A.; Hosterman, J.W. & Galle, O.K. (1971).- Precipitation of deep sea palygorskite and sepiolite. *Earth Planet. Sci. Lett*, 11, 324-332.
- Bradley, W.F. (1940).- The structural scheme of attapulgite. *Am. Mineral.*, 25, 405-410.
- Brauner, K. und Preisinger, A. (1956).- Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschmarks Miner. Petrogr. Mitt.*, 6, 120-140.
- Brell, J.M. y Doval, M. (1974).- Un ejemplo de correlación litoestratigráfica aplicada a las cuencas terciarias del NW de la península. *Estudios geol.*, 30, 631-638. Madrid.
- Brell J.M.; Doval, M. & Caramés, M. (1985).- Clay mineral distribution in the evaporitic Miocene sediments of the Tajo Basin, Spain. *Miner. Petrogr. Acta*, 29-A, 267-276.
- Caballero, E.; Reyes, E.; Huertas, F. & Linares, J. (1985).- Hydrothermal solutions related to bentonite genesis, Almería, SE Spain. *Miner. Petrogr. Acta*, 29-A, 187-196.
- Cabrera Ceñal, R.; Crespo Ramón, J.L.; García de los Ríos Cobo, J.I.; Mediavilla Manzanal, B.; Armenteros Armenteros, I.; Gómez Medina, D.; Escudero Tejedor, J.; Tejedor Aibar, J.; Rico Castreño, R.; Hoyuela Jayo, A.; López Plaza, M.; Peinado Moreno, M.; García Palacios, C.; Sánchez García, I.; Fraile Ramos, C.; Timón Sánchez, S.; Barba Regidor, P.; Colmenero Navarro, J.R.; Díez Balda, M.A.; Rodríguez Alonso, M.D.; Valladares González, I.; Gutiérrez-Alonso, G.; Moro Benito, C.; Porres Benito, J.A.; González López, J.C.; Trapote Redondo, M.M.; Sánchez García, I.; Martínez Noguerras, L.; Pelaz Bragado, Y. y Jiménez Benayas, S. (1997).- Mapa Geológico y Minero de Castilla y León. Escala 1:400.000. *SIEMCALSA*, 459 pp., 3 map. y 1 CD-ROM. Valladolid.
- Callen, R.A. (1984).- Clays of the palygorskite-sepiolite group: Depositional environment, age and distribution". In: "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 37, 1-37. New York.
- Calvo, J.P.; Alonso, A.M. & García del Cura, M.A. (1986).- Depositional sedimentary controls on sepiolite occurrence in Paracuellos del Jarama, Madrid Basin. *Miner. Geogaceta*, 1, 25-28. Madrid.
- Campelo, J.M.; García, A.; Luna, S. & Marinas, J.M. (1987).- Catalitic activity of natural sepiolites in cyclohexene skeletal isomerization. *Clay Minerals*, 22, 233-236.

- Carretero, M.I.; Maqueda, C.; Pérez Rodríguez, J.L. y Justo, A. (1986).- Estudio de fosfatos precipitados en digestores anaeróbicos. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 9, 161-167.
- Casas, J., Ballesteros, C.; Álvarez, A. y Sastre, J. L. (1987).- Characterization of the palygorskite-sepiolite deposit of El Cuervo. *6<sup>th</sup> Meeting of the European Clay Group. Soc. Esp. de Arcillas*, Book of Summaries, 160-162.
- Casas Ruiz, J. (1990).- Los Minerales Industriales en España". *Tierra y Tecnología*, 6, 48-55. Madrid.
- Castell, R.P.; Santarén, J. & Álvarez, A. (1987).- Improvements in FRC processability by using wet micronized sepiolite. *EUROCLAYS'87. Soc. Esp. Arcillas*, Proceeds., 163-166. Sevilla.
- Castells López, C.; Espinosa Godoy, J.; Baltuille Martín, J.M.; Delgado Gutiérrez, G.; Martín Serrano, A.; Zubieta Freire, J.; Suárez Suárez, J. y Zapardiel Palenzuela, J.M<sup>a</sup>. (1978-1979).- Proyecto de investigación de lignito en la región gallega. *IGME (informe inédito n.º 10811)*, 5 tomos. Madrid.
- Castillo, A. (1991).- Geología de los yacimientos de minerales del grupo palygorskita-sepiolita En: "Yacimientos minerales. Técnicas de estudio – Tipos – Evolución metalogénica – Exploración". Lunar, R. y Oyarzun, R., coords. *Ed. Centro de Estudios Ramón Areces, S.A.*, 609-634. Madrid.
- Christ, C.L.; Hathaway, J.C.; Hostetler, P.B. & Shepard, A.O. (1969).- Palygorskite: New X-ray data. *Am. Mineral.*, 54, 198-205.
- Christ, C.L.; Hostetler, P.B. & Siebert, R.M. (1973).- Studies in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (III): The activity product constant of sepiolite. *Am. J. Sci.*, 273, 65-83.
- Church, T.M. & Velde, B. (1979).- Geochemistry and origin of a deep-sea Pacific palygorskite deposit. *Chem. Geol.*, 25, 31-39.
- Clarke, G.M. (1985).- Special Clays. *Industrial Minerals*, September, 216, 25-52. London.
- Cornejo, J. y Hermosín, M.C. (1986).- Efecto de la temperatura en la acidez superficial del producto obtenido por tratamiento ácido de sepiolita. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 9, 135-138.
- Corrochano, A.; Armenteros, I.; Pérez, C.; Sánchez de la Vega, A. y San Dimas, L. F. (1991).- Distribución de arcillas en la Unidad de Cuestas (Neógeno de la Cuenca del Duero). *Geogaceta*, 10, 22-24. Madrid.
- Couture, R.A. (1977).- Composition and origin of palygorskite-rich and montmorillonite-rich zeolite-containing sediments from the Pacific Ocean. *Chem. Geol.*, 19, 113-130.
- Crespo, J.L.; Delgado, J. y García de los Ríos, J.I. (1991).- La mina de palygorskita de Bercimuel (Segovia). *SIEMCALSA (informe inédito)*, 20 pp. Valladolid.
- Dandy, A.J. (1971).- Zeolite water content and adsorption capacity for ammonia of microporous sepiolite. *J. Chem. Soc. (A)*, 2383-2387.
- de Lapparent, J. (1935).- Sur un constituant essentiel des terres a foulon. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 201, 481-482. Paris.

del Valle González, A. y González Cestero, V. (1995).- Minerales de Castilla y León. *Deptº. de Física de la Materia Condensada. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Valladolid*, 230 pp. Valladolid.

Denizeau, F.; Marion, M.; Chevalier, G. & Cote, M.G. (1985).- Absence of genotoxic effects of nonasbestos mineral fibers. *Cell. Biol. Toxicol.*, 1 (2), 23-32.

Doval, M.; Domínguez Díaz, M. C.; Brell, J. M. y García Romero, E. (1985).- Mineralogía y sedimentología de las facies distales del borde Norte de la cuenca del Tajo. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 257-269. Madrid.

Doval Montoya, M. (1992).- Bentonitas. En: "Recursos Minerales de España". García Guinea, J. y Martínez Frías, J., coords. *CSIC. Textos Universitarios*, 15, 45-69. Madrid.

Doval Montoya, M.; García Romero, E.; Luque del Villar, F.J.; Martín-Vivaldi Caballero, J.L. y Rodas González, M. (1991).- Arcillas industriales: Yacimientos y aplicaciones. En: "Yacimientos minerales. Técnicas de estudio – Tipos – Evolución metalogénica – Exploración". Lunar, R. y Oyarzun, R., coords. *Ed. Centro de Estudios Ramón Areces, S.A.*, 581-608. Madrid.

Drits, V.A. & Sokolova, G.V. (1971).- Structure of palygorskite. *Crystallogr.*, 16, 183-185.

DUKA IBÉRICA (1999).- Catálogo comercial.

Eberl, D.E.; Jones, B.F. & Khoury, H.N. (1982).- Mixed-layer kerolite/stevensite from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 30, 321-326.

Elzea, J. & Murray, H.H. (1994).- Bentonite. *Industrial Minerals & Rocks*, 6, 233-246.

Estéoule-Choux, J. (1984).- Palygorskite in the Tertiary deposits of the Armorican Massif. In: "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 37, 75-82. New York.

EVE (1999).- Documentación técnica inédita.

Eyde, T.H. (1996).- The Mount Gelai hectorite deposit, Arusha District, Tanzania, east Africa. In: "Proceeds. 31<sup>st</sup> Forum on the Geology of Industrial Minerals". Austin, G.S.; Hoffman, G.K.; Barker, J.M.; Zidek, J. & Gilson, N., eds. *New Mexico Bur. Mines & Mineral Resources Bull.*, 154, 257-266.

Fernández Álvarez, T. (1970).- Superficie específica y estructura de poro de la sepiolita calentada a diferentes temperaturas. En: "Proceeds. Reunión Hispano Belga de Minerales de la Arcilla" Serratosa, J.M., ed. *CSIC*, 202-209. Madrid.

Fernández Álvarez, T. (1972).- Activación de la sepiolita con ácido clorhídrico". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 11, 365-374. Madrid.

Fernández Álvarez, T. (1978).- Efecto de la deshidratación sobre las propiedades absorbentes de la palygorskita y sepiolita. *Clay Minerals*, 13, 375-386.

Fernández Macarro, B. (1987).- Evolución morfológica de la Depresión de Talaván-Torrejón el Rubio y génesis del yacimiento de palygorskita asociado. *Tesis de Licenciatura, Univ. Salamanca*. Salamanca.

- Fleischer, P. (1972).- Sepiolite associated with Miocene diatomite, Santa Cruz basin, California. *Am. Mineral.*, 57, 903-913.
- Forteza, M.; Cornejo, J. & Galán, E. (1988).- Effects of fibrous clays minerals on dexamethasone stability. *10<sup>th</sup> Conf. Clay Miner. Petrol. Ostrava 1986*, Prague Univ. 281-286.
- Forteza, M.; Galán, E. & Cornejo (1989).- Interaction of dexamethasone and montmorillonite: Adsorption-degradation process. *App. Clay Sci.*, 4, 437-488.
- Galán, E. (1979).- The fibrous clay minerals in Spain. *VIII Conf. Clay Min. & Petrol.*, 239-249. Teplice.
- Galán, E. (1987).- Industrial applications of sepiolite from Vallecas-Vicalvaro, Spain: A review. In: *Proceeds. Int. Clay Conf. Denver, 1985*. Schultz, L.G.; Van Olphen, H. & Mumpton, F.A., eds. *The Clay Mineral. Soc.*, 400-404. Bloomington, Indiana.
- Galán, E. & Castillo, A. (1984).- Sepiolite-Palygorskite in Spanish Tertiary basins: Genetical patterns in continental environments". In: "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 37, 87-124. New York.
- Galán, E. & Ferrero, A. (1982).- Palygorskite-Sepiolite clays of Lebrija, Southern Spain. *Clays and Clay Minerals*, 30, pp. 191-199.
- Galán, E.; Álvarez, A. & Esteban, M.A. (1986).- Characterization and technical properties of a Mg-rich bentonite. *App. Clay Sc.*, 1, 295-309.
- Galán, E.; Brell, J.M.; la Iglesia, A. & Robertson, R.H.S. (1975).- The Cáceres palygorskite deposits, Spain. *1975 Int. Clay Conf. México*. Applied Publ., 91-94. Wilmette, Illinois.
- Galán, E.; González López, M. Fernández Nieto, C. & González, I. (1985).- Clay mineral of Miocene-Pliocene materials at the Vera basin, Almería, Spain. Geological interpretation". *Miner. Petrogr. Acta*, 29 A, 259-266.
- Galán Huertos, E. (1992a).- Palygorskita y Sepiolita. En: "Recursos Minerales de España". García Guinea, J. y Martínez Frías, J., coords. *CSIC. Textos Universitarios*, 15, 23-25. Madrid.
- Galán Huertos, E. (1992b).- Arcillas. En: "Recursos Minerales de España". García Guinea, J. y Martínez Frías, J., coords. *CSIC. Textos Universitarios*, 15, 71-94. Madrid.
- García Guinea, J. y Martínez Frías, J. (coords.) (1992).- Recursos Minerales de España. *CSIC. Textos Universitarios*, 15, 1448 pp. Madrid.
- García Romero, E. (1988).- Estudio mineralógico y estratigráfico de las arcillas de las facies centrales del Neógeno del borde sur de la Cuenca del Tajo. *Tesis Doctoral. Univ. Complutense*. Madrid.
- Gard, J.A. & Follet, E.A. (1968).- A structural scheme for palygorskite. *Clay Minerals*, 7, 367-369.
- Garzón, M.G.; Rodas, M.; Doval, M. y Martín Vivaldi, J.L. (1987).- Las palygorskitas del sector noroccidental del Tajo y su relación con la evolución morfogénica. *Bol. R. Soc. Española. Hist. Nat. (Geol.)*, 83, 5-14. Madrid.

- Gielkes, J.M.; Kastner, M. & Warner, T.B. (1975).- Evidence for extensive diagenesis, Madagascar Basin, Deep Sea Drilling Site 245. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1385-1393.
- Gobierno de Aragón (1994).- La Minería de Aragón. *Serv. Publ. Dip. Gral de Aragón. Direcc. Gral. de Industria, Energía y Minas. Dtº. Industria, Comercio y Turismo*, 551 pp. Zaragoza.
- Gobierno de Navarra (1988).- Estudio preliminar de investigación y caracterización de las Formaciones Arcillosas Navarras. (*inédito*).
- González, L.; Ibarra, L.M.; Rodríguez, A.; Moya, J.J. & Valle, F.J. (1984).- Fibrous silica gel obtained from sepiolite by HCl attack. *Clay Minerals*, 19, 93-98.
- González García, S. y Martín Vivaldi, J. L. (1949).- Caracterización y propiedades de una bentonita de Almería. *An. Edaf. Fis. Veg.*, 17, 603-667.
- González García, F. y Peiró, A. (1958).- Constitución y propiedades de las arcillas sedimentarias de Lebríja. *An. R. Soc. Esp. Fís. y Quím.*, 52, 339-346.
- González Lodeiro, F.; Pesquera, C.; Benito, I.; Mendioroz, S. y Pajares, J. A. (1989).- Caracterización estructural y textural de una palygorskita de Sacramenia, Segovia. *Bol. Geol. Min.*, 100 (1), 86-93. Madrid.
- Gonzalo Corral, F. J. (1993).- Situación actual del sector de los minerales industriales en España. *Tierra y Tecnología*, 5, 27-33. Madrid.
- Granquist, W. T. (1972).- Clay Mineral Synthesis. Rapid hydrothermal crystalization of an aluminian smectite. *Clays and Clay Minerals*, 20, 323-329.
- Green, J. M. (1970).- Thermal reactions of Synthetic Hectorite. *Clays and Clay Minerals*, 19, 339-345.
- Griffiths, J. (1985) Spain's Industrial Minerals. *Industrial Minerals*, 216, 25-51. London.
- Griffiths, J. (1991).- Spain's minerals. Mixed fortunes. *Industrial Minerals*, June, 285, 23-47. London.
- Grim, R. E. (1962).- Applied Clay Mineralogy. *McGraw Hill*. 422 pp. New York.
- Grim, R.E. (1973).- Technical Properties and Application of Clays and Clay Minerals. *Int. Clay Conf., 1972 (AIPEA)*. Proceeds., 719-721. Madrid.
- Grim, R. E. & Güven, N. (1978).- Bentonites: Geology, mineralogy and uses. *Elsevier*, New York.
- Güven, N. & Carney, L.L. (1979).- The hydrothermal transformation of sepiolite to stevensite and the effect of added chlorides and hydroxides. *Clays and Clay Minerals*, 27, 253-260.
- Haden, W.L. & Schwint, I.A. (1967).- Attapulgite: Its properties and applications. *Ind. Eng. Chem.*, 59, 58-69.
- Harben, P.W. (1999).- Wollastonite. In: "The Industrial Minerals HandyBook". *Industrial Minerals Information Ltd.*, 3<sup>rd</sup> ed., 296 pp. London.

- Harben, P.W. & Kuzvart, M. (1996a).- Clays: Bentonite and Hectorite. In: "Industrial minerals. A Global Geology". *Industrial Minerals Information Ltd.*, 128-138. London.
- Harben, P.W. & Kuzvart, M. (1996b).- Clays: Attapulgite and Sepiolite. In: "Industrial minerals. A Global Geology". *Industrial Minerals Information Ltd.*, 129-142. London.
- Hay, M.H. (1975).- Chemical Index of Minerals. 2<sup>nd</sup> ed. *British Museum (Nat. Hist)*, 728 pp. London.
- Hay, R. L. & Stoessel, R. K. (1984).- Sepiolite of the Amboseli basin of Kenia: a new interpretation. In: "Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 37, 125-136. New York.
- Hay, R. L.; Pexton, R.E.; Teague, T.T. & Kyser, T. (1986).- Spring-related carbonates rocks, Mg clays and associated minerals in Pliocene deposits of the Amargosa Desert, Nevada and California. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 97, 1488-1503.
- Hayashi, H.; Otsuka, R. & Imai, N. (1969).- Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *Am. Mineral.*, 53, 1613-1624.
- Heivilin, F. G. & Murray, H. H. (1994).- Hormites: Palygorskite (Attapulgite) and Sepiolite. *Industrial Minerals & Rocks*, 6, 249-254. Littleton, Colorado.
- Henning, K.H. (1971).- Mineralogische Untersuchung das eozänen Tones der Lagerstätte Friedland (Bezirk Neubrandenburg). *Ber. Deutsch. Ges. Geol.*, 16, 5-39. Berlin.
- Hewett, D. F. (1917).-The origin of bentonite. *J. Washington Acad. of Sc.*, 9, 77-96. Washington.
- Hoyos, M.; Junco, F.; Plaza, J. M.; Ramírez, A. y Ruiz Sánchez-Porro, J. (1985).- El Mioceno de Madrid. En: "Geología y Paleontología del Terciario Continental de la Prov. de Madrid" Alberdi, M.T. ed. *CSIC*, 9-16. Madrid.
- Houssa, C.E. (1999).- Talking Turkey. An update on the Turkish minerals industry. *Industrial Minerals*, April, 379, 21-47. London.
- Huertas, F.; Linares, J. y Martín Vivaldi, J. L. (1971).- Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas. I. Cuenca del Tajo. *Bol. Geol. Min.*, 82 (6), 534-542. Madrid.
- Huertas, F.; Linares, J. y Martín Vivaldi, J. L. (1974).- Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas. II. Cuencas del Guadalquivir, Ebro y Depresión de Granada. III Consideraciones genéticas. *Estudios geol.*, 30, 359-366.
- IGME (1973a).- Hoja nº 37 (Salamanca). *Mapa de Rocas Industriales E/1:200.000*. Inst. Geológ. Min.. España. Madrid.
- IGME (1973b).- Hoja nº 45 (Madrid). *Mapa de Rocas Industriales E/1:200.000*. Inst. Geológ. Min.. España. Madrid.
- IGME (1973c).- Hoja nº 53 (Toledo). *Mapa de Rocas Industriales E/1:200.000*. Inst. Geológ. Min.. España. Madrid.

- IGME (1973d).- Hoja nº 84 (Almería-Garrucha). *Mapa de Rocas Industriales E/1:200.000*. Inst. Geológ. Min. España. Madrid.
- IGME (1974a).- Hoja nº 38 (Segovia). *Mapa de Rocas Industriales E/1:200.000*. Inst. Geológ. Min. España. Madrid.
- IGME (1974b).- Hoja nº 50-51 (Valencia de Alcántara-Cáceres). *Mapa de Rocas Industriales E/1:200.000*. Inst. Geológ. Min. España. Madrid.
- IGME (1974c).- Hoja nº 58-59 (Villarreal-Badajoz). *Mapa de Rocas Industriales E/1:200.000*. Inst. Geológ. Min. España. Madrid.
- IGME (1984a).- Exploración y caracterización de las arcillas de las Cuencas Terciario-Cuaternarias de Galicia. *Inst. Geol. Min. España (informe inédito nº. 10993)*. Madrid.
- IGME (1984b).- Investigación de las arcillas especiales en los P.I. Palmira 1ª, Palmira 2ª, Ampliación a Palmira 2ª y El Acierto, en la provincia de Toledo. 1ª Fase. *ENADIMSA (Serv. Documentación del IGME informe inédito nº. 50910)*. Madrid.
- IGME (1986).- Posibilidades de arcillas especiales en Aragón. *Inst. Geol. Min. España (informe inédito nº. 11171)*. Madrid.
- IGME (1987).- Estudio de catalogación y aplicaciones de las arcillas en siete Cuencas Terciario-Cuaternarias de Galicia. *Inst. Geol. Min. España (informe inédito nº. 11181)*. Madrid.
- IGME-ENADIMSA (1972).- Investigación de los yacimientos de bentonitas en la provincia de Almería. *Inst. Geol. Min. España (informe inédito nº. 00394/00395)*. Madrid.
- IGME-ENADIMSA (1973).- Investigación bentonita. Informe 1973. *Inst. Geol. Min. España (informe inédito nº. 00393)*. Madrid.
- IGME-ENADIMSA (1975).- Investigación nacional de bentonitas. *Inst. Geol. Min. España (informe inédito nº. 11171)*. Madrid.
- Isphording, W.C. (1984).- The clays of Yucatan, Mexico: a contrast in genesis. In: "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 37, 59-73. New York.
- ITGE (1988).- Investigación de arcillas en Extremadura. *Inst. Tecnológ. Geomin. España (informe inédito nº. 11217)*. Madrid.
- ITGE (1989).- Estudio e investigación de nuevas aplicaciones de arcillas absorbentes. *Inst. Tecnológ. Geomin. España (informe inédito nº. 11318)*. Madrid.
- ITGE (1990a).- Estudio para el aprovechamiento industrial de las arcillas del Neógeno en la Depresión del Guadalquivir. *Inst. Tecnológ. Geomin. España (informe inédito nº. 11318)*. Madrid.
- ITGE (1990b).- Informe sobre las investigaciones de la Reserva Estatal Bortalba, Zaragoza. *Inst. Tecnológ. Geomin. España (informe inédito nº. 11250)*. Madrid.

- Jaurand, M.C., Fleury, J.; Monchaux, G.; Nebut, M. & Bignon, J. (1987).- Pleural carcinogenic potency of mineral fibers (asbestos, attapulgite) and their cytotoxicity on cultured cells. *J. Nat. Cancer. Inst.*, 79 (4), 797-804.
- Jeffers, J.D. & Reynolds, R.C. Jr. (1987).- Expandable palygorskite from Cretaceous-Tertiary boundary, Mangyshlak Peninsula. URSS. *Clays and Clay Minerals*, 35, 473-476.
- Jiménez López, A.; López González, J.D.; Ramírez Sáez, A.; Rodríguez Reinoso, F.; Valenzuela Calahorra, C. & Zurita Herrero, L. (1978).- Evolution of surface area in a sepiolite as a function of acid and heat treatments. *Clay Minerals*, 13, 375-386.
- Jones, B.F. (1983).- Occurrence of clay minerals in surficial deposits of southwestern Nevada. *Sci. Geol. Min.*, 72, 81-92.
- Jones, B.F. (1986).- Clay minerals diagenesis in lacustrine sediments. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1578, 291-300.
- Jones, B.F. & Galán, E. (1988).- Sepiolite and Palygorskite. In: "Hydrous Phyllosilicates". Bailey, S.W., ed. *Reviews in Mineralogy. Miner. Soc. of America*, 19, 631-674.
- Jones, B.F. & Weir, A.H. (1983).- Clays Minerals of Lake Abert, an alkaline saline lake. *Clays and Clays Minerals*, 31, 161-172.
- Junco Aguado, F. y Calvo Sorando, J. P. (1988).- Cuenca de Madrid. En: "Geología de España. Libro Jubilar a J. M. Ríos". *Com. Nac. Geología-Inst. Geol. Min. España*, 2, 534-543. Madrid.
- Junta de Andalucía (1985).- Mapa Geológico-Minero de Andalucía, escala 1:400.000.
- Junta de Andalucía (1986).- La Minería Andaluza. *Junta de Andalucía*, 2 tomos.
- Junta de Andalucía (1999).- Documentación técnica inédita.
- Kankonkar, R.C.; Kulkurni, D.G. & Hulikavi, C.B. (1998).- Preparation of a potent anti-scorpion-venom-serum against the venom of red scorpion (*Buthus tamalus*). *J. Postgrad. Med.*, 44 (4), 85-92.
- Keegan, N. (1998).- Bentonite production. Unlucky for some. *Industrial Minerals*, August, 371, 23-39. London.
- Kelley, F. R. (1966).- Clay. *California. Division of Mines and Geology. Mineral and Water Resources of California. Bull.*, 191, 126-134.
- Kendall, T. (1996).- Bentonite. Major market review. *Industrial Minerals*, May, 34, 25-37. London.
- Khoury, H. M.; Eberl, D. D. & Jones, B. F. (1982).- Origin of magnesium clays from the Amargosa Desert, Nevada». *Clays and Clay Minerals*, 30, 327-336.
- Kiersch, G. A. & Keller, W. D. (1955).- Bleaching Clay deposits, Sanders-Defiance Plateau District, Navajo County, Arizona. *Econ. Geol.*, 50, 469-494.
- Knechtel, M.M. & Patterson, S.H. (1962).- Bentonite deposits of the northern Black Hills District. Wyoming, Montana and South Dakota. *US Geol. Survey Bull.*, 1082-M, 893-1030.

- Knight, W. E. (1898).- Bentonite. *Eng. Min. J.*, 66, 491-491.
- Lacazette, F. (1947).- Estadística minera y metalúrgica de España. *Consejo de Minería. Min. de Industria.* Madrid.
- la Iglesia, Á. (1977).- Precipitación por disolución homogénea de silicatos de aluminio y magnesio a temperatura ambiente. Síntesis de la palygorskita. *Estudios geol.*, 33, 535-544. Madrid.
- la Iglesia, Á. (1978).- Síntesis de la Sepiolita a temperatura ambiente por precipitación homogénea. *Bol. Geol. Min.*, 89 (3), 258-265. Madrid.
- Landis, Ch. & Gaylord, B. (1999).- Absorbent pet litters. Swell times ahead. *Industrial Minerals*, August, 383, 45-49. London.
- Lang, W.B.; King, P.B.; Bramlette, M.N.; McVay, T.N. Bay, H.X. & Munian, A.C. (1940).- Clay investigations in the southern states, 1934-35. *US Geol Survey Bull.*, 901, 1-346. Reston, Virginia.
- Leguey, S. y Doval, M. (1987).- Sepiolita, Palygorskita y Bentonita de la Cuenca del Tajo (Madrid-Toledo). En: "Excursión Ce, Guía de Excursiones EUROCLAY'87". Ortega Huertas, M. ed. *Soc. Esp. Arcillas*, 153-179. Sevilla.
- Leguey, S.; Martín de Vidales, J. & Casas, J. (1984a).- Diagenetic palygorskite in marginal continental detrital deposits located in the south of the Tertiary Duero basin (Segovia, Spain). In: "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 37, 149-156. New York.
- Leguey, S.; Ordóñez, S.; García del Cura, M.A. y Medina, J.A. (1984b).- Estudio geoquímico y mineralógico de las facies arcósicas distales de la cuenca de Madrid. *I Congr. Esp. Geol.*, 2, 355-371. Segovia.
- Leguey, S.; Pozo, M. & Medina, J.A. (1985).- Polygenesis of sepiolite and palygorskite in a fluvio-lacustrine environment in the Neogene basin of Madrid. *Miner. Petrogr. Acta*, 29 A, 287-301.
- Lemaire, I.; Dionne, P.G.; Nadeau, D. & Dunnigan, J. (1989).- Rat lung reactivity to natural and man-made fibrous silicates following short-term exposure. *Environ. Res.*, 48 (2), 193-210.
- Leone, G.; Reyes, E.; Cortecchi, G., Pochini, A. & Linares, J. (1983).- Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: a stable isotopic study". *Clay Min.*, 18, 227-238.
- Linares, J. (1963).- Bentonitas de Almería. Estudio mineralógico y técnico. *Tesis Doctoral. Univ. Granada*, 169 pp. Granada.
- Linares, J. (1985).- The process of bentonite formation in Cabo de Gata, Almería, Spain. *Miner. Petrogr.*, Acta 29-A, 17.33.
- Linares, J.; Huertas, F.; Reyes, E.; Terrer, A.; Puy, J. L.; Agustín, V. y Martínez, J. J. (1972).- Bentonite deposits of Cabo de Gata, Almería, SE Spain. *1972 Int. Clay Conf.*, Field Trips Guide, 1/III, 44-59. Madrid.
- Lokanatha, S. & Bhattacharjee, S. (1984).- Structure defects in palygorskite. *Clay Minerals*, 19, 253-255.

- López González, J.D.; Ramírez, A.; Rodríguez, F.; Valenzuela, C. y Zurita, L. (1981).- Activación de una sepiolita con disoluciones diluidas de HNO<sub>3</sub> y posteriores tratamientos térmicos. I. Estudio de la superficie específica. *Clay Minerals*, 16, 103-113.
- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, A. (1980).- La región volcánica neógena del SE de España. *Estudios geol.*, 36, 5-63. Madrid.
- Lucas, J.; Nonn, H. y Paquet, H. (1966).- Presencia con niveles de sepiolita y attapulgita en los sedimentos terciarios de Galicia (España). *Not. Com. Inst. Geol. Min. Esp.*, 92, 71-78. Madrid.
- Lunar, R. y Oyarzun, R. (coords.) (1991).- Yacimientos minerales. Técnicas de estudio – Tipos – Evolución metalogénica – Exploración. *Ed. Centro de Estudios Ramón Areces, S.A.*, 938 pp. Madrid.
- Lupino, R. (1954).- Sulla bentonite dell'Isola di Ponza. *Ricerca Sc.* 24, 2326-2339. Rome.
- Marchán Sanz, C.; Baltuille Martín, J.M.; Lombardero Barcelón, M.; Regueiro González-Barros, M.; Rubio Navas, J. y Ortuño Aznar, G. (1996).- Panorama Minero 1994/95. *Inst. Tecnológ. Geomin. España*, 558 pp. Madrid.
- Marchán Sanz, C.; Baeza Rodríguez-Caro, J.; Baltuille Martín, J.M.; Gómez Moreno, G.; Lombardero Barcelón, M.; Regueiro González-Barros, M.; Rubio Navas, J. Sánchez Rodríguez, A.; Urbano Vicente, R.; Valero Díaz, N.; Zapatero Rodríguez, M.A. y Ortuño Aznar, G. (1998).- Panorama Minero 1996. *Inst. Tecnológ. Geomin. España*, 384 pp. Madrid.
- Martín Pozas, J.M. & Martín Vivaldi, J.M. (1981).- Occurrence of fibrous clay in Spanish sedimentary basins. *7<sup>th</sup> Int. Clay, Abstr.*, Bologna-Pavia.
- Martín Pozas, J.M.; Martín Vivaldi, J.M. y Sánchez Camazano, M. (1983).- El yacimiento de sepiolita-palygorskita de Sacramenia. *Bol. Geol. Min.*, 94 (2), 113-120. Madrid.
- Martín Pozas, J.M.<sup>a</sup>; Navarrete López-Cozar, J.; Peralta Vaquero, M.; Suárez Barrios, M.; Dabrio González, C.J.; Armenteros Armenteros, I. y Mediavilla López, R.M.<sup>a</sup>. (1987).- Prospección de arcillas especiales e investigación de su potencial económico en el sector noroeste de la Depresión del Duero (Valladolid-Palencia-Aranda de Duero-Cuéllar). *Conv. Coop. Univ. Salamanca y Consej. Industria, Energía y Trabajo. Junta de Castilla y León, Anexo 2*, 133 pp. Salamanca
- Martín Vivaldi, J.L. y Cano, J. (1953).- Contribución al estudio de la sepiolita I. Caracterización y propiedades de sepiolitas españolas. *Anal. Edaf. Veg.*, 12, 827-855. Madrid.
- Martín Vivaldi, J.L. & Cano, J. (1956).- Sepiolite II. Consideration on the mineralogical formula. *Clays and Clay Minerals*, 4, 173-176.
- Martín Vivaldi, J.L. & Fenoll, P. (1970).- Palygorskites and sepiolites (Hormites). In: "Differential Thermal Analysis". Mackenzie, R.C., ed. *Academic Press*, 1, 553-573. London.
- Martín Vivaldi, J.L. & Linares (1962).- A random intergrowth of sepiolite and attapulgite. *Clays and Clay Minerals*, 9, 592-602.
- Martín Vivaldi, J. L. & Robertson, R. H. S. (1971).- Palygorskite and Sepiolite (The Hormites). *Mineralogical Society Monograph.*, 31, 255-275. London.

- Mayayo, M. J.; Bauluz, B. y González, J. M. (1995).- Composición mineralógica y geoquímica de los depósitos miocenos de la Cuenca de Calatayud en el sector de Mara (Zaragoza). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 18-2, 72-73. Madrid.
- Mayhew, E.J.; Mayhew, J.D. & Collins, M. (1979).- Bentonites and special clays. *AIME preprint 79-81*, 7 pp.
- McConnochie, K.; Bevan, C.; Newcombe, R.G.; Lyons, J.P.; Skidmore, J.W. & Wagner, J.C. (1993).- A study of Spanish sepiolite workers. *Thorax*, 48 (4), 370-374.
- Merchant, J.A. (1990).- Human epidemiology: a review of fiber type and characteristics in the development of malignant and nonmalignant disease. *Environ. Health Perspect*, 88, 287-293.
- Merkl, R. S. (1989).- Sedimentological Mineralogical and Geochemical Study of the Fuller's Earth Deposits of the Miocene Hawthorne Group of South Georgia-North Florida. *Ph.D. Dissertation, Indiana Univ.*, 182 pp. Bloomington, Indiana.
- Mifsud, A.; García, I. & Corma, A. (1987).- Thermal stability and textural properties of exchanged sepiolites. *Proceeds. EUROCLAY'87. Soc. Esp. Arcillas*, 392-394. Sevilla.
- Mifsud, A.; Rautureau, M. et Fornes, V. (1978).- Etude de l'eau dans la palygorskite a l'aide des analyses thermiques. *Clays and Clay Minerals*, 13, 367-374.
- Millot, G. (1964).- Geologie des Argiles. *Masson & Cie.*, 510 pp. Paris.
- Millot, G. (1970).- Geology of Clays. *Springer Verlag*, 429 pp. New York.
- MINER (1998).- Estadística minera de España 1996. *Secretaría General Técnica. Min. de Industria, Comercio y Turismo*. Madrid.
- Moore, D.M. & Reynolds, R.C. (1989).- X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. *Oxford Univ. Press*, 322 pp. Oxford.
- Morrison, G. (1999).- Bentonite. US foundry market focu. *Industrial Minerals*, June, 381, 43-45. London.
- Mortland, M. M. (1970).- Clay-organic complexes and interaction". *Adv. Agron.*, 23, 75-117.
- MYTA (1999).- Catálogos Comerciales.
- Nagata, H.; Shimoda, S. & Sudo, T. (1974).- On dehydration of bound water of sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 13, 367-374.
- Nemecz, E. (1981).- Clay Minerals. *Akademiai Kiado*, 547 pp. Budapest.
- Newman, A.C. & Brown, G. (1987).- The chemical constitution of clays. In: "Chemistry of Clays and Clay Minerals". Newman, A.C.D., ed. *Mineral Soc.*, 1-128. London, UK.
- Nolan, R.P.; Langer, A.M. & Herson, G.B. (1991).- Characterisation of palygorskite specimens from different geological locales for health hazard evaluation. *Br. J. Ind. Med.*, 48 (7), 463-475.

- Ocecili, M. L. (1983).- Catalytic cracking with and interlayered clay a two-dimensional molecular sieve". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 553-559.
- Odom, I. E. (1984).- Smectite clay minerals: properties and uses. *Phil. Trans. R. Soc.*, A31 1, 391-409. London.
- Odom, I. E. (1992).- Hectorite: deposits, properties and use. In: "Proceeds., 10<sup>th</sup> Industrial Minerals Int. Congr." Griffiths, J.B. ed. *Metal Bull.*, 105-111. San Francisco, California.
- O'Driscoll, M. (1988).- Bentonite: Overcapacity in need of markets. *Industrial Minerals*, July, 250, 43-67. London.
- Ordóñez, S. Brell, J.M.; Calvo Sorando, J.P. y López Aguayo, F. (1977).- Contribución al conocimiento mineralógico del borde SW de la Cuenca del Tajo (Toledo-San Martín de Pusa). *Estudios geol.*, 33, 467-472. Madrid.
- Ovcharenko, F. D. (ed.) (1964).- The Colloid Chemistry of Palygorskite. *Daniel Davey & Co.* 101 pp. New York.
- Ovcharenko, F. D. & Kukovsky, Y.G. (1984).- Palygorskite and sepiolite deposits in the URSS. In: "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 37, 233-241. New York.
- Papke, K. G. (1969).- Montmorillonite deposits in Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 17, 211-222.
- Paquet, H. & Millot, G. (1972).- Geochemical evolution of clay minerals in the weathered products of soils of mediterranean climate. *Proceeds. Int. Clay Conf., Madrid*, 199-206. Madrid.
- Patterson, S. M. (1974).- Fuller's earth and other industrial mineral resources of the Meigs-Attapulugus-Quincy district, Georgia and Florida. *U.S. Geol. Survey, Prof. Papers*, 828.
- Patterson, S. H. & Buie, B.F. (1974).- Guidebook 14. *Field Conf. on Kaolinite and Fuller's Earth, Georgia Geol. Survey for the Soc. Econom. Geologists*, 49 pp.
- Patterson, S. H. & Murray, H. H. (1983).- Clays. In: "Industrial Minerals and Rocks". *Soc. of Min. Eng. of Am. Inst. of Min. Met. and Petrol. Eng.* New York.
- Pérez Rodríguez, J.L.; Maqueda, C. & Carretero, M.I. (1989).- Effect on some clay minerals on the growing of sulphate-reducing bacteria in anaerobic reactors. *App. Clay Sci.*, 4, 449-459.
- Pietracaprina, A. & Novelli, G. (1972).- Bentonite deposits at Uri. Sardinia, Italy. *Clay Mineralogy*, 9, 351-353.
- Pinnavaia, T. (1983).- Intercalated clay catalyst. *Abst. 32<sup>nd</sup>. Anual Clay Min. Conf. Buffalo.* New York.
- Portero García, J.M. y Aznar Aguilera, J.M. (1984).- Evolución morfotectónica y sedimentación terciaria en el Sistema Central y cuencas limítrofes (Duero y Tajo). *I Congr. Esp. Geol.*, 3, 253-263. Segovia.
- Portero García, J.M.; del Olmo Zamora, P.; Ramírez del Pozo, J. y Vargas Alonso, I. (1982).- Síntesis del Terciario Continental de la Cuenca del Duero. En: "1<sup>a</sup> Reun. geol. C. Duero. Salamanca 1979". *Temas Geol. Min. Inst. Geol. Min. España*, 6 (1), 11-37. Madrid.

- Pozo, M. (1987).- Mineralogía y Sedimentología de la Facies de las Cuestas en la zona central de la Cuenca del Duero: Génesis de sepiolita y palygorskita. *Tesis Doctoral. Univ. Autónoma*, 536 pp. Madrid.
- Pozo, M.; Medina, J.A. y Leguey, S. (1985).- Mineralogénesis de palygorskita en la zona central de la Cuenca de Madrid. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 8, 271-283. Madrid.
- Preisinger, A. (1961).- Sepiolite and related compounds: its stability and applications. *Proceeds. 10<sup>th</sup> Conf. Clays and Clay Minerals*, 365-371.
- Ranjun, Z. (1984).- Sepiolite clay deposits in south China. In: "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 37, 251-252. New York.
- Rebollo Rodríguez, J.L.; Baltuille Martín, J.M.; Espinosa Godoy, J.; Delgado Gutiérrez, G.; Nuño Ortea, C. y Zubieta Freire, J. (1980).- Proyecto de exploración de lignito en la región gallega. *IGME (informe inédito n° 10825)*, 5 tomos. Madrid.
- Regueiro y González-Barros, M. (1995).- Spanish industrial minerals and rocks. Industries come of age. *Industrial Minerals*, May, 332, 63-77. London
- Regueiro y González-Barros, M. y Lombardero Barceló, M. (1997).- Innovaciones y avances en el sector de las rocas y minerales industriales. *Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España*, 78 pp. Madrid.
- RENASA (1989).- Creación de una base de datos de los indicios minerales y de arcillas industriales de la Comunidad Autónoma de Castilla y León. Zona central de la Cuenca del Duero. *Junta de Castilla y León (informe interno n° 87)*, 10 tomos.
- Renier, A.; Fleury, J.; Monchaux, G.; Nebut, M.; Bignon, J. & Jaurand, M.C. (1989).- Toxicity of an attapulgite sample studied in vivo and in vitro. *IARC Sci. Publ.*, 90, 180-184.
- Reyes, E. (1977).- Mineralogía y Geoquímica de las bentonitas de la zona norte del Cabo de Gata (Almería). *Tesis Doctoral. Univ. Granada*, 659 pp. Granada.
- Reyes, E.; Caballero, E.; Huertas, F. y Linares, J. (1987).- Los yacimientos de bentonita de la región de Cabo de Gata, Almería, Sureste de España". *6<sup>th</sup> Meeting of the European Clay Groups*, Guía de Excursiones, 95-177. Sevilla.
- Robertson, R. H. (1986).- Fuller's earth. A History of calcium montmorillonite. *Volturna Press*. Kent.
- Robertson, R. H. S. (1957).- Sepiolite: A versatile raw materials. *Chem. Ind.*, 1492-1495.
- Ross, C. S. & Shannon, E. U. (1926).- The minerals of bentonite and related clays and their physical properties. *Amer. Ceram. Society J.*, 9, 77-96.
- Ruiz-Hitzky, E. & Fripiat, J.J. (1976).- Organomineral derivatives obtained by reacting organochlorosilanes with the surface of silicates in organic solvents. *Clays and Clay Minerals*, 25, 25-30.
- Rusell, A. (1991).- Specialty clays: market, niches taken by unique properties. *Industrial Minerals*, June, 285, 49-59. London.

Saeed, A. (1996).- Bentonite in animal feed. *Industrial Minerals*, July, 346, 47-49. London.

Sánchez Rodríguez, A.; Ruiz Santamaría, J.; Falcón Jiménez, J.M.; García de la Noceda, C.; León Garrido, M.; Marchán Sanz, C.; Martínez García, J.M.; Martínez Parra, M.; Pinuaga Espejel, J.I.; Regueiro González-Barros, M.; Rubio Navas, J. y Vadillo Fernández, L. (1995).- Libro Blanco de la Minería de la Comunidad de Madrid. *Inst. Tecnológ. Geomin. España-Comunidad de Madrid*, 286 pp. + 2 mapas. Madrid.

Santos, J.A.; Mingarro, F. y Ordóñez, S. (1979).- Sedimentología del lago de Carucedo (Ponferrada-León). *Estudios geol.*, 35, 305-310. Madrid.

Sebastián, E.M.; García Cervigón, A. y Rodríguez Gallego, M. (1975).- Mineralogía y génesis de la Formación Gorafe-Huélogo (Depresión de Guadix-Baza, Granada), I. *Cuad. Geol.*, 6, 55-73.

Sebastián, E.M.; López Aguayo, F.; Huertas, F. y Linares, J. (1984).- Las bentonitas sedimentarias de la Formación Fardes, Granada, España. *Clay Minerals*, 19, 645-652.

Sebastián, E.M.; Rodríguez Gallego, M. y López Aguayo, F. (1979).- Mineralogía de los sedimentos plioceno-pleistocenos de la depresión de Guadix-Baza (Granada), I. Origen de los minerales de la arcilla. *Soc. Esp. Mineralogía*. Vol. Extra, 2, 279-292. Madrid.

SEPIOLSA (1999).- Catálogos Comerciales.

Serna, C. & van Scoyoc, G.E. (1979).- Infrared study of sepiolite and palygorskite surfaces. In: "Proceeds. Int. Clay Conf., 1978". Morthald, M.M. & Farmer, V.C., eds. Elsevier, 99-109. Asterdam.

Serna, C.; Ahlrichs, J.L. & Serratos, J.M. (1975).- Folding in sepiolite crystals. *Clays and Clay Minerals*, 23, 452-474.

Serratos, J.M. (1979).- Surface properties of fibrous clay minerals (Palygorskite and sepiolite). In: "Proceeds. Int. Clay Conf., 1978". Morthald, M.M. & Farmer, V.C., eds. Elsevier, 99-109. Asterdam

Sheppard, R. A. & Gude, J. J. (1968).- Distribution and Genesis of anthigenic silicate minerals in tuff of Pleistocene Lake Tecopa. Inyo County. *U.S. Geol. Survey. California Profess. Paper*, 597.

Siddique, H. N. & Bahl, D. P. (1965).- Geology of the bentonite deposit of Barmer District, Rajasthan. *Memir. India Geol. Survey*, 96, 96 pp.

Siddique, M.K.H. (1984).- Occurrence of palygorskite in the Deccan Trap Formation in India. In: "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology*, Elsevier, 37, 243-250. New York.

Siffert, B. et Wey, R. (1962).- Synthèse d'une sepiolite a temperature ordinaire. *C. R. Acad. Sci.*, 254, 1460-1463. Paris.

Singer, A. (1979).- Palygorskite in sediments: Derital, diagenetic or neofomed. A critical review. *Geol. Rund.*, Elsevier, 68, 996-1008.

Singer, A. (1984).- Pedogenic palygorskite in the arid environment. In: "Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology*, Elsevier, 37, 169-177. New York.

- Singer, A. & Galán, E. (eds.) (1984).- Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 37, 352 pp. New York
- Singer, A. & Norrish, K. (1974).- Pedogenic palygorskite occurrences in Australia. *Am. Mineral.*, 59, 508-517.
- Slaughter, M. & Earley, J. W. (1965).- Mineralogy and Geological Significance of the Mowry bentonites. *Wyoming Sp. Paper, Geol. Soc. of America*, 83.
- Stamatakis, M.G.; Lutat, U.; Regueiro, M. & Calvo, J.P. (1996).- Milos- the mineral island. *Industrial Minerals*, February, 341, 57-61. London.
- Stoessell, R.K. (1988).- 25° C and 1 atm. Dissolution experiments of sepiolite and kerolite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 356-374.
- Suárez Barrios, M. (1992).- El yacimiento de palygorskita de Bercimuel (Segovia). *Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca*. 296 pp. Salamanca.
- Suárez Barrios, M.; Armenteros, I.; Martín Pozas, J.M. y Navarrete, J. (1989).- El yacimiento de palygorskita de Bercimuel (Segovia): génesis y propiedades tecnológicas. *Studia. Geol. Salmant. Univ. Salamanca*, 26: 27-46.
- Suárez, M.; Díez Torres, J. A.; Añorbe, M.; Navarrete, J. y Martín Pozas, J. M. (1991).- Mineralogía de arcillas en el Sector Central de la Cuenca del Duero. *Bol. Geol. Min.*, 102 (2), 308-318. Madrid.
- Suárez, M.; Navarrete, J. y Martín-Pozas, J. M. (1993).- Estudio mineralógico del yacimiento de paligorskita de Bercimuel (Segovia) y de su entorno. *Bol. Geol. Min.*, 104 (4), 407-415. Madrid.
- Takeshi, H. (1978).- Smectites. In: "Clays and Clay Minerals of Japan". *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 26, 221-242. New York.
- Takeshi, H. & Kato, C. (1969).- The Clays of Japan. *Subcomitee Int. Clay Conf., Geol. Survey of Japan*, 103-120.
- TOLSA (1999a).- Catálogos Comerciales.
- TOLSA (1999b).- Documentación técnica inédita.
- Torres, T.; Junco, F.; Zapata de la Vega, S.L. y Plaza, J.M. (1984).- Similitud de los procesos sedimentarios del Neógeno de la Cuenca del Tajo y en la Depresión Intermedia. *I Congr. Esp. Geol.* 1, 285-300. Segovia.
- Turan, Y. (1975).- A new source of salt-water clay in Turkey. *1<sup>st</sup> Industrial Min. Int. Congr. London 1974 Metal Bull. Ltd.*, 206-209. London.
- USBM (1993).- 1995 Mineral Trade Notes. *Mineral Commodity Summ. US Bureau of Mines*, 49-1.
- van Scoyoc, G.E.; Serna, C. & Ahlrichs, J.L. (1979).- Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation. *Am. Mineral.*, 64, 216-223.

- Vázquez, F. (1980).- Depósitos minerales de España. *Temas Geol. Min. Inst. Geol. Min. España*, 2, Madrid.
- Velde, B. (1985).- Clay minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 40, 427 pp. New York.
- Watt, N.L. (1976).- Paleopedogenic palygorskite from the basal Permo-Triassic of northwest Scotland. *Am. Mineral.*, 61, 299-302.
- Waxweiler, R.J.; Zumwalde, R.D.; Ness, G.O. & Brown, D.P. (1988).- A retrospective cohort mortality study of males mining and milling attapulgite clay. *Am. J. Ind. Med.*, 13 (3), 305-315.
- Weaver, C. E. (1984).- Origin and geologic implications of the palygorskite deposits of SE United States. In: "Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses" ". Singer, A. & Galán, E., eds. *Developments in Sedimentology, Elsevier*, 37, 39-58. New York.
- Weaver, C.E. & Beek, K.C. (1977).- Miocen of the S.E. United States: A model for chemical sedimentation in a peri-marine environment. *Sediment. Geol.*, 17, 1-234. Amsterdam.
- Weaver, C.E. & Pollard, L.D. (1973).- The chemistry of clay minerals. *Elsevier Scientific Publish. Co.*, 213 pp. Amsterdam.
- Wherry, E.T. (1917).- Clay derived from volcanic dust in the piesore of South Dakota. *J. Washington Acad. of Sc.*, 7, 576-583. Washington.
- Wirth, L. (1968).- Attapulgites du Senegal Occidental. *Lab. Geol. Fac. Sciences. Univ. Dakar, Rapp.*, 26, 55 pp. Dakar.
- Wollast, R.; Mackenzie, F.T. & Bricker, O.P. (1968).- Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth-surface conditions. *Am. Mineral.*, 53, 1645-1662.
- Yang, Z. & Xu, J. (1987).- Diagenetic transformation of early Permian sepiolite and its relationship with coal metamorphism-an example in Pingle Depression and its vicinity, south China. *Geochemistry*, 6, 65-75.
- Zhang, R.; Qiu, C.; Peng, C.; Day, G. & Yang, Z. (1985).- The characteristics of magnesium-rich clay in Liling area, Hunan province and a discussion on its genesis. *Bull. Yichang Inst. Geol. Mineral. Resources, CAGS*, 9, 237-278.
- Zoltai, T. (1981).- Amphibole asbestos mineralogy. In: "Amphiboles and Other Hydrrous Pyriboles" Veblen, D.R., ed. *Reviews in Mineralogy. Mineral. Soc. of America*, 9a, 237-278.
- Zwahr, H. & Schomburg, J. (1999).- Friedland clay vs bentonite. A competitor from NE Germany. *Industrial Minerals*, June, 381, 83-89. London.