

———— INSTITUTO DE ESPAÑA ————
REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES
—————

LA INVESTIGACION DE LA ARCILLA
Y DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA,
EN ESPAÑA

por el

EXCMO. SR. PROF. D. ENRIQUE GUTIERREZ RIOS

Discurso leído en la Sesión del 22 de mayo de 1985

Para su ingreso como Académico de Número

y contestación por el Académico

EXCMO. SR. PROF. D. FELIPE CALVO Y CALVO



MADRID 1985

I. S. B. N.: 84 - 398 - 3975 - 8
Depósito Legal: M - 16.722 - 1985

Imprenta IDEAL, S. A. - Chile, 27 - Telef. 259 57 55 - 28016-MADRID

LA INVESTIGACION DE LA ARCILLA
Y DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA,
EN ESPAÑA

Discurso pronunciado por el Excmo. Sr. D. Enrique Gutiérrez Ríos en la Sesión Pública celebrada para tomar posesión de la plaza de Académico de Número de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales el día 22 de mayo de 1985.

Excmo. Sr. Presidente:
Excmos. Sres. Académicos:
Sras. y Sres.:

El ingreso en esta Real Academia constituye uno de los más altos honores recibidos en mi vida científica. Por eso quiero comenzar estas palabras expresando mi gratitud a todas las personalidades que la integran.

Al incorporarme a este alto Organismo vuelvo a encontrar a muchos de los que comenzaron conmigo la investigación científica en aquella época difícil de nuestra posguerra, en el edificio construido por la Fundación Rockefeller, en los altos de Serrano.

En aquel edificio se reanudó, después de nuestra guerra, un trabajo investigador impulsado y dirigido por José María Albareda, Antonio Ríos Miró, Manuel Lora, Julio Palacios y José María Otero Navascués, que fue el núcleo inicial, en Madrid —en el campo de las ciencias físicas y químicas—, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Tuve así la fortuna de ser testigo, desde mi modesta condición de becario, del nacimiento del Consejo.

Años después, a finales de los cincuenta, fui testigo también de las gestiones de Albareda para la constitución de la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica —de la que Manuel Lora fue primer Presidente—. El nuevo Organismo nacía como instrumento para financiar, con mayor amplitud de lo que podía hacerlo el Consejo, la investigación científica universitaria, la investigación en la industria española y la relación de ésta con los organismos nacionales de investigación. Hay ahora, en muchas Universidades españolas, una investigación científica de muy alto nivel que es, en gran parte, fruto de la actividad de este Organismo.

El Dr. Marañón, de quien se cumplen ahora los veinticinco años de su muerte, decía en una ocasión muy solemne: «Nada hay más difícil en nuestros días, porque la pasión viene perturbando, desde largo atrás, que el reconocimiento de la justicia; nada hay más

difícil que esto tan sencillo de decir, cuando debe decirse, que las cosas son como son. Y es lo cierto —sigue diciendo el Dr. Marañón— que en nuestro país no han tenido nunca los hombres de ciencia tantas posibilidades de trabajar y de ser ayudados por el Estado en sus afanes como bajo la tutela del Consejo.» Y continuaba el Dr. Marañón: «Su ejecutor, incansable, atento a todos los detalles, abierto a las sugerencias, cualesquiera que fuesen; sobre todo, lleno de un entusiasmo callado, discreto, pero sin desmayo, ha sido José María Albareda.» «Supo [], en estos tiempos difíciles, eludir no ya los impulsos de la pasión, lo cual es condición habitual de los hombres dignos, sino alcanzar lo que es más arduo todavía: ignorar que esa pasión existe y realizar su obra con la serenidad que exige el sentido universal de la ciencia.»

He pensado que la mejor forma de rendir homenaje, en esta ocasión para mí tan importante, a José María Albareda, mi maestro, y a las personas que antes he nombrado, partícipes con Albareda del actual resurgimiento científico de España, era trayendo aquí, a esta alta tribuna, esas palabras del Dr. Marañón.

Permitidme recordar también ahora a dos destacados maestros que, porque su magisterio fue muy difusible, han dejado una huella profunda en la ciencia española contemporánea desde la posición de químicos inorgánicos. Me refiero a Enrique Moles y a Emilio Jimeno. Los dos participaron en las actividades de esta Real Academia desde el ámbito de la Química Inorgánica y los dos fueron antecesores míos en la Cátedra de Química Inorgánica de la antigua Universidad de Madrid.

Uno de los campos de investigación de mayor desarrollo en España, durante las últimas décadas —a juzgar por el número de investigadores, de laboratorios y el volumen de publicaciones en revistas especializadas— ha sido el relativo a la arcilla y a sustancias naturales análogas.

Los llamados minerales de arcilla constituyen un importante grupo de compuestos naturales inorgánicos —también llamados *filosilicatos*— que están siendo en el mundo objeto de amplia investigación básica, por el interés de sus características estructurales, relacionadas con muy importantes propiedades.

Pero, además, son materias primas de *materiales* y de productos industriales tan variados y de tanta importancia como: aisladores eléctricos y térmicos; vidrios industriales y de uso doméstico; refractarios; materiales de construcción; cerámica de usos domésticos e industriales (incluidas las llamadas de *alta tecnología*); *tierras de moldeo* para la industria metalúrgica; *lodos de sondeo*, en perforaciones petrolíferas; catalizadores y soportes de catalizadores en la industria petrolquímica y en la de la explotación de la hulla; aditivos de plásticos de caucho y de papel, pesticidas para la agricultura; decolorantes y emulsionantes en las industrias cervecera, vinícola, azucarera, así como en las de pinturas, cosmética y productos farmacéuticos.

La relación anterior no es completa, pero sirve para juzgar la importancia de la arcilla y, en general, de los filosilicatos, como materias primas para la industria.

Al lado de materiales de bajo precio, pero de muy alto volumen de producción, obtenidos de la arcilla, como el ladrillo ordinario o el cemento, figuran otros que, por el contrario, su demanda es reducida, pero son muy costosos por la laboriosa preparación, como la cerámica llamada de *alta tecnología*.

La gran importancia económica de esa variedad de productos industriales, confiere muy alto valor a los yacimientos de filosilicatos como

reservas naturales que, en España, sólo es superada por el carbón y algunos minerales metálicos estratégicos.

España es uno de los primeros países europeos en riqueza y variedad de yacimientos de minerales de la arcilla. Sin embargo, la valoración industrial de ellos exige la caracterización de sus especies constitutivas y la investigación de procesos de aislamiento y purificación. Depende, por tanto, del volumen de investigación básica existente.

A esto hay que atribuir que la posición de España en riqueza de esta clase de yacimientos se haya destacado y hecho económicamente muy importante a lo largo de los últimos cuarenta años —paralelamente al desarrollo industrial, y al volumen y a la calidad de la investigación básica existente sobre tales especies naturales, como indico después—.

Además de este aspecto industrial, la arcilla es el constituyente activo, coloidal inorgánico de los suelos; con un papel primario en la nutrición de las plantas. En el valor nutriente y en la adecuación de los tipos de suelos a cada clase de cultivo, la naturaleza de la arcilla, aunque no es factor único, es uno de los más importantes. En los Estados Unidos de América —donde la aplicación de la investigación científica al sector agrario, en todas sus vertientes, ha alcanzado los niveles más altos— sus centros de investigación agrícola cuentan, por lo general, con investigadores muy destacados en aspectos estructurales básicos y propiedades de los minerales de la arcilla.

Como testimonio personal de esto, puedo indicar que, aunque nunca me he dedicado directamente a investigaciones agrícolas, he trabajado en la *Plant Industry Station*, Beltsville, Mass. —un organismo dependiente del Ministerio de Agricultura de los EE. UU. de América—. Allí (era finales de los años cuarenta) investigaba Sterling B. Hendricks, que había sido el más destacado discípulo de Linus Pauling, en la época en la que éste se dedicaba a la investigación de estructuras cristalinas de compuestos inorgánicos, actividad que inició como discípulo directo de Bragg, en Manchester. También en Europa: en la *Rothamsted Experimental Station*, en Haperden, han trabajado Green-Kelly, McEwan, Brown, etc.

La arcilla y, en general, los filosilicatos, es un campo de estudio *interdisciplinar*. En él confluyen muy diversas ramas de la ciencia, como: Cristalografía, Química Inorgánica y Mineralogía; Geología sedimentaria y Estratigrafía; Edafología, Química agrícola y Fisiología de la nutrición vegetal; Química de *materiales* y Química Industrial; Física del suelo y, en relación con ella, ingeniería de construcciones civiles. Tiene, incluso, relación instrumental con las ciencias humanas en ciertos aspectos de la historia de la civilización como la Arqueometría, que incluye la Ciencia de los materiales arqueológicos obtenidos con arcilla.

Todos estos aspectos en su amplia variedad de aplicaciones, se cultivan actualmente en España.

Me ha parecido que ante este alto organismo, que congrega a tan eminentes cultivadores de todas las ciencias fisicomatemáticas y naturales, podría ser oportuno —en una ocasión para mí tan honrosa— ofrecer una visión de conjunto del desarrollo y volumen actual, de uno de los campos de investigación que, como he indicado antes, ha adquirido en España gran volumen, en sus múltiples vertientes científicas y tecnológicas, y al que, por haber tenido alguna participación en sus comienzos, he estado siempre muy próximo.

Parte de las investigaciones que me propongo exponer están comentadas —por su carácter estrictamente químico— en el libro de don Manuel Lora-Tamayo, Presidente de esta Real Academia, publicado en 1981, con el título: *La Investigación Química Española* (1).

En el origen de esta actividad investigadora, están los trabajos de José M.^a Albareda, iniciados en 1928 en Bonn, con Kappen, como becario de aquella Universidad; continuados en el politécnico de Zurich (*E. T. Hochschule*), en 1930, con beca de la Junta para *Ampliación de Estudios*, y en la *Rothansted Experimental Station* de Haperden, en 1932, con beca de la Fundación Ramsay. Parte de estas investigaciones estaban incluidas en el curso 1935-36, que sobre *Química del Suelo* desarrolló Albareda en esta Real Academia, en la Cátedra «Conde de Cartagena».

Precisamente, en la época en que Albareda hacía contacto con los más prestigiosos laboratorios de investigación de arcillas de suelos, se estaba produciendo el tránsito de la consideración de la arcilla como gel amorfo, originado por precipitación de suspensiones acuosas coloidales de sílice y alúmina, al descubrimiento de su naturaleza cristalina.

El concepto de componente coloidal amorfo de los suelos, constituyó la base de la larga trayectoria investigadora de Wiegner (2) y de Mattson (3). Sin embargos, Ross (4) descubrió por difracción de rayos X, en 1928, que en la arcilla de los suelos existen minerales —como la *caolinita*, por ejemplo— que se encuentran también en grandes yacimientos, conocidos y explotados desde muy remota antigüedad y que, desde hace más de dos siglos, están siendo estudiados en sus aspectos geológicos.

En 1930, Pauling estableció, basándose en consideraciones cristaloquímicas, un esquema básico, general, de la estructura de la caolinita, en concordancia con los datos de difracción de rayos X, obtenidos por Hendricks un año antes. Aquel mismo año, también Pauling estableció la estructura de las láminas de mica y de pirofilita. El primer modelo estructural de la montmorillonita —otro de los importantes minerales de la arcilla— fue ideado por Hofmann y col. (5), en 1933. Este modelo permitía interpretar los dos tipos de líneas observadas por difracción

de rayos X, las sucesivas *reflexiones basales* 001, que varían de posición con el contenido de agua, y las *reflexiones generales* hk0, invariantes, correspondientes a las de la pirofilita. El punto de vista de Hoffmann fue aceptado pero modificado por Marshall en 1935 y por Hendricks en 1942, para interpretar las características propiedades de la montmorillonita. Sin embargo, persiguiendo el mismo objetivo Edelman y Favejee habían propuesto en 1940 un modelo diferente.

La década de los treinta había sentado las bases de la investigación por difracción de rayos X de la estructura cristalina de los minerales de la arcilla. Pero el problema ha continuado hasta el momento actual.

1. ESTRUCTURA CRISTALINA

Antes de hacer referencia a la contribución española al aspecto básico, estructural, de los filosilicatos, creo interesante recordar que la dificultad del problema reside en que la gran mayoría de estos minerales son polvos cristalinos, de baja simetría, con caracteres químicos y estructurales, que aumentan las causas de indeterminación para la resolución de la estructura (incluso con los actuales difractómetros automáticos de polvo). Son limitaciones inherentes a las características de los cristales que obligan a utilizar supuestos o modelos que, elaborados mediante conceptos generales de cristalografía estén de acuerdo con los datos de difracción de rayos X observados.

Estos supuestos son, frecuentemente, susceptibles también de comprobación experimental, en aspectos parciales, por otros métodos. La iniciativa y la imaginación del investigador desempeñan, en estos problemas, un papel primario.

En los años cuarenta, las investigaciones promovidas por Albareda en Madrid —en la Sección de Químicas de Suelos, del Instituto de Física y Química, primero, y en el Instituto de Edafología después— comenzaron a cristalizar en grupos de trabajo nuevos. Uno de éstos fue mi primera Cátedra de Química Inorgánica en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. Allí, uno de los primeros colaboradores, Francisco González García, hizo una observación de carácter químico que fue después base de importantes resultados de carácter estructural.

La observación consistía en que la deshidratación de la montmorillonita puede hacerse irreversible si los cationes de cambio originalmente existente se han sustituido por otros como Li^+ o Mg^{2+} , de campo electrostático muy intenso. La situación que se alcanza es semejante a la de las micas: en éstas, el espaciado basal 001 es invariable, por

ser inaccesible a las moléculas de agua el espacio interlaminar. Este resultado, que formaba parte de su tesis doctoral, fue publicado por el autor en 1949 (6) y desarrollado después con detalle por él mismo, en colaboración con Salvador González García, en 1953.

Basándose en esta propiedad Green-Kelly (7) en Inglaterra, estableció en 1953 un método, muy ampliamente utilizado (8) para diferenciar la montmorillonita de otras especies o miembros de su grupo, con láminas de características similares.

Ese estado, alcanzado por deshidratación de la montmorillonita—que en la bibliografía actual se denomina de *láminas colapsadas*—tiene, además, un importante aspecto estructural. El desorden en la disposición relativa de las láminas y la variación del espaciado *basal*, *c*, existente en la montmorillonita por la hidratación, desaparecen. Se establece un espaciado basal invariable de láminas ordenadas, de 9,6 Å en el caso del litio y 9,8 Å en el magnesio, con los correspondientes órdenes sucesivos de reflexión.

Puesto que en los silicatos laminares cada cristal está formado por paquetes o agregados de láminas, para su caracterización por difracción de rayos X es importante que los agregados estén orientados. Con este fin se habían establecido para los silicatos hidratados métodos basados en la formación de complejos interlaminares con sustancias orgánicas, que desplazan a las moléculas de agua situadas en el espacio interlaminar. McEwan (1944), utilizó glicerol y Bradley (1954), etilenglicol. Aunque estos trabajos condujeron a importantes métodos generales de identificación como habré de comentar después, los agregados orientados formados por deshidratación, según las investigaciones de González García, son cristales puros; lo que les confiere especial interés cristalográfico.

Nuestro contacto posterior con McEwan en 1950, en Amsterdam, con ocasión del «IV International Congress of Soil Science» —en el que los minerales de la arcilla ocupaban lugar muy destacado— fue origen de una larga colaboración que contribuyó mucho al desarrollo en España de aspectos importantes de la investigación en filosilicatos.

Cuando McEwan dejó Haperden, para trabajar en Granada, en la Cátedra de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias y en la Estación Experimental del Zaidín, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, eran los comienzos de los años cincuenta. Entonces —después de grandes dificultades materiales que mis primeros colaboradores habían logrado superar con su trabajo entusiasta—, disponíamos ya de un difractómetro de rayos X con cámaras para polvo y de un equipo automático de ATD construido por Girela, utilizando un sistema de regulación que adquirí en Norteamérica, con los fondos de pensionado.

De esta época proceden, además de otras investigaciones, a las que

después haré referencia, las fundamentales realizadas por McEwan en colaboración con Ruiz Amil, Guerrero y Ramírez, sobre interestratificación de silicatos laminares.

Si no se considera su carga eléctrica, las láminas de pirofilita, de montmorillonita, vermiculita y de las micas, tienen estructura semejante y cabe suponer condiciones de formación análogas. Gruner en 1934; Alexander, Hendricks y Nelson, en 1939; y Nagelsmit en 1944, entre otros, descubrieron la existencia de silicatos de láminas mixtas: mica-vermiculita y mica-montmorillonita.

El fenómeno adquirió mayor amplitud al ser observadas láminas de hidróxidos, de tipo gibsita o brucita entre láminas de tipo montmorillonita, y de mica, incluso de caolinita, con formación de interestratificación: mica-clorita, vermiculita-clorita, montmorillonita-clorita, mica-montmorillonita-clorita, así como caolinita-clorita.

La observada interestratificación en paquetes de láminas, que representa intercrecimiento de cristales, amplía la dificultad de interpretación de los diagramas de difracción de rayos X, pero aumenta su interés.

Hendricks y Teller, en 1942, y Méring, en 1949, habían establecido el método de la llamada «función de mezcla» que expresa el efecto de las láminas mixtas sobre las intensidades de las difracciones de rayos X. Posteriormente, en investigaciones realizadas en gran parte en Granada, McEwan aplicó transformadas de Fourier al cálculo de la «función de distribución de distancias interlaminares», mediante las intensidades y los espaciados basales 001, de los diagramas de difracción de rayos X (9).

Poco después, hubo una larga colaboración de McEwan, Ruiz Amil, A. Guerrero y A. Ramírez, cuyo primer resultado fue poner de manifiesto que mediante transformadas de Fourier, era posible calcular también la «función de mezcla», lo que significaba que los otros métodos conducían a resultados equivalentes a este otro, más general (10). Esta colaboración culminó en la publicación del libro editado en 1967, en Madrid, en español y en inglés, titulado: «Curvas de difracción de rayos X para análisis de estructuras interestratificadas» (11). Este libro ha tenido la más amplia difusión en los laboratorios dedicados a trabajos relacionados con silicatos laminares; en él se hace una amplia aplicación de la teoría de la difracción de rayos X a cristales con láminas mixtas; especialmente a los casos más frecuentes en minerales de la arcilla.

Como complemento, Martín-Vivaldi y McEwan, establecieron un simbolismo y una nomenclatura para filosilicatos interestratificados (12).

De la importancia de la colaboración de Ruiz Amil en las investigaciones realizadas por McEwan sobre interestratificación es prueba el que aquél figure como coautor en el capítulo dedicado a *minerales de*

la arcilla interestratificados, del libro «The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals», editado por Brown, en 1961 (8). Y, así mismo, en el capítulo, con el mismo título, del libro, «Soil Components», tomo II: «Inorganic Components»; editado en 1975 (12).

Entre las primeras aplicaciones de la interestratificación de minerales de la arcilla a la Geología —que figuran citadas en la ya mencionada monografía de la Mineralogical Society (8)— están las investigaciones de Martín-Vivaldi sobre cloritas en los sedimentos triásicos del litoral catalán (13). Después Paneque (1961) descubrió minerales estratificados en suelos calizos españoles, y Rodríguez Gallego y Alias (1965) interestratificación mica-beidellita en arcilla de Níjar (Almería).

A partir de entonces se despertó el interés, en Geología sedimentaria, por la interestratificación de los minerales de la arcilla. Martín Vivaldi contribuyó mucho a desarrollar en España el contacto entre las investigaciones básicas estructurales de minerales de la arcilla, y problemas geológicos, como indicaré después.

La interestratificación ha sido también investigada mediante formación de compuestos interlaminares con aminas alifáticas —una línea de investigación que ha tenido amplio desarrollo en España como propiedad de las sustancias laminares. Aplicada al fenómeno de la interestratificación, por Aragón, Vitón, de Miguel y Ruiz Amil, entre otros, ha conducido además a importantes resultados: al aumentar el número de átomos de carbono de la amina, aumenta el espaciado basal, y, por tanto, los sucesivos órdenes de reflexión.

J. L. Martín Vivaldi (que fue también uno de mis primeros colaboradores en Granada) después de su tesis doctoral y de iniciarse en aplicaciones de la mineralogía de arcillas, trabajó en Beltsville en cuestiones inicialmente orientadas a aspectos estructurales.

Antes he indicado que la dificultad de realizar el análisis directo de la estructura cristalina de la montmorillonita y otros minerales de la arcilla, por difracción de rayos X, hacía necesario —además de otros métodos físicos complementarios— la investigación de propiedades directamente relacionadas con las estructuras previsibles. Precisamente la modificación de Edelman y Favejee a la estructura de la montmorillonita propuesta por Hofmann y Favejee a la estructura de la montmorillonita era un intento de explicar, por la existencia de grupos OH en la superficie de las láminas, la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno, con moléculas de agua, y explicar así la alta capacidad de hidratación, característica de la montmorillonita.

Martín Vivaldi había hecho en el trabajo que constituyó su tesis doctoral un detallado estudio cuantitativo de la hidratación de la montmorillonita en atmósferas de muy diferentes presiones parciales de vapor de agua. La conclusión fue que los cationes de cambio desempeñan el principal papel en el proceso de hidratación y que para la participación de las láminas bastaba considerar la carga negativa existente

en la superficie, según el modelo final de Hendricks; sin que fuera necesario suponer la existencia de grupos OH en la superficie, como sugerían Edelman y Favejee.

Con Hendricks realizó Martín-Vivaldi en Norteamérica, muy laboriosos trabajos de metilación de montmorillonita y otros silicatos laminares. Los resultados no correspondían tampoco con la existencia de grupos OH en la superficie de las láminas, supuesta por Edelman y Favejee. Estas investigaciones —que proporcionaron también resultados relativos a la estructura de la superficie y a propiedades catalíticas de la montmorillonita ácida— constituyen, probablemente, el último trabajo orientado a esclarecer el problema de las dos estructuras propuestas para la montmorillonita, si bien en la revisión ofrecida por Brindley (1950) dos años antes, era ya patente que la estructura propuesta por Hofmann y otros —entre ellos Hendricks—, era ya la generalmente aceptada.

Las limitaciones del método de difracción de rayos X para el conocimiento de la estructura atómica de los filosilicatos —por las causas ya comentadas—, se refieren, además, a otros aspectos de especial interés, como la orientación de los grupos OH de la capa octaédrica y la distribución de los iones metálicos en las capas octaédricas y tetraédricas de las láminas de los filosilicatos.

Por lo que se refiere a la orientación de los OH, la limitación se extiende también al método de difracción de neutrones. Sin embargo, los trabajos de Serratosa con Bradley (22) han mostrado que por espectroscopía infrarroja es posible obtener importante información sobre esta cuestión. Aunque en este tipo de sustancias el espectro infrarrojo es en general, de características muy complejas, hay casos particulares que ofrecen más clara interpretación, y las estrechas relaciones estructurales existentes, en muchos grupos de filosilicatos, permiten atribuir cierta generalidad a los resultados obtenidos sobre la orientación de los grupos OH en esos casos simples particulares.

Rausell-Colom (31) realizó en Australia, en los laboratorios de Norrish, importantes investigaciones sobre el desplazamiento del potasio interlaminar de las micas, que ponía de manifiesto la influencia de la diferente orientación de los grupos OH en las micas trioctaédricas y dioctaédricas (investigada por Serratosa con Bradley), así como de la presencia de fluor, en sustitución de OH, sobre la intensidad de las fuerzas de unión del potasio en el espacio interlaminar.

Serratosa y Viñas (23) han mostrado, asimismo, que es posible por IR conocer la participación de enlaces de hidrógeno en la unión de sucesivas capas de tipo *mica* con las de tipo *brucita*, en las *cloritas*.

Sobre la otra cuestión indicada —la distribución de cationes en las posiciones de las capas octaédricas y tetraédricas— los trabajos de Sanz y de Serratosa (24) (25) (26) mediante el análisis de los espectros de

resonancia magnética nuclear (NMR) ha conducido a notables resultados, en el conocimiento de la distribución de los cationes Fe^{2+} , en las dos posiciones octaédricas de las micas (M_1 , formada por cuatro oxígenos y dos OH en posición *trans*; y M_2 con los OH en posición *cis*), y la distribución de Si y Al en las capas tetraédricas.

Estos trabajos, que constituyen actualmente una de las principales directrices de investigación del nuevo Instituto de Físico-Química Mineral del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (que tuvo su origen en el Instituto de Edafología) están mostrando las grandes posibilidades de la espectroscopía IR y de NMR, para el conocimiento de la estructura de filossilicatos, como complemento de los métodos de difracción de rayos X.

I. Tellería y C. de la Calle —procedentes del Instituto de Química Inorgánica— han trabajado sobre aspectos distintos, aunque complementarios, de la estructura de vermiculitas por difracción de rayos X. Los trabajos de C. de la Calle se refieren, especialmente, a la disposición relativa de las láminas en fenómenos *orden-desorden*. En vermiculitas con láminas ordenadas obtiene diagramas de cristal único, con celdilla unidad que contiene átomos de diferentes láminas. Estos trabajos han sido realizados, tanto en vermiculitas naturales, como en las obtenidas por métodos químicos a partir de flogopitas, estableciendo así relaciones estructurales y químicas entre micas y vermiculitas.

Algunas de las publicaciones de autores españoles, sobre estas cuestiones (16) (17) (18) (19) (20), han tenido muy amplia difusión (21).

La sepiolita, conocida desde hace mucho tiempo, fue estudiada y caracterizada por difracción de rayos X en 1936; y la estructura cristalina se estableció, en sus bases esenciales, en 1955 (109).

En 1956, Martín Vivaldi y Cano Ruiz elaboraron su fórmula mineralógica, basada en datos analíticos de numerosas muestras de diversos países, incluidas las españolas, y establecieron interesantes relaciones estructurales entre silicatos laminares y de estructura fibrosa (111); en el mismo año, describieron las características estructurales y energéticas del agua contenida (112).

Posteriormente, Martín Vivaldi y J. Linares (113), encontraron en las bentonitas de Almería cristales formados por interestratificación al azar, de sepiolita y atapulgita.

Estas investigaciones, de la escuela de Martín Vivaldi, que figuran incorporadas a la bibliografía general (65) como aportación fundamental al conocimiento de estos silicatos, son expresión de la admirable intuición del autor para elaborar modelos concordantes con los datos experimentales existentes. En aparentes detalles, que habían pasado inadvertidos a muchos, su penetrante capacidad de observación encontraba la clave para la solución del problema buscado.

El editor de la monografía «The electron-optical investigation of

clays», encargó el capítulo 8 —titulado «Palygorskita and sepiolite (the hormites)»— a Vivaldi, quien lo escribió en colaboración de R. H. S. Robertson (114). El artículo aunque se refiere especialmente a microscopía electrónica y al valor del método para la caracterización de estos minerales fibrosos, contiene datos cristalográficos y la descripción de los caracteres estructurales, así como una exposición de métodos de síntesis, y de las investigaciones sobre la génesis natural.

2. PROPIEDADES DE SUPERFICIE

a) Hidratación

Son muy numerosas las investigaciones realizadas en el mundo sobre el fenómeno de la hidratación de filosilicatos con cationes de cambio. Una contribución muy amplia al conocimiento de este fenómeno, en el caso de las montmorillonitas —tanto en equilibrio con atmósferas de diferentes presiones parciales de vapor de agua, como en contacto con agua líquida—, fueron los trabajos realizados con Martín Vivaldi (27) (28). En ambos se puso de manifiesto el importante papel de los cationes de cambio y, en el segundo, que el fenómeno de la inhibición transcurre mediante tres etapas sucesivas por su diferente velocidad: capilaridad, hidratación interlamina y ósmosis.

También F. González García realizó investigaciones comentadas antes (6) sobre la deshidratación y rehidratación de montmorillonitas en relación con la naturaleza del catión de cambio. Estas investigaciones, continuadas con S. González García en la cátedra de Química Inorgánica de Sevilla, fueron la iniciación de la amplia actividad investigadora que se realiza en el Centro de Investigación del «Cortijo del Cuarto», orientado hacia aplicaciones agrícolas y en la Sección de Química Inorgánica del CSIC, vinculado a la cátedra de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla, como se indica después.

Asimismo, Hoyos de Castro y Rodríguez Martínez realizaron importantes investigaciones sobre el agua interlamina en relación con la naturaleza de los cationes de cambio y el tratamiento térmico en montmorillonitas y caolinitas (29) (30).

Las investigaciones sobre orden-desorden en vermiculitas, comentadas antes, realizada por C. de la Calle y col., están relacionadas con la hidratación de los cationes existentes en el espacio interlamina (16) (17) (18) (19).

Una consecuencia de la capacidad de hidratación y del pequeño tamaño de las partículas cristalinas de muchos filosilicatos, como la

montmorillonita, son las propiedades coloidales de éstos en medio acuoso. Ruiz Amil estudió con McEwan en Granada la adsorción interlaminaar de mezclas agua-acetona-NaCl, por montmorillonita sódica. La montmorillonita se hincha formando un *gel* por la penetración de agua entre las láminas individuales. Después del hinchamiento las láminas permanecen aproximadamente paralelas, lo que hace posible conocer su estructura por difracción de rayos X (32), con aplicación de transformados de Fourier (33).

Rausell-Colom y Norrish, de Australia, construyeron un difractor de bajos ángulos (34) para la investigación de geles de montmorillonita. El método permitía encontrar la función $W(R)$ de distribución de distancias interlaminares (35). Posteriormente, Sáez, Iglesias y Rausell, del Instituto de Físico-Química Mineral, y Pons, de la Universidad de Orleans, han ampliado notablemente la interpretación teórica de los resultados obtenidos por difracción de rayos X a pequeños ángulos, de geles de montmorillonita y de vermiculita (36). Estas investigaciones han proporcionado importantes informes sobre las fuerzas que actúan entre las micelas, y la confirmación experimental de la teoría de la «doble capa».

Es interesante hacer notar que el desarrollo de estas investigaciones fundamentales sobre la estructura de geles, han sido consecuencia de una amplia colaboración internacional basada, principalmente, en estancias de McEwan en Granada, de Rausell en Australia, de Pons en Madrid y Serratos en Norteamérica.

b) Adsorción interlaminaar de compuestos orgánicos

Este es uno de los más amplios capítulos de la Química de superficie de filosilicatos, en el que la participación española ha sido muy numerosa. Se inició en Granada antes de 1956, por L. Ros y col. (37) con acetona y montmorillonita, utilizando un método dinámico, para la determinación de la acetona adsorbida en fase de vapor, semejante al de BET para la medida de superficies específicas de sólidos (38). La continuación de ese trabajo en Granada, Madrid y Málaga, con acetona y otros líquidos orgánicos y diferentes silicatos con cationes inorgánicos y orgánicos (empleando datos de paramagnetismo, en el caso de cationes de transición), ha conducido al conocimiento de la disposición y la cantidad de moléculas orgánicas en el espacio interlaminaar y, especialmente, el fundamental papel de las cationes de cambio en estos complejos de adsorción (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) [véase (65 b) p. 215].

Actualmente estas investigaciones están siendo objeto de nuevo

desarrollo por A. Rodríguez y col. en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Málaga.

M. I. Tellería y col. realizaron por primera vez investigaciones sobre formación de complejos interlaminares con amoníaco líquido en muestras homoiónicas preparadas en este disolvente (50) y el desplazamiento del amoníaco coordinado a los cationes de cambio por piridina (51). En ellos se pone de manifiesto la coordinación del amoníaco y de la piridina, al catión de cambio.

Paralelamente a estos trabajos, se realizaron en los mismos laboratorios, otros, también sobre compuestos interlaminares de filosilicatos y otros sólidos laminares, pero orientados, especialmente, a la disposición de las moléculas orgánicas en el espacio interlaminar —deducida de la variación del espacio basal—, prescindiendo de la cuestión relativa a la cantidad de moléculas entre las láminas y del papel de los cationes de cambio. Esta línea investigadora, que ha tenido mucha importancia y rápido desarrollo, fue iniciada por McEwan, Cano, Ruiz y Aragón en la cátedra de Química Inorgánica de Granada y continuada en el Departamento e Instituto de Química Inorgánica del CSIC, en Madrid, por los mismos investigadores.

Actualmente está siendo desarrollada desde otros puntos de vista muy interesantes, por Aragón y col., en el Instituto de Química Inorgánica como se indica más adelante.

Después de un estudio sistemático de la adsorción de moléculas polares por ácido grafítico, iniciado por Cano Ruiz con McEwan (52) (53) (54) con la colaboración posterior de Aragón (55), dichos autores ampliaron estas investigaciones a la montmorillonita, con resultados muy similares (56). Se producen dos tipos de complejos denominados α y β . Los autores deducen por la magnitud del espaciado basal que en los complejos α , las moléculas orgánicas hacen contacto en toda su extensión, con la lámina de silicato, mientras que en los complejos β sólo hay contacto por el grupo polar de la molécula orgánica. Por otra parte, McEwan y Aragón, suponen la existencia de transición de fase (líquido a sólido) en el espacio interlaminar cuando el número de átomos de carbono de la amina es de 10. La suposición está apoyada por las características de la difracción de rayos X, en la región de 4,3 Å, que se atribuye a la sustancia orgánica adsorbida (56). Estas investigaciones sobre el cambio de fase de la sustancia orgánica interlaminar fueron ampliadas posteriormente por Aragón y col. (57) (58) (59).

Un aspecto interesante de la Química de los filosilicatos es la investigación de la adsorción sobre la superficie laminar modificada por metilación, etilación o fenilacilón. Estos trabajos, realizados especialmente por Aragón y col. (62) (63) (64), han tenido amplia resonancia (65 a) (65 b). En ellas participaron, en sus etapas de formación, los investi-

gadores de Chile, H. Castro y R. Espinoza, que posteriormente fueron nombrados profesores universitarios en aquel país.

Desde 1970, Aragón y C. Vitón han realizado interesantes investigaciones sobre reacciones de compuestos organosilícicos con el agua interlaminar de montmorillonita y de vermiculita con diferentes cationes de cambio. Estos trabajos, entre los que destaca por su originalidad el realizado con difenilmetilsilano (67) y trifenilsilano (68), muestran que los cationes de cambio desempeñan un papel primario en las reacciones de hidrólisis estudiadas. Los compuestos obtenidos tienen elevada estabilidad térmica.

Los trabajos de F. Aragón y C. Vitón sobre hidrólisis de cianuro potásico adsorbido en el espacio interlaminar de montmorillonita y de ácido grafitico (69) han sido acogidos con interés, en relación con algunos problemas actuales de cosmoquímica, como la existencia de aminoácidos en la luna y en meteoritos (70). Aragón y col. identifican aminoácidos tanto en disolución como en el espacio interlaminar de montmorillonita, por reacción de suspensiones acuosas de montmorillonita con cianuro potásico, a temperatura moderada durante varios días.

Con ácido grafitico obtienen análogos resultados, pero el ácido queda reducido a carbono amorfo. Atribuyen la facilidad de la hidrólisis del cianuro potásico, y la formación de aminoácidos, a la orientación y condiciones energéticas favorables para la reactividad de las moléculas en el espacio interlaminar. En numerosos trabajos realizados por Aragón y S. Miguel, el cianuro de níquel produce, como los filosilicatos y el ácido grafitico, compuestos interlaminares, y el espacio interlaminar se comporta también como un medio favorable para algunas reacciones orgánicas. Entre estas se cuentan las reacciones estudiadas por F. Aragón y N. Evole (reflejadas en varias publicaciones), entre las que cabe destacar la polimerización de formaldehído con cresoles (71).

María Isabel Cruz, procedente del Instituto de Química Inorgánica de Madrid, trabajó sobre diferentes aspectos de mineralogía de arcillas, especialmente en propiedades de superficie, en Bélgica, Estados Unidos y Francia. Murió prematuramente en Orleans, siendo «Meitre de la Recherche», del CNRS.

S. González García —en el Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca y después en Granada, en la Facultad de Farmacia y en la Estación Experimental del Zaidín— ha desarrollado importantes investigaciones sobre factores que influyen en la formación de complejos interlaminares de filosilicatos con sustancias orgánicas, y su estabilidad térmica. Con sustancias de elevado momento dipolar y pequeño tamaño, como el dimetilsulfóxido estudia la naturaleza del catión de cambio en el valor del espaciado basal al formarse el complejo interlaminar, así como la estabilidad térmica de éstos (72). La aplicación de dimetil-

sulfóxido para diferenciar caolinita de clorita (72 b) ha tenido muy amplia difusión (65).

Complemento de estas investigaciones son los estudios termodinámicos y de la influencia de cationes de cambio de transición, realizados posteriormente con G. D. Cancela y M. J. Evangelista, en la Estación Experimental del Zaidín (73) (74).

Para conocer la influencia del tamaño de la molécula orgánica en la formación de complejos con vermiculita, S. González García y col. utilizaron diferentes fosfatos de alquilo. Sometiendo el complejo al vacío calcularon la cantidad de sustancia orgánica adsorbida y de los datos del espaciado basal llegaron a conclusiones sobre la orientación de la molécula orgánica en el espacio interlaminar del silicato (75) (76). Posteriormente utilizaron sulfato de metilo y de dimetilo en investigaciones análogas.

Entre los trabajos con aplicación agraria, de complejos interlaminares de sustancias orgánicas, con la arcilla de los suelos, destacan los realizados por J. L. Pérez Rodríguez y col. en el Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto, del CSIC, en Sevilla, sobre la adsorción interlaminar de ácidos húmicos por montmorillonita (77) (78) y de *pesticidas* por la arcilla de los suelos (79) (80).

J. D. López González y col. han realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada un extenso trabajo sobre interacciones de insecticidas con montmorillonita. Por la importancia del conocimiento de la contaminación de aguas y de productos agrícolas, por los insecticidas utilizados en agricultura, estas investigaciones tuvieron una amplia repercusión internacional y fueron objeto de contratos de investigación por el Departamento de Agricultura de Estados Unidos. Los resultados figuran en numerosas publicaciones, en su mayor parte en *Anales de Química*, en las décadas de los sesenta y los setenta.

M. C. Hermosín y col. (81) han estudiado las interacciones de silicatos fibrosos —atapulgita y sepiolita— con hidrocortisona. La degradación de la hidrocortisona, observada en preparados farmacéuticos que contienen atapulgita como excipiente, se debe, según los autores, a la oxidación del fármaco por el Fe(III) existente en el silicato. La sepiolita produce suspensiones acuosas con el producto, de igual viscosidad que con atapulgita, pero no se produce la degradación observada con ésta, por el contrario, se observa una importante adsorción, estabilizadora de la molécula orgánica, sobre la superficie del silicato.

La formación de derivados organosilicatos por unión por enlace covalente de moléculas orgánicas a la superficie de filosilicatos, es un aspecto importante de la Química de estos silicatos que está siendo objeto de investigación en sus aspectos básicos y aplicados. En el Instituto de Físico-Química Mineral del CSIC se han desarrollado *patentes*

sobre: «Procedimientos de fabricación de arcillas fibrosas organofílicas» y «Nuevo procedimiento de obtención de compuestos organominerales derivados del mineral sepiolita». Se refieren a la preparación de nuevos materiales mediante la modificación de la superficie de la sepiolita para su utilización como reforzante de plásticos y elastómeros.

Anteriormente se ha hecho mención a las investigaciones de Martín Vivaldi y Hendricks sobre metilación de montmorillonita (15) y de Aragón y Espinosa sobre fenilación (63). E. Ruiz-Hitzky y col. han obtenido, asimismo, compuestos covalentes de moléculas orgánicas y silicatos (82) (83) (84).

Análogamente al caso del agua pura, algunos líquidos orgánicos y sus soluciones acuosas forman geles con filosilicatos. J. A. Rausell y col. (84) han estudiado la gelificación de vermiculita en soluciones de ácido-aminobutírico. Miden la presión de hinchamiento, aplicando presión externa sobre el gel en la dirección del hinchamiento y simultáneamente, determinan la distancia interlaminar, por difracción de rayos X a pequeños ángulos. Con estos datos, los autores obtienen importantes conclusiones teóricas sobre formación e interacción de dobles *capas difusas* del catión de aminoácido sobre la superficie de las partículas del silicato. J. M. Serratosá tuvo a su cargo la *Chairman's Introduction de la Sec. Colloidal Properties and Surface Chemistry of Clay Minerals*, de la «VI International Clay Conference» de 1978.

c) Cambio iónico

En gran número de filosilicatos las láminas simples tienen defecto de carga positiva que es compensada por cationes externos. En numerosos minerales de la arcilla estos cationes pueden ser reemplazados por otros en suspensión acuosa o de otros líquidos polares. Este fenómeno que, como es sabido, recibe el nombre de *cambio iónico*, desempeña un papel fundamental en la nutrición vegetal y en propiedades coloidales características, que son base de numerosas aplicaciones industriales.

Además de investigaciones relativas a este fenómeno en suelos españoles —que se comentan más adelante—, ha sido también objeto de estudio en sus aspectos básicos.

Con J. Cano (87) realizamos en la Universidad de Granada un estudio de las propiedades termodinámicas del cambio iónico, utilizando una montmorillonita de Tidinit (Marruecos), cuyas características esenciales quedaron resumidas —después de numerosos estudios— en una publicación posterior (88). La conclusión es que en el equilibrio interviene el valor de los radios hidratados aparente de los cationes y, en consecuencia, es dependiente de la concentración de la disolución.

Sin embargo, los equilibrios de cambio iónico con intervención del

ión hidrógeno ofrecían algunos problemas adicionales. Estos equilibrios fueron investigados con montmorillonita y con resinas cambiadoras de cationes, con C. Pino, mostrando la posibilidad de determinar experimentalmente, la *actividad* del H^+ adsorbido en la sustancia cambiadora (89).

Estas investigaciones fueron objeto de una de las Conferencias Plenarias de la *III Reunión Internacional sobre la reactividad de los Sólidos* (90), a la que fue concedida la *Medalla de Oro de la Reunión*.

Relacionadas con las propiedades de cambio iónico son las investigaciones realizadas por J. D. López González y col. (91) sobre difusión de cationes y de aniones en *membranas cambiadoras*. Las investigaciones —que fueron objeto de numerosas publicaciones en *Anales de Química*— incluyen los aspectos cinéticos y termodinámicos del proceso.

d) Estudio de Superficie y de Propiedades Catalíticas

En este aspecto figuran las investigaciones iniciales de López González en la Universidad de Granada, después de una larga permanencia en el «National Bureau of Standar», en Washington. La instalación, en aquella Universidad, del método de Brunauer Emmett y Teller (38) para medida de superficies específicas de sólidos, por adsorción de gases —con los disposiciones necesarios para alta precisión— es, en cierto modo, antecedente del amplio desarrollo actual de la Química de superficies de sólidos, en España.

Madinabeitia, de la Universidad de Sevilla, trasladó el método a esa Universidad, después de la necesaria estancia en Granada; y Mata Arjona procedente de Granada, donde realizó su Tesis Doctoral, lo instaló en la Universidad de Madrid. En las tres Universidades mencionadas, el método fue punto de partida de la importante investigación, sobre superficie de sólidos, que se desarrolla actualmente en ellas. Después, esta clase de investigaciones fueron seguidas por T. Fernández en el actual Instituto de Físico-Química Mineral, y por J. G. de la Banda en las etapas iniciales del actual Instituto de Catálisis del CSIC.

Aunque la actual investigación española sobre superficie de sólidos se refiere a campos muy amplios —grafitos artificiales y naturales, ácido grafítico, molibdenita, y, sobre todo, de óxidos metálicos simples y mixtos, etc.—, la investigación de la superficie de silicatos y compuestos relacionados —como geles de sílice-alúmina— ha tenido también un volumen considerable por la importancia de estas sustancias como adsorbentes y como catalizadores.

Las investigaciones de J. D. López González se iniciaron con el estudio de los cambios de las propiedades de superficie de la montmorillonita por la acción de ácidos fuertes (92) (93). Por la importancia de estos tratamientos para la obtención de catalizadores y soportes de

catalizadores, posteriormente fueron también objeto de atención por García de la Banda en la entonces Sección de Catálisis del Instituto de Química-Física del CSIC.

F. González García, a partir de sus trabajos con G. Madinabeitia sobre actividad catalítica de montmorillonitas activadas en reacciones de hidrogenación, ha realizado en Sevilla una amplia investigación sobre propiedades de superficie de silicatos laminares y fibrosos, sus cambios por tratamientos térmicos y ácidos, y actividad catalítica.

Dentro de la escuela de López González en Granada —especialmente con sus colaboradores C. Valenzuela, F. Rodríguez-Reinoso, A. Jiménez-López, A. Ramírez-Sáenz y L. Zurita, entre otros— se ha realizado muy interesante investigación de la superficie de sepiolitas y sus cambios por tratamientos térmicos y químicos. Estas investigaciones son parte de otras muy extensas, que se refieren a otros materiales, entre ellos el carbón.

A. Mata Arjona y col. hicieron una amplia investigación en geles de sílice-alumina relativas a su estructura (mediante difracción de rayos X y análisis térmico diferencial), superficie específica y propiedades ácidas (94) (95). Atribuyen la observada exaltación de estas propiedades (que es base de la actividad catalítica de los materiales estudiados) a la existencia de aluminio tetracoordinado, estabilizado —hasta cierta proporción— por la sílice. Estas investigaciones fueron origen de las desarrolladas después por A. Mata con M. Alario, M. L. Veiga, M. Vallet, E. Otero y otros, sobre superficies de óxidos metálicos y que, en cierto modo, fueron germen del amplio desarrollo de la investigación actual sobre superficie y Química de sólidos que se realiza en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid bajo la dirección de M. Alario. Asimismo, las iniciadas de F. González García fueron punto de partida de una amplia investigación actual sobre superficie de óxidos metálicos que se desarrolla en Sevilla bajo la dirección de G. Munuera.

3. INVESTIGACION DE YACIMIENTOS

a) Minerales de la arcilla

La relación académica que por los años cuarenta existía entre el antiguo Protectorado de Marruecos y la Universidad de Granada (a cuyo distrito universitario pertenecían las ciudades españolas de Melilla y Ceuta), con desplazamiento de profesores para pruebas de grados de bachiller, dio ocasión a las primeras investigaciones de identificación mineralógica y génesis de bentonitas realizadas en España. Estos tra-

bajos iniciales se hicieron en la cátedra de Química Inorgánica de aquella Universidad (96) (97) (98) (99) (100) (88).

La parte inicial de estos estudios, que obtuvieron el Premio establecido por el «Patronato Juan de la Cierva» para investigación aplicada, 1948, están contenidas en un libro publicado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (101).

Poco después, Martín Vivaldi y F. González García caracterizaron como bentonita los yacimientos arcillosos existentes en la Sierra de Níjar, de la provincia de Almería (102) (103). Por su importancia, estos yacimientos han sido objeto de muy detallado estudio posterior, especialmente por Martín Vivaldi y col. (104) (105) (106) (107).

A partir de entonces se desarrolló una amplia investigación mineralógica de los yacimientos españoles de arcillas —en su mayor parte de aplicación cerámica— y de minerales de la arcilla; además de los de montmorillonitas indicados, de sepiolita, caolinita y de vermiculita, principalmente.

Estos estudios —junto a los de caracterización mineralógica de arcillas, de suelos y de sedimentos geológicos— han sido origen de investigaciones sobre nuevos métodos de identificación mineralógica; conocimiento de nuevos casos de interstratificación; relaciones entre la composición mineralógica y las constantes cristalográficas, y otros aspectos básicos en mineralogía y en Química de silicatos. Algunas de estas investigaciones han sido ya citadas.

Estos estudios han tenido además importante repercusión en la explotación y aprovechamiento industrial de esos yacimientos, de los que España es —como indiqué al principio— uno de los primeros países europeos en riqueza y variedad, y constituyen una de las principales reservas naturales de materias primas del país.

Los yacimientos de sepiolita, en la provincia de Madrid (Vallecas) y en Toledo (Cañadas de la Sagra) habían sido descritos por Calderón en 1910. La sepiolita de Vallecas fue utilizada, entre 1735 y 1808, como constituyente de la pasta cerámica de las famosas porcelanas del Buen Retiro, en Madrid (125). Martín Vivaldi y Cano realizaron en 1953 un estudio muy detallado de yacimientos españoles de sepiolitas (110).

La primera investigación que muestra la existencia de atapulgita (palygorskita) en España, es de F. González García y A. Peiró (123), en los depósitos sedimentarios de Lebrija, conocidos y utilizados desde muy antiguo («tierras de Lebrija») para clarificación de vinos. Como ha sido confirmado, posteriormente, por otros investigadores, en los yacimientos de Lebrija existe como constituyentes fundamentales sepiolita y atapulgita; minerales de mucha importancia como agentes decolorantes, absorbentes de aceites y de grasas industriales; soporte de catalizadores; vehículo de insecticidas, herbicidas y pesticidas, etc. Estas propiedades pueden ser exaltadas por tratamientos adecuados. Tanto algunas

de esas propiedades, como los tratamientos necesarios del material, han sido investigados por la escuela de F. González García, en Sevilla.

Otras importantes contribuciones al conocimiento de sepiolitas y atapulgitas españoles, son las de Fenoll y Martín Vivaldi (115), T. Fernández (116) y Serna y col. (117), sobre aspectos estructurales y propiedades físico-químicas; las de Martín Vivaldi y Fenoll (118) sobre estudios por análisis térmico diferencial. Sobre la caracterización de sepiolita por difracción de rayos X es interesante el trabajo de J. Galván y col., de la escuela de Amorós (119). Acerca de la génesis, destacan los trabajos de Huertas y col. (120) y de Galán y col. (121).

España es el primer suministrador de sepiolita del mundo y previsiblemente alcanzará una posición semejante en lo referente a atapulgita. El 90 por 100 de las reservas conocidas de sepiolita y el 50 por 100 de atapulgita, se encuentran en España (122). Sin embargo, como hace notar E. Galán y A. Ferrero (123), la importancia económica de las arcillas de sepiolita-atapulgita ha sido ignorada por el mapa de minerales industriales españoles (IGME, 1974).

E. Galán, uno de los más destacados alumnos y colaboradores de Martín Vivaldi, ha publicado una revisión muy completa de los yacimientos, características, génesis y usos de sepiolitas y atapulgitas (palygorskita) españolas (124).

Las más importantes arcillas decolorantes son las constituidas por bentonita y por sepiolita-atapulgita y minerales relacionados. En Estados, el 90 por 100 de estas arcillas se emplean en refinerías de petróleo y el 10 por 100 restante en los usos indicados antes.

El estudio de yacimientos de vermiculita se inició en España en las de Beni Buxera, por A. Hoyos, F. González García y J. L. Martín Vivaldi (126). Después, F. González García y col. identificaron vermiculita, como principal constituyente, en yacimientos arcillosos de Burguillos del Cerro (Badajoz) (127).

De gran importancia son los yacimientos de caolín, conocidos en España desde épocas muy remotas. De ellos existen excelentes estudios geológicos, entre los que destaca el de S. Calderón (128). La primera publicación con referencia exclusiva a caolines españoles que incluye datos de las nuevas técnicas de investigación, cristalográficas y químicas —aplicadas desde los años cuarenta en España—, se debe a Martín Vivaldi (129). La publicación comprende características de cristalinidad del mineral, composición química y minerales que le acompañan, en cada yacimiento. En estos aspectos destacan las investigaciones de V. Alexandre Ferrandis y col. en el Instituto de Edafología (que formaban parte de las que dieron origen al actual Instituto de Cerámica y Vidrio); las de J. I. Fernández Alonso y col. en la cátedra de Química-Física de la Universidad de Valencia (en relación con la industria cerámica de

la región); las de Hoyos y col., el propio Martín Vivaldi y col., en Granada; y F. Gómez Ruimonte, en Madrid.

La indicada comunicación de Martín Vivaldi, recoge además, interesantes datos estadísticos de producción, de yacimientos en explotación desde 1900, y de importación y exportación, desde 1940. También ofrece datos sobre principales aplicaciones de los caolines por la industria nacional.

Después, entre 1973 y 1975, Martín Vivaldi publicó con E. Galán una serie de ocho artículos en el Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (130) —los últimos aparecieron un año después de la prematura muerte de Martín Vivaldi—. Estos artículos constituyen todavía la más completa información sobre las reservas españolas de caolín y de la investigación realizada en España sobre este producto nacional, en sus distintos aspectos —geológicos, cristalográficos, químicos, económicos, etc.—.

España ocupa el octavo lugar entre los productores mundiales de caolín, con aumento hasta los últimos años. En 1964, la producción nacional fue de 140.927 Tm.; en 1970, de 331.503 Tm. (130). En los últimos años alcanzó la cifra de 641.230 Tm/año (131), de las cuales se exportaron aproximadamente 200.000 Tm/año.

Pero el valor de esta materia prima ha de considerarse en el hecho de que del consumo interior, unas 200.000 Tm/año, se dedican a la fabricación de refractarios industriales, 150.000 Tm/año a loza y porcelanas; unas 100.000 Tm/año a cargas de papel, de plásticos, absorbentes, etcétera (131). El valor de los materiales y objetos comerciales indicados, es muy desigual pero, en su conjunto, constituye una cifra muy alta en la producción industrial española.

La razón de nuestra exportación es la calidad de los caolines de muchos de los yacimientos españoles —Lugo, La Coruña, Valencia, Cuenca, etc.—, que compiten en el mercado mundial con las europeas de los famosos yacimientos de Bohemia, Sajonia, Moravia, Cornwall, Silesia, Limoges, etc. (130). Por otra parte, en reservas de caolín, España ocupa uno de los primeros lugares de Europa, con una cantidad calculada en unos 400 millones de Tm. (130).

b) Arcillas

Los yacimientos de arcilla utilizados en la fabricación de cementos y otros materiales de construcción (industria ladrillera y de revestimientos y pavimentos cerámicos) han sido investigados con los nuevos métodos químicos y cristalográficos, especialmente, a partir de las dos últimas décadas.

La importancia de estas investigaciones se pone de manifiesto en

el hecho de que España es, junto con Japón, el primer exportador de cementos del mundo, con más de trece millones de toneladas, y el consumo interior fue, hasta hace cuatro años, antes de la disminución de las obras civiles y de la vivienda, de más de dieciocho millones de toneladas. La industria ladrillera consume del orden de dieciséis millones de toneladas.

A partir de 1964, F. González García y col. publicaron una serie de catorce artículos —la mayor parte en la Sociedad Española de Cerámica— sobre arcillas industriales de la Andalucía oriental, sus características tecnológicas y posibilidades de aplicación. Estas publicaciones abrían posibilidades nuevas al aprovechamiento de los inmensos recursos españoles en estas materias primas. Linares y Barahona han estudiado arcillas de Granada; Galán, las de Bailén (Jaén); González Peña y Alvarez Estrada, las de Zaragoza; Martín Vivaldi, las del Vallés Penedés (Barcelona); Aleixandre, las arcillas de Onda (Castellón); J. Iñiguez y Rasines, de diferentes localidades de Navarra; y S. González García y col., de Salamanca.

Los yacimientos de arcillas, propiamente dichos, presentan por su heterogeneidad, mayores dificultades de estudio que los yacimientos de minerales de la arcilla. Galán ha publicado un interesante trabajo sobre las investigaciones españolas de estos yacimientos hasta 1973 (132).

Actualmente, el Instituto de Cerámica y Vidrio, del CSIC, está desarrollando extensos proyectos de investigación sobre investigación y desarrollo de materiales cerámicos de interés actual, que incluyen arcillas naturales (133).

La identificación de arcillas en sedimentos, iniciada especialmente por Martín Vivaldi, estableció una interesante colaboración entre las investigaciones de arcillas y las investigaciones geológicas; procedente de la Química fue dando una orientación cada vez más geológica a sus investigaciones. A esto contribuyó su colaboración con Fontboté, Oriol, Virgili y otros destacados geólogos de la escuela de Solé Sabarís, con la investigación de la arcilla orientada al estudio de problemas de estratigrafía y geología sedimentaria. En estas investigaciones —por lo que se refiere a mineralogía de arcillas— se descubrieron interesantes casos de interestratificación.

4. METODOS

Anteriormente he hecho referencia a los métodos químicos y físicos que, en una enorme diversidad, requiere la investigación de la arcilla y de los minerales de la arcilla. Estos métodos fueron instalándose en

España a partir de finales de los años cuarenta. Pero simultáneamente se realizaron investigaciones sobre los métodos mismos. Entre éstas se cuentan innovaciones en las cámaras de polvo de difracción de rayos X, para la investigación de minerales de la arcilla, que han sido comercializadas por una compañía de aparatos científicos (134) o han sido instaladas directamente en los laboratorios (135). Estas investigaciones, realizadas en la Estación Experimental del Zaidín de Granada, se han extendido también a otros métodos, como el análisis térmico diferencial (136).

S. González García y M. S. Camazano han desarrollado un método para identificar caolinita en presencia de cloritas, mediante tratamiento con dimetilsulfóxido (137). El método ha tenido notable acogida por las conocidas dificultades de identificar minerales que posean similar espaciado basal.

5. PROYECCION ECONOMICA DE LAS INVESTIGACIONES DE LA ARCILLA

En diversas partes de esta exposición he hecho referencia a aspectos de carácter económico de la arcilla. Sin embargo, creo necesario hacer referencia expresa a los centros de investigación y cátedras universitarias españolas que se dedican a investigaciones que, de modo muy directo, se proyectan a la economía, en dos aspectos, industrial y agrario.

a) Investigaciones sobre aplicaciones industriales de la arcilla

Las investigaciones de aplicaciones industriales de la arcilla se realizan en España, casi en su totalidad, en el «Instituto de Cerámica y Vidrio» del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Este Centro tuvo su origen, como otros más, en el Instituto de Edafología, del que era director José María Albareda. En la Sección de Físico-Química de este Instituto, dirigida por V. Aleixandre, se iniciaron los primeros trabajos para la aplicación técnica de arcillas, con investigaciones básicas, y planes de formación colaboradores en centros europeos y norteamericanos.

Aleixandre instaló el primer aparato que ha existido en España, de análisis térmico diferencial, construido en sus laboratorios; en 1949 publicó un trabajo sobre «Análisis térmico diferencial de algunas arcillas y caolines», en los Anales del Instituto. Eran los comienzos del desarrollo de ese método experimental y de su aplicación a minerales

de la arcilla. Un año después, en el «Fourth International Congress of Solid Science» celebrado en Amsterdam, fue invitado Alexandre a participar en una sesión de trabajo con especialistas de este método, de todo el mundo. Por otra parte, García Vicente amplió la investigación, a las aplicaciones a la arcilla, del método de difracción de rayos X.

Estas investigaciones se fueron orientando hacia trabajos de aplicación. Alexandre trabajó con García Verduch sobre propiedades de aplicación técnica de arcillas españolas; con Alvarez Estrada, sobre cerámicas de esteatita con aplicación como dieléctricos de alta frecuencia. De este trabajo obtuvieron una patente con el título: «Un procedimiento de obtención de pastas cerámicas destinadas a la fabricación de dieléctricos de bajas pérdidas en altas y bajas frecuencias», que desde 1952 fue explotado por la Compañía «Porcelanas Dieléctricas, S. A.». Esta misma Compañía explotó también, desde 1954, otra patente de Alexandre y Alvarez Estrada, titulada, «Un nuevo procedimiento de obtención de masas cerámicas para la fabricación de toda clase de objetos y piezas de porcelana de circón».

Por su volumen de investigación sobre productos industriales, la Sección del Instituto de Edafología pasó a depender, como Departamento, del extinguido Patronato Juan de la Cierva de Investigación Científica y Técnica del CSIC.

En el nuevo Departamento, Robredo Olave trabajó sobre «tierras de moldeo»; C. Sánchez Conde sobre la transformación cuarzo-tridimita, en cuarcitas españolas, como estudio previo para la aplicación de éstas a la obtención de productos silíceos industriales; J. M. González Peña, estableció, con la identificación de materiales mediante microscopía electrónica de transmisión, un servicio de asesoramiento para la industria e inició la investigación de métodos para la obtención de refractarios de forsterita a partir de serpentinas; Fernández Navarro investigó vidriados cerámicos e introdujo en el Instituto, después de su estancia en el Instituto de Silicatos de Wutsburg, la investigación de vidrios.

El contacto con las industrias de cerámica y vidrio dio lugar a la creación, en 1960, de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, que agrupó desde su origen a gran número de industrias del sector. La Sociedad publica una revista titulada «Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio», a la que he hecho mención en relación con publicaciones, por otros Centros, de arcillas cerámicas españolas.

En 1964 el Departamento se transformó en el actual Instituto de Cerámica y Vidrio. La proyección del Instituto en la industria del sector queda reflejada en el hecho de que a la Sociedad pertenecen 230 empresas; que en los últimos cinco años ya ha realizado más de mil informes o asesoramiento a las industrias y doce contratos de investigación con éstas —lo que representa fondos adicionales a los ordinarios, para el mantenimiento y desarrollo de las investigaciones— y ha

registrado seis patentes en España y en el extranjero. Por otra parte, mantiene una estrecha relación con centros análogos de otros países que en más de ciento cincuenta han establecido intercambio con la revista de «Cerámica y Vidrio». Esta revista figura catalogada entre las diez primeras revistas de todo el mundo —por el número de citas de sus trabajos en las demás revistas mundiales.

También es muestra del prestigio internacional del Instituto, el que haya sido propuesto éste, en dos ocasiones, para organizar en España Congresos Internacionales de la especialidad.

b) La arcilla en las investigaciones agrarias

La Ciencia del suelo, juntamente con las relativas a biología vegetal, son las ciencias básicas de la agricultura. En la Ciencia del suelo ocupa un lugar destacado la arcilla: el componente coloidal activo, inorgánico, de los suelos.

Esta es la razón de que —como ya indiqué antes— en la Estación Experimental de Haperden hayan trabajado las más importantes figuras inglesas en mineralogía de arcillas. En Norteamérica, los más destacados investigadores de la arcilla se encuentran en Centros de investigación geológica —para el estudio de yacimientos—; en laboratorios universitarios de investigación de materiales —como Brindley, en la Universidad de Pensilvania—; y en las Estaciones de investigación agraria. (Por hacer referencia sólo a los dos países que mayor nivel han alcanzado en la investigación de arcillas y minerales de la arcilla.)

En España, el punto de partida de la investigación de arcillas, fue el Instituto de Edafología, impulsado y dirigido por Albareda.

Pero el estudio de los suelos y de su aplicación agrícola requería la dispersión de centros por toda la geografía nacional. En Granada se estableció la Estación Experimental del Zaidín; en Zaragoza la Estación Experimental de Aula Dei, con investigación de suelos por Abad, y con una destacada orientación genética iniciada por E. Sánchez Monge y de horticultura por Herrero; en Sevilla el Cortijo del Cuarto, creado y dirigido inicialmente por F. González García; en Salamanca el Centro de Edafología y Biología Aplicada, promovido por F. Lucena Conde; en Santiago el Centro de Edafología y Biología Vegetal, debido a la iniciativa de Muñoz Tabuadela —este Centro, juntamente con la Misión Biológica de Galicia, de tan larga y brillante tradición, constituyen dos centros complementarios en la investigación agraria de la región—; en Barcelona el Centro de Edafología y Biología Aplicada, con Cardús como principal promotor; en Murcia el Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura, establecido por iniciativa de O. Carpena; en Canarias el Centro de Edafología y Biología Aplicada de Tenerife, desarrollado

por iniciativa de E. Fernández Caldas; en Almería el Centro de Aclimatación y Cultivos de Zonas Áridas, iniciado por Mendizábal.

Junto a estos centros, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y en relación con ellos, realizan investigaciones edafológicas y de mineralogía de arcillas, diversas cátedras de las Facultades de Ciencias y de Farmacia de Madrid, Barcelona, Santiago, Málaga, Pamplona, Salamanca, Sevilla y Valencia.

La mayor parte de las publicaciones en este campo figuran en Anales de Edafología.

Es tan enorme el cúmulo de datos existentes sobre arcillas de suelos españoles, por la actividad investigadora de estos centros, que —aparte de quedar reflejadas en mapas de suelos— una elaboración de conjunto quizá pusiera de manifiesto interesantes aspectos generales no bien conocidos.

Además de contribuciones importantes al conocimiento de la arcilla —referidas antes— y a los suelos naturales, estos Centros han contribuido, con algún otro, como el de la Mayora, en Málaga, al importante avance experimentado en las últimas décadas por la agricultura española en cultivos tempranos y en frutas de especies selectas, y contribuido a que las exportaciones españolas, en este campo, se consideren en países de la mayor tradición agrícola como grave amenaza a sus mercados.

Asimismo, Cardús, del Centro de Barcelona fue promotor, con su asesoramiento científico, del desarrollo del cultivo de claveles en el Maresmes catalán.

6. PROYECCION INTERNACIONAL

En la actualidad, España ocupa uno de los primeros lugares del mundo en la investigación de la arcilla. A lo largo de las páginas anteriores he hecho referencia a datos que son expresión del reconocimiento del mundo a la investigación española en este campo.

Las revistas especializadas y las monografías sobre arcillas editadas en otros países, ofrecen en sus índices bibliográficos nombres españoles con aportaciones fundamentales; y revistas españolas, como Anales de Edafología, son de circulación internacional, a juzgar por la frecuencia de citas en revistas especializadas del mundo. El volumen de producción científica y el nivel de ésta ha roto, en este campo, la rígida barrera de la lengua que se alza siempre ante nuestras publicaciones científicas. Pero, además, autores españoles son invitados a colaborar en monografías de editoras internacionales.

Es frecuente que en los Congresos Internacionales de arcillas, sea invitado algún español a pronunciar una de las Conferencias Generales.

En el Congreso Internacional de Arcillas celebrado en Tokio, en 1970, frente a la candidatura de algún país del máximo poderío científico y político, fue elegida España como sede del siguiente Congreso, en 1972. Desde la posición de Presidente, pude ver entonces —hasta en aspectos y detalles que pasaron inadvertidos a todos— el entusiasmo y capacidad de organización de Martín Vivaldi, en su trabajo de Secretario General. A pesar de nuestra proximidad en la época primera de su formación científica, y a pesar de nuestra continua relación durante su vida científica y académica, aquel trabajo suyo, como Secretario General, renovó la admiración que siempre me produjo su trabajo y sus cualidades personales.

Quizá ese Congreso haya sido, desde la decisión de celebrarlo en Madrid, hasta los aspectos científicos de su desarrollo, la culminación del reconocimiento internacional a las investigaciones españolas sobre arcillas.

Porque mi trayectoria investigadora transcurrió, desde hace tiempo, por otros caminos, quizá pueda decir esto con la imparcialidad del que está fuera y el conocimiento de haber estado algún tiempo dentro y siempre en contacto.

Puesto que este campo científico fue el de José María Albareda, mi maestro, permitidme terminar, en una ocasión para mí tan memorable, dedicando un recuerdo especial a su memoria.

BIBLIOGRAFIA

1. «La Investigación Química Española». M. Lora-Tamayo. Alhambra. Madrid, 1981.
2. «Boden und Bodenbildung in Kolloidechemischer Betrachtung», G. Wegner, Bredsen Leipzig, 1926.
3. «The Gaws of Soil Colloidal Behaviour», S. Mattson (serie de trabajos publicados con este título), *Soil Sci.*, 1929-1932.
4. Ross, C. S. : «Proc. I Inter. Congr. Soil Sci.», 4, 554, 1928.
5. «Struktur. Quellung von Montmorillonit», Hofman y col. *Z. Kristallog.*, 88, 304-348, 1933.
6. González García, F.: *An. R. Soc. Fis. y Quim. B. Química*, 45, 1183 (1949); 46, 89 (1950).
7. Greene-Kelly, R.: *J. Soil. Sci.*, 4, 233, 1953.
8. «The X-ray identification and crystal structures of clay minerals». Edt. Brown, G. Mineralogical Society, London, 1961.
9. McEwan, D. M. C.: *Kolloidzshr*, 149, 96, 1956, y 156, 61, 1958.
10. McEwan, D. M. C., and Ruiz-Amil, A.: *Kolloidzshr.*, 162, 93, 1959.
11. «Curvas de difracción de rayos-X para análisis de estructuras interestratificadas — X-ray diffraction curves for analysis of interstratified structures», A. Ruiz-Amil, A. Ramírez y D. M. C. McEwan. Edit. Volturna Press. Madrid 1967.
12. «Soil Components», Ed. by J. E. Gieseking, t. II. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1975.
13. Martín-Vivaldi, J. L., and McEkan, D. M. C.: «Triassic clays», *Clay Min. Bull.*, 3, 177, 1957.
14. III Reunión de los grupos europeos de la arcilla. Oslo, 1977, y VI International Clay Conference. Oxford, 1978.
15. Martín-Vivaldi, J. L., y Hendricks, S. P.: «I. Acción del diazometano». *An. Edaf.*, 11, 601, 1952.
16. Calle de la, C., et al.: *J. Phys.*, 38, 128, 1977.
17. Calle de la, C., et al.: *Bull. Mineral.*, 103, 419, 1980.
18. Calle de la, C., et al.: *Clay Miner.*, 13, 275, 1978.
19. Fornés, C., y Calle de la, C., et col.: *Clay Minerals*, 15, 399, 1980.
20. Calle de la, C.: *Clay Minerals*, 17, 301, 1982.
- 21.
22. Serratos, J. M., and Bradley, W. F.: *J. Phys. Chem.*, 62, 1164, 1958.
23. Serratos, J. M., and Viñas, J. M.: *Nature*, 4936, 999, 1964.
24. Sanz, J., and Stone, W. E. E.: *J. Phys. Chem.*, 8, 3739, 1977.
25. Sanz, J., and Stone, W. E. E.: *Soil State Phys.*, 16, 1271, 1983.
26. Sanz, J., and Serratos, J. M.: *J. Amer. Chem. Soc.* (prevista su publicación en 1984).
27. Gutiérrez Ríos, E., y Martín-Vivaldi, J. L.: *Anal. Fis. y Quim.*, 45, 291, 1949.
28. Gutiérrez Ríos, E., y Martín-Vivaldi, J. L.: *Anal. Fis. y Quim.*, 45, 343, 1949.
29. Hoyos, A., y Rodríguez, J.: *Anal. Fis. y Quim.*, 47, 504, 1951.
30. Hoyos, A., y Rodríguez, J.: *Anal. Edaf.*, 13, 225, 1954, y 13, 267, 1954.
31. «Experimental Pedology». Ed. by Hallsworth and Crawford. Butterworths, London, 1965.
32. McEwan and Ruiz Amil: *Kell-Zeit*, 155, 134, 1957.
33. McEwan, D. M. C., y Ruiz Amil, A.: *Anal. Quim.*, 59, 117, 1963.
34. Rausell-Colom, J. A., and Norrish, K.: *Brit. J. Sci. Instr.*, 39, 156, 1962.
35. Norrish, K., and Rausell-Colom, J. A.: *Clays and Clay Minerals*, 10, 123, 1964.
36. Sáez-Auñón, J.; Pons, C. H.; Iglesias, J. E., y Rausell-Colom, J. A.: *J. Appl. Cryst.*, 16, 439, 1983.

37. Ros, L.; Rodríguez, A., y Gutiérrez Ríos, E.: Sixième Congrès de la Science du Sol. Paris, I, 43, 299, 1956.
38. Bruanuer, S.; Emmett, P. H., and Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
39. Gutiérrez Ríos, E., y Rodríguez, A.: *An. Fis. Quim.*, LVIIIB, 117, 1961.
40. Gutiérrez Ríos, E.; Rodríguez, A., y Galache, M. I.: *An. Fis. Quim.*, LVIIIB, 53, 1962.
41. Gutiérrez Ríos, E.; Rodríguez, A., y Santos, A.: *An. Fis. Quim.*, LXIIIB, 297, 1967.
42. Rodríguez, A.; Santos, A., y Gutiérrez Ríos, E.: *An. Fis. y Quim.*, LXIIIB, 303, 1967.
43. Gutiérrez Ríos, E.; Santos, A., y Rodríguez, A.: *An. Fis. y Quim.*, LXIIIB, 585, 1967.
44. Santos, A.; Garmendía, J. G., y Rodríguez, A.: *An. Quim.*, LXVB, 433, 1969.
45. Santos, A.; Rodríguez, A.; Garmendía, J. G., y Barrios, J.: Reunión Hispano-Belga de Minerales de la arcilla. Madrid, 1970.
46. Bruquel, S.; Moreno-Real, L.; Mozas, T., and Rodríguez, A.: *Clay Min.* 17, 201, 1982.
47. Mozas, T.; Martínez, M.; Bruque, S., y Rodríguez, A.: *An. Quim.*, LXXVIII B, 36, 1982.
48. Serratos, J. M.: *An. Min.*, 53, 1244, 1968.
49. Calle de la, C., y Tellería y Gallego, M.: *An. Quim.*, LXXI, 243, 1975.
50. Tellería, M. I.; Calle de la, C., y Santos, A.: *An. Quim.*, LXX, 503, 1974.
51. Tellería, M. I.; Calle de la, C., y Pena, P.: *An. Quim.*, LXXI, 51, 1975.
52. Cano-Ruiz, J., and McEwan, D. M. C.: *Nature*, 176, 1222, 1955.
53. Cano-Ruiz, J., and McEwan, D. M. D.: *III Congreso Inter. de reactividad de Sólidos*, 1956, vol. I, p. 227, 1957.
54. McEwan, D. M. C., y Cano-Ruiz, J.: *An. Fis. y Quim.*, LIVB, 43, 1958.
55. Aragón, F.; Cano-Ruiz, J., and McEwan, D. M. C.: *Nature*, 183, 740, 1959.
56. McEwan, D. M. C.; Cano-Ruiz, J., y Aragón, F.: *An. Fis. y Quim.*, LVB, 677, 1959.
57. Aragón, F., and Andrés, A. M.: International Clay Conference, Tokyo, 1969, vol. II, 1969.
58. Aragón, F., y Andrés, A. M.: *An. Fis. y Quim.*, LXIXB, 339, 1973.
59. Aragón, F., y Andrés, A. M.: *An. Quim.*, LXXIV, 744, 1978.
60. Andrés, A. M., y Aragón, F.: *An. Quim.*, LXXV, 476, 1979.
61. Andrés, A. M., y Aragón, F.: *An. Quim.*, LXXVI, 14, 1980.
62. Aragón, F.: *Nature*, 205, 381, 1965.
63. Aragón, F., and Espinoza, R.: *Proceedings of the International Clay Conference*, Jerusalem, 1966.
64. Aragón, F., y Castro, H.: *An. Fis. Quim.*, LXV, 201, 1966.
65. «Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification». Edit. Brindley, G. W. and Brown, G., London, 1980.
66. «Non-Stoichiometric Compounds». Edit. L. Manddelcorn, New York, 1964.
67. Aragón, F., y Vitón, C.: *An. Quim.*, LXXIII, 1107, 1977.
68. Aragón, F., y Vitón, C.: *An. Quim.*, LXXIV, 888, 1978.
69. Aragón, F., y Vitón, C.: *An. Quim.*, LXXV, 820, 1979.
70. «Subcellular Biochemistry», vol. i, by Sidney et al., Ed. D. R. Roodyn, 1981.
71. Aragón, F., y Evole, N.: *An. Quim.*, LXXVIII, 13, 1982.
72. Camazano, M. S., y González García, S.: *An. Edaf.*, XXV, 9, 1966; XXVII, 217, 1968, y XXIX, 652, 1970.
- 72 b. González García, S., and Sánchez Camazano, M.: *Clay Min.*, 7, 447, 1968.
73. Cancela, G. D.; González García, S., y Evangelista, M. J.: *Est. Geol.*, XXX, 303, 1974.
74. Cancela, G. D., y González García, S.: *An. Edaf.*, XLI, 377, 1982.
75. González García, S.; Sánchez-Camazano, M., y González-Zapatero, M.: Reunión Hispano-Belga de minerales de la arcilla, 1970.
76. González García, S.; Sánchez-Camazano, M., y González-Zapatero, M.: *An. Edaf.*, XXXI, 1, 1972, y XXXI, 25, 1972.

77. Martín Martínez, F., and Pérez Rodríguez, J. L.: *Zeits. f. Pflanzl. u. Bod.*, 124, 52, 1969.
78. Pérez Rodríguez, J. L., y Martín Martínez, F.: Reunión Hispano-Belga de minerales de la arcilla. Madrid, 1970.
79. Hermosín, M. C., and Pérez Rodríguez, J. L.: *Clays and Clay Min.*, 29, 143, 1981.
80. Morillo, E.; Pérez Rodríguez, J. L., y Hermosín, M. C.: *Bol. Soc. Esp. de Min.*, p. 25, 1983.
81. Hermosín, M. C.; Cornejo, J.; White, J. L., y Hem, S. H.: *Soc. Esp. Min.*, 1, 89, 1979.
82. Fernández, M. N., y Ruiz-Hitzky, E.: *Clay Min.*, 14, 295, 1979.
83. Ruiz-Hitzky, E., and Fripiat, J. J.: *Clays and Clay Min.*, 24, 25, 1976.
84. Casal, B., y Ruiz-Hitzky, E.: *An. Quim.*, LXXX, 315, 1984.
85. Rausell-Colom, J. A., et Salvador, P. S.: *Clay Min.*, 9, 193, 1971.
86. Serratosa, J. M.: Inter. Clay Conference, 1978. «Chairman's Introduction».
87. Gutiérrez Ríos, E., y Cano, J.: *An. Edaf.*, XIII, 791, 1954.
88. Gutiérrez Ríos, E.; Martín-Vivaldi, J. L., y Pino del, C.: *An. Edaf.*, 16, 788, 1957.
89. Gutiérrez Ríos, E., and Pino del, C.: «Sixième Congrès de la Science du Sol». París, 1956 (II, 39).
90. Gutiérrez Ríos, E.: «Equilibrio de Cambio de Cationes entre la superficie de sólidos y soluciones acuosas». Conferencia plenaria de la «III Reunión Internacional sobre la reactividad de los sólidos». Madrid, 1956, p. 4.
91. López-González, J. D., y Peinado, J.: *An. Quim.*, LXV, 319, 1969.
92. Gutiérrez Ríos, E., y López González, J. D.: *An. Edaf.* (trabajos I, II y III), 11, 225 y sig., 1952.
93. Gutiérrez Ríos, E., y López González, J. D.: *An. Quim.*, LI, 437, 1955.
94. López González, J. D., y Mata, A.: *An. Edaf.*, 17, 93, 1958.
95. Gutiérrez Ríos, E., y Mata, A.: *An. Quim.*, LVI, 881, 1960.
96. Gutiérrez Ríos, E., y Hernando, L.: *An. Edaf.*, VI, 51, 1947.
97. Gutiérrez Ríos, E., y Hernando, L.: *An. Edaf.*, VII, 623, 1948.
98. Gutiérrez Ríos, E., y González García, F.: *An. Edaf.*, VII, 605, 1948.
99. Gutiérrez Ríos, E., y González García, F.: *An. Edaf.*, VIII, 537, 1949.
100. Martín-Vivaldi, y Pino, C.: «III Reunión Internacional sobre reactividad de los sólidos». Madrid, 1956, Sec. III, p. 483.
101. «Bentonitas españolas». E. Gutiérrez Ríos. CSIC. Madrid, 1948.
102. González García, F., y Martín-Vivaldi, J. L.: *An. Edaf.*, VIII, 568, 1949.
103. Martín-Vivaldi, J. L., y González García, F.: *An. Edaf.*, X, 1, 1951.
104. Martín-Vivaldi, J. L.; Cano, J., y Fontboté, J. M.: «Proceeding of Fourth National Conference on Clay and Clay Minerals». U.S.A., p. 181, 1956.
105. Martín-Vivaldi, J. L.: *Clays and Clay Minerals*, 11, 327, 1963.
106. Martín-Vivaldi, J. L.; Linares, J., and Alias, L. J.: «International Clay Conference, 1963», p. 229.
107. Martín-Vivaldi, J. L., y Linares, J.: *Boletín Geológico y Mineralógico*, LXXIX-V, 613, 1968; 605, 1968; LXXXI, 74, 1969.
108. Datos facilitados por el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC.
109. Nagy, B., and Bradley, W. F.: *Amer. Min.*, 40, 885, 1955.
110. Martín-Vivaldi, J. L., y Cano, J.: *An. Edaf.*, XII, 827, 1953.
111. Martín-Vivaldi, J. L., and Cano, J.: *Proceedings of Fourth National Conference on Clays and Clay Minerals*, U.S.A., 1956, II, p. 173.
112. Martín-Vivaldi, J. L., and Cano, J.: *Proceedings of Fourth National Conference on Clays and Clay Minerals*. U.S.A., 1956 (III), p. 177.
113. Martín-Vivaldi, J. L., and Linares, J.: *Clays and Clay Minerals*, 9, 592, 1962.
114. «The Electron-Optical Investigation of Clays». Edit. J. A. Gard. The Mineralogical Society. London, 1971 [Chapter 8, Palygorskita and Sepiolite (the Hormites), by J. L. Martín-Vivaldi, J. L., and Robertson, R. H. S.].
115. Fenoll, P., y Martín-Vivaldi, J. L.: *An. Quim.*, 64, 77, 1968.
116. Fernández-Alvarez, T.: «Proc. Reunión Hispano-Belga de Minerales de la Arcilla». CSIC, Madrid, 1970, p. 202; *Clay Min.*, 13, 375, 1978.

117. Serna, C., and Vascoyoc, G. E.: «Proc. Int. Clay Conf.». Oxford, Elsevier, Amsterdam, 1978, p. 197.
118. Martín-Vivaldi, J. L., and Fenoll, P.: «Differential Thermal Analysis». Academic Press, London, 1970, vol. I, p. 553.
119. Galván y col.: *Bol. R. S. Esp. Hist. Nat.*, 56, 427, 1958.
120. Huertas y col.: «Proc. Reunión Hispano-Belga de Minerales de la Arcilla». Edit. J. M. Serratosa. CSIC. Madrid, 1970, p. 219; *Bol. Geol. Min.*, 82, 534, 1971; *Est. Geol.*, 30, 359, 1974.
121. Galán y col.: «Proc. Int. Clay Conf.». Méjico, 1975, p. 81.
122. Galán, E.: «Eighth Conf. on Clay Miner. and Petrology», 1979, p. 239.
1213. Galán, E., and Ferrero, A.: *Clays and Clay Min.*, 30, 191, 1982.
124. Galán, E., and Castillo, A.: «Polygorskite-Sepiolite». Singer-Galán, Ed., Elsevier, 1984.
125. Prado, F.: «Descripción fisiográfica y geológica de la provincia de Madrid». Imp. Nac. Madrid, 1964, p. 148.
126. Hoyos, A.; González García, F., y Martín-Vivaldi, J. L.: *An. Fis. y Quim.*, XLVI, 715, 1950.
127. González García, F.; Tristán, F., y Chaves, M.: *An. Edaf.*, XIII, 75, 1954.
128. «Los minerales de España». S. Calderón. Public. de la Junta para Ampliación de Estudios. Madrid, 1910.
129. Martín-Vivaldi, J. L.: «XXIII International Geological Congress», 1968, vol. 15.
130. Galán, E., y Martín-Vivaldi, J. L.: «Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio» (serie de VIII artículos publicados entre 1973 y 1975).
131. Datos facilitados por el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC.
132. «Clay Mineralogy Ceramic Processes and Products». Edit. Veniale and Palmorari. Milano, 1973.
133. «Instituto de Cerámica y Vidrio». Memoria anual, 1982.
134. «Modifications to Standard Philips Powder Cameras, for Clay Mineral Work». Philips, Scientific Equipment. Martín-Vivaldi, J. L.; Girela, F., and McEwan, D. M. C.
135. Girela, F.: *Revista de Ciencia Aplicada*, 95, 501, 1963.
136. Martín-Vivaldi, J. L.; Girela, F., y Rodríguez Gallego, M.: *Revista de Ciencia Aplicada*, 110, 91, 1963; *ibidem*, 92, 220, 1963, y 93, 320, 1963.
137. González García, S., and Camazano, M. S.: *Clay Minerals*, 7, 447, 1968.

CONTESTACION,
EN NOMBRE DE LA CORPORACION,
DEL ACADEMICO DE NUMERO

PROF. DR. D. FELIPE CALVO Y CALVO

Excmo. Sr. Presidente:
Excmos. Sres. Académicos:
Sras. y Sres.:

De los honrosos cargos que un académico recibe de su Corporación, el de contestar a un discurso de ingreso es uno de los más comprometidos, y para mí, en este caso, especialmente querido. Se trata de presentar solemnemente al recipiendario, y hacerlo de manera que quede claro el acto de justicia que se hizo cuando la Academia decidió su incorporación. Aun sin ser discípulo directo del Prof. Gutiérrez Ríos, y sin haber coincidido hasta los últimos años en quehaceres universitarios, su nombre y su obra las he sentido próximas en todos los aspectos. Todo empezó cuando escuché cómo celebraba mi maestro, D. Emilio, la sucesión en la Cátedra de Madrid en la persona del hasta entonces catedrático en Granada. Por una serie de circunstancias que han quedado recogidas en una semblanza escrita, creo que llegué a poder desentrañar las opiniones de D. Emilio, siempre matizadas por consideraciones que enriquecían la conversación a la vez que se perdía el hilo. Pero en aquella ocasión no hubo nada que desentrañar, la opinión fue rotunda: es un caballero, me dijo refiriéndose a su sucesor. Así, armado caballero por el para mí más cualificado maestro de la Orden de la Enseñanza, el Prof. Gutiérrez Ríos pasó a ser, en mi escalafón privado, Don Enrique, y no pienso jubilarle.

Don Enrique es un madrileño de Madrid al que, para abreviar, le vamos a situar ya en Granada (1946) como Catedrático de Química Inorgánica. Tenía treinta años. Estábamos desescombrando España, a la vez que se trataba de cimentar sobre terrenos conmovidos por la tragedia de nuestra guerra. Me parece oportuno recordar las circunstancias para valorar justamente lo hecho. Precisamente en Granada, por iniciativa de D. Enrique, el CSIC crea, por entonces, la Estación Experimental del Zaidín, de la que sería primer director. Era el plausible esfuerzo por situarse en línea con las *Experimental Stations* inglesas, por ejemplo, en las que a los químicos inorgánicos correspondía interpretar la naturaleza y reacciones de los constituyentes de los suelos. Precisamente su

maestro, el Prof. Albareda, había ampliado estudio, en 1932, en la Rothansted, de Haperden, y desde la Cátedra «Conde de Cartagena» de esta Real Academia, impartió un curso sobre Química del Suelo (1935-36). Reconforta leer y escuchar, como hemos hecho, expresiones de lealtad y afectos a su maestro, y el recuerdo respetuoso y cordial de admiración a cuantos como los Profs. Moles, Jimeno, Ríos, etc., participaron en su formación. Estas referencias, cargadas de sincera gratitud, son una nota limpia y sostenida que se eleva sobre el sordo rumor de la maledicencia, o del olvido, que a veces nos envuelve.

Los años cuarenta y cincuenta fueron años recios para nuestra Patria doliente. A D. Enrique le correspondió vivirlos trabajando con conocimiento, con temple y con austeridad desde sucesivas responsabilidades cada vez más graves, como correspondía a su creciente prestigio y a la experiencia acumulada.

Cuando en 1957 deja la Universidad de Granada, ha sido ya allí Director del Secretariado de Publicaciones e Intercambio Científico y, después, Vicedecano de la Facultad de Ciencias, además de, como he dicho, Director de la Estación Experimental del Zaidín.

En 1957 se traslada a Madrid. No debió ser fácil para él dejar Granada. Estrictamente hablando, no se han dejado nunca ni él a Granada ni Granada a él. Allí quedaban hechas demasiadas cosas, cuando se hacían desde el principio, y hechos también los hombres cuyos nombres hemos escuchado una y otra vez hilvanados a su obra magistral. Y por si esto fuera poco, quedaba nada menos que Granada, esa hermosa maravilla que inspiró unos sobrecogedores versos para un mendigo ciego. Imposible olvidarse. Atando lazos, cristalizando afectos —que habían nucleado y crecido entre microcristales reales—, la Universidad de su Granada (porque un madrileño se puede permitir ser de donde quiera sin que Madrid se enfade) le hace Doctor Honoris Causa (1972).

A Madrid llegó como llegan los maestros: con sus *flecos*, discípulos que todavía no pueden resistir el trauma de una separación prematura, ni el maestro lo quiere. Y como Madrid es así —y por siempre sea— equivoca la geografía y pone a Palencia junto a Granada: en el mismo edificio, en la misma planta y a la misma mano. La austera metalurgia palentina se congratula de la prosperidad de la Inorgánica granadina, y ésta, que se sabe querida en las raíces, se anticipa al legislador y hace Profesor Emérito del Departamento al Maestro común, al Inorgánico-metalúrgico D. Emilio.

Como en aquellos años no se ocultaba que desde Madrid se gobierna a España, aquel Madrid —España en miniatura, concentrado de poder con gracia— buscaba entre sus vecinos a los mejores en cada oficio y en cada barrio, y los pedía la cuota de su esfuerzo en lo que mejor supieran hacer. Como el vecino D. Enrique Gutiérrez Ríos llegaba espe-

cialmente cualificado en el magisterio científico y en la investigación, «los de Madrid» le requirieron para formar parte de Comisiones, Ponencias, Juntas, Patronatos, Conferencias, etc., relacionados con las ciencias y la docencia, en cuyas actividades se formó para mayores responsabilidades que habían de llegarle: Habiendo sido previamente Decano de la Facultad de Ciencias (1964), se le nombra Rector de la Universidad Complutense (1964-67); preside la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (1968-1973), el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (1973-1974), el Consejo Nacional de Educación, la Real Sociedad Española de Física y Química y fue Consejero del Reino por las Universidades Españolas.

No seré yo quien omita, por no nombrarlos, que al Prof. Gutiérrez Ríos se le fueron reconociendo los méritos de su intensa y brillante vida científica concediéndole los premios que en su época más calificaron la investigación: Primer Premio individual del Patronato «Juan de la Cierva» (1948) por su trabajo «Bentonitas Españolas»; Medalla de Oro de la Tercera Reunión Internacional sobre Reactividad de los Sólidos (1956); Premio «Francisco Franco», del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (1967); Premio «José María Albareda», del CSIC, por el libro «José María Albareda. Una época de la cultura española» (1969). Así como se le distinguió con condecoraciones (Gran Cruz de Alfonso X el Sabio, 1964) y honores (Miembro de Honor de la Real Sociedad Española de Física y Química y de la Sociedad Española de Arcillas).

Acaso no falten quienes de lo dicho deduzcan una situación de prepotencia y de pícaras incompatibilidades. Nada de eso; son, sí, situaciones distinguidas, pero alcanzadas de forma sucesiva y coherente y ejercidas con limpieza; cuando fueron simultáneas, lejos de ser incompatibles, eran —permitidme la licencia— termodinámicamente inevitables y la solución más estable en el sistema (en el sistema termodinámico, claro).

Este es el perfil del hombre que hoy toma posesión de una plaza de Académico en nuestra casa. Perfil humano incompleto en el que no he querido incluir, por la propia naturaleza del acto, los detalles biográficos que le acreditan como sanamente delicado, sereno en la tragedia y en el gozo, apoyado en una fe profunda que tiene mucho que ver en sus ejemplares obras y conducta. Su vida personal es coherente, con una calidad científica y docente que ha sido expuesta con sapiencia y discreción en su discurso, montado en forma de homenaje a sus discípulos y colaboradores, a quienes atribuye todo. En un exceso de modestia se retira de la escena en la que es primer actor y se convierte en relator de la apasionante historia científico-técnica de la arcilla. Con el estudio de los silicatos laminares (1940) se había iniciado, dirigido

por D. José María Albareda, en la investigación básica en Química Inorgánica en un momento en que la arcilla-coloide daba paso a la arcilla-complejo mineralógico. Los minerales de la arcilla, nuevas especies de silicatos, ponían en marcha una química concreta dentro del campo de la Química Inorgánica, que se desarrolló en Granada con diversas orientaciones convergentes en los llamados suelos. Esta química de silicatos se abría después, por nucleación y crecimiento, allí donde llegaron sus discípulos.

Cuando habían madurado en el campo de los silicatos los métodos experimentales, se inició otra línea de investigación que, aunque desdeñada por Klenn, ha resultado también especialmente fructífera para los equipos del Prof. Gutiérrez Ríos; me refiero a las hidroxisales, cuya estructura laminar y microcristalina, comparable a la de los minerales de la arcilla, invitaba a su estudio en paralelo.

Las hidroxisales no son precisamente compuestos fáciles, forman precipitados complejos en el límite de la microcristalinidad en cuanto al tamaño mínimo necesario para establecer su estructura. Este fue un inconveniente, pero, debidamente salvado con la colaboración del Instituto Feitnecht de Berna, se iniciaron los trabajos que durante veinticinco años han venido desarrollándose en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Madrid sobre aspectos estructurales y de composición química, sobre formación de compuestos interlaminares, sobre equilibrios en solución y entre fases sólidas y sobre su posible utilización para la síntesis de otros compuestos.

Concretamente, los estudios sobre su descomposición térmica condujeron al empleo de hidroxisales en la síntesis de óxidos —mixtos o simples— de gran superficie específica, muchos de los cuales no habían sido antes identificados. Ocurría, por otra parte, que se había fracasado en la obtención de ciertas espinelas, teóricamente posibles, por el método de mezclar y tratar térmicamente mezclas adecuadas de ciertos óxidos y sales de los metales previstos. Pues bien, los estudios aludidos, en los que se había encontrado que las temperaturas de descomposición de las hidroxisales son inferiores a las de reacción de los óxidos y sales generalmente utilizadas y que la estructura de las hidroxisales resulta ser una disposición de átomos de oxígeno y cationes en coordinación octaédrica y tetraédrica, aquellos estudios, digo, condujeron a la idea de obtener las espinelas aún no logradas por tratamiento térmico de hidroxisales en las que, se puede decir, estaban latentes. Y así fue con las posibles, porque otras espinelas no lo eran, al menos por este método, porque se disgregan en sus óxidos o sales simples a las temperaturas del tratamiento necesario. En estos trabajos tuvo una participación destacada su discípulo Dr. Rasines.

Profundizando en la química de los óxidos y de los oxi e hidroxicom-

puestos se perfila ya en el Departamento otra línea con personalidad propia sobre defectos extensos en óxidos, desarrollada por el Dr. Alario, al que esta Academia ha distinguido con su Premio anual.

El Prof. Gutiérrez Ríos se ha referido casi exclusivamente en su discurso al desarrollo en España de las investigaciones sobre la arcilla y otras sustancias naturales análogas. En relación con ello quiero concretar en unos pocos hechos la importancia de este desarrollo. Cuando (1950) la Mineralogical Society cree llegado el momento de reunir en una monografía lo hasta entonces conocido sobre minerales de la arcilla identificados por rayos X, sólo puede referirse a un trabajo español. Diez años después (1961) la misma Sociedad edita otra monografía, se citan ya casi 50 trabajos españoles y uno de los 11 artículos especialmente solicitados le firma Ruiz Amil, del Departamento de Química Inorgánica que dirige Gutiérrez Ríos.

Otro hecho: En el Congreso Internacional celebrado en Tokio en 1969, resulta elegido Madrid como sede del Congreso a celebrar en 1972 frente a candidaturas presentadas por países política y científicamente más poderosos. Está claro que, con ello, se reconocía el esfuerzo que los investigadores españoles estaban realizando. Presidió el Congreso el Prof. Gutiérrez Ríos.

Tercer hecho: El estudio de los silicatos laminares condujo, directa o indirectamente, al descubrimiento y valoración de yacimientos de bentonita, caolinita, sepiolita, talco, pirofilita, cuyas características fueron objeto de investigación tanto en Granada, con Martín Vivaldi, Mata, López González y Aragón, como en Sevilla por González García, como en Madrid por Serratosa y Rausell, y la actual y muy digna realidad del Instituto de Cerámica y Vidrio tiene mucho que ver con que Vicente Aleixandre Ferrandis se interesara, desde la Sección de Físico-Química del Instituto de Edafología, en la aplicación técnica de arcillas a través de investigaciones básicas.

El origen de este fecundo esfuerzo está, como reiteradamente dice el Prof. Gutiérrez Ríos, en la clara orientación del Prof. Albareda; una de las causas determinantes fue el acierto con que se supieron montar las relaciones internacionales en momentos no precisamente demasiado favorables, lo cual permitió, en pocos años, completar la formación de quienes habían después de constituirse en cabeza de grupo. Hubo investigador inglés (McEwan) que pasó varios años en España ayudando en la empresa, del valor de cuyo gesto es de suponer que se pueda descontar el placer de haber podido vivir en Granada, sin merma de sus aciertos, junto con Ruiz Amil, Guerrero y Ramírez, en el estudio de la interestratificación de silicatos laminares.

Estoy seguro de que D. Enrique agradecerá que, al glosar este discurso, destaque por el mérito propio de sus trabajos, por la lealtad de-

mostrada y por el hecho fatal de su temprana muerte, tan sentida, la figura de Martín Vivaldi, citado por él constantemente al desarrollar la contribución española a la estructura de los filosilicatos y al referirse a la calidad de nuestros caolines. Las que Casariego llamara «bravas tierras de Burela», que ya utilizara Ibáñez, el fundador de Sargadelos, en sus hornos y en su cerámica, estaban entre los caolines investigados por Martín Vivaldi.

No deja de ser curioso que la arcilla esté dotada de cualidades para procesos bien distintos: para el amoroso de la germinación y crecimiento de una planta y para soportar el infierno de la fusión de metales; es decir, para el suelo y para el fuego, cuyos productos se vuelven a encontrar en el arado.

No andan muy lejos nuestras escorias y nuestros refractarios de la tierra, *tierra*. Aquí vuelve la metalurgia a sentirse química inorgánica de óxidos ácidos y básicos, de silicatos, de fundidos polifásicos que soportan la química del afino de metales; de infusibles refractarios que, sin embargo, pueden disolverse por la agresión química ácida o básica de sus parientes las escorias.

Hay muchos puntos de contacto entre vuestros silicatos y los nuestros, con diferencias de composición y estado. Coincidimos, básicamente, en que hay una química de óxidos; nos alejamos, con los ceramistas, en las temperaturas, y, si nos permiten, diremos que somos más viejos en el oficio, no en el derivado del cultivo contando con las arcillas del terreno.

Me parece oportuno traer aquí, al hilo de este discurso y de otros del Prof. Gutiérrez Ríos, una preocupación que embarga actualmente a los metalúrgicos en la que tienen arte y parte físicos e inorgánicos aliados —que no aleados—. Recientemente se han puesto en circulación algunos títulos, algunas expresiones, que parecen acuñadas en la Sección de Publicidad de nuestra Facultad de Ciencias de la Información y que han hecho particular fortuna en medios políticos. Me refiero, por ejemplo, a la denominada «química fina» o a los llamados «nuevos materiales». Ciertamente a la química casi infernal, recóndita y grandiosa, que conduce al arrabio operando con fuego, aire y tierra en ese monstruo que llamamos horno alto, sería un eufemismo llamarla *fina*, ni es fino el arrabio ni son finos los modos. A la química, para entendernos —sólo para entendernos—, la podemos nominar general, inorgánica, orgánica, bioquímica, química física, industrial, analítica, etcétera, pero conviene no pasarse ampliando la nómina, sobre todo con nombres pretenciosos o cursis que pueden ofender a quienes llevan muchos años haciendo con precisión, con ingenio, con pocos medios y con *finura* la química, a secas o en soluciones.

Como hemos podido deducir de lo escuchado, a la luz de los ra-

yos X las especies inorgánicas en estado sólido se mostraron como materiales idóneos para profundizar en ese estado y por ahí fue la Química Inorgánica ampliando el campo inicial de las soluciones. Este relativamente reciente —reciente en la historia temporal de la química— interés por el sólido y, en último extremo, por el enlace atómico, ha ido desdibujando el rígido patrimonio de las distintas —que no diferentes— Químicas, dando paso a una unidad de sus fenómenos cuando se referían a sus fundamentos energéticos, cuando se razonaban desde la Termodinámica. Es decir, no es que tal aspecto de la Química cuál se haya hecho interdisciplinar, es que las llamadas disciplinas fueron tomando formas distintas por el mismo proceso de su nacimiento y desarrollo y han terminado reconociéndose parientes de primer grado y, enlazándose por interpretación, dando lugar a unidades más amplias que no por ello deben ser menos aprehensibles. La base física de los fenómenos químicos explica la necesidad, para su conocimiento, de los métodos físicos y matemáticos. La materia, y más concretamente la materia en estado sólido, es esencialmente, un complejo ente físico, más concretamente energético, cuya naturaleza y coherencia por enlaces atómicos, en sus múltiples y diferentes formas, han venido estudiando los científicos llamados químicos desde que a esa cualidad la dieron el castizo nombre de *valencia*, nombre que se perdió en favor del que el coloso Linus Pauling consagró con su famoso libro «The nature of the Chemical bond» (1938), es decir, el de *enlace*.

El estado sólido, el hecho físico de esa forma de *estar* la materia a partir de átomos y moléculas, se viene unificando desde que se aplicó a su interpretación básica, intensa y fructíficamente desde hace treinta años, la teoría de los orbitales moleculares que se introdujera en 1928. La ampliación de la idea convencional del estado sólido ha conducido, al menos en su aspecto más general, a la teoría de bandas; teoría que, por cierto, sirve también para el caso peculiar de los metales; tan peculiar que, en los primeros momentos, hubo que distinguir a la forma de *estar* de los metales con el nombre de *estado metálico*. Pero esto no fue cursi, fue necesario e inofensivo.

Cultivar la parcela de la Química *en* los sólidos —no *de* los sólidos— es profundizar en su conocimiento para mejor entender tanto la *química* como el *estado sólido*. Cuando de ese cultivo y *entendimiento* surgen unos materiales cuyas propiedades encuentran aplicación en nuevos o distintos usos, o satisfacen nuevas necesidades más o menos genuinas, los materiales adquieren también la calidad de *nuevos*. Esta novedad, y no otra, es la que les distingue. Hasta aquí todo correcto. Pero si esos *nuevos materiales* pretenden levantarse con el santo y seña de la ciencia y con la limosna de una presunta novedad, y pasan al confuso léxico del político como materia con talismánico poder hasta para el desarrollo

social, entonces habrá que tratar de dejar las cosas en su sitio. Y su sitio, a mi entender, es que esos materiales más o menos nuevos son *como* —aunque no iguales— los que han agotado su novedad, sin consumirse en ellos, sirviendo y hasta caracterizando a sucesivas civilizaciones. La ciencia de esos nuevos materiales —cuando lo son—, es decir, el conocimiento de sus principios y de las causas de sus mejores propiedades —si las tuvieran— es la misma que impregna a los ya milenarios, y precisamente se elaboró en ellos. Se podría decir que si aquellos materiales son *nuevos* es porque los que, siguiendo la broma del nombre, habían de llamarse *viejos* han ido renovándose a la luz de la investigación y abriendo camino para otros.

La vieja metalurgia también gusta de enriquecerse con nuevos términos, y así decimos que los fundidos de escorias, vidrios y magmas son *fundidos poliméricos* que vienen siendo, por cierto, intensamente estudiados con intereses muy variados durante los últimos cincuenta años. Entre estos intereses, además de los estrictamente metalúrgicos, están desde los relativos a la producción de vidrios hasta el de las formaciones geológicas asociadas a magmas. Nos encontramos con escorias y con materiales con ellas relacionados en casi todas las tecnologías de altas temperaturas. Los estudios realizados, el caudal de conocimiento básico acumulado durante esos cincuenta años explican el avance registrado en esas tecnologías en las que los materiales juegan un papel decisivo.

Bienvenidos, pues, los *nuevos materiales* de las áreas de conocimiento, pero sin emburriar y a la cola hasta que los bertolidos lleguen a ser tan acreditados y reconocibles como la cerámica de Talavera y los *whiskers* se despachen en las ferreterías. Bienvenidas las nuevas tecnologías, pero empecemos por hacer bien los atornilladores.

No es justo, ni conveniente, ni prudente, marginar a los metales en esta ordenación del territorio de los materiales. Han sido metalurgistas quienes advirtieron la posibilidad de diseñar nuevos materiales e iniciaron y orientaron los primeros trabajos en ese campo. Hace veinte años Cottrell y Kelly, por ejemplo, bien conocidos metalurgistas, razonaban así en un proyecto de materiales resistentes: Para poder asegurar una elevada resistencia en todas las direcciones, se debe contar con un tupido entramado de fuertes enlaces covalentes, lo cual exige átomos pequeños, cada uno con tres o cuatro electrones de valencia, de modo que, a partir de cada átomo, pueden establecerse enlaces en varias direcciones. Ocurre que los átomos de los elementos ligeros son de pequeño tamaño y que, además, el enlace covalente permite a cada uno de ellos tener sólo unos pocos átomos próximos en estado sólido; por otra parte, los sólidos cristalinos más resistentes a cizalladura son también los sólidos más ligeros, y como el enlace es fuerte estos cristales son elás-

ticamente rígidos y tiene puntos de fusión altos. Todas estas propiedades —resistencia, rigidez, ligereza y elevado punto de fusión— son muy interesantes para el técnico. Los átomos que constituyen tales cuerpos figuran todos a un lado del sistema periódico: berilio, boro, carbono, nitrógeno, oxígeno, aluminio y silicio. Pues bien, los sólidos más fuertes, generalmente, contienen alguno de estos elementos y, con frecuencia, ninguno más. Así se diseñan materiales sólidos más resistentes cuando se conoce, desde el sólido metálico, el comportamiento elasto-plástico de los cristales y se ha profundizado en el enlace.

He aquí otro ejemplo: Muchos de los materiales más resistentes que se conocen (grafito, carburo de silicio, óxido de berilio) pueden obtenerse en su forma resistente como fibras o cristales aciculares o whiskers. Pueden crecerse como una «lana», pero ésta no es susceptible de tratamientos textiles convencionales (cardado, peinado) porque las fibras se deterioran al rozarse, sin embargo pueden disponerse alineadas en un medio coloidal en el que se ha dispersado polvo del metal elegido para matriz; cuando, así dispuestas, se quema el coloide y el polvo metálico funde, o se sinteriza, se obtiene un material enfibrado inspirado en la caña de bambú —que no es precisamente nueva— quebradiza, pero no frágil: fibras finas de material covalente, de elevada resistencia real, unidas, en haces paralelos, por un ligante poco resistente en capas finas para detener la propagación de una eventual grieta. A diferencia de una resina, que es quebradiza, un metal puede transmitir el esfuerzo a una fibra por deformación plástica.

Por solidificación controlada de ciertas aleaciones se pueden obtener microestructuras alineadas (direccionales) en sistemas bifásicos (eutécticos y eutectoides) con las características de enfibrados. Por difusión de aluminio en acero se pueden disponer, de forma alterna, zonas pobres y zonas ricas en carbono que, por un tratamiento térmico posterior, se transforman en un material compuesto de fibras o láminas de martensita, muy dura, en una matriz de ferrita blanda.

Hace unos pocos años hicieron furor los monocristales; ningún «materialista» iría lejos si no acreditaba haber tenido en sus manos alguno de estos curiosos y escasos supercristales. Hoy las revistas del corazón de la física descubren otros protagonistas antitéticos: los no cristales. Y entre los materiales que se han llevado a este nuevo estado, y por ende han pasado a la consideración de *nuevos*, están, curiosamente, nuestros viejos amigos los metales, pero como *estado metastable de metales condensados*, dicho como se decía antes: *vidrios que ya quisieran ser cristales*.

El hecho de que los sólidos no cristalinos, una vez descubiertos, estén mereciendo la atención de los físicos del estado sólido, no puede ser más natural y lógico. Pero utilizar la confirmación de ese hecho para

rebautizar ambiciosamente a la física convencional con el ultranombre de Materia condensada parece, una vez más, excesivo.

Para los no iniciados en este peculiar estado vítreo de los metales diremos que, a diferencia de los semiconductores, los enlaces interatómicos en los metales no son covalentes. Los propios electrones libres responsables de su buena conductividad eléctrica lo son a su vez de la cohesión general. Las fuerzas interatómicas no son direccionales y son poco adecuadas para la formación de un vidrio. Por eso el simple enfriamiento de un metal fundido no lo vitrifica. Para que solidifique en vidrio, con el desorden característico del estado líquido, se requiere un enfriamiento de hasta varios millones de grados por segundo. Para tener una imagen muy aproximada de la estructura de un vidrio metálico, así obtenido, llénese un recipiente con esferas de diámetros proporcionales a los de los átomos componentes, bien mezcladas y en la relación adecuada, procúrese el máximo empaquetamiento para alcanzar el estado de menor energía y el conjunto será más representativo de ese estado que el que localmente pueda determinarse por difracción de rayos X. Son los viejos metales transformados por el máximo desorden, por su total dislocación, en *nuevos materiales*. En este estado vítreo es lógico que tengan distintas propiedades: mayor resistencia mecánica y a la corrosión, mayor plasticidad, menor coercividad y acaso una transición a la superconductividad a temperaturas más elevadas, y ello justifica el esfuerzo que a su entendimiento se dedica.

El Prof. Gutiérrez Ríos hace tiempo que, como buen científico, viene revisando las bases conceptuales de su química. Las leyes de ésta no debían limitarse a la de la constancia y proporciones; la molécula en el *sólido* es una excepción más que la regla. La química es el enlace químico, cuanto éste representa en los aspectos energético y estructural determinantes de las propiedades de las sustancias y de las reacciones. Consideraciones de este tipo le llevaron a proponer hace ya cuarenta años que *especie química* se definiera como «todo sistema de átomos unidos entre sí por las fuerzas de enlace químico». Interesado ya en la química de los sólidos (óxidos y silicatos) se plantea el problema de la identidad del conocimiento químico, haciendo del enlace el pilar de ese conocimiento. Según ello sería *químico* todo fenómeno relativo al enlace. Esta preocupación debe tener mucho que ver con el énfasis que sus discípulos y colaboradores siguen poniendo en el estudio de la *Química de los Sólidos*, de difícil delimitación por sus claras implicaciones físicas (defectos reticulares, por ejemplo). En los sólidos la no estequiometría es un hecho normal que en los sistemas metálicos (aleaciones) va desde la solución sólida al compuesto intermetálico, pasando por las fases intermedias de composición variable. *Fase*, aquí podría estar una de las claves de la identidad del conocimiento químico. Esta

orientación hacia los sistemas sólidos le lleva a los *materiales* y a sus íntimas reacciones, a las cuales los químicos «puros» —parientes de los «finos»— venían prestando poca atención. Sin embargo, ésta era la química de la metalurgia y de la cerámica, la química que ha conducido, insisto, a *nuevos materiales*.

Personalmente celebro la incorporación del nuevo Académico porque es un prestigioso químico de *vía seca* contagiado del rigor de los sólidos. La alegría de recibirle en esta casa, D. Enrique, no sólo es mía, es compartida por todos los que en este acto represento, y lo es también por quienes se honran con el honor con que se ha distinguido a su maestro, es compartida por sus discípulos. Ahí los tiene deseando que yo termine para empezar ellos. Probablemente no se expliquen cómo es que Felipe recibe a D. Enrique. Yo tampoco, pero venid y estad con Dios.