

Evaluación de las arcillas caoliníticas de la manifestación Mir como material cementicio suplementario

Alfredo Enrique Hidalgo Suárez

ahsuarez@geología.ismm.edu.cu

Luis Alberto Pérez García

lapgarcia@ismm.edu.cu

Angel Eduardo Espinosa Borges

aeborges@ismm.edu.cu

Livan García Obregón

Carlos Gabriel Herrera Sánchez

Universidad de Moa

Resumen: Se evaluaron las características químicas, mineralógicas y de reactividad puzolánica en las arcillas del depósito arcilloso Mir para su uso como material cementicio suplementario. Se realizaron muestreos para la selección del material arcilloso mediante el método de surco, para la posterior elaboración de muestras compósito que garanticen una mayor homogeneidad del material estudiado. Se utilizaron técnicas de Difracción de Rayos X y Fluorescencia de Rayos X para la caracterización del material natural y el Protocolo de Aluminio-Silicio soluble y el método de R^3 para evaluar la reactividad puzolánica de las arcillas activadas térmicamente. Mediante el análisis químico se determinaron altos valores de alúmina y sílice, y bajas concentraciones de sodio, potasio, hierro, azufre y titanio. Se estableció que la paragénesis mineral que compone a estas arcillas está constituida por caolinita, dickita, cuarzo, albita, moscovita, hematita y material amorfo. Se observa que el aumento de la reactividad puzolánica en condiciones de disminución de superficie específica puede ser atribuible a cambios estructurales y morfológicos de la estructura cristalina de las fases minerales que participan en el proceso de activación térmica.

Palabras clave: materiales de construcción; cemento; técnicas de Rayos-X

Evaluation of kaolinitic clays of the Mir manifestation as supplementary cementitious material

Abstract: The chemical, mineralogical and pozzolanic reactivity characteristics of clays from the Mir clay deposit were evaluated for their use as supplementary cementitious material. Sampling was carried out for the selection of the clayey material by means of the furrow method, for the later elaboration of composite samples that guarantee a greater homogeneity of the material studied. X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescence techniques were used for the characterization of the natural material and the Aluminum-Soluble Silicon Protocol and the R3 method were used to evaluate the pozzolanic reactivity of thermally activated clays. Through chemical analysis, high values of alumina and silica were determined, and low concentrations of sodium, potassium, iron, sulfur and titanium. It was established that the mineral paragenesis that makes up these clays is made up of kaolinite, dickite, quartz, albite, muscovite, hematite and amorphous material. It is observed that the increase in pozzolanic reactivity under conditions of decreased specific surface can be attributed to structural and morphological changes in the crystalline structure of the mineral phases that participate in the thermal activation process.

Keywords: construction materials; cement; X-ray techniques

Introducción

El progreso humano y el aumento poblacional han marcado un acelerado crecimiento en la producción mundial de cemento. Este alcanzó, en el año 2002, 1 750 109 t, con un crecimiento promedio anual del 3,5 %, medido desde 1970 (Hendriks *et al.*, 2003; Roessler & Stark, 2003). Según el Mineral Commodity Summary del USGS, en el 2020 la producción mundial fue de 4 100 000 t, lo que representa un incremento en un 57 % en tan solo 18 años (USGS, 2021).

El proceso de producción de cemento es considerado el responsable de entre 5 y el 8 % de las emisiones globales de dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera, su producción una de las más extendidas por lo que demanda altas cantidades de energía, factores que influyen negativamente en sus costos y contrastan con un negativo impacto medioambiental (Müller & Harnisch, 2008).

La reducción del factor de clínquer en el cemento, a través del empleo de Materiales Cementicios Suplementarios (MCS) es una de las alternativas más prometedoras, para su desarrollo a corto y a mediano plazo, entre las definidas por la industria del cemento para lograr la sostenibilidad ecológica y medio ambiental de su producción (WBCSD, 2015; WBCSD & IEA, 2009). Diferentes subproductos industriales y materiales naturales pueden ser utilizados en la sustitución parcial de clínquer en el cemento (CEMBUREAU, 2013). De este modo se reducen los volúmenes de clínquer en el aglomerante y el consumo específico de energía y se logran mitigar las emisiones de CO₂ asociadas al proceso de producción.

Los materiales cementicios suplementarios más empleados son las cenizas volantes, las escorias granuladas, la micro-sílice y las puzolanas naturales y artificiales, el carbonato de calcio y otros (Silega & Hernández, 2016). El uso de materiales muy conocidos como la micro-sílice y las escorias granuladas se ve muy limitadas por los niveles de producción en que son obtenidos. Los niveles recomendados de sustitución de tobas zeolitizadas en la producción de morteros es de un 15 % lo que limita un poco la producción de este material (Rodríguez, 2016).

Si bien existen varias materias primas que resultan beneficiosas por su reactividad puzolánica, es la familia de las arcillas caoliníticas, la que permite el proceso de

deshidroxilación a menores temperaturas, lo que favorece su activación térmica a un menor costo energético (Alujas, 2010).

El contenido de minerales arcillosos del grupo de la caolinita es el factor de mayor influencia sobre la reactividad puzolánica de sus productos de calcinación. La temperatura de activación térmica y la presencia de minerales acompañantes térmicamente inestables durante el proceso de calcinación también muestran influencia sobre la reactividad puzolánica. La reactividad de las arcillas caoliníticas activadas térmicamente es directamente proporcional al contenido de Al (aluminio) soluble en medio alcalino en sus productos de calcinación (Almenares *et al.*, 2021).

La calcinación de arcillas ocurre en el rango de temperatura de 600 y 850 °C, y da como resultado la deshidroxilación de la arcilla por lo que se forma una fase amorfa. El Si y el Al en esta fase pueden reaccionar químicamente a temperatura ambiente con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandita), que se forma durante la hidratación del cemento, en presencia de agua para formar compuestos que poseen propiedades cementosas. Varios estudios ya han demostrado la eficacia de las arcillas calcinadas, en particular para las arcillas caoliníticas, para producir metacaolín con mayor puzolanicidad, es decir, reactividad con portlandita (Al-Rawas *et al.*, 1998; Ambroise *et al.*, 1985; He, Makovicky & Osb, 1994; Hollanders *et al.*, 2016; Sabir *et al.*, 2001; Tironi *et al.*, 2012).

En Cuba existe una gran variabilidad genética de depósitos y yacimientos de arcillas caoliníticas, entre los cuales se destacan los sedimentarios, de meteorización, e hidrotermales. Los principales yacimientos de arcillas caoliníticas en la región centro-oriental de Cuba están relacionados con la Formación Caobilla y tienen un origen hidrotermal (Cortés *et al.*, 2004); ese es el caso de Gaspar, Dumañuecos, Caisimú y Mir. Corresponden, en todos los casos, con depósitos de pequeño tamaño, con forma filoniana, asociados a mineralizaciones de oro y sulfuros epitermales.

La caracterización de depósitos adecuados para la producción de cemento de bajo carbono, se presenta como el primer paso para la disseminación de esta tecnología en el país. Por lo tanto, el presente trabajo, se enfoca en el estudio de una manifestación hidrotermal localizada en el municipio Calixto García, ubicado en la provincia de Holguín y constituye un esfuerzo por realizar una valoración de manifestaciones de caolín hidrotermal para la producción de MCS.

Materiales y métodos

Situación geográfica del área de estudio

El área de estudio se encuentra en Mir, consejo popular del municipio Calixto García, provincia Holguín. Se trata de una cantera ubicada a 3 km al suroeste del poblado de Mir (Figura 1). Se accede a la cantera por un terraplen en buen estado. Actualmente se encuentra abandonada, aunque esta reportada en el inventario del Servicio Geológico como una manifestación de caolín y punto de mineralización de oro epitermal.

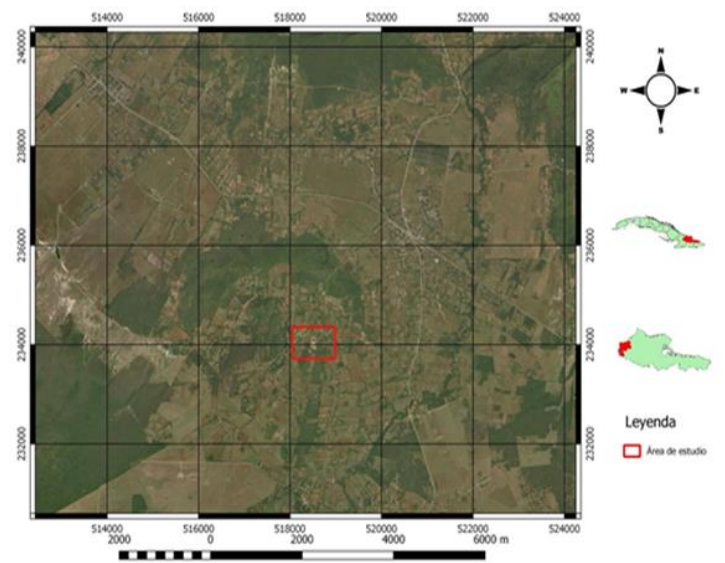


Figura 1. Ubicación geográfica del área de estudio.

Geología del área de estudio

La geología del área de estudio está representada por las formaciones Caobilla, Cauto, Camazán y Paso Real. La columna geocronológica de las rocas representadas por estas formaciones va desde el Cretácico Superior al Cuaternario.

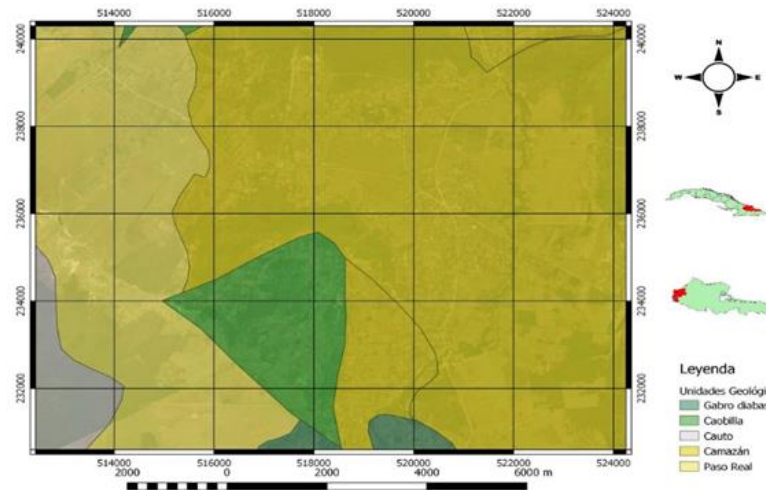


Figura 2. Esquema geológico del área de estudio.

Formación Caobilla: Secuencia vulcanógena donde predominan las variedades ácidas (dacitas, riódacitas y las ultramafitas) calcoalcalinas, con cierta tendencia a la alcalinidad sódica. Ocasionalmente entre las dacitas se encuentran traquidacitas. Las variedades medias incluyen andesitas de amplia difusión lateral y vertical, pero son poco significativas con respecto al volumen de la unidad. Además, el corte presenta tobas aglomeráticas de composición andesito-dacítica y calizas de granos de talla media.

Formación Cauto: Arcillas, limos, arenas, gravas polimícticas y conglomerados polimícticos, con estratificación horizontal y cruzada, predominando la horizontal. Coloración gris, gris pardusca y amarillo grisáceo. Las arenas son de grano fino hasta grano grueso. Generalmente están las seleccionadas y casi siempre contienen arcillas. El porcentaje de arcillas es variable y puede alcanzar hasta un 80 %-90 %. Estas arenas forman capas que casi siempre contienen gránulos, cuyo diámetro puede variar entre 0,5 cm hasta 2-3 cm. Su material es vulcanógeno y, menos frecuente, de calizas y jasperoides.

Formación Camazán: Calizas coralino-algáceas (biolititas), calizas biodetríticas, a veces arcillosas, formando capas de 15 a 30 cm de espesor, con macroforaminíferos, apreciables a simple vista; calcarenitas, calciruditas, limolitas calcáreas, con intercalaciones de margas y arcillas, ocasionalmente yesíferas. Coloración variable, amarillo, crema, marrón y gris.

Formación Paso Real: Son característicos en ella los cambios litológicos abruptos, tanto vertical como lateralmente. Predominan las calizas y margas, que se alternan. Las

calizas arcillosas, biodetríticas arcillosas y, mas subordinadamente, calizas biohémicas, calizas dolomitizadas, dolomitas y calcarenitas. Por desegregación, las calizas arcillosas originan pseudoconglomerados calcáreos de matriz margoso-arenácea. En general, son masivas. Las margas, al igual que las calizas, son fosilíferas. Aparecen intercalaciones de areniscas y limolitas calcáreas y arcillas (principalmente esmectita) que en algunos horizontes contienen pirita, yeso, halita y lignito. En el área tipo se observa, en la base, un conglomerado polimíctico de matriz margosa, fosilífera. La estratificación está enmarcada en los cambios litológicos y es frecuentemente lenticular. Predominan los colores crema, blanquizco y grisáceo en los horizontes carbonáticos y grisáceos, así como verdoso y terrígeno.

Trabajos de campo

Se realizó una marcha ruta en la cual se determinaron dos puntos principales a los cuales se les realizó la toma de muestras.

En el punto 1 (Figura 3) se documentaron fragmentos de rocas volcánicas alteradas y caolinitizadas en algunos sectores. De elevado peso específico no se observan cristales, su textura es criptocristlina. Las rocas son de coloración blanca grisácea hasta rojas de oxidación. Se observaron ocasionalmente sulfuros de brillo metálico de coloración dorada a manera de drusas botroidales, probablemente calcopirita y una patina coloreada de diversas tonalidades, probablemente bornita.



Figura 3. Rocas ácidas parcialmente caolinitizadas.

En el punto 2 (Figura 4) se encontraron rocas ácidas (riolitas) alteradas de una manera tan acentuada que prácticamente la caolinitización ha sido total, pero manteniéndose la pseudoforma de la roca original. La alteración es consistente con caolinita, de alta

pureza, de color blanca intensa, con tacto sedoso, plástica al contacto con el agua y muy soluble. El corte no tiene más de cuatro metros cuadrados. de superficie aflorable y resalta a manera de alteración dentro de la roca no alterada.



Figura 4. Rocas caolitizadas en Mir. A) Detalle del afloramiento, B) Afloramiento filoneano.

En ambos casos se procedió a la toma de muestras mediante surcos, elaborándose finalmente compósitos bajo la técnica de homogeneización y cuarteo.

Trabajos de Laboratorio

Caracterización por Difracción de Rayos X: Para la caracterización química y mineralógica, las muestras se prepararon con molienda en húmedo. El análisis mineralógico se realizó por el método de Difracción de Rayos X (DRX). Las mediciones se realizaron con un Difractómetro X'Pert³ Powder de Panalytical utilizando radiación CuK α con una rejilla 0.5°. Las muestras se escanearon entre 4 y 60°, con un paso angular de 0,0168° y un tiempo por paso de 60 segundos. Los difractogramas se procesaron con el software X Pert HighScore Plus (2004).

Fluorescencia de Rayos X: Los análisis químicos fueron realizados por Fluorescencia de Rayos-X en los laboratorios del Institut fur Massivbau und Baustofftechnologie (IMB)-Materialprufungs-und Forschungsanstalt (MPA) en el Instituto de Tecnología de Karlsruhe, Alemania.

Protocolo de Aluminio-Silicio soluble: La reactividad puzolánica se midió utilizando el protocolo de solubilidad aluminio y silicio de acuerdo a la metodología descrita por (Cabrera, Almenares & Alujas, 2018).

Protocolo R³: La evaluación de la reactividad puzolánica se realizó mediante Calorimetría Isotérmica (R³) según la metodología propuesta por (Avet *et al.*, 2016).

Análisis y discusión de los resultados

Resultados de la caracterización química y mineralógica

El análisis por difracción de Rayos X permitió establecer la presencia de caolinita y dickita, predominando la primera. Con un ruido de fondo bajo y picos estrechos se puede asumir una buena cristalinidad en las muestras de arcilla. La Figura 5 muestra el difractograma de la muestra compósito analizada con representación de fases arcillosas, con patrones observado, calculado y la diferencia entre ambos, también se muestra la tabla de la composición global y el contenido de amorfo estimado mediante Rietveld. Se indica en cada caso la desviación estándar.

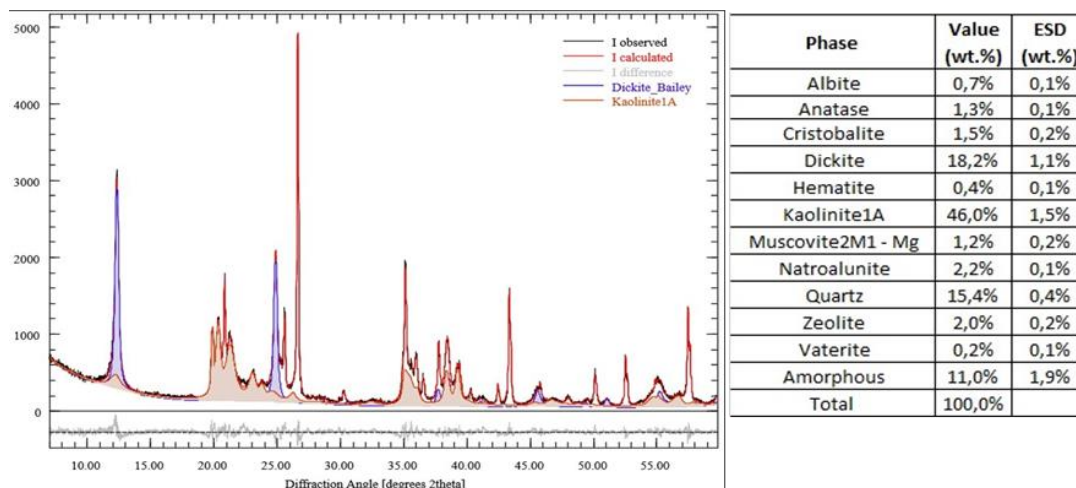


Figura 5. Difractograma de la muestra.

La composición determinada, es consistente con lo referido en la geología del área. Se trata de arcillas de origen hidrotermal, en condiciones de mineralización epitermal de baja sulfuración perteneciente a la fase argílica avanzada. El muestreo de Mir, se basó en el acceso limitado a los cuerpos de caolinita, por lo que solo se tomaron muestras de las zonas apicales, expuestas a los agentes de intemperismo. Los colores abigarrados se

deben a la presencia de anatasa y hematita. El feldespato predominante es la albita. Las soluciones hidrotermales propiciaron la sustitución de potasio por sodio dando como resultado la formación de natroalunita. La variación de pH y el decrecimiento de temperaturas propicia la aparición de la vaterita que aparece como fase metaestable y polimorfa de la calcita, que se estabiliza en presencia de sulfatos en el sistema. La formación de zeolita puede estar relacionada por el reemplazo hidrotermal del vidrio volcánico. Se pudo determinar la presencia de moscovita, al parecer aun sin fenómenos de ilitización.

Con base a la composición global se elaboró una composición química teórica que se comparó con la determinada experimentalmente. Las diferencias se pueden observar en la Figura 6.

Del análisis de estos datos se desprende que hay una estimación negativa en los elementos SO_3 , Fe_2O_3 y TiO_2 (Figura 7), relacionado con la presencia de material amorfo dentro de las arcillas, que también suman a la composición química global.

Phase	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	CO_2	SO_3	H_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	SrO	BaO
Albite	19,44	68,74	11,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Anatase	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
Cristobalite	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dickite	39,50	46,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hematite	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Kaolinite1A	39,50	46,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Muscovite2M1 - Mg	31,43	47,49	0,54	10,89	3,57	0,00	1,60	0,00	0,00	4,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Natroalunita	37,78	0,00	4,44	4,89	0,00	0,00	0,00	0,00	39,55	13,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Quartz	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zeolite	88,96	0,00	11,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vaterite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	56,00	0,00	44,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Calculated	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	CO_2	SO_3	H_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	SrO	BaO
99,89	28,49	47,76	0,40	0,24	0,44	0,00	0,02	0,09	0,85	9,31	0,00	1,28	0,00	0,00	0,00
Experimental	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	CO_2	SO_3	LOI	MnO	TiO_2	P_2O_5	SrO	BaO
99,98	29,36	53,62	0,94	0,27	0,38	0,16	0,31	0,17	0,47	11,39	0,00	1,12	0,08	0,00	0,00

Figura 6. Composición química estimada (arriba) y composición química determinada experimental (debajo) usados como criterios para ajustar el Rietveld.

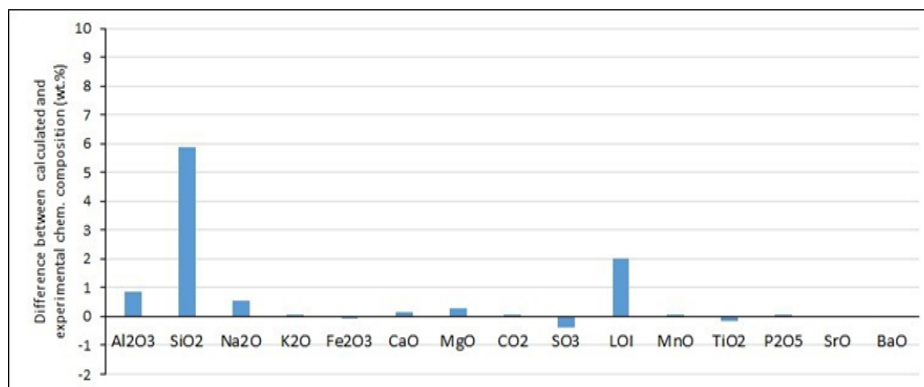


Figura 7. Diferencias entre la composición química estimada con base al Rietveld y la determinada experimentalmente.

Resultado de la caracterización por análisis térmicos diferenciales

Los análisis termogravimétricos (DTG) permiten establecer que alrededor de los 100 °C existe un valor de pérdida de masa correspondiente a la pérdida del agua no estructural. El segundo pico ubicado alrededor de los 550 °C se debe a la deshidroxilación de la caolinita y su paso a meta-caolinita amorfa.

En la curva de análisis térmico diferenciales (DTA) se observa un pico a partir de los 50 °C que alcanza un máximo alrededor de los 100 °C y se extiende aproximadamente hasta los 250 °C, este se relaciona con la pérdida del agua no estructural. El pico a 400 °C representa la descomposición de las impurezas como los óxidos de hierro, en este caso la hematita. El pico a 550 °C se debe a la transformación de la caolinita en meta-caolinita amorfa y su completa deshidroxilación.

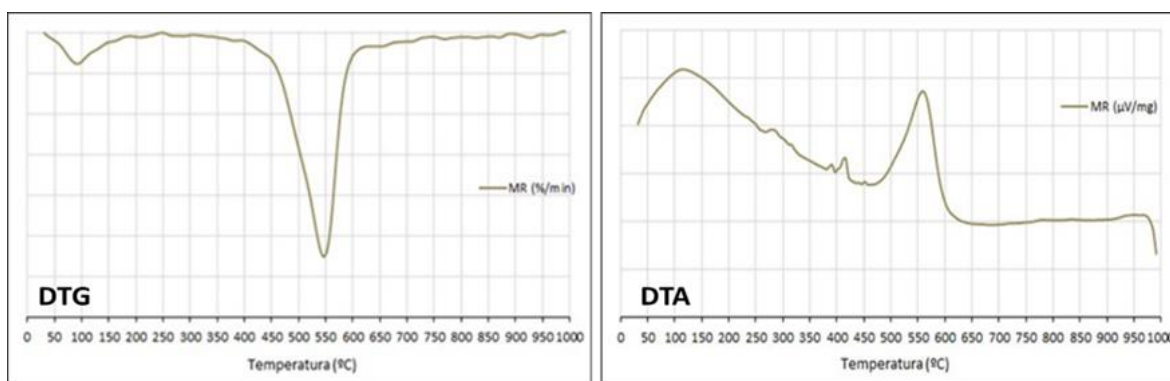


Figura 8. Curvas DTG y DTA mostrando las principales reacciones.

Evaluación de la influencia de la temperatura y la composición mineralógica en la reactividad puzolánica

La Figura 9 muestra los gráficos de calor acumulado y superficie específica, en los que se evidencia el comportamiento de las arcillas calcinadas dentro de la ventana térmica desde los 750 °C a 850 °C. Los valores de superficie específica presentan una tendencia decreciente con una disminución de un 5 %. Los resultados del R^3 mostraron un incremento de un 2 % en el calor acumulado en el intervalo. Lo anterior demuestra que no existe una correlación entre el desarrollo de la superficie específica y la cantidad de calor liberada, relacionada con la reactividad puzolánica.

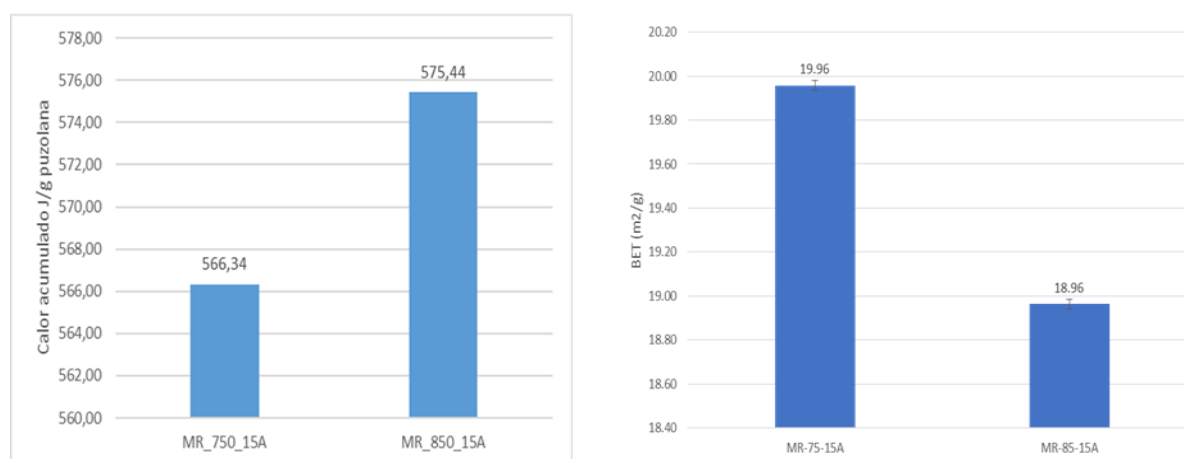


Figura 9. Representación gráfica del calor acumulado (izquierda) y superficie específica (derecha).

Tanto la mineralogía como las variaciones de temperaturas pueden tener una influencia notable en los factores de la solubilidad, como la superficie específica.

Esto se evidencia en el hecho de que la solubilidad del silicio disminuye en un 4 % en el intervalo de temperatura de 750 a 850 °C, en cambio el aluminio disminuye en un 6 % y la tendencia es a que la sumatoria de estos elementos disminuya en un 5 %. La tendencia, dentro de la ventana térmica es a la pérdida de solubilidad, que corresponde con la pérdida de superficie específica (Tabla 1).

A los 550 °C aparece un pico endotérmico asociado a la deshidroxilación de los minerales del grupo de la caolinita. A partir de los 650 °C empieza una estabilización del material y en el intervalo térmico estudiado, ocurre la formación de nuevas fases minerales, relacionadas con la recristalización de la natroalunita que es térmicamente inestable, transformándose en nuevas fases cristalinas como el corindón. También está presenta

la reacción que tiene como base a la moscovita en donde a unos 820 °C el mineral se está transformando en leucita o sanidina. Cristalográficamente la moscovita pertenece al sistema monoclinico con parámetros de celda unidad son $a=5,19$, $b=9,04$, $c=20,08$ y sanidina es monoclinico, los parámetros de la celda unidad son $a=8,56$ $b=13,03$ $c=7,17$. La transformación de la moscovita a los 820 °C en sanidina propicia la reducción de la superficie específica. Con el aumento de la temperatura en este intervalo, aumenta el calor y al mismo tiempo existe una disminución de la superficie específica y la solubilidad.

Tabla 1. Solubilidad de Si, Al y Al + Si con respecto a R^3 , resultados de la superficie específica con respecto a R^3

Si			R ³ 120h		
750 °C	850 °C		750 °C	850 °C	
186,75	178,58	-4%	566,34	575,44	2 %

Al			R ³ 120h		
750 °C	850 °C		750 °C	850 °C	
230,21	215,66	-6%	566,34	575,44	2 %

Si+Al			R ³ 120h		
750 °C	850 °C		750 °C	850 °C	
416,96	394,24	-5%	566,34	575,44	2 %

BET			R ³ 120h		
750 °C	850 °C		750 °C	850 °C	
19,96	18,96	-5 %	566,34	575,44	2 %

El análisis combinado de los gráficos A, B, C y D (Figura 10) permite establecer relaciones entre la solubilidad del Al y Si, la reactividad puzolánica y el desarrollo de superficie específica. De esta forma, es posible observar que la reactividad puzolánica sufre cambios mínimos en relación con los cambios en la solubilidad y la superficie específica.

De esto se infiere que, ni la solubilidad, ni el desarrollo de la superficie específica son suficientes para explicar la reactividad puzolánica. Por lo tanto, el estudio de los cambios en la estructura cristalina de las diferentes fases que participan en el proceso de activación térmica, se presenta como un nuevo campo de estudio, que explica como aumenta la reactividad puzolánica en condiciones de pérdida de superficie específica y solubilidad.

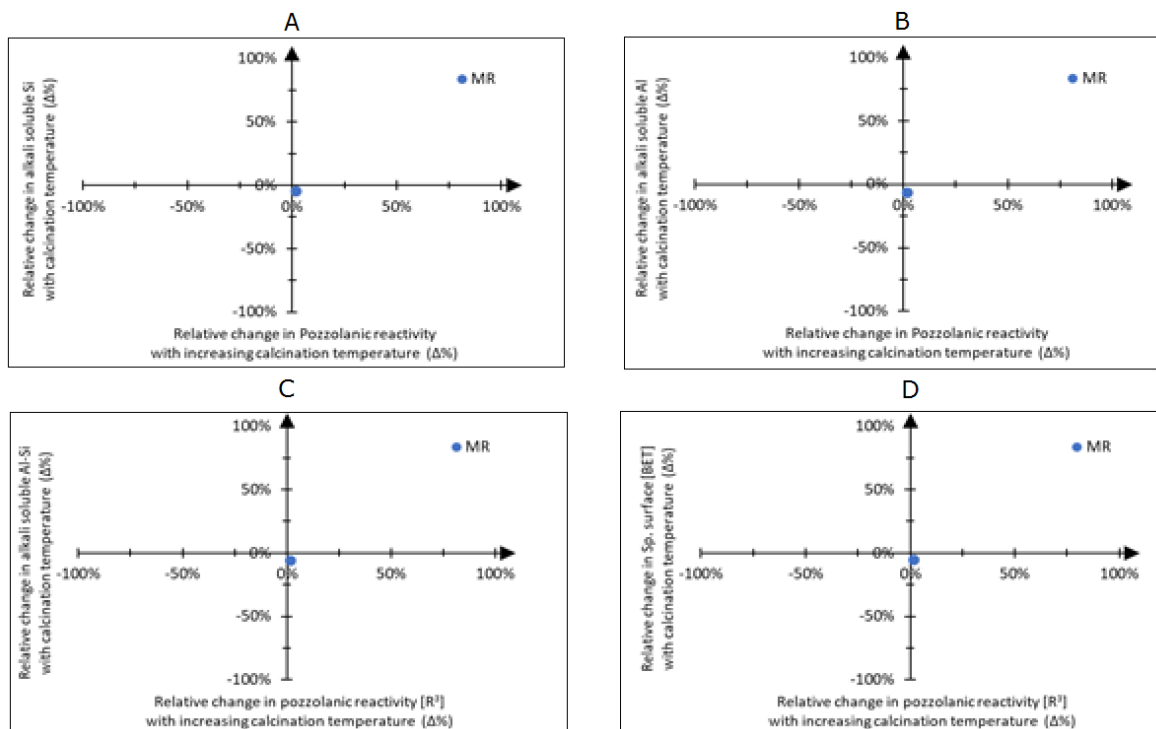


Figura 10. Representación de la solubilidad y la superficie específica con respecto a la reactividad puzolánica.

Conclusiones

Se realizó la caracterización mineralógica de las arcillas caoliníticas del depósito Mir, permitiendo establecer la paragénesis constituida por caolinita, dickita y cuarzo como minerales fundamentales y albita, hematita y moscovita como minerales secundarios.

El aumento de la reactividad puzolánica en condiciones de disminución de superficie específica puede ser atribuible a cambios estructurales y morfológicos de la estructura cristalina de las fases minerales que participan en el proceso de activación térmica.

Ni la solubilidad, ni el desarrollo de la superficie específica son suficientes para explicar la reactividad puzolánica. Por lo tanto, el estudio de los cambios en la estructura cristalina de las diferentes fases que participan en el proceso de activación térmica, se presenta como un nuevo campo de estudio, que explica como aumenta la reactividad puzolánica en condiciones de pérdida de superficie específica y solubilidad.

Referencias bibliográficas

- AL-RAWAS, A. A.; WAHID HAGO, A.; CORCORAN, T. C. & AL-GHAFRI, K. M. 1998. Properties of Omani artificial pozzolana (sarooj). *Applied Clay Science* 13(4): 275–292. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00029-5](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00029-5).
- ALMENARES, R. S.; ALUJAS, A.; MARTINERA, J., LEYVA, C.; BETANCOURT, S. & ARCIAL, F. 2021. Identificación y evaluación de arcillas caoliníticas para la producción de cemento ternario LC₃ y adiciones minerales aditivas LC₂. *Anales de la Acedemia de Ciencias de Cuba* 11(3): 1034.
- ALUJAS, A. 2010. *Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente*. Tesis doctoral. Universidad Central de las Villas.
- AMBROISE, J.; MURAT, M. & PERA, J. 1985. Hydration reaction and herdening of calcined clays and related minerals. *Cement and Concrete Research* 15(c): 261–268.
- AVET, F.; SNELLINGS, R.; ALUJAS, A. & BEN, M. 2016. Development of a new rapid, relevant and reliable (R-3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays *Cement and Concrete Research* 85: 1–11.
- CABRERA, E.; ALMENARES, R. S. & ALUJAS, A. 2018. Assessment of the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays by a rapid alkaline solubility test. *RILEM Bookseries*, 16, 98–104. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_16.
- CEMBUREAU. 2013. *The Role of Cement in the 2050 Low Carbon Economy*. 1–64. <http://www.cembureau.be/role-cement-2050-low-carbon-economy>.
- CORTÉS, G. R. M.; KOZIEVITCH, V. F. J.; XAVIER, C.; HENNIES, W. T. & VALENZUELA, F. R. 2004. *Propiedades cerâmicas de caulins da República de Cuba. Parte III. Caulim dumañuecos*. 1–8.
- HE, C.; MAKOVICKY, E., & OSB, B. 1994. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Ciencia aplicada de la arcilla* 9(5): 165–187.
- HENDRIKS, C. A.; WORRELL, E.; JAGER, D. DE; BLOK, K. & RIEMER, P. 2003. Emission Reduction of Greenhouse Gases from the Cement Industry. In *Greenhouse gas control*

technologies conference (pp. 1–11).

HOLLANDERS, S.; ADRIAENS, R.; SKIBSTED, J.; CIZER, Ö. & ELSSEN, J. 2016. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. *Applied Clay Science* 132: 552-562. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.003>.

MÜLLER, N. & HARNISCH, J. 2008. *A blueprint for a climate friendly cement industry*. Universidad de Ciencias Aplicadas Offenburg. Alemania.

RODRÍGUEZ, E. 2016. *Evaluación de los contenidos de álcalis totales en clínker, zeolita y cemento puzolánico por Espectrometría de Absorción Atómica*. Tesis doctoral. Univeridad Central de las Villas.

ROESSLER, C. & STARK, J. 2003. Der Einfluß von Fließmitteln auf die Hydratation von Portlandement. *IBAUSIL*: 1-523.

SABIR, B. B.; WILD, S. & BAI, J. 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Compuesto de cemento y hormigón* 23(6): 441-454.

SILEGA, D. & HERNÁNDEZ, Y. 2016. Potencialidades de las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés para la obtención de aglomerantes ternarios. *Ciencia & Futuro* 6(4): 1-16.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; IRASSAR, E. F. & SCIAN, A. N. 2012. *Thermal treatment of kaolin : effect on the pozzolanic activity*. 1: 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>.

USGS. 2021. *Mineral Commodity Summaries*. Superintendent of Documents, U.S. Government Publishing Office. <https://doi.org/https://doi.org/10.3133/mcs2021>.

WBCSD. 2015. *Carbon technology partnerships initiative (LCTPi)*. <http://www.lctpi.wbcsdservers.org/>.

WBCSD & IEA. 2009. *Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon Emissions Reductions up to 2050*. Paris, France.