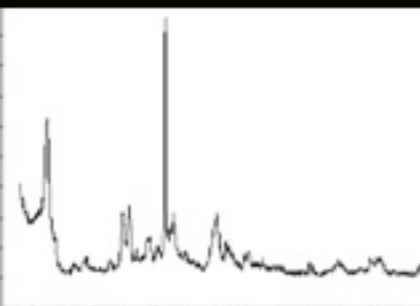
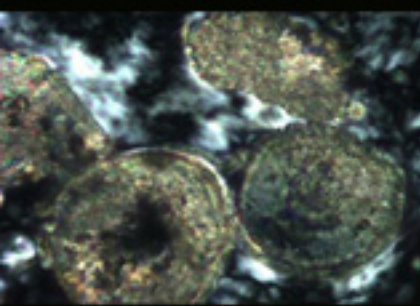
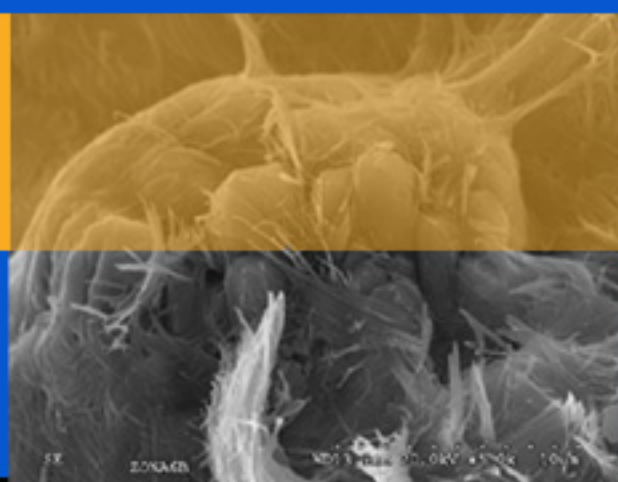


*Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Geología y geoquímica*



*Caracterización mineralógica
microestructural y geoquímica
de secuencias lacustres
Miocenas con sepiolita en
la zona de Barajas, Madrid*

*Tesis doctoral de David Ruiz de León Romero
Madrid 2012*

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA Y GEOQUÍMICA



CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA,
MICROESTRUCTURAL Y GEOQUÍMICA
DE SECUENCIAS LACUSTRES MIOCENAS
CON SEPIOLITA EN LA ZONA DE
BARAJAS, MADRID

Memoria que presenta para optar al grado de Doctor
David Ruiz de León Romero

Dirigida por el Profesor Doctor Santiago Leguey Jiménez y
el Profesor Doctor Jaime Cuevas Rodríguez
Madrid, 2012

**A mi padre, mi madre,
Alejandro, Alba y Adrián**

AGRADECIMIENTOS

La realización de una Tesis Doctoral es un proceso largo y costoso en muchos aspectos y es imposible enfocarlo como un trabajo personal exclusivamente. Son muchas las personas que de una u otra manera han contribuido a que este proyecto haya salido adelante. Sin esta contribución, la realización de esta Tesis Doctoral no habría sido posible, por eso quisiera que sintiesen este trabajo tan suyo como mío.

Sin que el orden de agradecimientos signifique nada quisiera dar las gracias a:

Los Profesores Santiago Leguey y Jaime Cuevas por dirigir la Tesis Doctoral y darme la oportunidad de realizarla y aprender junto a ellos.

Los compañeros de laboratorio con los que he compartido horas de investigación, en especial a Laura y Raúl.

La profesora Raquel Vigil de la Villa por apoyo en todos los sentidos.

A Juan Limia, por los ratos de comida y desconexión tan necesarios.

A mis compañeras y amigas Sandra, Bea y Mari Jose, que han vivido en primera mano la realización de la Tesis y han sido un apoyo fundamental.

De manera muy especial quisiera dar las gracias a la Profesora Rosario García. Sin su ayuda no habría sido posible estar hoy escribiendo estas líneas. Para mí, ha sido una fuente de inspiración, alguien digno de admiración y un referente profesional y personal. Muchas gracias Charo

Por último quería dar las gracias a mis padres que son quienes han vivido más intensamente todas mis alegrías, mis frustraciones y quienes han estado ahí de manera incondicional. Gracias por todo. Sois un ejemplo para mí. Os quiero mucho.

Esta Tesis Doctoral ha sido financiada por el Ministerio de Educación y Ciencia en el seno del proyecto: BTE2003-05757-C02-01 “Caracterización y mecanismos de formación de sepiolita y esmectitas magnéticas”.

Por otra parte, dio lugar al planteamiento del proyecto recientemente terminado: CGL2008-03183/BTE “Experimentación en rutas de síntesis geo- y bio-inspiradas para la formación de sepiolita”

Resumen

La sepiolita es un mineral muy presente en la denominada Cuenca de Madrid pero poco frecuente a nivel mundial. Esta característica y las múltiples aplicaciones del mismo, son las que han motivado el estudio de diferentes secuencias mineralógicas en la zona de Barajas que han dado lugar a la realización de esta Tesis Doctoral.

Este mineral se forma en ambientes lacustres someros con alternancia de procesos de humectación-desección que proporcionan unas condiciones REDOX específicas que favorecen la aparición de microorganismos que modulan la cinética de formación de ciertas especies minerales.

Nuestros resultados muestran que los cambios en las condiciones climáticas (alternancia de periodos secos y húmedos), los mayores o menores aportes minerales en distintos momentos y la existencia de microorganismos son los factores fundamentales que controlan los procesos de alteración y formación de las especies minerales en estas secuencias.

	<i>Página</i>
I. INTRODUCCIÓN	2
I.1. Arcillas, arcillas especiales y materiales geoinspirados	2
I.2. La sepiolita	4
I.2.1. Usos históricos y aplicaciones de la sepiolita	4
I.3. Yacimientos de sepiolita en el mundo	8
I.3.1. Asia	8
I.3.2. África	10
I.3.3. América	11
I.3.4. Europa	13
I.3.4.1. Cuenca del Guadalquivir	14
I.3.4.2. Cuenca del Ebro	14
I.3.4.3. Cuenca del Duero	15
I.3.4.4. La Cuenca de Madrid (Cuenca del Tajo)	16
a) Unidad Inferior	20
b) Unidad Intermedia	21
c) Unidad Superior	23
I.4. Situación y geología de la zona estudiada	24
1.4.1. La sepiolita en la zona de Barajas	28
I.5. Geoquímica de la formación de sepiolita	30
I.6. Cristaloquímica	38
1.6.1 Sepiolita sintética	42
II. OBJETIVOS	44
III. METODOLOGÍA	48
III.1. Fase I: Muestreo general	48
III.1.1. Características de los sondeos	48
III.1.2. Clasificación litológica: Selección de muestras	48
III.1.3. Elección de niveles más representativos de sepiolita	49
III.2. Fase II: Muestreo de detalle y selección de secuencias de especial interés.	49
III.2.1. Caracterización mineralógica	50
III.2.2. Método de difracción de Rayos-X en polvo policristalino	50
III.2.3. Análisis Mineralógico de la fracción arcilla	52
III.2.3. Otros minerales: Parámetros cristaloquímicos	54

III.3. Fábrica mineral	55
III.3.1. Metodología de preparación de láminas delgadas de muestras arcillosas y superficies pulidas	56
III.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX)	57
III.3.3. Análisis químico	57
III.3.4. Análisis de isótopos estables ¹³ C y ¹⁸ O	59
IV. RESULTADOS	62
IV.1 Selección de niveles representativos	62
IV.1.1. Litología del sondeo seleccionado	66
IV.2. Composición mineralógica	68
IV.3. Tramo inferior (529,00 – 533,75 metros)	70
IV.3.1. Composición mineralógica	70
IV.3.2. Texturas	75
1) Dolomita con yeso- lutita margosolimosa	75
2) Chert	82
3) Lutita margosa-sepiolita	86
IV.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	96
a) Transición yeso-dolomita	97
b) Chert: muestras 28 (5) y 29	101
c) Lutita margosa - sepiolita: muestras 28 (3) y 28 (2)	112
d) Lutita a techo: muestra 27 (3)	116
IV.4. Tramo intermedio (29,30 metros – 33,00 metros.)	124
IV.4.1. Litología	124
IV.4.2. Composición mineralógica	127
IV.4.3. Textura	129
IV.4.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	133
IV.5. Tramo superior (15,6 metros – 24,00 metros)	136
IV.5.1. Litología	137
IV.5.2. Composición mineralógica	138
IV.5.3. Litofacies	141
IV.5.3.1. Lutita ilita - esmectita	141
IV.5.3.2. Lutita margosa sepiolítica	141
IV.5.3.3. Sepiolita masiva	144
IV.5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	147
IV.5.4.1. Lutita ilita - esmectita	147
IV.5.4.2. Lutita margosa sepiolítica	151

IV.5.5. Disolución de biomorfos y precipitación de sepiolita	159
IV.5.5.1. Sepiolita masiva	161
IV.5.5.2. Mineralización de filamentos	165
IV.5.6. Análisis químico de elementos mayores y traza	169
IV.5.7. Isótopos estables de la dolomita	170
V. DISCUSIÓN	174
V.1. Tramo inferior	177
a) Luitita a techo	179
b) Primer nivel de sepiolita	182
c) Nivel carbonatado	183
d) Nivel silíceo	186
e) Segundo nivel sepiolítico	188
V.2. Tramo intermedio	194
V.3. Tramo superior	197
V.4. Análisis químicos y estudios isotópicos	203
VI. CONCLUSIONES	218
VII. BIBLIOGRAFÍA	222
ANEXO	245

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Arcillas, arcillas especiales y materiales geoinspirados.

La fracción granulométrica tamaño arcilla, cuyo diámetro es inferior a 2 μ m está constituida por diversos componentes entre los que se encuentran, de manera preponderante, los denominados minerales de la arcilla, que son mayoritariamente silicatos laminares (filosilicatos).

El estudio de los minerales de la arcilla ha atraído el interés del ser humano a lo largo de la historia. En un primer momento la atención radicaba en sus aplicaciones para usos cotidianos (ajuar doméstico, construcción, etc); más tarde se suscitó la inquietud por el conocimiento de sus propiedades, la explotación industrial y el estudio de sus mecanismos de formación. La continua aparición de novedosas aplicaciones tecnológicas y científicas de los minerales de la arcilla hace que este campo de estudio, lejos de estar finalizado, abra nuevos frentes y expectativas tanto a nivel industrial como científico (Murray, 2007; Potter *et al.*, 2009).

Siguiendo criterios puramente económicos se ha acuñado el concepto de “arcillas comerciales” denominando así a las utilizadas como materia prima en la industria, que constituyen uno de los recursos minerales más importantes tanto por el volumen explotado como por el valor de su producción. En su mayor parte (90%) se destinan a la fabricación de materiales de construcción y agregados y sólo un 10 % se dedica a otras actividades industriales (fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc. (Robertson, 1957).

Las arcillas utilizadas como materiales de construcción, se denominan arcillas cerámicas o arcillas comunes y están compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente ilita y esmectita, con cantidades variables de otros minerales no pertenecientes a los filosilicatos (carbonatos, cuarzo, feldespatos,...).

Las utilizadas en la industria se denominan arcillas especiales; son arcillas constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral, y sus propiedades dependen sobre todo de las características del único componente. Éstas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor económico de las arcillas comerciales.

Las arcillas especiales se pueden dividir en caolines y arcillas caoliníferas, bentonitas, sepiolita y paligorskita.

Las arcillas caoliníferas son arcillas compuestas por minerales del grupo del caolín. Estas no se modifican y se usan en el mismo estado en el que se extraen.

La bentonita es una roca formada esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas. Son filosilicatos tipo 2:1 cuyas capacidades de intercambio catiónico y de hinchamiento se aprovechan para múltiples aplicaciones industriales como el aislamiento de vertederos, de residuos radiactivos, fabricación de moldes para fundición, lodos de perforación, etc. Las bentonitas se clasifican en función de sus propiedades fisicoquímicas en:

- Bentonitas altamente hinchables o sódicas
- Bentonitas poco hinchables o cálcicas, y
- Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias.

La paligorskita y la sepiolita son minerales similares entre sí pero diferentes al resto de los filosilicatos. Presentan unas propiedades reológicas, de adsorción y de absorción, extraordinarias y una superficie específica muy elevada lo que les hace tener múltiples aplicaciones.

Son estas aplicaciones y su gran abundancia en la Cuenca de Madrid, las que motivan la realización de esta Tesis Doctoral como parte de un proyecto cuyo ánimo final es comprender cómo se origina la sepiolita en la naturaleza para poder diseñar su síntesis bajo criterios de lo que se podrían denominar “materiales geoinspirados” en parangón con materiales similares a las arcillas especiales sintetizadas en condiciones de laboratorio.

I.2. La sepiolita.

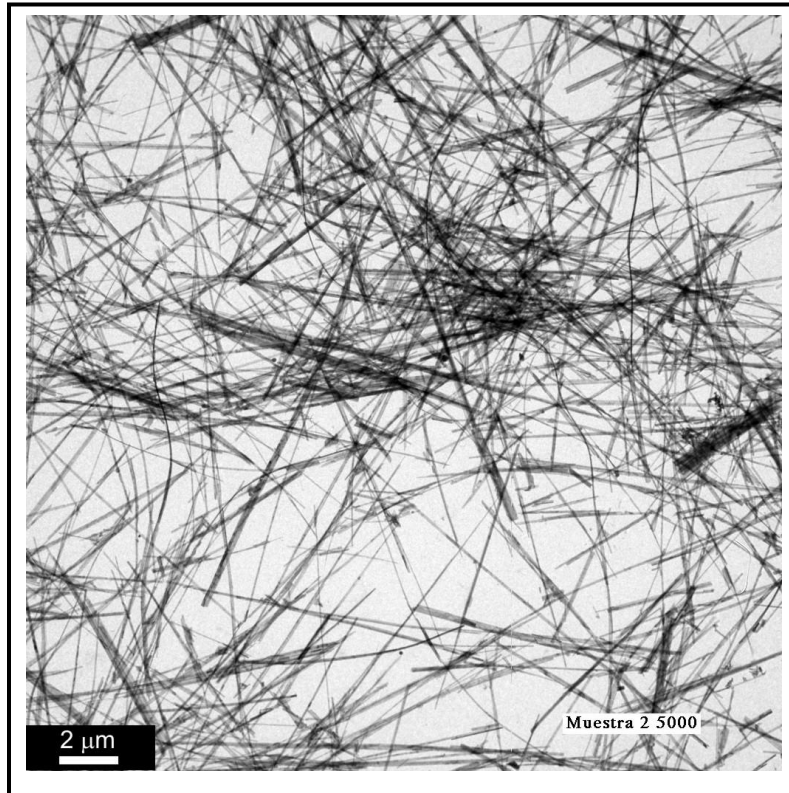
La sepiolita es un filosilicato abundante en la Cuenca Mediterránea. Su morfología en forma de fibras es responsable de las propiedades físicoquímicas que han centrado su interés científico, tecnológico y comercial a lo largo de la historia.

I.2.1. Usos históricos y aplicaciones de la sepiolita.

Las primeras referencias a la sepiolita se encuentran a mediados del siglo XVIII conociéndose una denominación relacionable con este mineral debida a Cronsted en 1758 y que la define "*Keffekill Tartarorum*". Luego, Werner, en 1788, usó el nombre *Meerschaum* (espuma de mar, en alemán) para referirse a una roca que contenía sepiolita cuya fórmula ideal era $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ (Isik *et al.*, 2010). Posteriormente, Kirwan (1794) utilizó los nombres de *Myrsen* y *Meerschaum*, y Hauy (1801) denominó a un carbonato silíceo y magnésico (la sepiolita) como *ecume de mer* (de nuevo, espuma de mar, en francés). Brochant (1802) describió un silicato magnésico de color blanco y baja densidad con el término "magnesita plástica".

El nombre de sepiolita fue utilizado por primera vez por Glocker, en 1847, y se deriva del término griego utilizado para identificar a la jibia, cuyo esqueleto o pluma, es tan ligero y poroso como el mineral. Fersman (1908 y 1913) distinguió dos tipos de variedades de sepiolita, una fibrosa, α -sepiolita o parasepiolita (Fotografía 1), y otra de morfología laminar, β -sepiolita. En 1939, Efremov pensó haber encontrado más variedades, γ - δ y ε -sepiolitas que se distinguían por la relación $MgO:SiO_2:H_2O$.

La estructura, composición, tamaño de partícula, área y química superficial de los filosilicatos controlan sus inusuales propiedades mecánicas, reológicas y de absorción (Cinar *et al.*, 2009). Estas propiedades han dado lugar a un amplio rango de aplicaciones industriales a lo largo de la historia. El hombre primitivo usó los minerales de la arcilla para fabricar útiles cerámicos hace más de 25.000 años (Shaihk y Wik 1986). Tanto el empleo de paligorskita como de sepiolita ha sido frecuente a pesar de su poco común aparición, aplicándolas por la alta superficie específica en la fabricación de adsorbentes, vehículos de plaguicidas, fertilizantes y sustancias peligrosas, decolorantes (minerales, animales y vegetales), camas de animales domésticos, catálisis, farmacopea, etc. (Galán, 1996). En el sur de España se ha utilizado durante cientos de años, una marga sepiolítica de Lebrija, en la provincia de Sevilla, para la purificación del vino.



Fotografía 1. Detalle de la estructura fibrosa de la sepiolita vista por microscopía electrónica de transmisión.

Existen además aplicaciones muy específicas debidas a su química superficial, tales como el incremento en la eficiencia de la alimentación animal (Alzqueta *et al.*, 2002), la fabricación de membranas de ultrafiltración (Wang *et al.*, 2001), de agentes farmacéuticos antiácido (Viseras y López-Galindo, 1999), el control de la humedad (González *et al.*, 2001) y diversos procesos de separación en los que la sepiolita se utiliza como soporte de microorganismos (Húseyin Bağ *et al.*, 2000). Además de estas aplicaciones cabe destacar su uso como catalizador de reacciones orgánicas o soporte de catalizadores (Pt, Pd), una vez que el producto natural es activado mediante tratamientos térmicos y ácidos (Myriam *et al.*, 1998; Belzunze *et al.*, 1998; Watanabe *et al.*, 2000; Aramendia *et al.*, 2000; Sabah *et al.*, 2002). Conviene destacar también la diversidad de aplicaciones avanzadas de la sepiolita en los albores del siglo XXI, constituyendo distintas combinaciones de heteropolímeros y nanocomposites con complejas funciones en sensores, materiales ignífugos, biocompatibles y como soportes y vehículos de vacunas (Ruiz Hitzky, 2010).

La paligorskita puede absorber hasta un 200% de su propio peso en agua y la sepiolita hasta un 250%. La absorción es selectiva por lo que se utilizan como filtros

moleculares en procesos de separación (filtros de cigarrillos, refinamiento de petróleo, decoloración de aceites, etc. (Álvarez, 1984, Baltuille *et al.*, 2002).

Sus propiedades reológicas han sido aprovechadas en la fabricación de pinturas, cementos, detergentes líquidos, adhesivos, cosméticos, etc. De hecho, los indios precolombinos manufacturaban un pigmento orgánico altamente cotizado conocido como "Azul Maya" cuyos componentes eran la paligorskita (procedente de la península de Yucatán, Méjico) y el índigo (Sánchez del Río *et al.*, 2006).

Una de sus principales aplicaciones es la preparación de lodos de sondeos especiales para perforaciones en medios salinos, debido a su baja sensibilidad a la sal (Post y Crawford, 2007).

Su composición química, rica en Mg, proporciona propiedades refractarias que junto a la ya mencionada facilidad de absorción de agua, se ha utilizado en la fabricación de porcelanas y pipas (Fotografía 2). Los alfareros indígenas de la provincia mejicana de Yucatán denominaban el mineral *sac lu'm*, o tierra blanca.



Fotografía 2. Pipa de espuma de mar (sepiolita).

La sepiolita de Vallecas (España) ha sido explotada desde finales del siglo XVII, aunque se tiene constancia de su uso desde principios de la era cristiana. La variedad más suave y más compacta fue usada primero, en la fabricación de pipas y filtros de cigarrillos y luego como material de construcción. Entre 1735 y 1808, la pasta

cerámica para las famosas porcelanas de la fábrica del "Buen Retiro" de Madrid, se preparaba mezclando sepiolita de Vallecas con arcillas de Capodimonte, localidad próxima a Nápoles, Italia, y que se trataba de imitar debido al interés mostrado por el rey Carlos III (Mañueco *et al.*, 2001).

Entre las nuevas aplicaciones se encuentran:

- La posibilidad de sustituir a los asbestos en cementos (Castell *et al.*, 1987).
- La fabricación de biomateriales (Álvarez *et al.*, 1985), formando complejos estables con colágeno.
- La producción de biogás a partir de aguas residuales (Pérez Rodríguez *et al.*, 1989), al actuar como soporte de bacterias metanogénicas.
- La formación de nanocompuestos denominados inorgánicos-inorgánicos usados para la destrucción catalítica de contaminantes orgánicos (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2007).
- La formación de nanocompuestos orgánicos-inorgánicos que mejoran las condiciones reológicas y mecánicas de muchos polímeros como el caucho (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2007).
- La fabricación de nanofibras de carbono utilizando la sepiolita como "molde molecular" (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2007).
- La formación de nanocompuestos caramelo-sepiolita que pueden ser tratados con microondas y calentamiento para la fabricación de electrodos electroquímicos (Gómez-Avilés *et al.*, 2007).
- Fabricación de bionanocomposites basados en minerales arcillosos (Darder y Ruiz-Hitzky., 2007) y un largo etcétera que se incrementa cada día en aplicaciones cada vez más sofisticadas

I.3. Yacimientos de sepiolita en el mundo.

La sepiolita es un mineral poco común a nivel mundial y su presencia se asocia, generalmente, a cuencas terciarias de países con climas áridos o semiáridos.

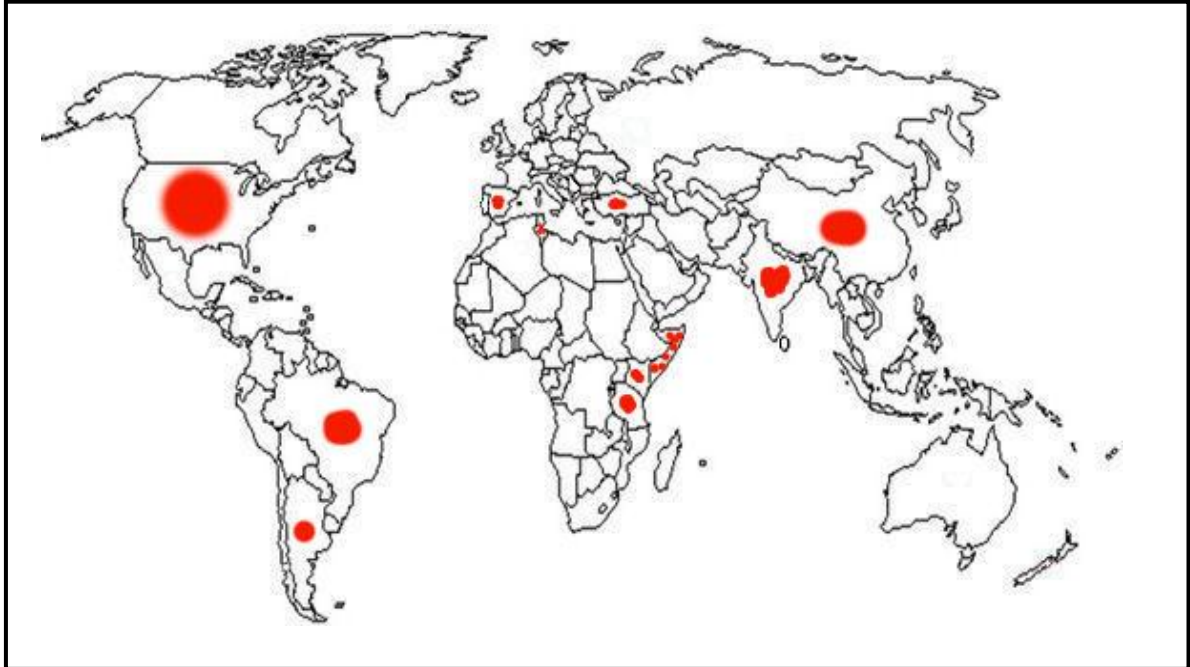


Figura 1.1. Distribución global de las cuencas de sepiolita más estudiadas (basado en los artículos de los siguientes apartados).

A escala global, las cuencas sepiolíticas más estudiadas se encuentran en España, Turquía, China, Estados Unidos de América y algunos países africanos como Somalia, Kenia, Nigeria, Tanzania, etc. (Callen, 1984) (Figura 1.1).

Existen diferentes hipótesis sobre el origen de la sepiolita en función de la ubicación y características de cada yacimiento, siendo además diferentes la paragénesis mineral y las áreas fuente de los minerales precursores. En la Tabla I.1 se recoge un resumen de las principales características de los yacimientos.

I.3.1. Asia

Los principales países en los que aparece sepiolita son Turquía, India y China.

En Turquía, la región más estudiada es la de Eskişehir, donde la sepiolita se formó durante el Plioceno inferior. Ésta aparece ligada a arcillas yesíferas y a dolomita en zonas de calizas fosilíferas y la génesis mineral se atribuye bien a procesos

autigénicos (Yeniyol, 1992, Gençoğlu *et al.*, 1993), bien a procesos diagenéticos debidos a la reacción de magnesita con aguas de origen lacustre y meteórico a pH 10,5-11,5 (Ece y Çoban, 1990, Isik *et al.*, 2010).

La región de Serinhisar-Acipayam (Denizli, Turquía), también presenta yacimientos de sepiolita cuyas reservas están en torno a 200.000 toneladas (Akbulut y Kadir, 2003). En esta ubicación el mineral se formó en el Neógeno y al contrario que en Eskişehir, el yeso está ausente, pero si va acompañado de saponita y materiales de origen volcánico. En este yacimiento se diferencian tres asociaciones litológicas: una de arcillas verdes, donde predomina la saponita con pequeñas cantidades de dolomita; otra de margas y sepiolita-paligorskita, donde las primeras están intercaladas con conglomerados, areniscas y dolomita y la sepiolita alterna con lavas basálticas, y una última, de paligorskita-arcilla roja con arcillas dolomíticas silíceas y restos de bioturbación. La ausencia de formas transicionales entre la saponita y la sepiolita-paligorskita sugiere que la precipitación directa a partir de las aguas del lago o un proceso autigénico desde las aguas de poro intersticial de la dolomita ricas en sílice con el magnesio de la dolomita, son los mecanismos más favorables para la transformación de un mineral en otro. Una hipótesis similar se puede aplicar al yacimiento que se encuentra en la cuenca de Acigöl, al suroeste de Anatolia (Alçiçek, 2009).

También en Siria, cerca del sureste de Israel, se detectan depósitos marinos de edad Senoniense/Eocena en los que la paligorskita autigénica y la sepiolita están en conexión con aguas hipersalinas acumuladas en lagunas costeras y ricas en magnesio (Shoval, 2004).

India ofrece depósitos de calcretas asociados a sepiolita/paligorskita en la región de Gujarat, al oeste del país (Khadkikar *et al.*, 2000) relacionados con sedimentos relacionados con climas subhúmedos (500/700 mm) y semiáridos del Cuaternario reciente. La potencia de los frentes, entre 30 y 35 metros, indica que los vertisoles de la zona se localizan en la base de aquellos, alternados con horizontes rojos.

En China los principales yacimientos de sepiolita citados están en Liling y Luyang en la provincia de Hunan; Longwangshan, Xuyi, en la provincia de Jiangsu (Huang *et al.*, 2007) y en Pingxiang, en la provincia de Jiangxi (Zhang *et al.*, 1985, Yang y Xu, 1987).

Estos depósitos del Pérmico inferior se asocian a facies de carbón (hulla, antracita). Incluyen sepiolita, estevensita y talco. La sepiolita se puede considerar como mineral de neoformación o aparecer por precipitación en ambiente perimarino, con metamorfismo de bajo grado posterior que luego se transforma parcialmente en talco. Los contenidos medios en sepiolita son del 50%, alcanzando los niveles de interés una potencia de 1 a 2 metros.

Se citan varios depósitos de arcillas especiales en el sur del país asociados a rocas volcánicas miocenas, a calizas y dolomías pérmicas y a sedimentos marinos del Pérmico inferior (Ranjun, 1984). Según este autor, la secuencia estratigráfica del Pérmico inferior en la provincia de Jiangxi está constituida por sedimentos marinos carbonatados (calizas y dolomías) con intercalaciones de rocas silíceas y coronados por un potente paquete de rocas silíceas. La sepiolita se desarrolla en lentejones o delgadas capas asociadas a calizas silíceas, acompañada de talco y en ocasiones, presenta nódulos silíceos y carbonatados. Yan *et al.* (2005) explican la formación de esta sepiolita ligada a la recristalización de calcita con magnesio para formar calcita o aragonito en un ambiente perimarino rico en sílice con acumulaciones biogénicas.

I.3.2. África

La región de El Bur, en Somalia Central, presenta un yacimiento de dimensiones desconocidas (Singer *et al.*, 1998), de edad Miocena Media o inferior, asociando la sepiolita a caliza, dolomita, marga yesífera, anhidrita y evaporitas, principalmente yeso. La litología y geomorfología se vinculan con un ambiente lacustre cerrado, con alta evaporación en el que la sepiolita se vincula a las zonas distales. La presencia de yeso indica que la precipitación química se produjo en un ambiente salino y la ausencia de otras arcillas magnésicas autigénicas se relaciona con mínimos cambios en la química del agua. Esta hipótesis es contraria a la propuesta por Millot (1964) en la que considera que las mayores concentraciones de sepiolita se encuentran en zonas proximales. La ausencia de minerales arcillosos detríticos tales como esmectita e illita apoya la hipótesis de que la sepiolita se formó por precipitación química y no por transformación de minerales precursores. La ausencia de material volcánico y rocas cristalinas en las proximidades de El Bur sugiere que el aporte de sílice y magnesio podría provenir de flujos subterráneos de agua.

La Cuenca de Amboseli en el norte de Tanzania y sur de Kenia data del Pleistoceno medio o antiguo (Hay y Stoessel, 1984; Hay *et al.*, 1995) y posee yacimientos de sepiolita. Las capas de sepiolita se encuentran sobre rocas carbonatadas y la transformación de minerales predominantemente carbonatados a sepiolita representa la sedimentación de una secuencia en un lago altamente alcalino rico en carbonatos. La mencionada sepiolita aparece como mineral arcilloso mayoritario asociada a kerolita, estevensita, caliza y dolomita. Las variaciones en los contenidos de magnesio y silicio en el agua por mezcla entre el agua del lago y las surgencias de aguas subterráneas generarían las secuencias sepiolita → kerolita/estevensita. La aparición de kerolita/estevensita se favorecería cuando predominase el ambiente salino y alcalino del lago mientras que la formación de sepiolita se daría cuando predominasen aportaciones de aguas subterráneas neutras.

En el centro de Túnez (Ain Ghréwiss y Kébar) y en el centro-sur (Seija, Kef Schefeir, Shib, Oum El Kcheb y Haidoudi) son abundantes los yacimientos de minerales fibrosos (75% de paligorskita y 90% de sepiolita) de edad Paleocena/Oligocena. Se vinculan con periodos cálidos en zonas de evaporitas en lagos y entornos con depósitos aluviales (Zaaboub *et al.*, 2005). De la misma forma se citan en la bibliografía calcretas Pleistocenas con sepiolita, al este de Túnez (Gallala *et al.*, 2010) donde las secuencias se construyen en cinco horizontes diferenciados por su morfología: nodular, pulverulenta, masiva y laminar, todo ello con una etapa final de calcretización.

I.3.3. América

En América del Norte es en EE.UU. donde se extraen sepiolita y saponita, al este del desierto de Amargosa, situado entre Nevada y California.

La génesis de estos minerales ha sido controvertida. Para Hay *et al.* (1986) estos minerales se depositaron en un régimen de playa, en un ambiente lacustre, con caliche, en zonas influenciadas por la filtración de aguas subterráneas. Estas aguas eran de relativa baja salinidad cuando precipitó la sepiolita y de mayor salinidad al formarse esmectitas trioctaédricas y kerolita.

Para Mayhew *et al.* (1979) y Odom (1992) la formación se inicia a partir de la alteración hidrotermal de cenizas volcánicas, produciéndose un incremento de magnesio y distribuyéndose la variación de saponita a montmorillonita en función del

tiempo, temperatura y concentración elemental (Mg, Ca, Na) de las aguas hidrotermales. El depósito se data en el Pleistoceno aunque también puede alcanzar el Plioceno superior (Harben y Kuzvart, 1996).

Tanto las fracturas que limitan la fosa existente, a través de las cuales llegaron al medio lacustre aguas con una composición rica en silicio y magnesio, como el régimen hidrológico, han sido decisivos en la formación de este yacimiento.

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

En América del Sur son Brasil y Argentina los países en los que aparece sepiolita. En Brasil en la Cuenca de Bauru, en el estado de Sao Paulo, al sureste con la formación Marília, de edad Maastrichtense. La sepiolita se encuentra asociada con carbonatos en una región cuyos suelos son aridisoles, lo que indica las paleoclimáticas condiciones extremas de la zona (Führ Dal Bó *et al.*, 2009). También en Brasil, en la región del Pantanal, se han encontrado ambientes salinos en los que se forman carbonatos y minerales fibrosos como la sepiolita junto a estevensita y saponita (Furquim *et al.*, 2010).

Por último, al noreste de Argentina, en la Patagonia, la sepiolita aparece otra vez en relación con horizontes cálcicos y petrocálcicos, vinculados con antiguas llanuras de origen fluvio-glaciar denominadas “Rodados patagónicos”. En éstos, la formación de calcita hace que la sepiolita precipitada desde la solución del suelo sea el precursor de la paligorskita (Bouza *et al.*, 2007).

Tabla I.1. Cuadro resumen de las principales características de las cuencas sepiolíticas más estudiadas.

YACIMIENTO	LITOLOGÍA		HIPÓTESIS DE FORMACIÓN
	Materiales precursores	Asociación mineral	
Serinhisar-Acipayam (Denizli, Turquía)	Materiales volcánicos.	Rocas volcánicas, saponita, dolomita.	Precipitación directa o proceso autigénico.
Eskişehir (Turquía)	Calizas fosilíferas	Arcillas yesíferas, dolomita, magnesita	Procesos diagenéticos y autigénicos.
Siria	Depósitos marinos	Sedimentos marinos con aguas hipersalinas ricas en magnesio	Procesos autigénicos
Gujarat (India)	Sedimentos de climas subhúmedos y semiáridos	Depósitos de calcretas	Precipitación química
Amboseli (Tanzania-Kenia)	Lago alcalino con alto contenido en carbonatos y aguas subterráneas.	Kerolita, estevensita, calizas y dolomita.	Precipitación química.
El Bur (Somalia)	Si y Mg provenientes de flujos subterráneos de agua.	Ausencia de detríticos y emanaciones volcánicas.	Precipitación química.
Túnez	Zonas de evaporitas en lagos y entornos con depósitos aluviales	Evaporitas y calcretas	Precipitación química
China	Sedimentos marinos carbonatados	Carbón, estevensita y talco	Precipitación en ambiente perimarino
EE.UU.	Ambiente lacustre con caliche o cenizas volcánicas	Estevensita, saponita y carbonatos	Precipitación química o alteración hidrotermal
Brasil	Suelos	Ambientes salinos, carbonatos	Autigénesis
Patagonia (Argentina)	Horizontes cálcicos y petrocálcicos	Calcita	Precipitación química
Vallecas-Vicálvaro (España)	Esmectitas magnésicas, calcretas y silcretas.	Dolomita, esmectita magnésica, calcedonia, ópalo, paligorskita.	Procesos diagenéticos.

I.3.4. Europa.

Los yacimientos españoles son, en el contexto europeo, los más significativos y los que interesan para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Lógicamente no son los únicos, ya que en Italia, por ejemplo, se citan dos ubicaciones para yacimientos de sepiolita, uno al Sur de la Apeninos en la cuenca de Lagonegro, relacionada con la etapa cálida que sucedió entre el Paleoceno/Eoceno, donde los minerales fibrosos

presentan una llamativa concentración en fósforo y baja concentración en caolinita, lo que les hace relacionarse con las condiciones climáticas cálidas y áridas acaecidas en el evento global que se extendió por todo el mar de Thetis (Cavalcante *et al.*, 2011) y la segunda, en el macizo de Sila, en Calabria, al Sur del país, en este caso en relación con manifestaciones volcánicas (Apollaro *et al.*, 2009).

En España, a pesar de ser un mineral poco común, existen importantes yacimientos de sepiolita (Callen, 1984; Torres Ruiz *et al.*, 1994). Los principales se ubican en las cuencas del Guadalquivir, Ebro, Duero y Tajo. Los depósitos más importantes de sepiolita, a nivel mundial, se encuentran en la Cuenca Neógena de Madrid, en los distritos de Barajas y Vallecas-Vicálvaro. La zona Este de Madrid acumula alrededor de 100 Mt de este mineral, lo que constituye la mayor reserva mundial conocida teniendo en cuenta los datos recopilados por Ordóñez *et al.* (1991) y Murray (2002).

1.3.4.1. Cuenca del Guadalquivir.

En la Cuenca del Guadalquivir aparece un yacimiento de sepiolita-paligorskita en Lebrija (Sevilla). Cerca de la desembocadura del Guadalquivir se han explotado margas con paligorskita (“Tierras de Lebrija”) y con sepiolita (“Tierras del Vino”) para la decoloración de aceites y vinos (ITGE, 1990).

Estas arcillas con una potencia entre 12-16 metros (Huertas *et al.*, 1974; Galán y Ferrero, 1982; González García y Peiró, 1985), alternan con niveles carbonatados y arcillosos. La paligorskita aparece con una riqueza de 35-75% y en los niveles sepiolíticos, ésta oscila entre 10-30% llegando al 50%. Se acompaña de calcita, cuarzo e ilita.

El origen de estos materiales es de neoformación, por transformación de micas en una ambiente lacustre perimarino.

1.3.4.2. Cuenca del Ebro.

Con una longitud de 130 km y una anchura de 20 km y orientación NO-SE, está formada por materiales miocenos procedentes de la destrucción de los relieves marginales paleozoicos y mesozoicos.

En la Depresión de Calatayud (Zaragoza) la sepiolita aparece en Mara (85%) (Arauzo Pérez *et al.* 1989 y 1991; Mayayo *et al.* 1995).

El yacimiento de Mara está formado por varias capas de arcilla y margas sepiolíticas verdosas con potencias variables que van desde 30 centímetros a varios metros. La sepiolita se encuentra como depósitos de precipitación lacustre en el Mioceno superior e intercalada en una serie que culmina con una alternancia de margas y limos margosos blancos (Baltuille *et al.*, 2002).

La unidad es relativamente compleja con numerosos cambios laterales en los que alternan calizas, margas blancas, arenas y arcillas ílticas, pertenecientes al Burdigaliense-Vinboniense inferior, en la que se superponen hasta siete niveles sepiolíticos. La sepiolita se puede presentar en las zonas de transición entre los sedimentos detríticos y los evaporíticos, y genéticamente se ha formado cíclicamente por precipitación química en una cuenca lacustre, evaporítica, a partir de una solución alcalina, con elevada concentración de sílice (se encuentran depósitos de sílice amorfa) y de Mg^{2+} , aunque también se incluyen otros minerales detríticos (ilita, clorita, feldespatos, cuarzo...).

1.3.4.3. Cuenca del Duero.

Aunque en esta Cuenca la presencia de paligorskita y sepiolita es frecuente, pocas veces alcanza un interés económico. Estos minerales aparecen en los sedimentos lacustres o fluviales del Mioceno de cuencas continentales.

La mayoría de las citas de paligorskita y sepiolita en sedimentos neógenos corresponden a materiales de borde (Leguey *et al.*, 1984) o materiales incluidos en las Facies de las Cuestas (Pozo, 1987; Armenteros *et al.*, 1989).

La Facies de las Cuestas es una unidad Miocena formada por margas, calizas, dolomías y yesos principalmente, que presenta hacia las zonas marginales un incremento de materiales siliciclásticos, produciéndose cambios laterales a facies terrígenas, y que en su parte superior incluye una alternancia de margas y calizas, representando la transición a las calizas inferiores del Páramo. Es el resultado de la sedimentación en lagos someros, habiéndose identificado diversos ciclos de expansión-retracción que manifiestan etapas con condiciones climáticas contrastadas. En las épocas más áridas precipitaron los yesos en los lagos residuales y en las

extensas llanuras lutíticas que los bordeaban, mientras que en las etapas más húmedas se produjo la sedimentación de margas y carbonatos en áreas lacustres centrales y marginales de transición a los sistemas aluviales circundantes (Corrochano *et al.*, 1991).

En Segovia, en la zona de Sacramenia, borde sur de la Cuenca del Duero y en las proximidades de Pecharromán, aparece un tramo arcilloso de unos 11 metros de potencia con tres niveles de alrededor de metro y medio de espesor cada uno, enriquecidos en paligorskita y sepiolita que ha sido objeto de estudios específicos (Martín Pozas *et al.*, 1983; González Lodeiro *et al.*, 1989; Vivar y Pozo, 2008). Este tramo se encuentra en la parte alta de la Facies de las Cuestas, en los niveles de tránsito a la caliza del Páramo.

1.3.4.4. La Cuenca de Madrid (Cuenca del Tajo).

La Cuenca de Madrid ocupa la parte Oeste en relación a las dos subcuencas en que se divide la Cuenca del Tajo (Cuenca de Loranca o depresión intermedia al Este y cuenca de Madrid al Oeste). La cuenca ocupa el centro de la Península Ibérica y está considerada como una cuenca interplaca, originada a partir de la activación de fallas tardihercínicas que actúan desde finales del Cretácico hasta el Plioceno (Martín Escorza, 1976a; Álvaro *et al.*, 1979; Portero y Aznar, 1984; Vegas *et al.*, 1986).

La depresión de la Cuenca del Tajo se rellenó durante el Terciario a expensas de los materiales circundantes: el Sistema Central que limita la Cuenca por el Norte y el Noroeste, la Sierra de Altomira al Este y los Montes de Toledo, por el Sur (Figura 1.2).

El Sistema Central está constituido, fundamentalmente, por materiales paleozoicos, formados por rocas plutónicas y metamórficas entre las que predominan granitos, gneises, esquistos y pizarras, con algunos niveles intercalados de cuarcitas. Discordantes sobre estos materiales aparecen retazos de rocas carbonatadas mesozoicas.

Los Montes de Toledo están constituidos por filitas con intercalaciones de rocas carbonatadas, areniscas y conglomerados, así como potentes series de pizarras con materia orgánica. Durante la orogenia Hercínica se deformaron estos materiales y a la vez sufrieron varios procesos de plutonismo y metamorfismo. Entre las rocas

plutónicas predominan granitoides y, relacionados con los procesos magmáticos, aparecen etapas hidrotermales. Los procesos metamórficos dan lugar a migmatitas, gneises de varios tipos: augeniseis, leuconiseis y gneises biotíticos, esquisto con almandino, estauroilita, andalucita, silimanita y cloritoide, pizarras con clorita, cuarcitas y esporádicamente, niveles de anfibolitas y mármoles (López Ruiz *et al.*, 1975; Aparicio *et al.*, 1987; Ibarrola *et al.*, 1987; Bea *et al.*, 1987; Caballero *et al.*, 1992; González Casado *et al.*, 1993).

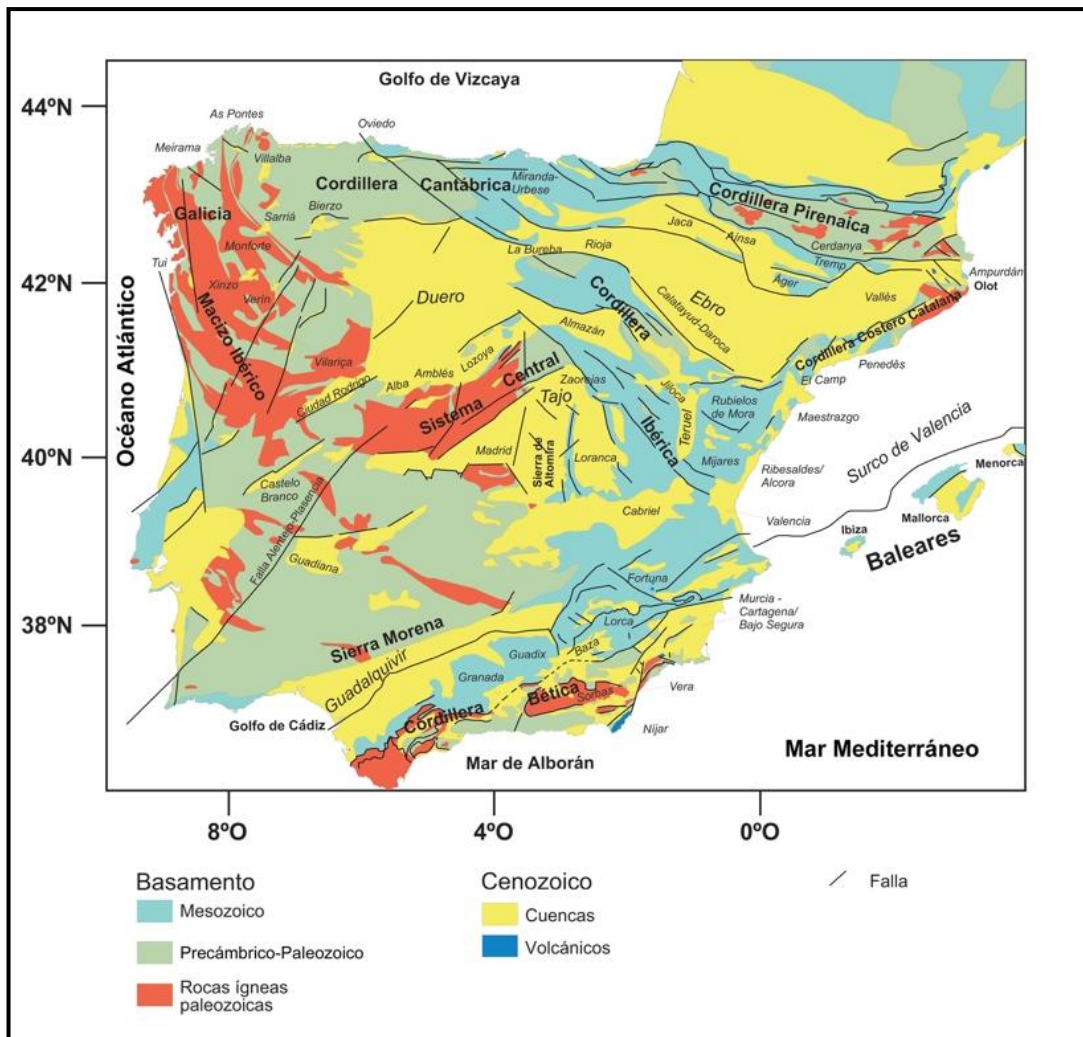


Figura 1.2. Ubicación de las Cuenas Cenozoicas en el contexto estructural de la Península Ibérica (Alonso-Zarza *et al.*, 2004).

La sierra de Altomira está integrada fundamentalmente por materiales mesozoicos, entre los que destacan rocas detríticas (conglomerados, arenas, areniscas y arcillas), rocas carbonatadas (dolomías, calizas, margas y margocalizas) y evaporitas donde predominan los yesos (Sopeña, 1980; Junco y Calvo, 1983).

La Cuenca de Madrid, con una extensión cercana a los 12.000 km², comienza a formarse a finales del Oligoceno y principios del Mioceno, produciéndose la deformación de los materiales paleógenos. El levantamiento de la Sierra de Altomira en dirección N-S separa la Cuenca de Madrid de la correspondiente de Loranca, también denominada de Huete o depresión intermedia (Megías *et al.*, 1983; Ordóñez *et al.*, 1991; Calvo *et al.*, 1993).

Se rellena, inicialmente, en los bordes con sedimentos paleógenos que aparecen plegados y continúa la sedimentación con materiales neógenos que se extienden hacia el centro, alcanzando una potencia que oscila entre los 2.000 y los 3.500 metros en las proximidades de la Sierra de Guadarrama. A partir de los datos suministrados por Martín Escorza (1976b), Junco y Calvo (1983), Megías *et al.* (1983), Portero y Aznar (1984), Alberdi *et al.* (1985), Calvo *et al.* (1984 y 1989) Ordóñez *et al.* (1991); Gibbons y Moreno (2002) y Alonso Zarza *et al.* (2004), se comprueba que los sedimentos de la Cuenca presentan varias rupturas o discontinuidades sedimentarias. Actualmente se acepta la existencia de tres unidades tectosedimentarias en los sedimentos del Mioceno, que representan, en volumen, la mayor parte de los materiales depositados, así como dos ciclos diferentes dentro del Plioceno. La estratigrafía de estas unidades se muestra en la Figura 1.3, de acuerdo con Bustillo y Alonso Zarza (2007).

Las unidades tectosedimentarias se caracterizan por la existencia de cambios laterales de facies con predominio de constituyentes detríticos en los bordes, que pasan gradualmente a materiales más finos en las zonas de transición y a depósitos de precipitación química hacia el centro de la cuenca (Figura 1.4). En las zonas de transición fluviolacustres y en ambientes lacustres se concentran importantes cantidades de materiales arcillosos, algunos de los cuales son objeto de explotación para diferentes usos.

En el centro de la cuenca aparecen bandas secuenciales de evaporitas y carbonatos, con intercalaciones de depósitos terrígenos en los bordes (Calvo *et al.*, 1992). La erosión fluvial ha exhumado tres unidades: la Unidad Salina del Mioceno Inferior-Medio, la Unidad Intermedia del Mioceno Medio y la Unidad Superior del Mioceno Terminal.

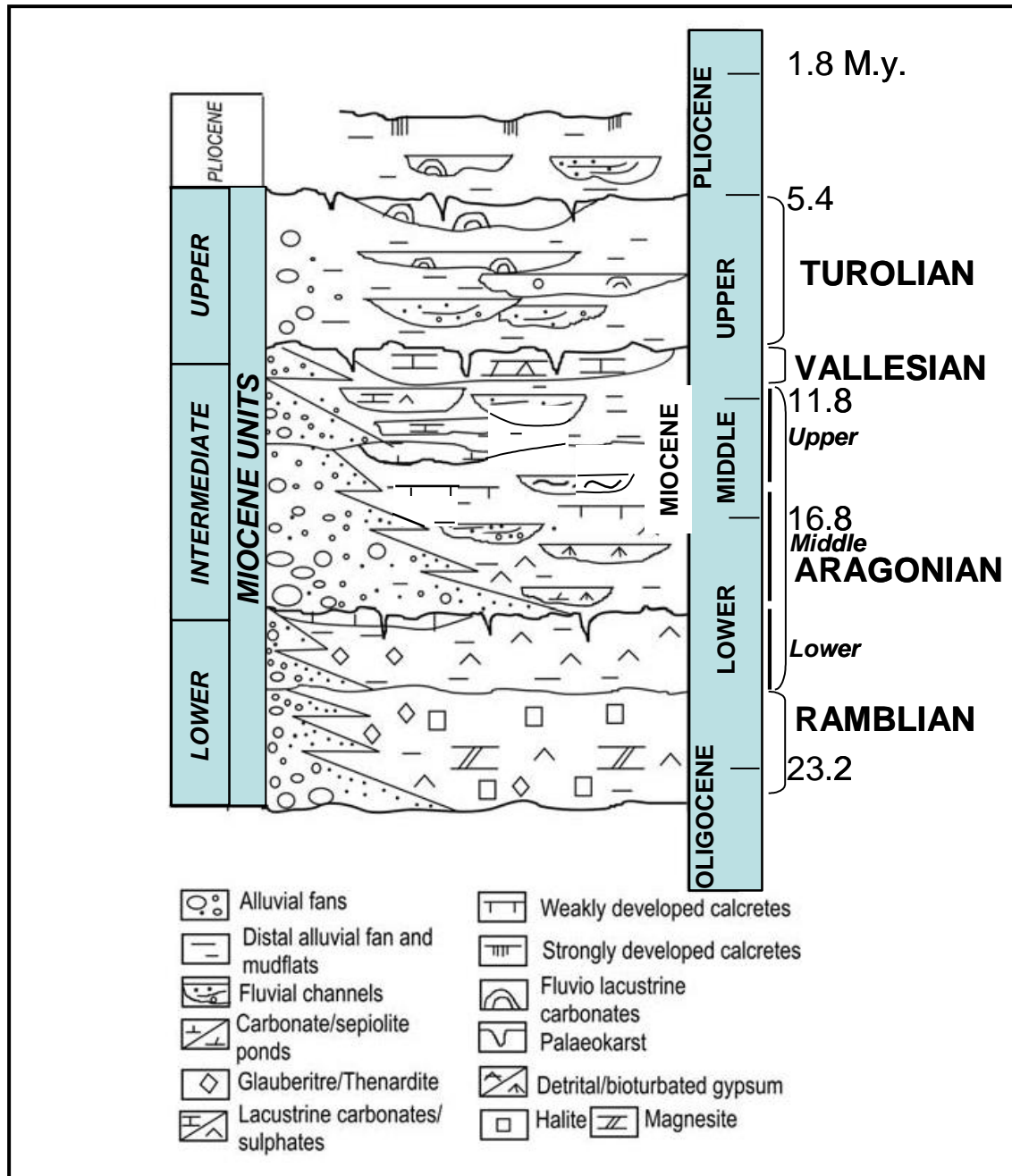


Figura 1.3 .Estratigrafía en la cuenca de Madrid donde se muestran las principales unidades Neógenas (Bustillo y Alonso Zarza, 2007).

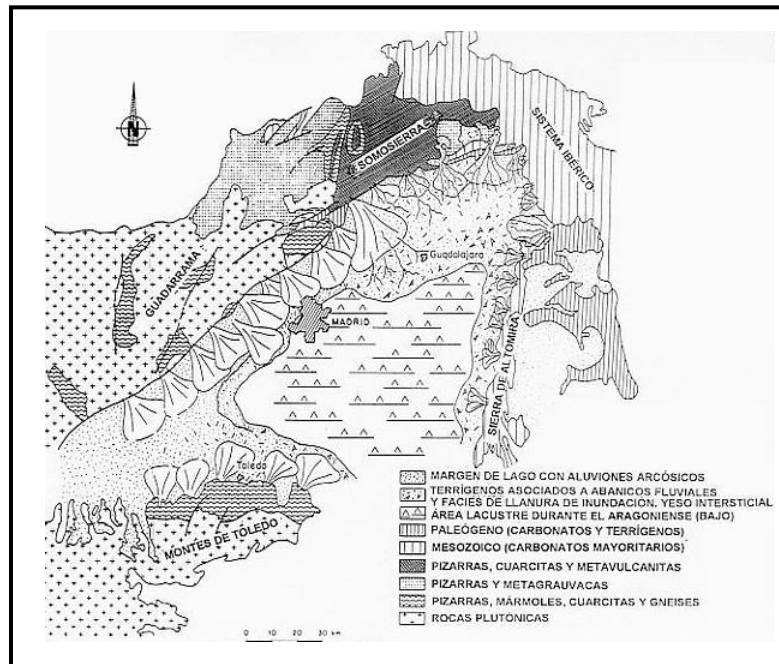


Figura 1.4. Sistemas deposicionales en la Cuenca de Madrid durante la sedimentación previa al Aragoniense Medio de la Unidad Salina. Tomado de Calvo et al. (1989).

a) Unidad Inferior

También llamada Unidad Salina. Esta unidad ocupa una gran extensión en la Cuenca de Madrid aunque sólo aflora en la parte central de la misma, donde alcanza una notable potencia (600 - 1000m). Sus sedimentos tienen una paragénesis mineral compleja constituida por sulfatos que se disponen de acuerdo con una distribución concéntrica típica de una cuenca lacustre cerrada. Las facies detríticas están integradas por depósitos terrígenos procedentes de abanicos aluviales, de composición arcósica en el NW y S y litarenítica en el NE y E. La zona de transición está constituida por lutitas rojas depositadas en llanuras de fango, con intercalaciones de anhidrita nodular que más tarde se transforma en yeso. Los depósitos de precipitación química tienen carácter evaporítico, mostrando en las partes centrales una composición en la que aparece una compleja asociación de sulfatos (glauberita, thernardita, anhidrita, yeso...), cloruros y carbonatos (magnesita y dolomita), (García del Cura *et al.*, 1979). A techo de los depósitos salinos se desarrolla una superficie paleokárstica que define el límite con la unidad suprayacente.

Ordóñez *et al.* (1982) identificaron en Villarrubia de Santiago, claramente dos subunidades, una inferior con carbonatos, situada en la cota de 550 metros y otra superior. Los sedimentos de la Subunidad Inferior se acumularon en un único gran

lago orientado de Norte a Sur y dispuesto de modo paralelo a los relieves de la Sierra de Altomira. Esta subunidad aparece constituida por evaporitas laminadas, fundamentalmente anhidrita sustituida por glauberita, polihalita y/o halita en ciertas ocasiones. Los yesos de esta subunidad pasan lateralmente a arcillas con yesos (como las que aparecen en Alcalá de Henares) y a facies arcillosas, que empiezan a aflorar al Oeste de Aranjuez.

La subunidad superior sólo aflora en los sectores meridionales de la Cuenca, en el valle del Tajo (desde Aranjuez a Fuentidueña de Tajo). Se caracteriza por la presencia de thernardita aunque sólo se ha identificado en el techo de la Unidad Salina. Desde el punto de vista paleogeográfico, esta unidad se depositó en charcas de menor profundidad como resultado de fenómenos endorreicos locales, de carácter estacional, cuyo pH fluctuaba poco, en torno a valores neutros, y en función del grado de descomposición de las algas.

Estos datos junto a la existencia de pequeñas concentraciones de materia orgánica hacen pensar que esta unidad se configuró en un modelo sedimentario desarrollado y cubierto por una lámina de agua permanente, vinculada a un medio lacustre de notable extensión y profundidad, con alimentación continental mixta. La secuencia de sedimentación de sales establecida es coincidente con la que, actualmente, se produce en algunos dominios hemipelágicos pertenecientes a golfos de los mares cerrados del Caspio y Aral, con ausencia de texturas de emersión y de restos paleontológicos de mamíferos (García del Cura *et al.*, 1985).

La alternancia de carbonatos y de anhidrita que se advierte en el centro de la cuenca pudiera estar en relación con un comportamiento estacional de los procesos de sedimentación, tal y como se ha propuesto para algunos lagos rusos por Valyashko (1972), los depósitos carbonáticos serían efectivos durante las épocas de dilución de aguas y las anhidritas con glauberita o halita durante la estación seca. La polihalita podría haberse formado en procesos diagenéticos tempranos.

b) Unidad Intermedia

Esta unidad tiene una potencia que oscila entre 80 y 250 metros dividiéndose, a su vez, en dos subunidades, que se diferencian entre sí según la proporción de sedimentos detríticos de origen aluvial con respecto a las facies de precipitación

química. En la subunidad inferior, hacia el Sur de la cuenca, es posible reconocer arenas y areniscas en secuencias deltaicas. Los sedimentos procedentes de abanicos aluviales tienen una composición arcósica y evolucionan lateralmente hacia facies marginales lacustres, donde se localizan los depósitos de sepiolita y/o bentonitas magnéticas. Dentro de las facies de precipitación química se observa una asimetría en cuanto a su composición: hacia el Sur tienen carácter carbonatado, mientras que hacia el Este predominan niveles de yesos, unas veces de origen detrítico y otras con abundante bioturbación (Megías *et al.*, 1982). En la subunidad superior predominan carbonatos de agua dulce que corresponden a una fase expansiva lacustre. El techo de esta unidad muestra una superficie paleokárstica y se define, en sus facies centrales, mediante la base erosiva de la llamada red fluvial intramiocena, normalmente ligada al muro de la formación “Calizas del Páramo”.

En los materiales arcillosos localizados en la zona de transición predominan composiciones ricas en magnesio tales como sepiolita, paligorskita, saponita, estevensita e interestratificados de kerolita-estevensita, que han sido estudiados por Huertas *et al.* (1971), Galán y Castillo (1984), Brell *et al.* (1985), Leguey *et al.* (1985, 1989, 1995), Pozo *et al.* (1985 y 1987), Galán *et al.* (1986), Martín de Vidales *et al.* (1988), Calvo *et al.* (1986 y 1989), Ordóñez *et al.* (1991), Blanco *et al.* (1992), Cuevas *et al.* (1993 y 2003), Martín Rubí *et al.* (1993); Ramírez *et al.* (1996); Pozo y Casas (1995 y 1999) y Pozo *et al.* (1999).

En las posiciones más meridionales, zona de Esquivias y Villaluenga (Toledo), hay cuerpos arenosos (Lomoschitz *et al.*, 1985), que corresponden a canales rellenos por arenas arcósicas muy micáceas, que pueden observarse en distintas columnas estratigráficas realizadas en estos parajes. En otros puntos del margen lacustre, como son los alrededores meridionales de Madrid, se encuentran lutitas verdes, estevensita y saponita, además de carbonatos tableados, dolomicritas, a veces con sílex, sobre todo en la zona de Paracuellos del Jarama y en el Cerro del Telégrafo (Bustillo y Alonso Zarza, 2007).

Sobre el grupo calizo que compone el techo de la Unidad Intermedia en la cuenca de Madrid, se desarrolló, previamente a la sedimentación de la Unidad Superior, un modelado kárstico que supone una nítida ruptura en el registro sedimentario neógeno. Cañaveras *et al.* (2003) describieron cuatro perfiles paleokársticos que representan distintas áreas de la cuenca y que permiten estudiar las variaciones de la tabla de agua y del nivel freático (Figura 1.5).

En el centro de la cuenca, la unidad intermedia también recibe el nombre de “Unidad Detrítica Yesífera” y está separada de la Unidad Salina por una importante ruptura sedimentaria de la que se diferencia porque sus tramos lacustres salinos cambian de composición litológica: desaparecen la halita, la polihalita, la anhidrita y la glauberita y predominan los carbonatos, como la calcita y la dolomita y los sulfatos como el yeso.

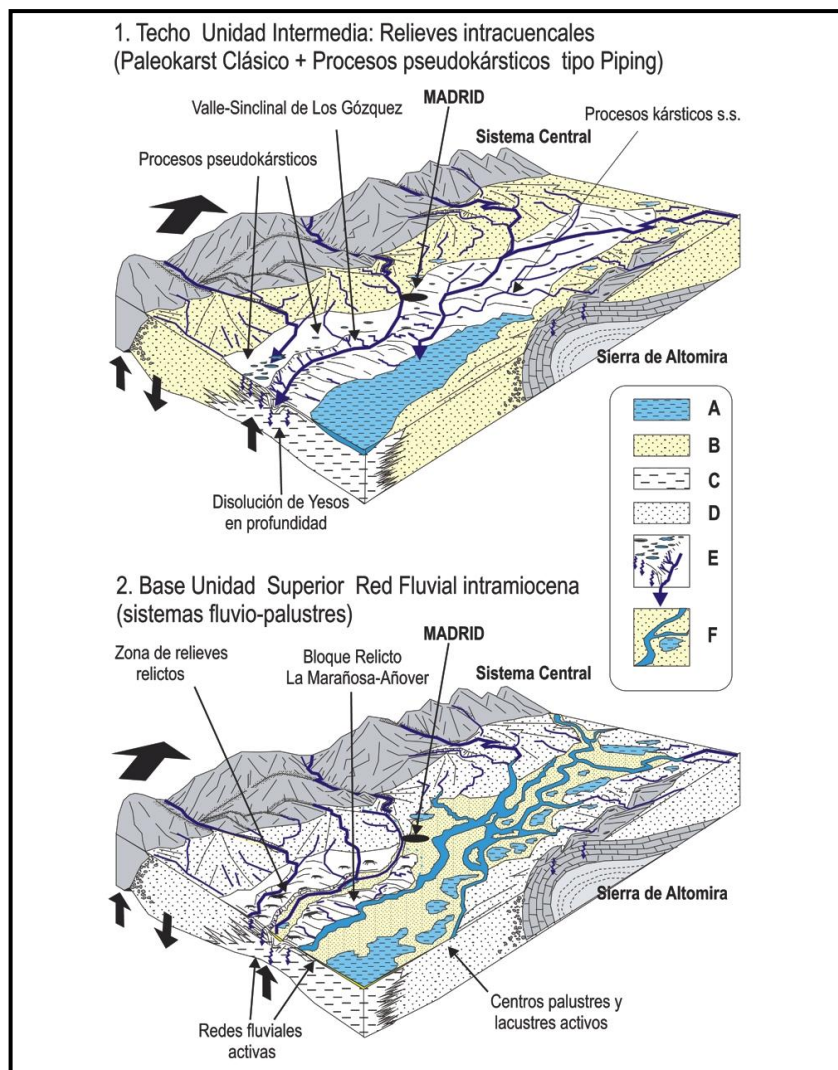


Figura 1.5. Procesos de karstificación en la unidad intermedia y en la base de la unidad superior (Alonso Zarza, 2004).

c) Unidad Superior

Esta Unidad recibe también en la cuenca de Madrid el nombre de “Complejo fluvio-lacustre terminal” (Megías *et al.*, 1982) y se apoya sobre la citada superficie de

karstificación situada a techo de la Unidad Intermedia. Tiene una potencia que supera los 1000 metros en el borde N de la cuenca, donde predominan materiales detríticos de composición arcósica hacia el W y litarenítica hacia el E, que reducen progresivamente su potencia hacia el interior de la misma, con carbonatos originados en agua dulce cuya potencia máxima no alcanza los 50 metros. Hacia la base los depósitos son de naturaleza diversa y origen fluvial, estando formados, fundamentalmente, por conglomerados y areniscas arcósicas. A techo, fangos arenosos, arcillas y margas hacia el centro de la cuenca y arenas arcósicas en series grano crecientes, en los márgenes.

I.4. Situación y geología de la zona estudiada

Los yacimientos de sepiolita de la Cuenca Neógena de Madrid han sido objeto de múltiples estudios realizados entre otros por Galán y Castillo (1984), Leguey y Doval (1987), Leguey *et al.* (1989), Blanco *et al.* (1992) y Leguey *et al.* (1995).

Los niveles con sepiolita aparecen intercalados entre los sedimentos lacustres de la Unidad Intermedia del Mioceno, de acuerdo con las divisiones establecidas por Alberdi *et al.* (1984) y Calvo *et al.* (1984, 1989, 1993) para la Cuenca de Madrid.

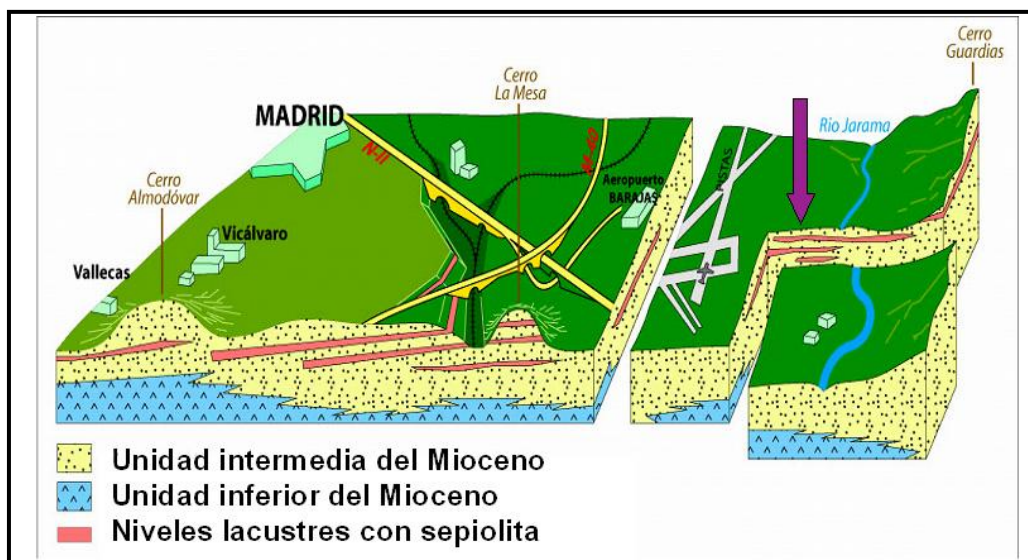


Figura 1.6. Esquema de los niveles lacustres con sepiolita al Este de Madrid (Leguey et al., 1995).

La unidad intermedia del Mioceno tiene un espesor medio de 80 - 250 metros y, de acuerdo con Morales *et al.* (1992), su edad se sitúa entre el Aragoniense medio y el

Valleciense superior. Al Este de Madrid se describen al menos siete niveles lacustres a diferentes profundidades que contienen sepiolita con espesores superiores a un metro (Leguey *et al.*, 1995) (Figura 1.6). Los episodios lacustres se desplazan en el tiempo desde el NE al SO, originando depósitos con formas elípticas de entre 2 y 5 kilómetros de longitud y un ancho variable entre medio y un kilómetro. La situación de los lagos coincidiría con el sistema regional de fracturas N45 y N120 observadas por Portero y Aznar (1984).

El yacimiento de Vicálvaro constituye actualmente el yacimiento de sepiolita más importante explotado a nivel mundial. Este nivel lacustre tiene una extensión de 7,5 km² (5 km de largo en la dirección NE-SW y 1,5 km de ancho) con una potencia de 12 a 15 metros en el centro, que se reduce progresivamente hacia al borde. Los materiales se distribuyen de forma asimétrica y la sepiolita se relaciona con esmectitas magnéticas, calcretas y silicretas (Leguey *et al.*, 1995). El nivel de sepiolita se encuentra recubierto, en su mayor parte, por arcosas, aunque llega a aflorar en las inmediaciones de Coslada debido al descenso de la cota hacia el río Jarama. La composición mineralógica, las características texturales y la microfábrica del depósito de Vicálvaro permiten distinguir dos zonas:

1. La inferior, con un contenido en sepiolita comprendido entre el 80 y el 90% que representa, aproximadamente, dos tercios del volumen total y
2. la superior, con arcillas sepiolíticas cuyo contenido en este mineral está entre 50 y 60% (Leguey *et al.*, 1995).

Leguey *et al.* (1995) y Ramírez *et al.* (1996) han estudiado la litología, mineralogía, los rasgos texturales y la geoquímica del yacimiento de sepiolita de Vicálvaro situado al este de Madrid. Concluyeron que la sepiolita es un material diagenético originado, tanto por la interacción de aguas ricas en magnesio concentradas en las etapas de desecación de horizontes vérticos (paleosuelos), como por la alteración (disolución - precipitación) producida por el flujo regional de aguas subterráneas que drenan las arcosas y entran en contacto con sedimentos lacustres ricos en arcillas magnéticas y dolomita. Este último proceso da lugar al reemplazamiento progresivo de dolomita y esmectita magnética por sepiolita y en etapas avanzadas de alteración, por el lavado del magnesio en la sepiolita y el enriquecimiento en sílice (ópalo, calcedonia). Cuevas *et al.* (1995) han identificado la presencia de zeolitas (heulandita), en los niveles más superficiales, lo que confirma el carácter alcalino original de estos ambientes.

La distribución de secuencias mineralógicas y ambientes sedimentarios de borde a centro del lago en el yacimiento de Vicálvaro, según Leguey *et al.* (1995), (Figura 1.7), son las siguientes:

- a) Silcretas, propias de ambientes de vadosos, donde aparecen cementos silíceos en abanicos aluviales, canalizados a través de arenas arcósicas y microconglomerados.
- b) Calcretas y arcillas sepiolíticas, con presencia de illita y esmectita alumínicas, mezcladas con carbonatos vadosos, que muestran texturas laminares a techo y nodulares a muro.
- c) Sepiolita masiva desarrollada en bordes de lago, generada desde materiales con predominio de arcillas magnésicas (posiblemente saponita), ligadas a zonas permeables a muro, por donde se incorporarían aguas ricas en magnesio y con presencia de flúor, que facilitan la disolución de la esmectita y la precipitación de sepiolita.
- d) Esmectitas magnésicas, desarrolladas en las zonas centrales del lago, con formaciones de arcillas verdes (saponitas) en ambientes lacustres y condiciones reductoras, con intercalaciones a muro y techo de niveles de composición esmectítica, que muestran rasgos oxidantes, probablemente relacionados con la presencia de sales (evaporación en lagos someros).

Las composiciones enumeradas constituyen situaciones ideales, no obstante existe toda una gama de materiales con composición intermedia resultado de la superposición de los procesos diagenéticos posteriores (removilizaciones, cementaciones, carbonataciones...). Estas secuencias de materiales se distribuyen en la dirección horizontal a modo de orlas concéntricas, que se relacionan con diferentes ambientes paleogeográficos: centro del lago – zonas de borde – llanura de inundación – abanicos aluviales.

Leguey *et al.* (1995) y Cuevas *et al.* (2003) estudiaron las características cristaloquímicas de la esmectitas en el yacimiento de Vicálvaro, encontrando una transición progresiva de esmectitas di- a tri-octaédricas, desde las zonas de borde a centro del episodio lacustre y una clara relación entre la sepiolita y la estevensita,

siendo esta la base de los niveles masivos de sepiolita en el yacimiento de Vicálvaro (Figura 1.8).

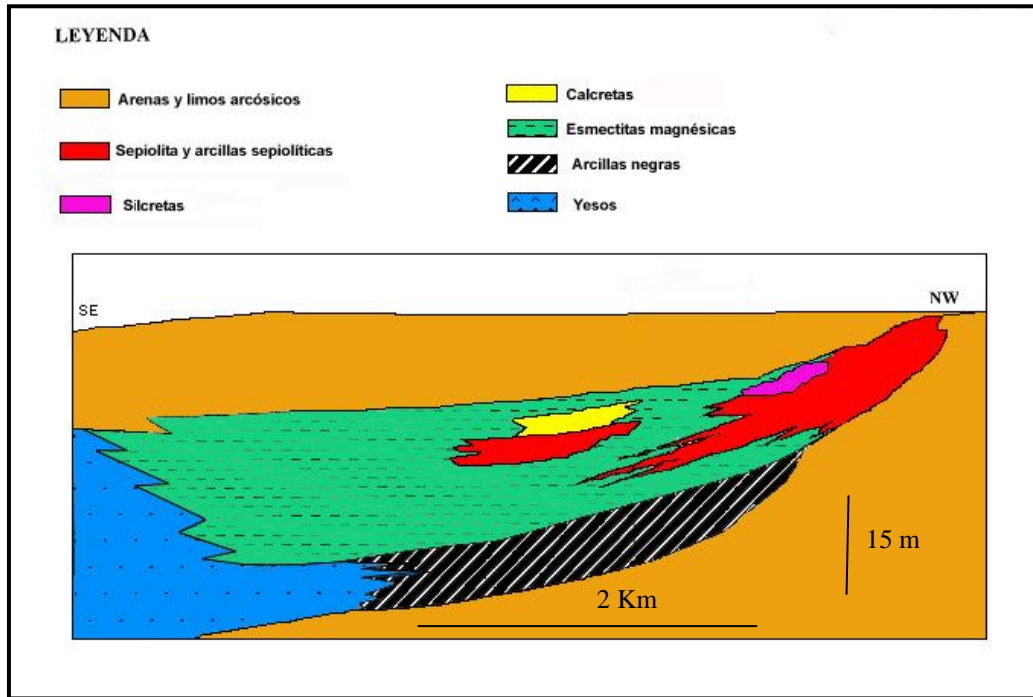


Figura 1.7. Esquema teórico de distribución de facies en el yacimiento de Vicálvaro. (Modificado de Leguey y Casas, 1998).

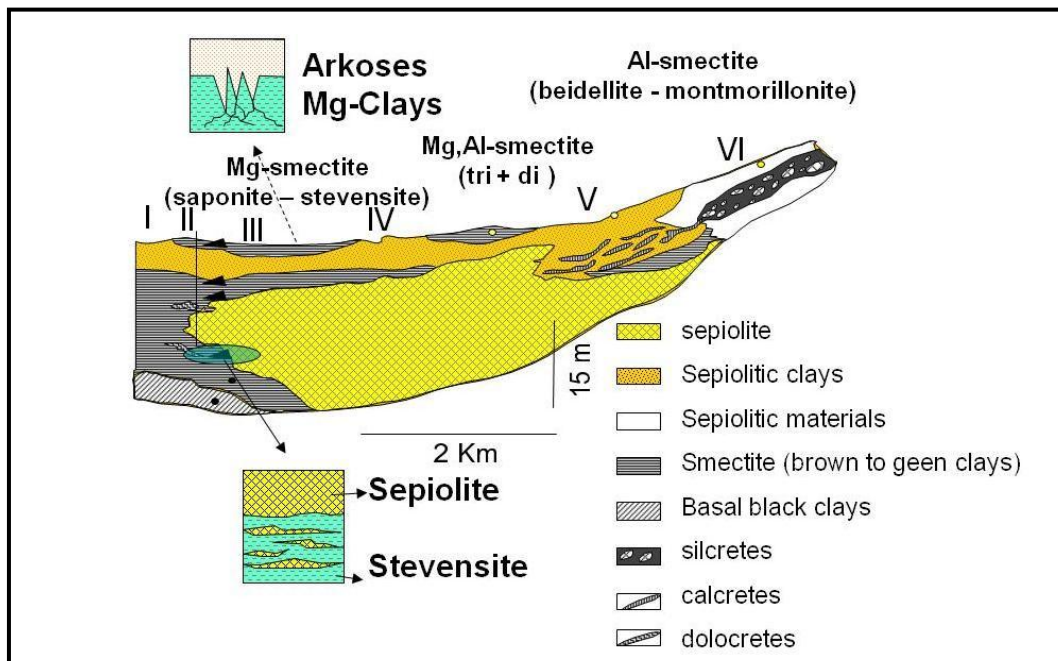


Figura 1.8: Distribución típica de materiales arcillosos a lo largo de un episodio lacustre en la zona de Vicálvaro. Modificado de Cuevas et al. (1995), Leguey et al. (1995), Ramírez et al. (1996) y Cuevas et al. (2003).

I.4.1. La sepiolita en la zona de Barajas

La zona de estudio se encuentra en el área de Barajas (Figura 1.9), en la margen derecha del río Jarama. Tiene una extensión de 1,78 km² y una orientación Noroeste-Sudeste como puede apreciarse en la Figura 1.10 y que se corresponde con la concesión minera denominada Belén (C.E. Belén N° 2747). En la Figura 1.11 se muestra una representación digitalizada del terreno, donde se señalan los límites del área estudiada.

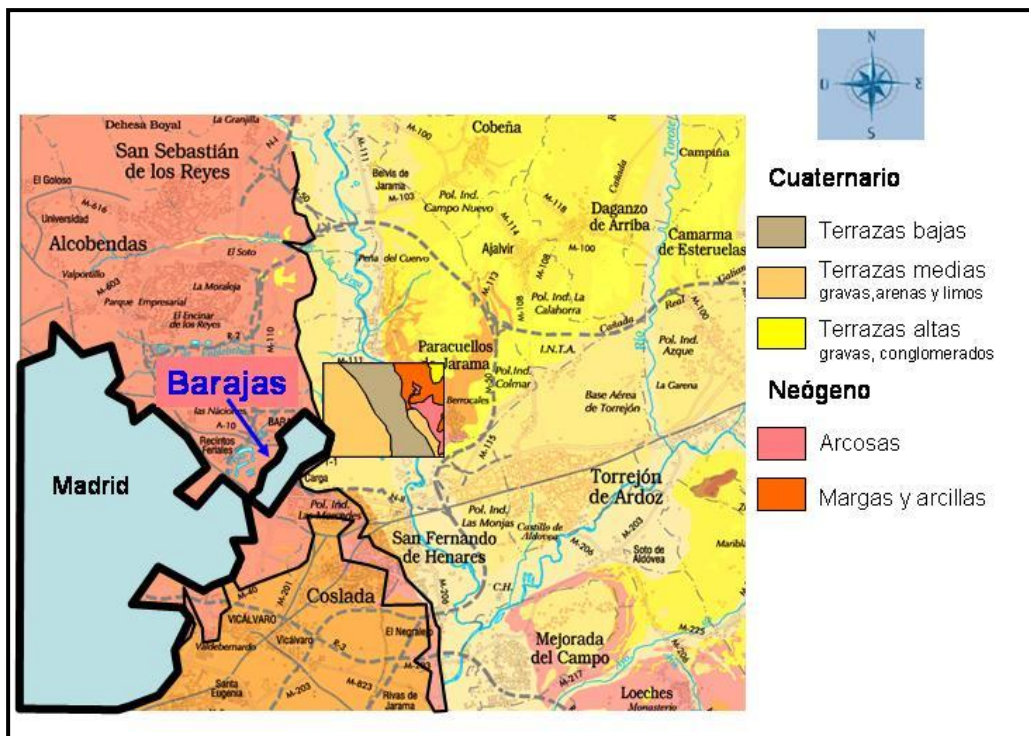


Figura 1.9. Mapa litológico de la zona de Barajas (escala 1:50000).

La zona de Paracuellos del Jarama constituye la transición de facies marginales y centrales del Neógeno (Mioceno medio) en el sector N y NW de la Cuenca de Madrid (Alonso *et al.*, 1986). Estos autores distinguen, desde un punto de vista litoestratigráfico, dos conjuntos sedimentarios mayores separados por una discontinuidad, representada por la progradación de materiales terrígenos del Conjunto Superior (unidad de arcosas gruesas), sobre términos más finos (arcillas y carbonatos con arcosas finas) del Conjunto Inferior (Figura 1.12).

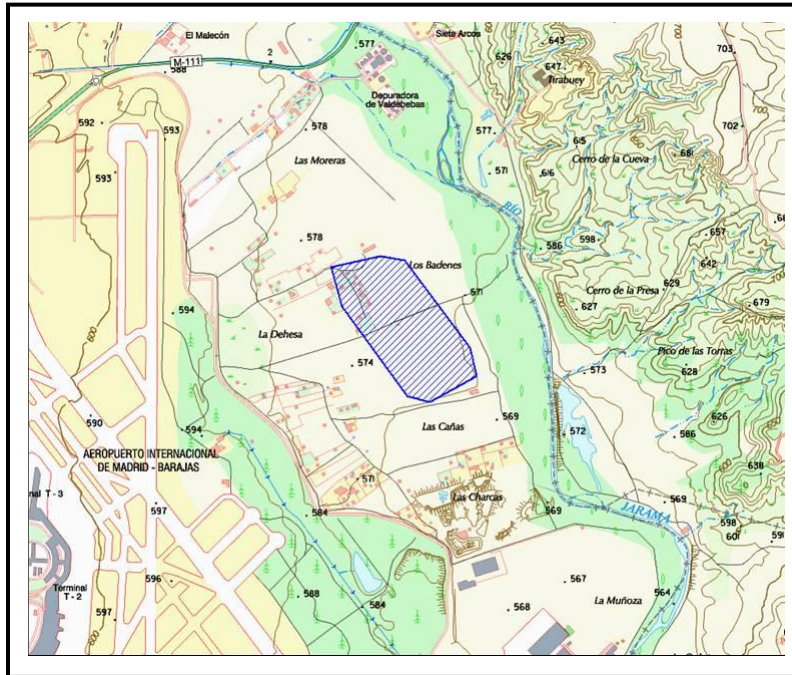


Figura 1.10. Localización del yacimiento (escala 1:25000).

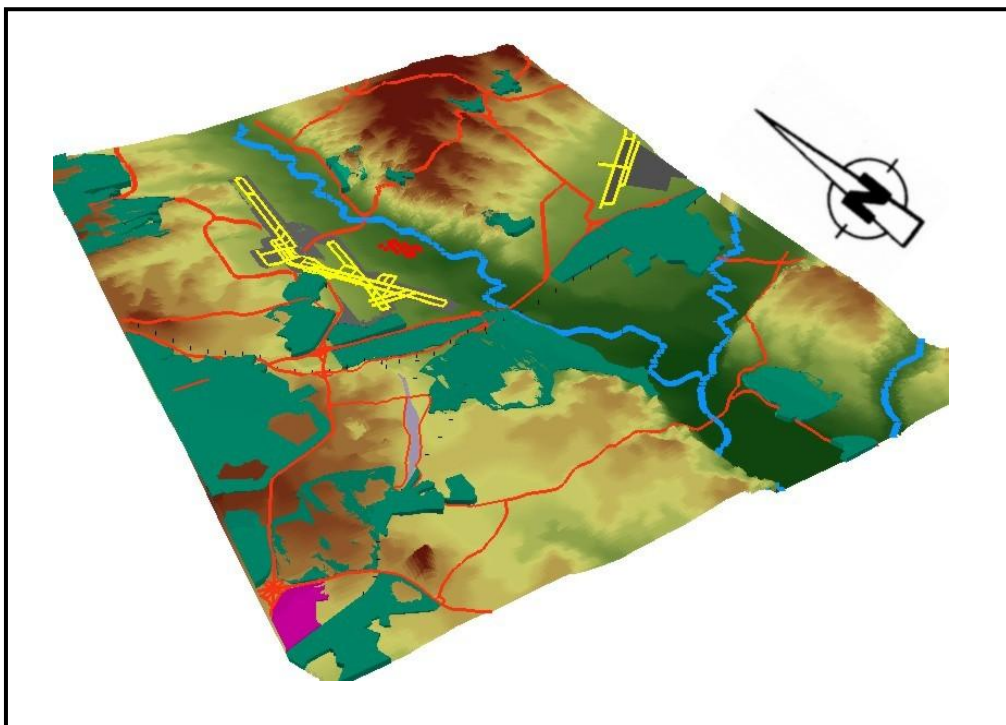


Figura 1.11. Modelo digital del terreno de estudio: zona Barajas - Paracuellos del Jarama. El área de estudio se señala con puntos rojos.

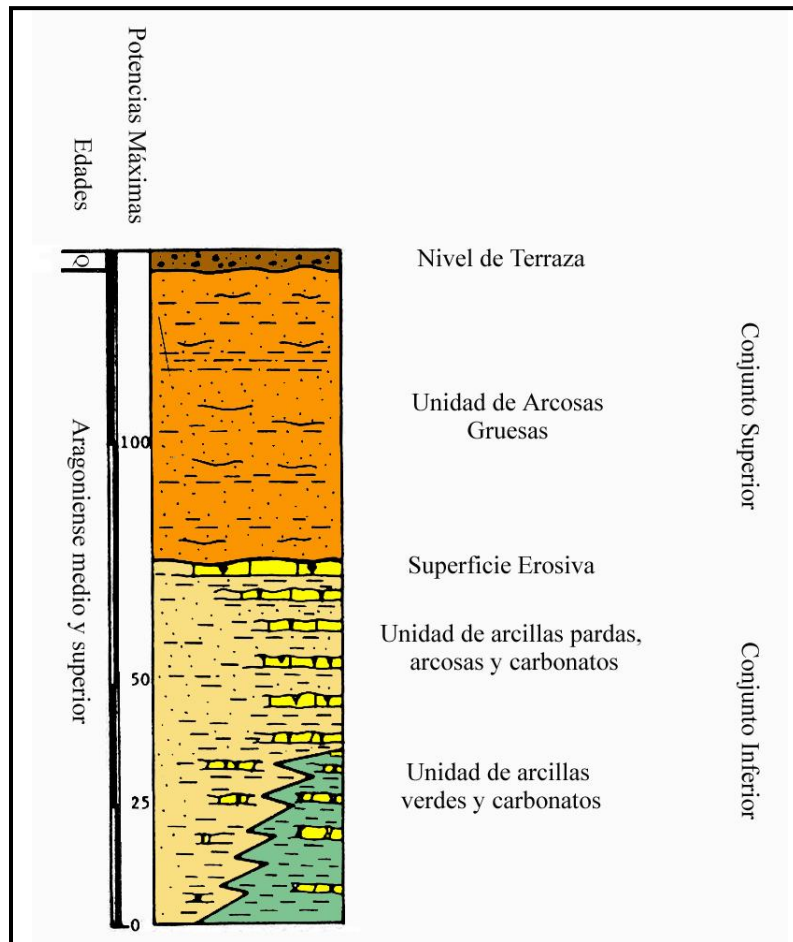


Figura 1.12. Columna litoestratigráfica sintética del área de Paracuellos (Alonso et al., 1986).

I.5. Geoquímica de la formación de sepiolita.

A pesar de ser un mineral ampliamente estudiado por su interés industrial, no existe un único modelo genético aceptado para su formación y así se ha interpretado de diferentes formas relacionadas, esencialmente, con ambientes lacustres en climas áridos o semiáridos.

En general, la formación de sepiolita suele asociarse a distintos procesos como la precipitación directa, procesos de alteración de cenizas volcánicas y transformación de esmectitas, carbonatos magnésicos y serpentina. La variabilidad de ambientes en los que se ha encontrado este mineral lleva a pensar que, probablemente, su génesis pueda deberse a distintos procesos. De hecho, se han encontrado depósitos de sepiolita y paligorskita en ambientes marinos, zonas de transición marinas y lagos continentales, así como en suelos continentales y asociados a rocas ígneas (Jones y Galán, 1988).

Como primera aproximación, podemos decir que los procesos de formación de sepiolita que se consideran son tres: precipitación directa, diagénesis y procesos autigénicos.

1) Precipitación directa. Es la formación del mineral a partir de sus elementos producida por un cambio en las condiciones químicas y/o físicas del medio. Son muchos los autores que han relacionado la sepiolita con este mecanismo de formación, así Millot (1964), Weaver y Beck (1977), Trauth (1977), Singer y Galán (1984) y Calvo *et al.* (1986) asociaron la formación de la sepiolita a la precipitación en condiciones de sobresaturación en ambientes lacustres de tipo evaporítico y alcalino. Su presencia sería indicadora de las etapas tempranas de los procesos evaporativos (Hardie y Eugster, 1970; Jones, 1986). A favor de esta teoría se encuentran los estudios de Vaniman *et al.* (1992), estos autores simularon una secuencia de evaporación donde primero precipitarían carbonatos (calcita y/o dolomita), a continuación, sepiolita y finalmente, fases silíceas. Sin embargo, en su contra se argumenta que, en ambientes actuales análogos, se observa la formación de esmectita, zeolitas, dolomita y fases silíceas en lugar de sepiolita (Darragi y Tardy, 1987; Hay *et al.*, 1991). Otros autores que han defendido la precipitación desde la disolución como el mecanismo más probable son Esteoule-Choux (1984); Isphording (1984); Velde (1985); Yenyol y Öztunali (1985); Ece y Çoban (1990); Bozkaya y Yalçin (1993); Chahi *et al.* (1993); Kadir y Baş (1995) y Yalçin y Bozkaya (1995 a y b).

2) Procesos diagenéticos. El mineral formado de esta manera procede de la transformación de uno o varios minerales precursores. Houry *et al.* (1982) consideraron que la sepiolita es un mineral secundario originado por procesos de disolución-precipitación de esmectitas magnésicas. De acuerdo con estos autores, Arakel (1986) y Hay *et al.* (1986, 1991) establecieron que, tanto la sepiolita como las arcillas magnésicas asociadas, tienen un origen diagenético produciéndose las arcillas magnésicas en ambientes con un pH entre 9 y 10, y la sepiolita cuando el pH fuera menor, con aguas en las que los iones disueltos tuvieran una inferior concentración. En este sentido, son muchos los autores que han relacionado la presencia de sepiolita con ambientes edáficos (Bigham *et al.*, 1980; Watts, 1980; Leguey *et al.*, 1985; Cuevas *et al.*, 1993). Esta hipótesis ha sido avalada por Gehring *et al.* (1994) y por Armenteros (2010).

Según Jones (1986) las evidencias de depósitos lacustres indican que la formación de minerales arcillosos en un ambiente lacustre tiene lugar predominantemente por alteración diagenética sobre la precipitación directa de nuevas fases desde la disolución debido a las relativas insolubilidades de los hidróxidos de elementos mayores que componen las uniones de los minerales arcillosos.

3) Procesos autigénicos. Son procesos intermedios entre los dos anteriores. Se consideran procesos autigénicos aquellos en los que se dan secuencias de disolución/precipitación y consistirían en la alteración de un mineral precursor por disolución de éste y precipitación de la nueva especie mineral a partir del material disuelto y el aportado externamente por el medio acuoso.

Las consideraciones sobre el origen de formación de sepiolita, basadas en las paragénesis mineralógicas, se complementan con los estudios geoquímicos donde se evalúan reacciones químicas tanto de disolución-precipitación como de transformación sólido-sólido, así como sus coeficientes termodinámicos.

Los diversos modelos genéticos tienen en común la consideración de una serie de factores que van a controlar la formación del mineral tales como los minerales precursores, el pH, la concentración salina, las concentraciones de silicio, magnesio y carbonatos, los potenciales redox, etc...

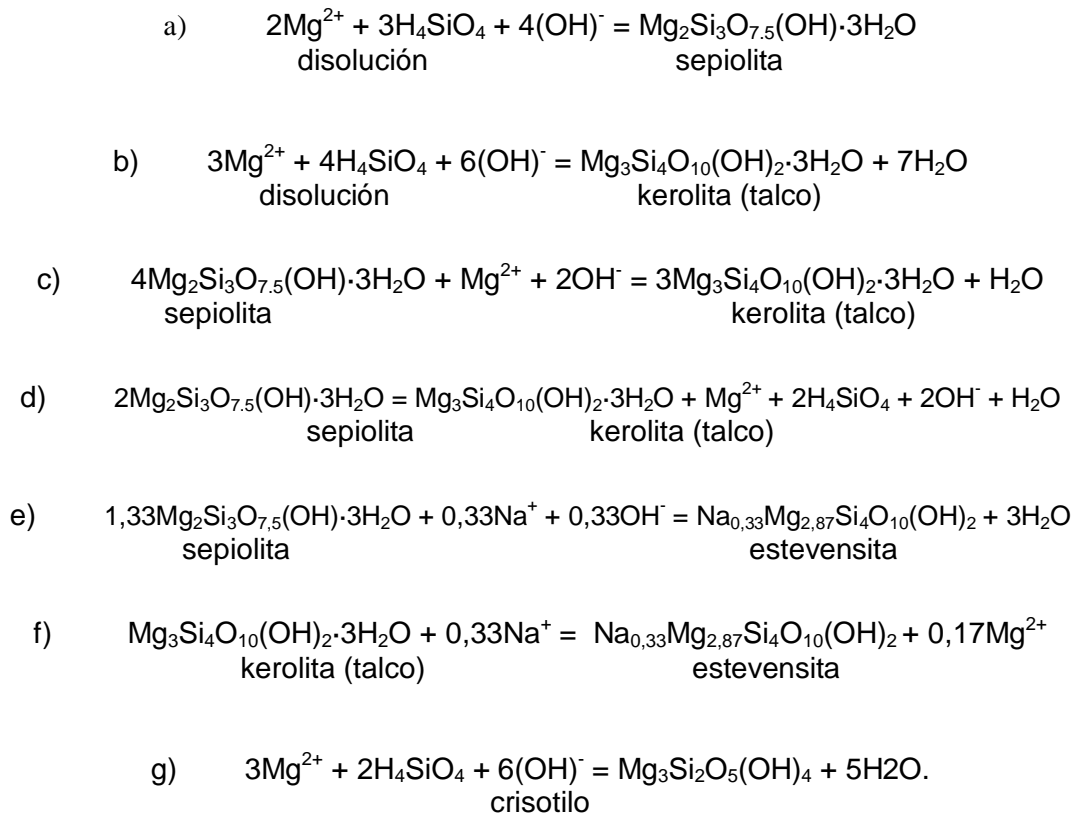
La solubilidad de la sílice juega un papel muy importante en los mecanismos de aparición de sepiolita, así Garrels y Mackenzie (1967) propusieron que las concentraciones de silicio y magnesio en disolución en las aguas en un sistema cerrado eran los principales controladores la precipitación directa de sepiolita desde las aguas de un lago.

Según Hay y Stoessel (1984) y Gunnarsson *et al.* (2005), la formación de sepiolita necesita una sobresaturación de sílice respecto a la concentración del ión Mg^{2+} , mientras que se favorece la precipitación de otras arcillas magnésicas cuando aumenta la actividad de iones metálicos como magnesio, aluminio y hierro (Jones, 1986; Darragi y Tardy, 1987).

Los estudios mineralógicos y geoquímicos indican que la formación de minerales de la arcilla en ambientes lacustres, tienen lugar con más frecuencia por alteración diagenética de un material preexistente que por precipitación directa de una

nueva fase desde la disolución (Jones, 1986). Este fenómeno se vincula con las relativas insolubilidades de los hidróxidos de elementos mayores que componen las uniones de los minerales de la arcilla. Por tanto, coloides de aluminio o partículas ricas en hierro pueden constituir la base de reacción fundamental para el desarrollo de silicatos autigénicos. Al mismo tiempo, la sílice puede ser acumulada en los sedimentos por organismos o por precipitación inorgánica como resultado de procesos de evaporación de un agua con muy pocas sales.

Las principales reacciones que implican la precipitación de silicatos de magnesio en condiciones superficiales son las que se reflejan en a continuación (Jones, 1986; Jones y Conko, 2010):



Otro factor de gran importancia para la aparición de sepiolita es la salinidad, ya que atendiendo a las reacciones precedentes y a los diagramas de fase de las Figuras 1.13 y 1.14, puede deducirse que, aguas relativamente diluidas (como en la cuenca de Amboseli o el desierto de Amargosa) favorecerían la precipitación de sepiolita, mientras que en zonas donde el aporte de aguas con $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ fuese menor y predominasen procesos evaporíticos con aumento de las concentraciones del ion Mg^{2+} y por tanto, incremento del pH llevarían a la formación de la kerolita.

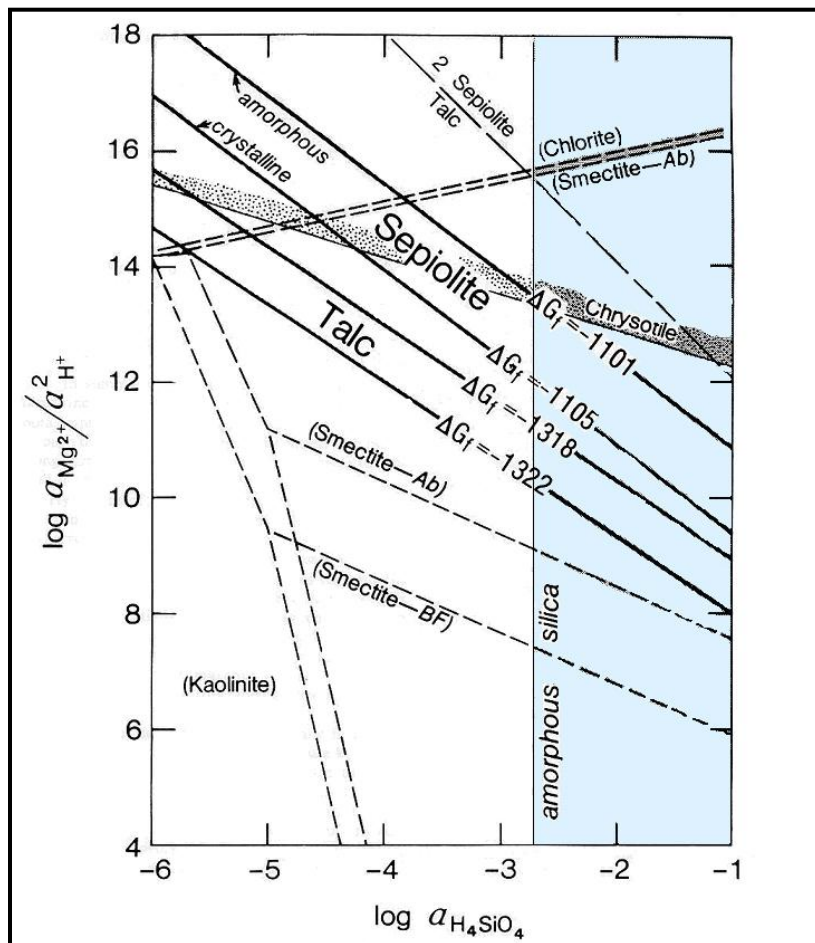


Figura 1.13. Gráfico de estabilidad de silicatos magnésicos hidratados respecto a la actividad de solutos (Jones y Galán, 1988).

En la Figura 1.13 pueden verse las especies minerales más estables en función de la actividad de Mg^{2+} y de la sílice en disolución. La actividad del Mg^{2+} es mayor al desplazarse hacia la parte superior del gráfico y la de sílice aumenta al moverse hacia la derecha.

Las especies minerales más estables en función de la actividad de Mg^{2+} y de Na^+ se representan en la Figura 1.14. El predominio del Na^+ en un lago salino (Jones, 1986), suele conllevar la formación preferente de esmectitas expandibles (estevensita).

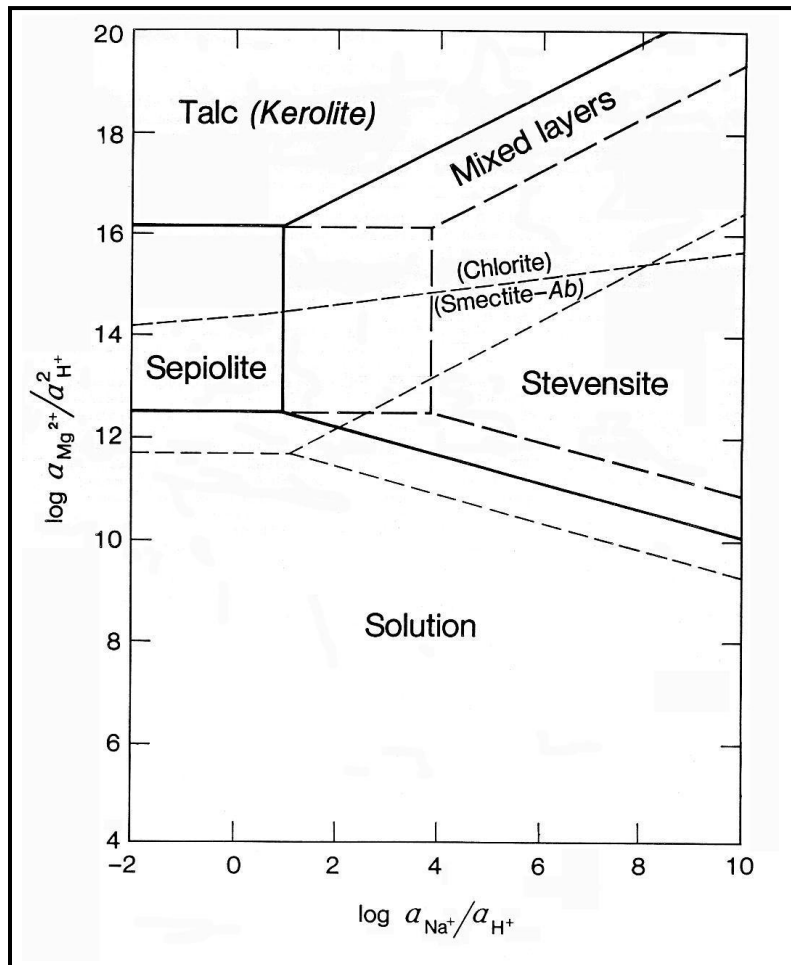


Figura 1.14. Gráfico de estabilidad de silicatos magnésicos y sodicomagnésicos hidratados (Jones, 1986).

Parece pues, que la kerolita pura se asocia con la precipitación de sepiolita y carbonatos, y está aparentemente restringida a áreas de descarga de aguas subterráneas relativamente diluidas con ausencia de detríticos reactivos. Las altas concentraciones de Na^+ en lagos salinos favorecen la formación de estevensita, especialmente donde la entrada de elementos detríticos está restringida.

Estudios experimentales han demostrado que cuando la actividad de la sílice es mayor que la saturación del cuarzo en disoluciones alcalinas, la sepiolita precipita (Wollast *et al.*, 1968; Christ *et al.*, 1973). Los estudios de Stoessell (1988) y las observaciones de campo de Jones (1986), sugieren que la kerolita y el talco son más estables que la sepiolita para todos los valores de actividad de la sílice. De lo anterior se deduce que las cinéticas de reacción determinan qué mineral precipita en condiciones sedimentarias. En la naturaleza, la sepiolita se asocia con saponita y ocasionalmente, con kerolita, pero nunca con talco (Birsoy, 2002).

Otros factores que condicionan la formación de la sepiolita son el contenido en materiales detríticos y la existencia de determinados elementos químicos como los elementos de transición, las tierras raras, el flúor o el litio. Así, Christ *et al.* (1973) y Singer y Norrish (1974) argumentaron que la relación entre fases podría ser difícil de establecer cuando los minerales contienen elementos como aluminio y hierro debido a la baja solubilidad de la alúmina y a la dificultad de controlar el potencial de oxidación del sistema causado por el hierro. Como el talco no contiene alúmina, se favorece su formación en sistemas sin este óxido.

La sepiolita tal y como se considera en estos equilibrios, tampoco contiene aluminio o hierro, no obstante, en sus composiciones naturales siempre los presenta en pequeñas proporciones (Suárez y García Romero, 2011). Esto puede avalar el papel catalítico de estos óxidos en la formación de sepiolita.

Según Birsoy (2002) la formación de talco, kerolita, saponita y sepiolita está controlada en mayor medida por factores cinéticos que por factores termodinámicos en el sistema $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-HCl}$ en las condiciones de superficie. La formación de sepiolita y paligorskita por precipitación directa desde la disolución y por transformación del cuarzo u otros minerales se favorece cuando las concentraciones de aluminio son bajas. La relación $\log [a\text{Al}^{3+}/a^3\text{H}]$ controla la formación de sepiolita por precipitación directa desde la disolución o por transformación del cuarzo, esmectitas trioctaédricas (saponita) y serpentina (crisotilo). Todos los campos de estabilidad calculados para la sepiolita son compatibles con la presencia de magnesita en lugar de dolomita o calcita. En consecuencia, la formación de sepiolita en los muy diversos ambientes geoquímicos en los que se forma debe ser explicada considerando mecanismos cinéticos o procesos catalíticos.

El estudio de elementos traza en los diferentes medios se ha mostrado como una herramienta útil a la hora de determinar el origen de las especies minerales. La correlación entre el análisis de oligoelementos y la composición mineralógica establece dos grupos principales inversamente correlacionados, por un lado, el Be y algunos elementos de transición como Cr, V, Co, Cu, Zn y Nb están claramente asociados con minerales detríticos, mientras que el Li y el F se vinculan con silicatos magnésicos de origen autigénico (Ramírez *et al.*, 1996; Jacks *et al.*, 2005). El estudio de los elementos de Tierras Raras (REE) y de isótopos estables, tales como el ^{13}C y el ^{18}O han sido utilizados también en el estudio de los procesos genéticos de las distintas especies minerales (Torres Ruiz *et al.*, 1994; Pérez del Villar *et al.*, 2005). Los

filosilicatos de origen detrítico presentan altas concentraciones de elementos de tierras raras y de transición, pero bajos valores de F y Li, mientras que en los filosilicatos formados por precipitación química aparecen valores menores de tierras raras y elementos de transición y altos valores de flúor y litio. En ambientes con periodos de desecación abundantes, las aguas residuales se enriquecen en el isótopo pesado debido a la evaporación del agua más "ligera". Así, si los aportes de agua son frecuentes los isótopos ligeros serán predominantes (Spiker 1980) debido a que los enlaces entre los isótopos ligeros se rompen más fácilmente que los enlaces equivalentes de isótopos pesados. Por tanto, los isótopos ligeros reaccionan más rápido y se concentran en los productos, provocando que los reactivos residuales se enriquezcan en el isótopo pesado.

El estado de oxidación de algunos elementos como el Fe, el Mn o el V ha demostrado ser un factor a considerar a la hora de estudiar las condiciones oxidantes o reductoras de los ambientes genéticos de las arcillas, las variaciones en los niveles freáticos y la variación de la lámina de agua en zonas vadosas. Así por ejemplo, el V que aparece enlazado en las estructuras de los minerales arcillosos y en ambientes naturales puede encontrarse en tres estados de oxidación (II), (IV), (V). El V (V) es estable en condiciones oxidantes. Cuando el potencial redox disminuye la especie estable es el V (IV) y en condiciones reductoras el V (IV) se reduce a V (III) (Gehring *et al.*, 1994).

Por otro lado, la firma isotópica de algunos materiales como la dolomita está ligada a factores como el tiempo de residencia de las aguas, la influencia de bacterias o microorganismos en la génesis mineral, la presencia de materia orgánica, etcétera. Así, el estudio de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en estos materiales permite asociar distintas condiciones ambientales y geoquímicas con los procesos de formación mineral.

I.6. Cristaloquímica

Los filosilicatos o silicatos laminares desarrollan estructuras compuestas por capas polimerizadas de tetraedros SiO_4 ligadas a capas de octaedros (Al, Mg, Fe) $(\text{O}, \text{OH})_6$. Cuando estos minerales son constituyentes de la fracción arcilla ($<2\mu\text{m}$) juegan un papel fundamental a la hora de determinar las propiedades físicas y químicas de suelos y sedimentos y, en general, de los materiales producidos en la alteración de la corteza terrestre.

La estructura básica de los filosilicatos, silicatos laminares, son tetraedros silicio y oxígeno $(\text{SiO})_4^{4-}$. Dichos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando lo que se conoce como capa tetraédrica. Los oxígenos del cuarto vértice del tetraedro (oxígenos sin compartir u oxígenos apicales), se orientan perpendicularmente a la lámina y forman parte de una capa octaédrica adyacente (Figura 1.15).

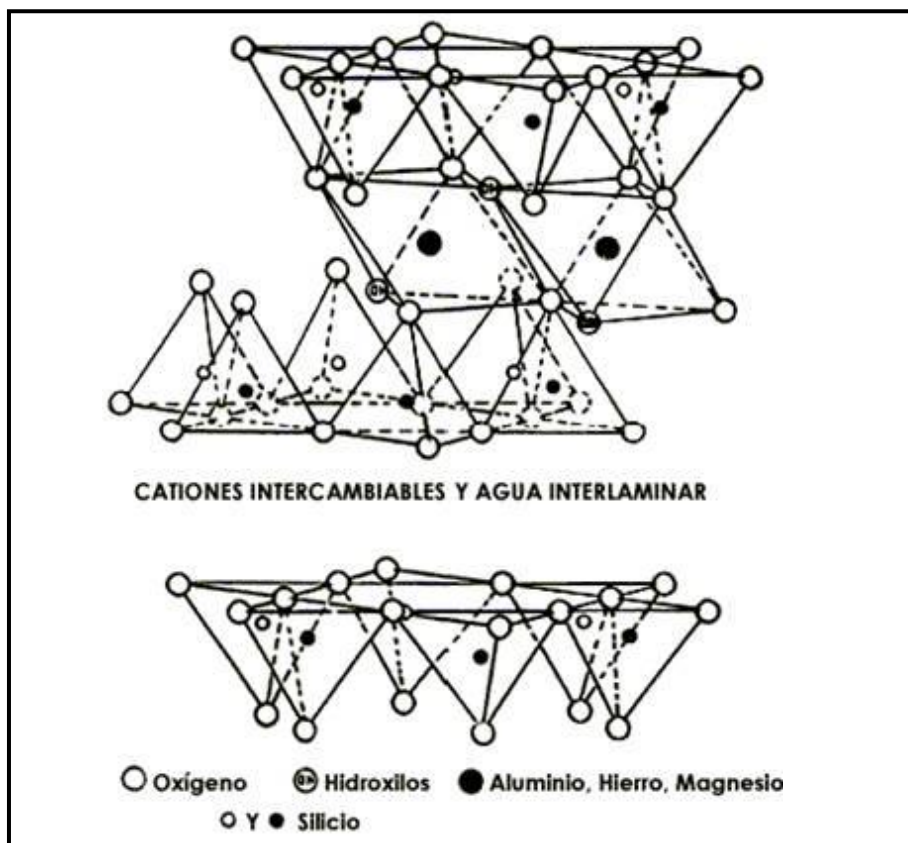


Figura 1.15. Estructura cristalina de una esmectita (Grim, 1968).

La sepiolita y la paligorskita se incluyen dentro de los filosilicatos porque, de acuerdo a la definición de este grupo mineral (Brindley y Pedro, 1972) contienen capas tetraédricas bidimensionales continuas de composición T_2O_5 (donde T, puede ser Si, Al, Be...) pero difieren del resto de silicatos laminares en que la capa octaédrica no es continua. Puede considerarse su estructura como filosilicatos tipo 2:1, donde cada uno está unido al siguiente por inversión de tetraedros SiO_4 a lo largo de un conjunto de enlaces Si-O-Si. Estas uniones se extienden paralelas al eje cristalográfico x y tienen una anchura media a lo largo del eje y y de seis tetraedros unidos en una cadena simple en el caso de la sepiolita y cuatro en el caso de la paligorskita (Figura.1.16). Por tanto, estas unidades forman capas 2:1 continuas a lo largo del eje x pero limitadas lateralmente a lo largo del eje y .

La capa tetraédrica es continua a lo largo de las uniones con ápices dirigidas en diferentes direcciones en enlaces adyacentes, mientras que la capa octaédrica es discontinua. Esto genera unos canales rectangulares que corren paralelos al eje x entre las capas 2:1 opuestas.

Como la capa de octaedros es discontinua, a cada inversión de tetraedros, los átomos de oxígeno de los octaedros situados en los bordes de los átomos, se coordinan con átomos en el lado del enlace únicamente, y la coordinación y el balance de cargas se completan a lo largo del canal por hidrógeno, H_2O (enlaces), y un pequeño número de cationes intercambiables. También existe una pequeña cantidad de agua zeolítica en los canales (Figura 1.17).

Su fórmula ideal es $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_8$ de acuerdo con el modelo estructural propuesto por Brauner y Preisinger (1956). Los parámetros determinados para la celdilla unidad de la sepiolita son: $a = 5,28\text{Å}$; $b = 26,95\text{Å}$; $c = 13,37\text{Å}$; $\beta = 90^\circ$. Las dimensiones de los canales corresponden a $3,7\text{Å} \times 10,6\text{Å}$ y se disponen paralelos a la longitud de la fibra (eje cristalográfico x), siendo accesibles a gran número de especies moleculares e iónicas (Ruiz-Hitzky, 2001). Los cristales tienen un desarrollo unidimensional y condicionan el hábito fibroso de la sepiolita, lo que confiere una elevada superficie externa ($150 - 400 \text{ m}^2/\text{g}$). (Hibino *et al.*, 1995).

La paligorskita tiene una longitud en el parámetro b menor y, por tanto, sus canales también varían en dimensiones: $3,7\text{Å} \times 6,4\text{Å}$ (Huang *et al.*, 2007).

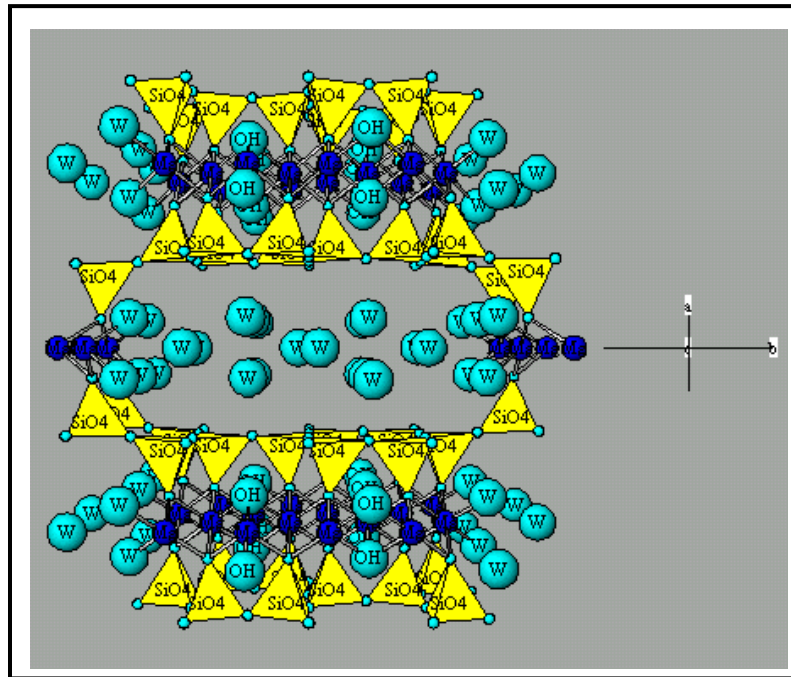


Figura 1.16. Estructura de la sepiolita (Librería de estructuras del programa Atoms 5.1).

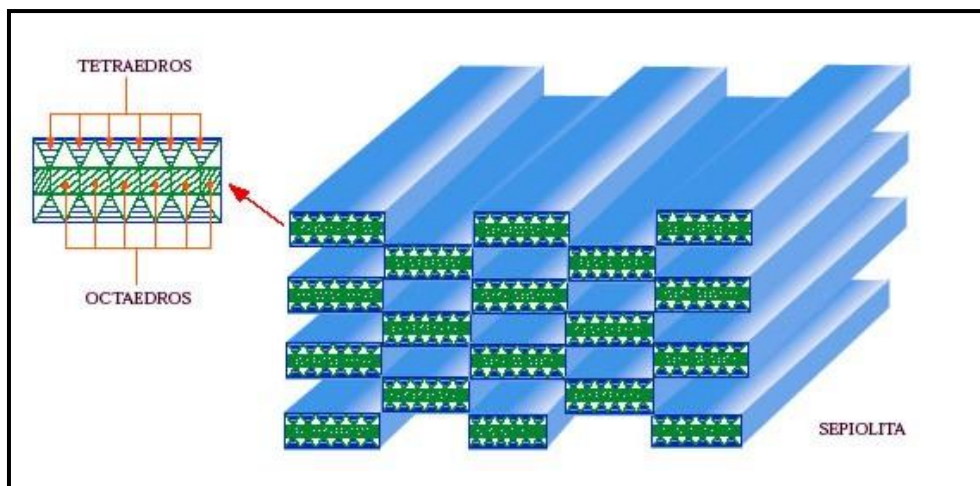


Figura 1.17. Estructura de canales en la sepiolita (web Universidad de Granada).

La estructura de la sepiolita fue deducida por primera vez por Brauner y Preisinger (1956) mediante patrones de Difracción de Rayos X y su modelo es ortorrómbico con grupo espacial Pnan. Rautureau y Tchoubar (1976) confirmaron el modelo de Brauner y Preisinger (1956) por mapas de densidad electrónica, usando las intensidades medidas en patrones de difracción de electrones y sugirieron la posibilidad de un sitio de ruptura por uno de los átomos de Mg, cristalográficamente rodeado de moléculas de agua. Brauner y Preisinger (1956) incluyen tres tipos de agua en el modelo estructural:

- 1) moléculas de agua zeolítica en los túneles,

- 2) moléculas de agua que completan la coordinación de los átomos de Mg de las esquinas de las tiras octaédricas y
- 3) los grupos hidroxilo (OH) enlazados a algunos de los átomos de Mg (Figura 1.17).

Para estudiar la estructura y comportamiento de deshidratación de la sepiolita, se usaron refinamientos Rietveld sobre datos de difracción de rayos X de polvo obtenidos por sincrotrón (Post y Crawford, 2007). Los refinamientos revelaron que el agua zeolítica se pierde a 390 K y existe un decrecimiento de los parámetros a y c . Por encima de 600 K, la estructura de la sepiolita se pliega en la dirección del plano de deslizamiento $c/2$ (como muestra la Figura 1.18), debido a la pérdida de agua estructural. Se demuestra también con el refinamiento Rietveld, que los parámetros a y c y el volumen decrece de forma constante con la temperatura; es obvio el cambio a 820 K sugiriendo una transformación de fase coincidiendo con la pérdida del agua molecular.

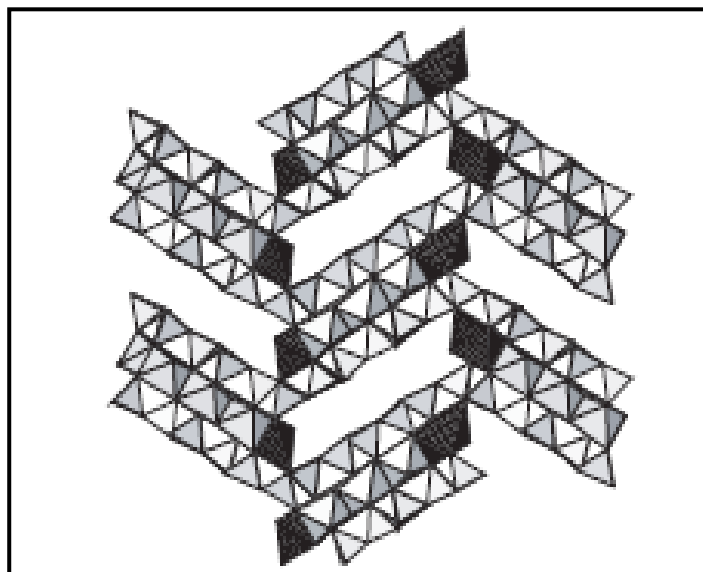


Figura 1.18. Estructura plegada de la sepiolita, correspondiente a la sepiolita-2H₂O, vista a lo largo del eje c (Post y Crawford, 2007).

Los parámetros del refinamiento Rietveld finales en aire y vacío son mostrados en la Tabla I.2.

Tabla I.2. Resultados del refinamiento Rietveld de parámetros para sepiolita en aire y vacío (Post y Crawford, 2007).

	Aire	Vacío
Grupo Espacial	Pncn	Pncn
Celda unidad		
a (Å)	13,405(1)	13,2148(1)
b (Å)	27,016(1)	27,053(1)
c (Å)	5,2750(1)	5,2616(1)
V (Å³)	1910,4(1)	1885,7(1)

I.6.1. Sepiolita sintética

La sepiolita puede crecer en el laboratorio. Los primeros en conseguirlo fueron Mizutani *et al.* (1991) desde la mezcla de un silicato y de sulfato de magnesio a 473K, sembrando previamente cristallitos naturales de este mineral. Los resultados indicaron que la sepiolita es inestable en soluciones ácidas o alcalinas a elevada temperatura; que también es inestable en condiciones hidrotermales cerca de 573K y que la forma idónea de cristalización es desde geles silicatados de magnesio en soluciones alcalinas. Hasta la fecha no se conoce su ruta de síntesis a temperatura ambiente.

La composición y la estructura de la sepiolita varían en función de su origen, debido a diferentes condiciones de formación como la temperatura, la presión, el ambiente químico, etc. (Suárez, 2010). Según García Romero y Suárez (2010), entre la composición de la sepiolita y la de la paligorskita hay múltiples términos intermedios que son sepiolitas alumínicas y paligorskitas magnésicas. Según dichos autores, la composición química puede ser tan similar que hay cierto polimorfismo entre ambas.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

II. OBJETIVOS.

La presente Tesis Doctoral se basa en el conocimiento previo de un conjunto de sondeos en los que se efectuó un estudio preliminar de cerca de unas 2500 muestras en el área de Barajas (Madrid). El objeto de este conocimiento, en el que participó de forma activa el autor de esta Tesis Doctoral, fue evaluar la concentración de sepiolita en la zona. La revisión del muestreo realizado, la selección de algunos sondeos y la obtención de numerosos datos complementarios, han abierto la posibilidad de profundizar en las circunstancias que favorecen la formación de sepiolita en sedimentos lacustres. Partiendo de estos hechos, los principales objetivos de esta Tesis Doctoral son los siguientes:

1. Caracterizar y justificar en términos geológicos y geoquímicos la existencia de diferentes tipos de sepiolita y esmectita, en un mismo contexto geológico, en función de sus relaciones texturales y características cristal químicas.
2. Relacionar las diferentes asociaciones mineralógicas con procesos reactivos concretos que impliquen la formación o modificación de los minerales arcillosos desde minerales precursores o la identificación de reacciones de transformación.
3. Profundizar en las condiciones genéticas que dieron origen a la sepiolita en este tipo de sedimentos.

Son muchas las hipótesis genéticas planteadas sobre el origen de sepiolita en los distintos yacimientos mundiales, como se ha mencionado en el capítulo precedente que, en la mayor parte de las ocasiones, se vinculan a determinadas condiciones paleoambientales. Los yacimientos de sepiolita se distribuyen a escala mundial en lugares tan distantes como Turquía, Somalia, India o Tanzania, por citar algunos, aunque el 80% de las reservas de sepiolita a escala mundial se encuentran en España, concretamente en la Cuenca de Madrid. Por esta razón, el estudio de la génesis mineral en esta zona adquiere mayor relevancia, ya que pondría de manifiesto cuales son las condiciones particulares que harían que un mineral tan escaso a nivel planetario, se concentrase de manera preponderante en la citada región.

Para la consecución de los objetivos propuestos se ha procedido de la siguiente manera:

- Clasificación y selección de materiales.
- Estudios litológicos y mineralógicos.
- Estudio de la paragénesis mineral y de las interfases.
- Estudio de la geoquímica de elementos mayores y oligoelementos en materiales prototipo seleccionados.

A través de los resultados se plantearán hipótesis plausibles sobre la génesis de la sepiolita indicando qué procesos ocasionarían el mineral y cuáles serían las condiciones ambientales idóneas para su formación.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

III. METODOLOGÍA.

El procedimiento metodológico seguido para conseguir los objetivos planteados en esta Tesis Doctoral se ha estructurado en tres fases: La primera incluye el muestreo sistemático de un conjunto de sondeos disponible, tomando muestras medias a distancias regulares en los testigos de los sondeos o cada vez que se identifica un cambio relevante en el aspecto, en función de coloración o textura a escala de visu. En estas muestras se ha cuantificado la mineralogía para obtener una primera visión de la distribución de asociaciones minerales de sepiolita en la zona.

En una segunda fase se realiza una selección de muestras de especial interés, que se estudian en detalle para conocer la evolución mineralógica y definir el desarrollo de las secuencias más representativas y, por último, en la tercera etapa se efectúa una detallada descripción de las texturas, con particular atención en los aspectos relacionados con los procesos genéticos y la evolución mineralógica.

III.1. Fase I: Muestreo general.

III.1.1 Características de los sondeos.

El material objeto de estudio procede de 18 sondeos realizados en la zona de la C.E. Belén Nº 2747 en Barajas, Madrid. La ejecución de los sondeos fue realizada por la Empresa Euroconsult Geotecnia S.A. y consistieron en sondeos mecánicos verticales a rotación con extracción continua de testigo y profundidad variable. Se utilizó un diámetro inicial de 113 mm y final de 1,01 ó de 86 milímetros con recuperación del 100% en los niveles arcillosos. Los sondeos se practicaron formando una retícula al tresbolillo (o triangular) con una equidistancia próxima a los 200 metros. La profundidad osciló entre 32,70 y 60,70 metros según la cota del sondeo y con un total de 823,6 metros de perforación.

III.1.2 Clasificación litológica: Selección de muestras.

Una vez realizados los sondeos se procedió a clasificar los materiales “de visu”, siguiendo la clasificación litológica de gravas, tierra vegetal, lutitas, lutitas margosas, limos, arcosas, margas, margocaliza, yesos y sílex. La clasificación de los materiales se complementó con la descripción de los rasgos sedimentológicos en aquellos tramos con posible presencia de sepiolita, tales como el color, existencia de nódulos,

laminaciones, compactación y densidad del material, y presencia o ausencia de otros rasgos como bioturbación, procesos de deslizamiento (lisos o *slickensides*), etcétera. Se seleccionaron los tramos presumiblemente fértiles con espesores superiores a 0,5 metros, tomándose una muestra en intervalos de 0,5 a 1,0 metros del sondeo. Para su estudio se procedió a recoger una muestra media, dividiendo longitudinalmente el sondeo, separando una parte que fue secada, molida y sometida a varios cuarteos para reducirla a una fracción cercana a 250 gramos.

Posteriormente, se efectuó la caracterización mineralógica y cuantificación del contenido en sepiolita, mediante espectrometría de Difracción de Rayos X. El contenido en carbonatos se determinó mediante calcimetría.

La clasificación visual inicial de las muestras, basada en variaciones litológicas permitió asignarlas un número principal de muestra y una posterior caracterización más detallada, correspondiente a un número de submuestra (por ejemplo: muestras 11 (1), 11 (2), 12...).

III.1.3 Elección de niveles más representativos de sepiolita.

Mediante el programa Rockworks 2004 se realizó la representación y correlación de los datos litológicos y mineralógicos de los diferentes sondeos, para definir la zona más adecuada con características comunes a todo el yacimiento, más representativa para abordar en detalle el estudio de los procesos genéticos relacionados con la sepiolita. A partir de los datos topográficos de la zona se efectuó un estudio mediante sistema de información geográfica (SIG), para localizar el área de estudio dentro de su contexto geográfico. Este SIG fue realizado con el software ArcGIS 9.

III.2. Fase II: Muestreo de detalle y selección de secuencias de especial interés.

Los resultados anteriores permitieron la selección de tres sondeos considerados de mayor interés en relación con el objetivo que se ha presentado en esta Tesis Doctoral. El criterio seguido consistió en que estos tres sondeos representan una sección que incluye tanto la evolución hacia sepiolita de diferentes materiales precursores, como la presencia de las mayores concentraciones y potencias detectadas para la sepiolita en la zona estudiada. En los sondeos elegidos se procedió a realizar un segundo muestreo con mayor detalle, empleando la otra

mitad del sondeo (cada testigo se había cuarteado en dos mitades de las cuales en este momento se utilizaba la segunda). Se tomó como criterio seleccionar aquellos niveles que mostraban algún cambio litológico significativo o variaciones texturales influyentes en las concentraciones de sepiolita.

III.2.1 Caracterización mineralógica.

La caracterización y cuantificación mineralógica es la etapa previa fundamental para abordar este tipo de estudios.

Estudio mediante difracción de Rayos-X. La composición mineralógica se ha determinado por difracción de Rayos X (DRX), utilizando difractogramas en polvo policristalino para la caracterización de la muestra total y de agregados orientados homoionizados en calcio, secos y solvatados con etilenglicol (EG), para la fracción menor a 2 μm .

La preparación de muestras para estos análisis consistió, primero, en el secado al aire y en estufa a 90°C de las mismas. Posteriormente se practicó una molienda en molino de martillos de acero con tamiz incorporado de 1 milímetro. De ese polvo se tomaron 2 gramos y se molieron en un micromolino de bolas de ágata Retsch MM200. La frecuencia utilizada fue de 1/25 s⁻¹ para un tiempo de molienda de 10 minutos (Ruiz de León *et al.*, 2003).

La cuantificación de filosilicatos en muestras polimineraleas requiere la extracción de la fracción menor de 2 μm donde se concentran estos minerales. La obtención de agregados orientados previamente homoionizados en calcio, secos y solvatados con etilenglicol, permite identificar y cuantificar con precisión los minerales de la arcilla presentes en la muestra seleccionada.

III.2.2 Método de difracción de Rayos-X en polvo policristalino.

Los difractogramas de polvo desorientado de la fracción total de las muestras se han realizado mediante un difractómetro Siemens D-5000, manteniendo las siguientes condiciones experimentales (Tabla III.1):

Tabla III.1. Condiciones de medida para muestras de polvo policristalino desorientado.

Ángulo Inicial ($^{\circ}2\theta$)	Ángulo Final ($^{\circ}2\theta$)	Inc. Angular	Tiempo por Incremento	Tensión	Corriente
3	70	0,04	2 segundos	40 KV	40mA

Las muestras de estos sondeos están compuestas fundamentalmente por sepiolita (12,1Å), esmectita (14-15Å), illita (10Å), ópalo CT (4,11Å), cristobalita (4,04Å), cuarzo (3,34Å), feldespatos (3,24 y 3,19Å) y/o dolomita (2,88Å).

La semicuantificación de estos materiales se ha realizado a partir de reflexiones características empleando los poderes reflectantes establecidos por Schultz (1964) y Barahona (1974).

Para la cuantificación de la sepiolita se ha seguido la norma europea UNE 22-161-92 utilizando la relación de intensidades entre los picos 4,45Å de los filosilicatos y 4,30Å de la sepiolita. Se ha empleado la relación de áreas, considerando que la medida del área es más indicativa de la intensidad que la altura del pico.

Para la medida de las áreas en las reflexiones que estaban muy próximas se ha seguido un método de deconvolución implementado en el programa DRXWIN 2.2.56© (Primo, 2001), utilizando funciones pseudo-Voight para el ajuste de la forma de los picos.

La medida del área de los filosilicatos y de la sepiolita se ha realizado también mediante una deconvolución utilizando el pico a 4,30Å para la semicuantificación de la sepiolita. Esta deconvolución es necesaria, dado que existe una contribución de cuarzo en la reflexión a 4,25Å (Figura 3.1). Se desestimó el pico de mayor intensidad situado a 12,1Å, correspondiente a la reflexión (110) ya que se puede ver afectado por picos vecinos de otros minerales de la arcilla.

En la Figura 3.2 puede observarse un difractograma típico de una muestra sepiolítica, donde además de sepiolita (S), aparecen dolomita (D) y minerales detríticos tales como cuarzo (Q) y feldespatos (P). El pico de filosilicatos (F) en esta muestra corresponde exclusivamente a sepiolita.

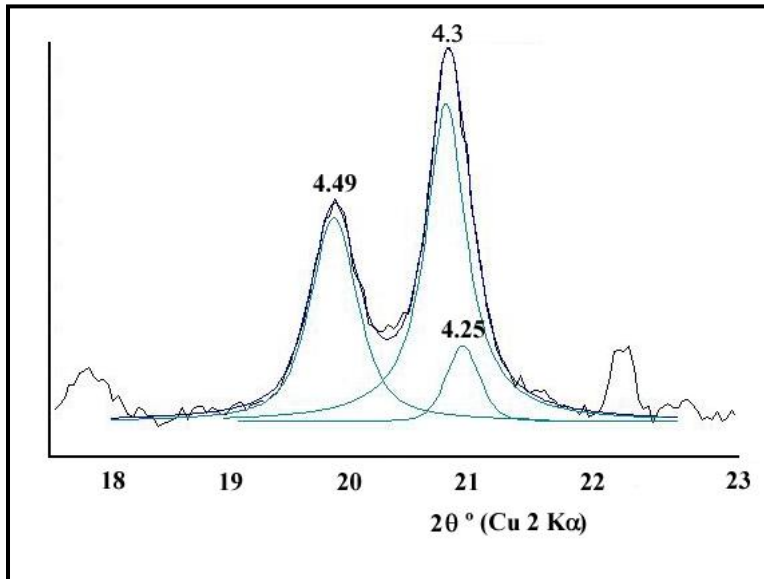


Figura 3.1. Deconvolución de la región donde se cuantifica la sepiolita.

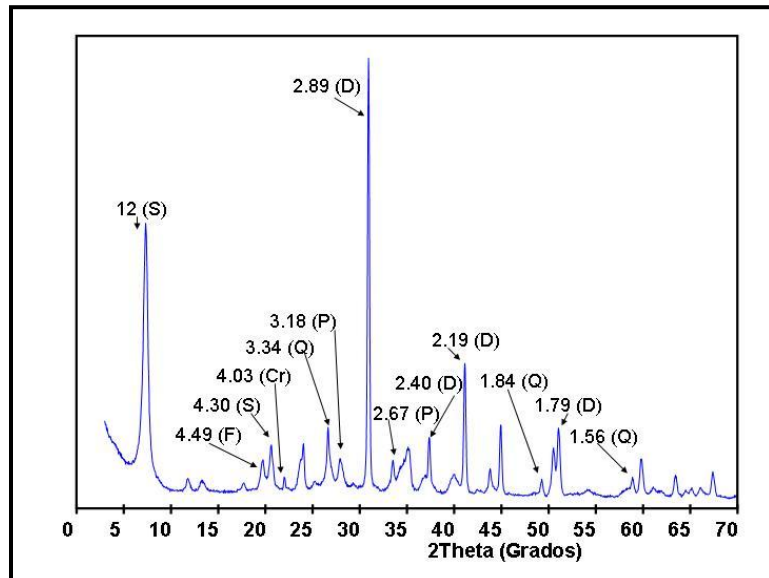


Figura 3.2. Difractograma de polvo desorientado de una muestra sepiolítica.

III.2.3 Análisis mineralógico de la fracción arcilla.

El estudio mineralógico de la fracción arcilla se ha llevado a cabo mediante la preparación de agregados orientados secados al aire y glicolados con etilenglicol (EG). Para ello se procedió, en primer lugar, a la extracción de la fracción <math><2\mu\text{m}</math> mediante sedimentación aplicando la ley de Stokes. Para conseguir esta sedimentación, en la mayoría de los casos, hubo que dispersar la muestra aplicando ciclos de ultrasonido y agitación debido, fundamentalmente, a las propiedades floculantes de la sepiolita. Una

vez obtenida la fracción $<2\mu\text{m}$ se homoionizó en calcio por adiciones sucesivas de CaCl_2 lavando la muestra, finalmente, con etanol.

Los difractogramas obtenidos sobre agregados orientados se han realizado en el mismo difractómetro que las muestras de polvo policristalino, pero manteniendo las condiciones de medida de la Tabla III.2:

Tabla III.2 Condiciones de medida para agregados orientados.

Rendija de abertura (mm)	1
Rendija antiscattering (mm)	1
Rendija de resolución (diafragma del detector) (mm)	0,1
Ángulo Inicial ($^{\circ}2\theta$)	3
Ángulo Final ($^{\circ}2\theta$)	50
Incremento angular	0,04
Tiempo por incremento (s)	2
Tensión (kV)	40
Corriente (mA)	40

En los casos en que la aplicación de la norma para la cuantificación de la sepiolita no podía realizarse con precisión, debido a la naturaleza de la muestra, se consiguió a partir de la fracción menor de $2\mu\text{m}$. mediante la preparación de agregados orientados y solvatados en etilenglicol.

Para este tipo de muestras las reflexiones con sus poderes reflectantes usados han sido los propuestos por Barahona (1974) y Martín Pozas (1978) (para sepiolita) y se recogen en la Tabla III.3.

En la Figura 3.3 se muestra un difractograma orientado solvatado con etilenglicol, que discrimina claramente las reflexiones correspondientes a esmectita (E), sepiolita (S) e illita (I).

Tabla III.3 Reflexiones y poderes reflectantes utilizadas en los difractogramas orientados solvatados con etilenglicol.

Mineral	Reflexión, d (Å)	Poder reflectante
Esmectita	17	3
Sepiolita	12	1
Paligorskita	10,5	0,5
Ilita	10	1
Caolinita	7	1

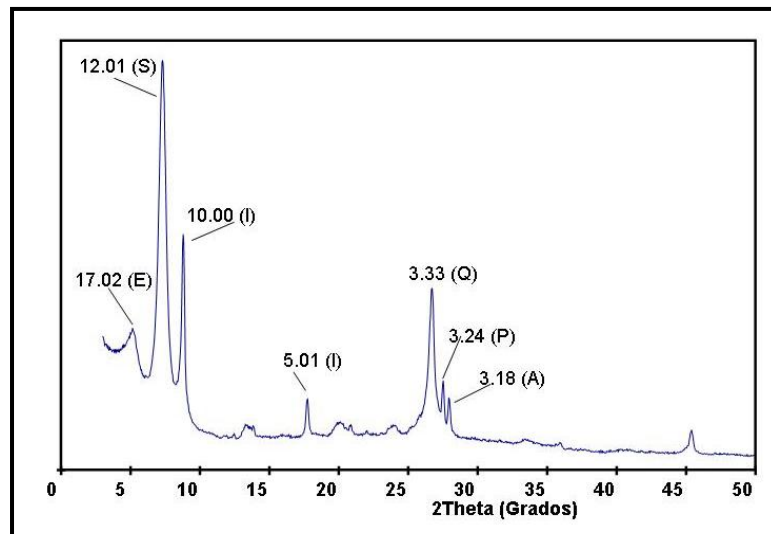


Figura 3.3. Ejemplo de un difractograma de polvo orientado solvatado con etilenglicol.

III.2.3. Otros minerales: Parámetros cristaloquímicos.

Además de la caracterización mineralógica y cuantificación de los minerales de la arcilla, se han estudiado mediante difracción de Rayos X, otros parámetros que permiten obtener información acerca de indicadores estructurales que pueden indicar su dependencia del origen de los distintos minerales y de los procesos de alteración que se han producido. En el presente estudio se han calculado cinco parámetros:

- a) Índice de cristalinidad del cuarzo. Se calcula en función de la relación de alturas del pico 67,74° según el método descrito por Murata y Norman (1976).
- b) Relación entre filosilicatos trioctaédricos y dioctaédricos. Se calcula mediante deconvolución y medida de áreas de los picos en torno a 1,52-

1,53 Å y los que se localizan a 1,50/1,49 Å de la región donde aparecen las reflexiones (060) de los mencionados filosilicatos. La deconvolución es necesaria ya que hay que descartar la contribución del cuarzo y de la dolomita (1,54Å), de los filosilicatos de tamaño cristalino grande (habitualmente altura a mitad de anchura $< 0,5 \text{ }^\circ 2\theta$), como son en este trabajo la biotita (1,535Å) o la sepiolita, con una reflexión ancha a 1,518Å. La relación se calcula como cociente entre el contenido en filosilicatos trioctaédricos y filosilicatos dioctaédricos.

- c) Suma de minerales detríticos (entendiendo como tales cuarzo y feldespatos).
- d) Tamaño de cristal en la sepiolita. Se representa la anchura del pico de la sepiolita correspondiente al espaciado de 12,1Å para la reflexión (110), perpendicular a la dirección de las fibras.
- e) Relación entre feldespato potásico y feldespato sódico. La microclina (Mc) se caracteriza por su reflexión a 3,24Å y la albita (Ab) por las reflexiones a 4,03Å y 3,19Å (Brown, 1984). Las áreas medidas en las reflexiones 3,24Å y 4,03Å han sido utilizadas para determinar la relativa proporción de ambos minerales. La reflexión a 3,19Å no ha podido usarse para calcular la proporción relativa de Ab debido a que se superpone con una reflexión ancha de la sepiolita. Se calcula como el cociente entre las áreas de los picos seleccionados.

III.3. Fábrica mineral.

El estudio de la fábrica mineral de los materiales arcillosos se ha realizado mediante microscopía óptica de luz polarizada y microscopía electrónica de barrido, que requieren la obtención de láminas delgadas transparentes y superficies pulidas con mínima rugosidad.

III.3.1 Metodología de preparación de láminas delgadas de muestras arcillosas y superficies pulidas.

Dada la poca coherencia de estos materiales se requiere previamente un proceso de consolidación mediante una serie de operaciones y tratamientos que conlleven un proceso laborioso.

El método empleado se basa en la impregnación y endurecimiento con resina de baja viscosidad, como Médium Grade LR White (LRW), utilizada para la preparación de cortes en microscopía electrónica de transmisión.

Cuando se busca la mejor forma de preparar una muestra de arcilla para su observación en lámina delgada se persiguen dos objetivos:

- Que la resina ocupe todos los huecos ocupados anteriormente por el agua, o por aire en el caso de que la muestra no esté saturada. De esta forma, la preparación será estable frente a posibles efectos de hidratación posterior.
- Que la microestructura conserve los rasgos y las relaciones volumétricas de la roca arcillosa en su estado hidratado, en el caso de que la muestra estuviera saturada en agua, es decir, que preserve su textura.

Para cumplir el primer requisito es necesario:

- 1) que la muestra se encuentre previamente deshidratada y
- 2) el empleo de un fluido de impregnación de baja viscosidad que pueda penetrar fácilmente por capilaridad, con ayuda de la succión o presiones aplicadas, esto precisa evitar la retracción de la roca arcillosa durante el secado y disponer de un polímero cuyas dimensiones a escala molecular, permitan el reemplazamiento del agua sin provocar cambios volumétricos, como por ejemplo, aquéllos que acaecerían al alterar el espacio interlamina en minerales del grupo de las esmectitas.

La preparación de las muestras consistió, en primer lugar, en el corte de bloques de tamaño adecuado que se introdujeron en estufa a 110°C durante 24-48 horas. En este proceso es imprescindible comprobar la deshidratación completa de la

muestra, para ello se pesa un bloque a las 24 horas, llevándolo a peso constante en 48 horas. Posteriormente, se impregna la muestra con la resina durante un día, aplicando vacío, para más tarde secarla en estufa con temperatura de 90°C durante 48 horas para que se endurezca.

Una vez endurecida la muestra se desbasta y se pule una de las dos caras pegándola en un portaobjetos; luego se corta y lamina con carborundo hasta lograr el espesor deseado ($\approx 30 \mu\text{m}$). Por último, se aplica el cubreobjetos para la finalización de la lámina delgada. En el caso de la preparación de secciones pulidas se procede sólo al pulido.

III.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX).

El estudio de la fábrica y la textura del material arcilloso se realizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido en un equipo Hitachi S-3000 N con fuente de wolframio.

La preparación de las muestras se llevó a cabo de dos maneras. Por un lado se seleccionaron fragmentos de roca de especial interés por su mineralogía o textura y por otro lado, se separaron fracciones de granos mediante dispersión en agua y extracción de la fracción fina. Para los análisis, se elaboraron secciones pulidas según el método descrito en el apartado anterior. Las muestras se fijaron al portamuestras metálico mediante una lámina biadhesiva de grafito o masilla conductora (cuando no era posible la utilización de la mencionada lámina). Posteriormente se metalizaron con oro en un equipo BIO-RAD modelo SC502. A la vez se procedió al análisis químico puntual por energía dispersiva de Rayos-X (EDX) con detector de Si-Li y analizador Oxford modelo INCAx-sight.

Estos análisis se han efectuado en los laboratorios del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

III.3.3 Análisis químico.

En este apartado se han realizado varias determinaciones como es el análisis químico elemental. Para llevar a cabo el análisis químico elemental se seleccionaron

las muestras de interés con mayor pureza en sepiolita y se procedió a su purificación. Este proceso de purificación se llevó a cabo en cuatro pasos:

- a) separación de la fracción $<5\mu\text{m}$,
- b) acidificación,
- c) homoionización y lavado y
- d) secado y molienda.

La separación de la fracción $<5\mu\text{m}$ permite seleccionar la fracción granulométrica en la que se encuentra la sepiolita y eliminar otros minerales acompañantes. El procedimiento es similar al descrito para la preparación de agregados orientados (proceso de sedimentación).

La muestra separada se lleva a $\text{pH} \approx 5$ para disolver los posibles carbonatos de la muestra. Hay que comprobar el pH a lo largo del tiempo debido a la capacidad tamponadora del mismo de la sepiolita. Posteriormente, se procede a la homoionización en Ca^{2+} como se ha descrito anteriormente.

El proceso termina con el secado de la muestra al aire o en estufa (90°C) y la posterior molienda en mortero de ágata.

El análisis químico de los elementos mayoritarios se llevó a cabo mediante fluorescencia de Rayos X. El procedimiento consistió en la fusión con tetraborato de litio (0,3:5,5) en perladora Perle'x'3 y medida en un equipo MagiX de PANalytical con tubo de rodio.

El sodio y el litio se analizaron por absorción atómica en un equipo VARIAN FS-220 con fusión con metaborato de litio y ataque triácido ($\text{HF}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$). La pérdida por calcinación (PPC) se efectuó a 950°C .

Los elementos traza se determinaron con pastilla prensada con Elvacite y con el programa PROTRACE de Fluorescencia de Rayos X.

El procedimiento para el análisis de flúor consistió en la extracción del mismo por pirohidrólisis con óxido de wolframio (VI) y la posterior medida por espectrofotometría UV/VIS de la decoloración del complejo alizarina-zirconio en un equipo Cornig-258.

III.3.4 Análisis de isótopos estables ^{13}C y ^{18}O .

El estudio de isótopos estables en muestras carbonatadas proporciona una valiosa información acerca del posible origen de dichos carbonatos. La marca isotópica de los carbonatos permite diferenciar, por ejemplo, si dos carbonatos tienen la misma procedencia, es decir, si en su formación están implicados microorganismos o si los tiempos de residencia de las aguas lacustres, fluviales o marinas fueron cortos o largos.

El estudio isotópico de C y O estables se realizó haciendo reaccionar las muestras carbonatadas con ácido fosfórico al 103% a 90°C bajo IRMS, con sistema VG PRISM-2 que libera CO_2 en VG-ISOCARB.

Estos estudios se han llevado a cabo, al igual que los anteriores, en los laboratorios del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

IV. RESULTADOS.

IV.1 Selección de niveles representativos.

Los datos obtenidos con los análisis de difracción de Rayos X (Apéndice I) y las descripciones litológicas efectuadas sobre las muestras de mano, han permitido realizar múltiples representaciones gráficas al objeto de seleccionar un corte representativo de las características del yacimiento para realizar un estudio detallado. Entre estas representaciones gráficas aparecen perfiles de los sondeos, cortes litológicos del yacimiento en distintas orientaciones (Figuras 4.1 y 4.2), y representaciones bidimensionales y tridimensionales de riquezas minerales y otros parámetros (Figuras 4.3, 4.4 y 4.5).

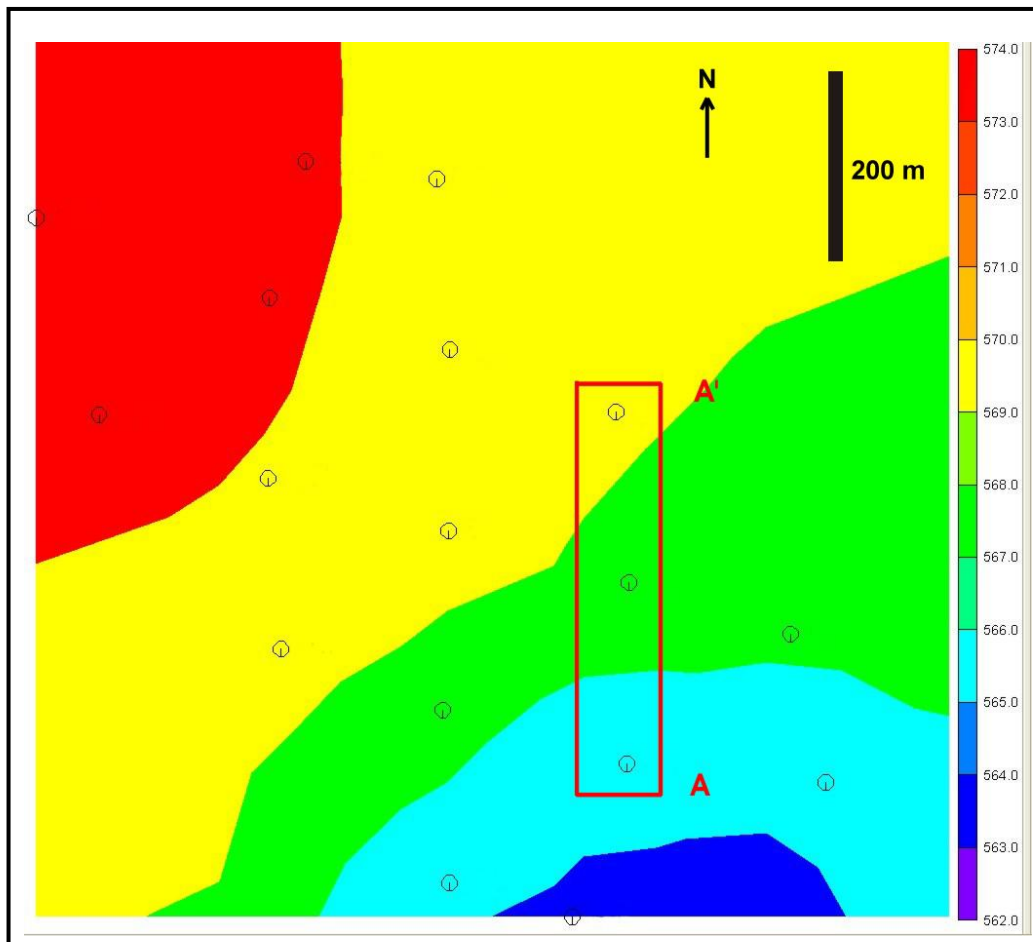


Figura 4.1. Distribución de los distintos sondeos y cota superficial. Se tomaron diversos cortes como el seleccionado en rojo (A A') a modo de ejemplo, para correlacionar las variaciones litológicas y mineralógicas.

El transecto seleccionado AA' presenta una orientación Sur/Norte y con una dimensión aproximada de 700 metros a una cota media de 563 metros (valores extremos 560 y 566 metros) (Figura 4.1).

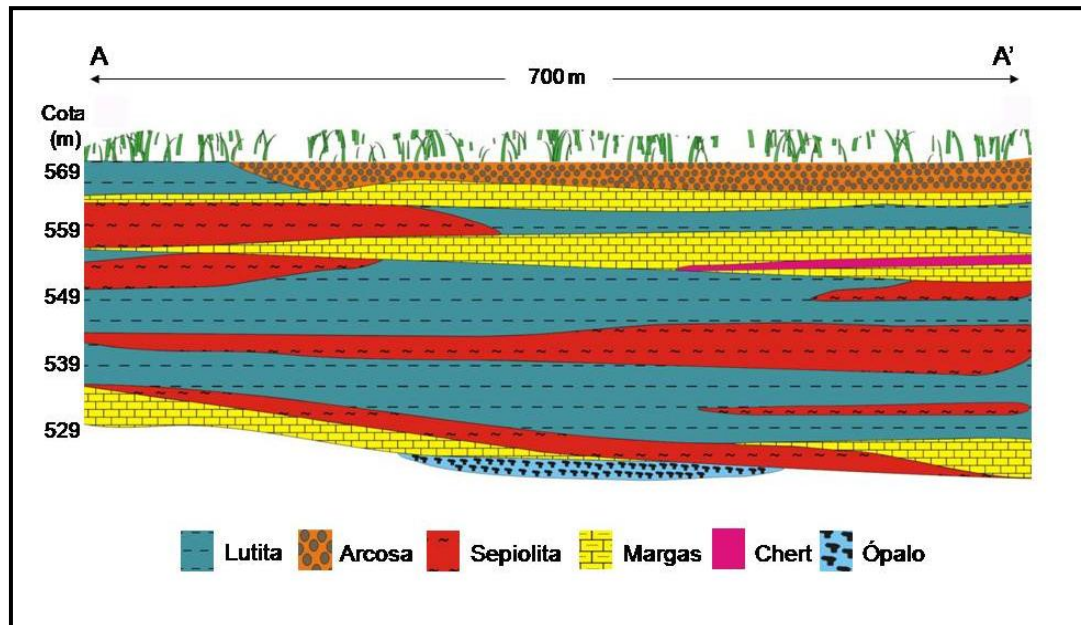


Figura 4.2. Perfil litológico del corte N-S marcado en la Figura 4.1.

Desde el punto de vista litológico se trata de una zona de estratos casi horizontales de lutitas con intercalaciones de margas y sepiolita, esta última con apariencia de lentejones. Se pueden distinguir, a grandes rasgos, cuatro capas de sepiolita. La continuidad de las capas de sepiolita es mayor hacia la cota 540 m, de unos setecientos metros de longitud, notable al norte, desdibujándose hacia el sur. A techo se encuentran las arcosas procedentes de la alteración de los materiales del entorno granítico, y a muro aparecen niveles discontinuos de ópalo y materiales detríticos o margosos (Figura 4.2).

La Figura 4.3 indica que la zona más potente en materiales con sepiolita se encuentra por debajo de los 540 metros de cota y con una concentración media en el tramo del 15%, con algunos lentejones aislados en los que el mencionado parámetro llega al 45% (muestras aisladas pueden superar el 90%).

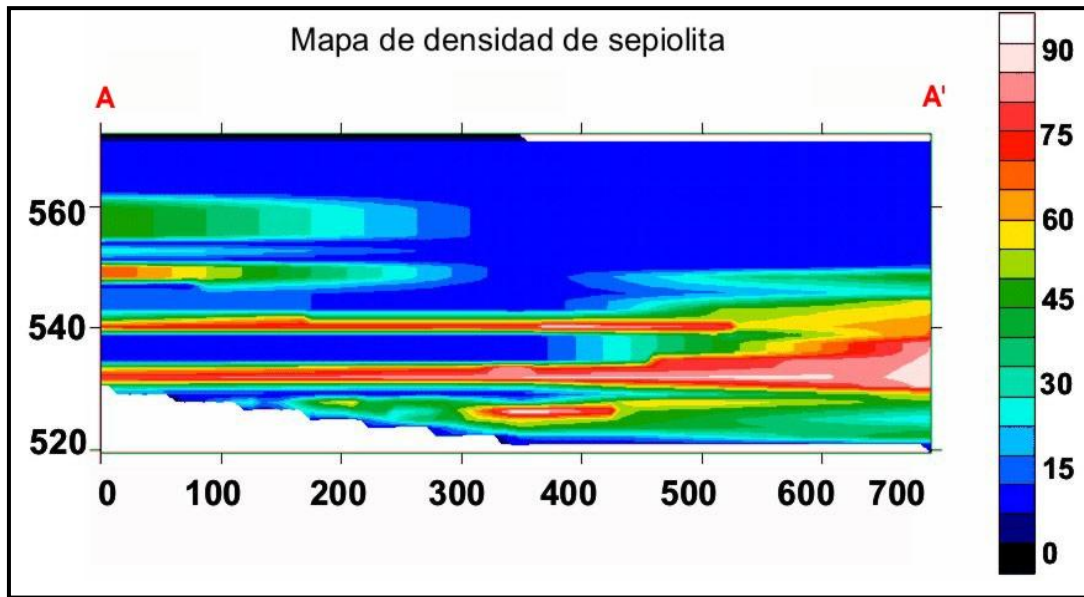


Figura 4.3. Densidad de riqueza en sepiolita del corte AA' marcado en la Figura 4.1. (La escala vertical está graduada en metros).

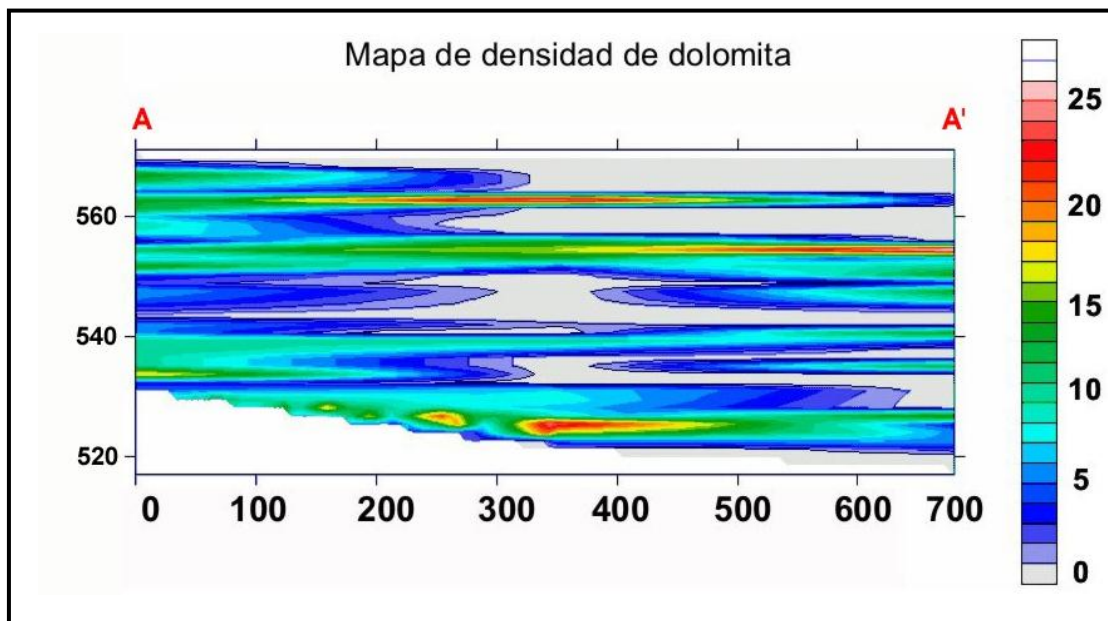


Figura 4.4. Densidad de riqueza en dolomita en un corte del yacimiento. (La escala vertical está graduada en metros)

Por su parte, la presencia de dolomita es habitual aunque no suele superar el 15% con zonas en las que, prácticamente, desaparece (al norte en superficie y en el centro del transecto). Ocasionalmente, en cotas 560 metros y 555 metros, así como en el fondo del corte, llega a valores que superan el 15% (Figura 4.4). Se puede decir que presenta una disposición horizontal y que revela la continuidad de cuatro niveles

correlacionables con la presencia de sepiolita, que va desapareciendo hacia el N en las cotas más altas.

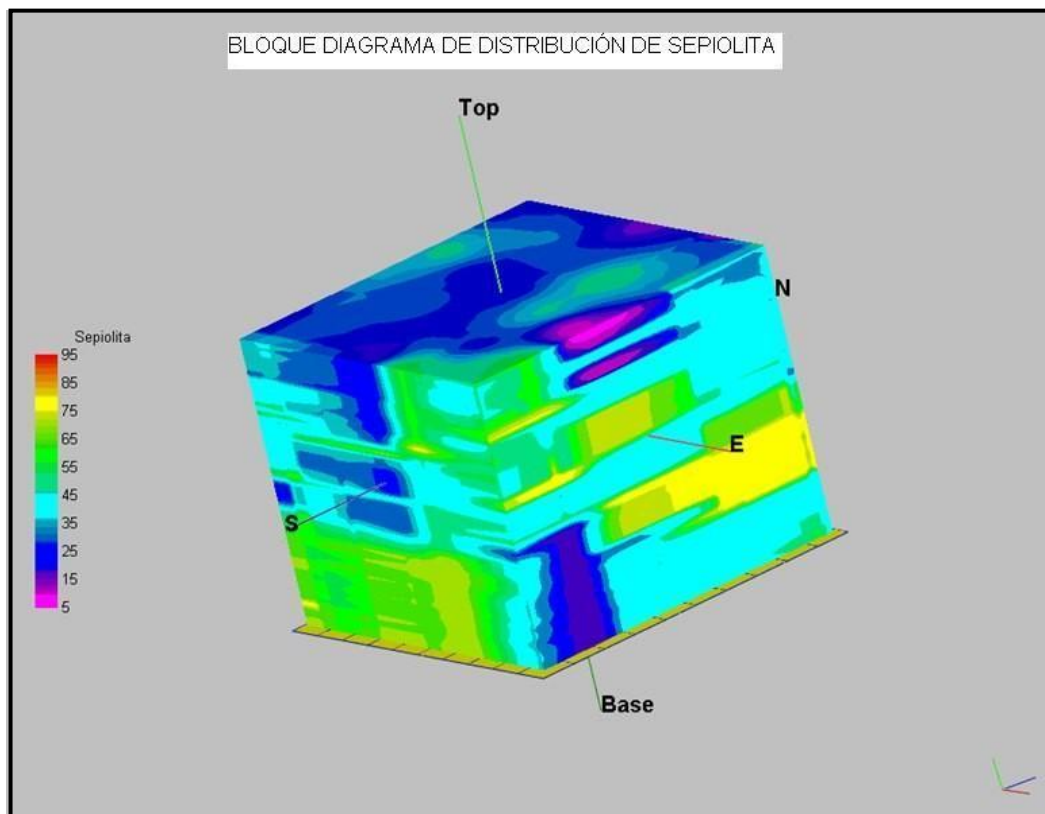


Figura 4.5. Representación tridimensional de distribución de sepiolita en el yacimiento. Se representa con colores cálidos las zonas más ricas en sepiolita y en colores fríos las de menor contenido en este mineral.

En las representaciones tridimensionales pueden verse las zonas de mayor riqueza mineral y su distribución espacial (Figura 4.5), así como la relación entre distintas especies minerales. Esto permite, a su vez, estudiar los espesores y la disposición espacial de los diferentes niveles lacustres o terrígenos.

El espesor de las capas de sepiolita es mayor hacia el N que se concentra en zonas profundas (cota 540-530 m), fosilizadas por un paquete de más de 10 m de margas e intercalaciones terrígenas. Hacia el S, se distinguen hasta cuatro niveles con sepiolita de menor espesor, cuya concentración es mayor hacia la cota de 550 m.

IV.1.1. Litología del sondeo seleccionado.

Se ha seleccionado el corte situado al S, ya que permite estudiar un mayor número de capas con proporciones variables de sepiolita, que incluyen margas sepiolíticas y capas virtualmente monominerales de este mineral.

El sondeo comienza en la cota 571,17 metros y alcanza una profundidad de 41,85 m. Se trata de un sondeo heterogéneo. En él aparecen tres niveles de sepiolita, con paragénesis muy diferentes de menor a mayor profundidad y que son:

1^{er} Nivel (555,57 m/548,17 m): Presenta la mayor concentración de sepiolita con dolomita y esmectita como minerales acompañantes.

2^o Nivel (542,67 m/538,57 m): La sepiolita aparece con paligorskita en ausencia de dolomita.

3^{er} Nivel (538,57 m/529,57 m): La sepiolita se vincula con carbonatos dolomíticos, yesos y chert.

La descripción litológica de los materiales testificados en el sondeo, de techo a muro, se da en la Tabla IV.1.

En el techo del sondeo se identifica una capa de tierra vegetal de unos dos metros de espesor, sobre la que subyacen dos metros y medio de gravas poligénicas a cuyo muro se sitúan margas y limos en tonos grisáceos, de 2,45 metros de potencia, y una delgada capa de marga arcillosa de color 10YR/7/4 (very pale brown, color Munsell). La zona superior corresponde a materiales de echadizo con una formación posterior de suelo esquelético con un horizonte orgánico potente que cubre los materiales subyacentes.

A partir del tramo anterior, en profundidad, se localiza un material limo-arcilloso en el que aparecen concreciones carbonatadas que pasan a margas y margocalizas verdosas (color Munsell 5Y7/4 pale yellow) con espesor cercano a tres metros.

Entre la cota 11,00 metros y la 39,25 metros hay un predominio de lutitas de diferente color y rasgos sedimentarios, con intercalaciones de niveles de margas y carbonatos nodulares o reticulados, que alcanzan potencias superiores a los 5 metros entre las cotas 15,00 y 20,40 metros. Esta capa es la de mayor potencia de todas las que aparecen en el sondeo. Se debe destacar que en la cota 28,20 metros, la lutita presenta, a muro, yeso fibroso, fácilmente reconocible.

Tabla IV.1. Descripción litológica de los materiales pertenecientes al sondeo.

Profundidad (m)	Potencia (m)	Descripción litológica
0,00 – 2,00	2,00	Tierra vegetal
2,01 – 4,50	2,50	Gravas poligénicas
4,51 – 6,95	2,45	Margas y limos grisáceos
6,96 – 7,45	0,50	Marga arcillosa marrón grisácea
7,46 – 8,20	0,75	Limo arcilloso con algunos carbonatos
8,21 – 11,00	2,80	Marga y margocaliza gris verdosa
11,01 – 12,00	1,00	Lutita arcillosa laminar gris verdosa
12,01 – 15,00	3,00	Lutita margosa gris verdosa
15,01 – 20,40	5,40	Lutita gris verdosa. con carbonato nodular
20,41 – 22,90	2,00	Lutita crema masiva con pasadas laminares
22,91 – 25,00	2,10	Lutitas masivas gris verdosas con pasadas laminares
25,01 – 28,20	3,20	Lutita limosa verde, nodular con intercalaciones margosas
28,21 – 29,20	1,00	Lutita arcillosa verdosa con yeso fibroso a muro
29,21 – 31,60	2,40	Lutita masiva verdosa con aspecto cremoso a muro
31,61 – 32,60	1,00	Lutita verdosa con carbonatos reticulados a muro
32,61 – 37,25	4,65	Lutita margosa gris verdosa
37,26 – 39,25	2,00	Lutita oscura laminada que pasa a tono crema, de aspecto brechoide con carbonatos reticulados y algo de chert a muro
39,26 – 39,40	0,15	Chert morado
39,41 – 39,90	0,50	Lutita gris laminada con yeso
39,91 – 40,65	0,75	Limo gris con yeso nodular
40,66 – 41,90	1,25	Margocaliza verdosa

En el muro del sondeo (cota 39,25 metros) se detecta, entre las lutitas, un nivel irregular de chert en tonos morados de escasa potencia (0,15 m). Las lutitas de la base tienen, a la vez, intercalaciones de yeso.

En el muro del sondeo la serie finaliza con una capa de margocaliza verde (5Y6/4 pale olive) de 1,25 metros de espesor, con nódulos de yeso sacaroideo distribuidos irregularmente en la parte superior del sondeo.

En resumen, la litología de los materiales descritos es relativamente monótona, con predominio de lutitas gris verdosas (5Y6/3 pale olive) y algunos niveles de tonos crema (5Y8/4, pale yellow) que difieren únicamente, en su aspecto masivo o laminar. Imbricados con las lutitas se reconocen carbonatos: dolomías, margas y lutitas margosas, con formas nodulares o reticulares.

IV.2. Composición mineralógica.

Los resultados de la composición mineralógica de las muestras medias obtenidas por cuarteo ponen de manifiesto la presencia generalizada de sepiolita y dolomita en proporciones muy variables en la mayoría de las muestras. Dado que, prácticamente, en todo el sondeo se ha detectado la existencia de sepiolita, se han seleccionado, para estudiar en detalle, los niveles con una riqueza superior al 50% y una potencia mínima de 0,75 – 1,00 m.

Las concentraciones más altas de sepiolita, se agrupan en tres niveles (Tabla IV.2) que se reseñan a continuación:

Tabla IV.2. Contenido medio de sepiolita en los niveles mineralizados.

Niveles	Potencia (m)	Profundidad (m)	Contenido medio en sepiolita (%)
1	2,50	20,40 - 22,90	74 ± 28
2	2,40	29,20 – 31,60	51 ± 17 + 12 de paligorskita
3	2,65	37,25 - 39,90	48 ± 27

El nivel de mayor contenido en sepiolita es el primero (74%) a cotas entre 20,40 y 22,90 metros y con un espesor de dos metros y medio. El nivel intermedio tiene una potencia similar (2,40 metros) pero está compuesto, además de sepiolita (51%) de paligorskita (12%). El nivel inferior presenta una riqueza del 68% y una potencia de 2,65 metros.

De acuerdo con la norma española para la cuantificación de sepiolita (norma UNE 22-161-92), el nivel 2 se puede considerar como arcilla (lutita) sepiolítica y los niveles 1 y 3 como sepiolitas. Sin embargo, dada la similitud de propiedades entre la sepiolita y la paligorskita, desde el punto de vista minero, el nivel 2 también se puede incluir en la clasificación de sepiolita. En la Figura 4.6 se muestra el perfil con la litología y composición mineralógica del sondeo, donde aparecen los niveles seleccionados. Se trata de un perfil con cierta simetría en donde los paquetes de

lutitas son los confinantes del resto de componentes. Esta simetría se caracteriza por una ritmicidad en la que de muro a techo, la secuencia lutítica se interrumpe con niveles carbonatados, con o sin yeso y chert y evoluciona hacia materiales ricos en sepiolita cerrado por margas dolomíticas o lutitas esmectíticas a techo. En la base del corte es donde se aprecia la diferencia con el resto del perfil cuando el substrato son las dolocretas, dolomías y chert. Mineralógicamente la sepiolita se vincula con las facies lutíticas y en tramos alternantes, con yeso. Únicamente en las cotas más bajas está ligada a cuarzo, con triadas sepiolita/esmectita/ilita como minerales propios de la arcilla.

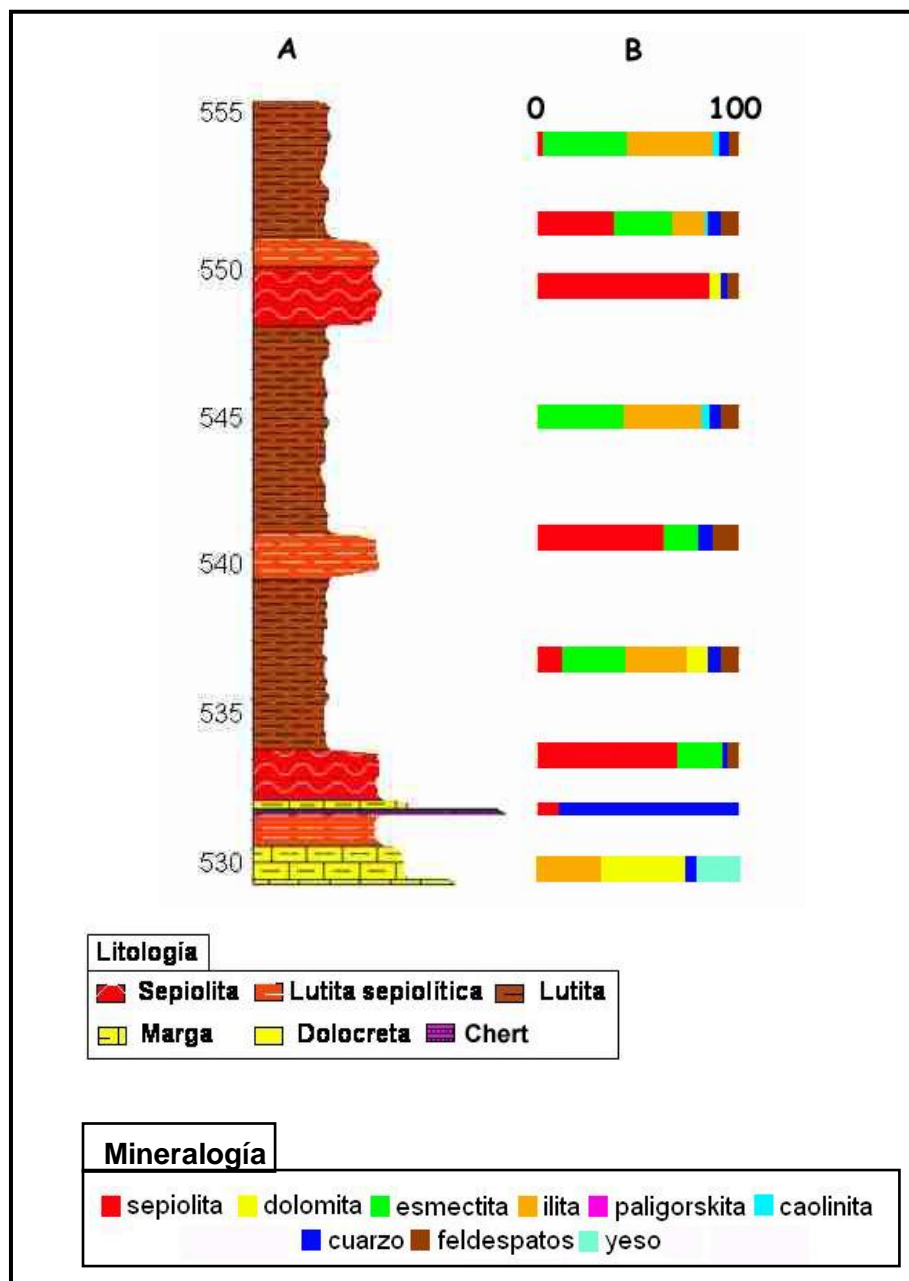


Figura 4.6. Perfil litológico del sondeo seleccionado y composición mineralógica media de los niveles muestreados (A: Litología, B: Mineralogía).

Para profundizar en el conocimiento de la génesis de la sepiolita se ha procedido al estudio en detalle y por separado de los distintos niveles separando el sondeo por tramos, empezando por el nivel inferior (profundidad 37,25 – 41,75 metros), que presenta una pequeña intercalación de chert entre dos subniveles con sepiolita, así como variaciones significativas en el contenido en dolomita.

IV.3. Tramo inferior (529,00 metros – 533,75 metros).

El tramo inferior se caracteriza por la diversidad litológica de los materiales, con niveles de sepiolita, chert, lutitas limosas, margas, carbonatos dolomíticos y yeso, con texturas muy diversas, que dan lugar a importantes cambios en su composición mineralógica. De todas estas unidades se han seleccionando catorce muestras al objeto de analizar en detalle sus características y la influencia en la génesis de la sepiolita.

En las muestras seleccionadas se han efectuado análisis de Difracción de Rayos X en difractogramas de polvo, para cuantificar los componentes y determinar el carácter di- o trioctaédrico de las esmectitas, así como el grado de cristalinidad del cuarzo.

IV.3.1. Composición mineralógica.

En la Figura 4.7 se recogen las características de las variables evaluadas, así como su descripción y ubicación. Junto a estos detalles se han representado la composición mineralógica y las estructuras sedimentarias correspondientes.

En el tramo inferior (cotas 529,00 - 533,75 m) se encuentran cantidades apreciables de sepiolita en 3,65 metros de espesor (cotas 531,10 – 533,0 m). Los materiales que se describen quedan limitados a muro por un nivel de dolomita y a techo por una lutita margosa, ambos con indicios de sepiolita.

La composición mineralógica por Difracción de Rayos X (Tabla IV.3) es muy heterogénea, con un nivel margoso y otro de chert intercalados (muestras 28 (5) y 29, respectivamente); ambos separan dos subniveles con sepiolita.

El subnivel inferior de sepiolita, con espesor de 1,40 metros, presenta tonos verdosos (5Y7/4 pale yellow) y estructuras masivas que pasan a laminares en el contacto con el chert. El contenido medio en sepiolita es del 28%, llegando las mayores concentraciones al 36% en la base, coincidiendo con la presencia importante de dolomita y ausencia de esmectita. La illita alcanza el valor máximo del 55% en todo el sondeo, en la zona laminada al techo de este tramo. Las concentraciones de illita superiores coinciden con la presencia importante de cuarzo y feldespatos, que se aproximan al valor medio del 25%, llegando incluso al 37% en el tercio inferior del nivel cuando desaparece la dolomita. La dolomita se enriquece progresivamente hacia el muro del sondeo en proporciones superiores al 70%, acompañada de esmectita (18%) e indicios de sepiolita (5%).

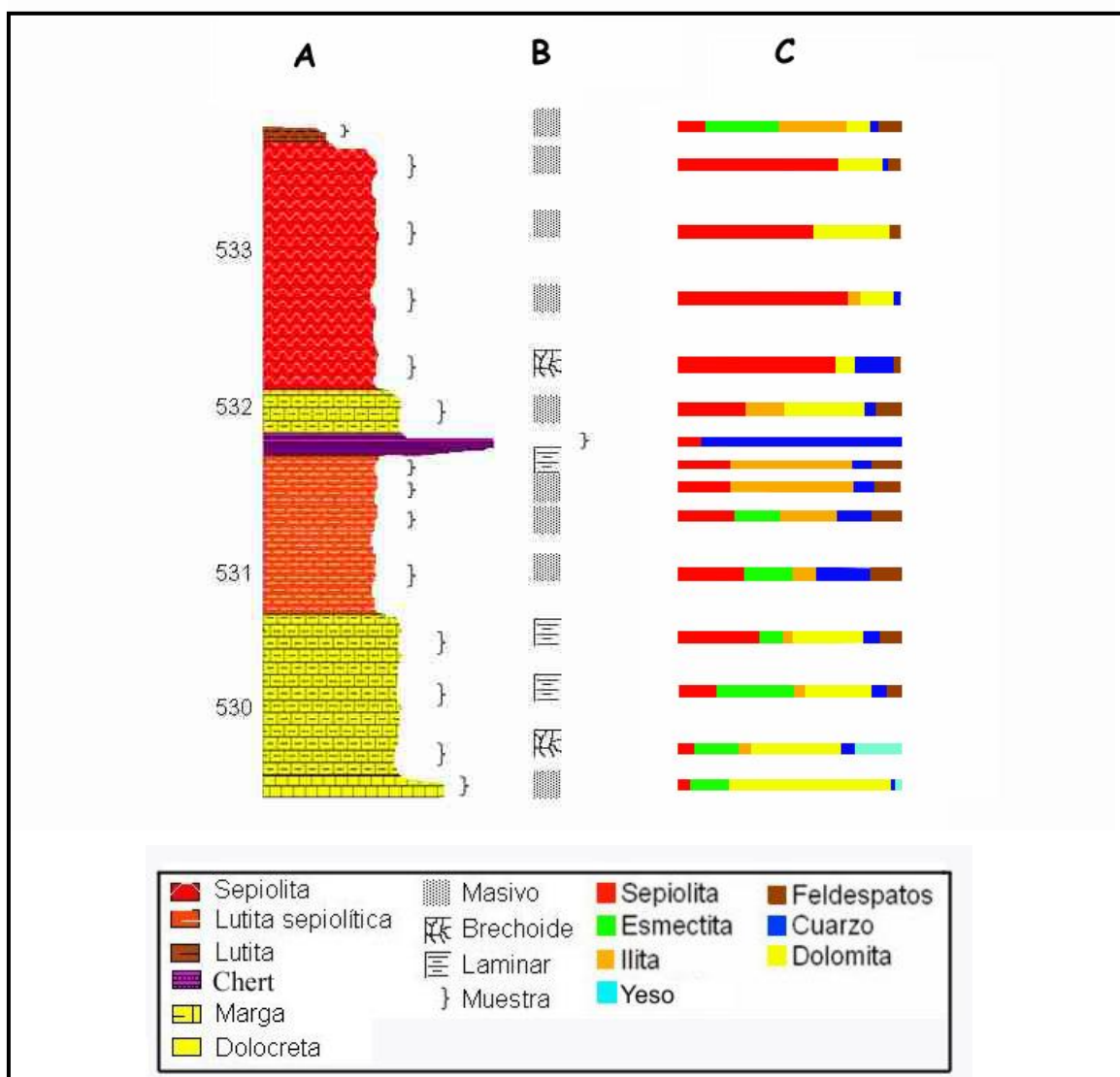


Figura 4.7. Tramo inferior del sondeo. A: Litología, B: Rasgos sedimentológicos, C: Mineralogía.

La sepiolita exhibe una zonación en su distribución logrando los valores más altos en la transición entre el nivel dolomítico y la zona detrítica superior, donde decrece progresivamente hacia el techo coincidiendo con la desaparición de dolomita y esmectita.

Tabla IV.3. Resultados de los análisis mineralógicos por Difracción de Rayos X de los materiales del tramo inferior.

Referencia de muestra	Cota relativa (m)	Sepiolita (%)	Esmectita (%)	Ilita (%)	Dolomita (%)	Cuarzo (%)	FNa (%)	FK (%)	Otros (%)
27 (3)	538,57	11	35	27	11	6	6	3	1*
28 (1)	533,92	70	n.d.	n.d.	21	3	4	2	n.d.
28 (2)	533,42	60	n.d.	n.d.	34	1	4	1	n.d.
28 (3)	533,02	78	5	n.d.	15	2	n.d.	n.d.	n.d.
28 (4)	532,72	71	n.d.	n.d.	8	17	2	2	n.d.
28 (5)	532,27	30	n.d.	18	35	6	8	3	n.d.
29	531,92	5	n.d.	n.d.	n.d.	95	n.d.	n.d.	n.d.
30 (1)	531,77	24	n.d.	54	n.d.	9	6	7	n.d.
30 (2)	531,62	23	n.d.	56	n.d.	10	5	6	n.d.
30 (3)	531,47	27	17	24	n.d.	20	6	6	n.d.
31	531,27	29	22	10	n.d.	24	7	6	2*
32	530,52	36	11	4	32	7	7	3	n.d.
33	530,12	18	34	6	28	7	4	3	n.d.
34	529,82	6	21	4	37	6	1	n.d.	25*
35	529,57	5	18	n.d.	72	1	1	n.d.	3*

(*)Yeso; n.d. = no detectado.

El yeso se reconoce en nódulos grandes incluidos en la capa dolomítica de la base del sondeo, donde llega a un contenido del 25%. También aparece de forma dispersa en nódulos pequeños entre las arcillas intermedias o rellenando grietas en las zonas laminares a techo del paquete.

El nivel de chert tiene un espesor de 15 centímetros, presenta color morado con superficie mate y fractura concoidea. Se ha reconocido un contacto neto con la lutita inferior, con una fina capa laminar de sepiolita deleznable, mientras que el contacto superior es irregular con nódulos silíceos, a veces totalmente negros, intercalados entre la lutita margosa. En su composición, el cuarzo llega al 95% con un 5% de sepiolita, que suele aparecer en forma de tapices recubriendo oquedades. El cuarzo tiene un índice de cristalinidad de 1,02, que se corresponde con materiales de baja cristalinidad, en contraste con el cuarzo detrítico de las muestras adyacentes con cristalinidad elevada (índice > 6) que aparece en el resto del tramo (Figura 4.8).

El nivel superior de sepiolita de espesor próximo a dos metros de potencia, presenta tonos crema (10YR8/3 very pale brown) con aspecto brechoide que pasa en la vertical a tonos oscuros (5Y6/3 pale olive) con laminación acusada. La composición es uniforme, con un contenido medio en sepiolita del 62% y de dolomita del 22%. Destaca la ausencia casi total de esmectita e illita, apareciendo esta última solamente en la base del nivel. El predominio de sepiolita coincide a su vez con una reducción de los minerales detríticos, incluso los feldespatos son inexistentes cuando se alcanzan las máximas concentraciones (78%).

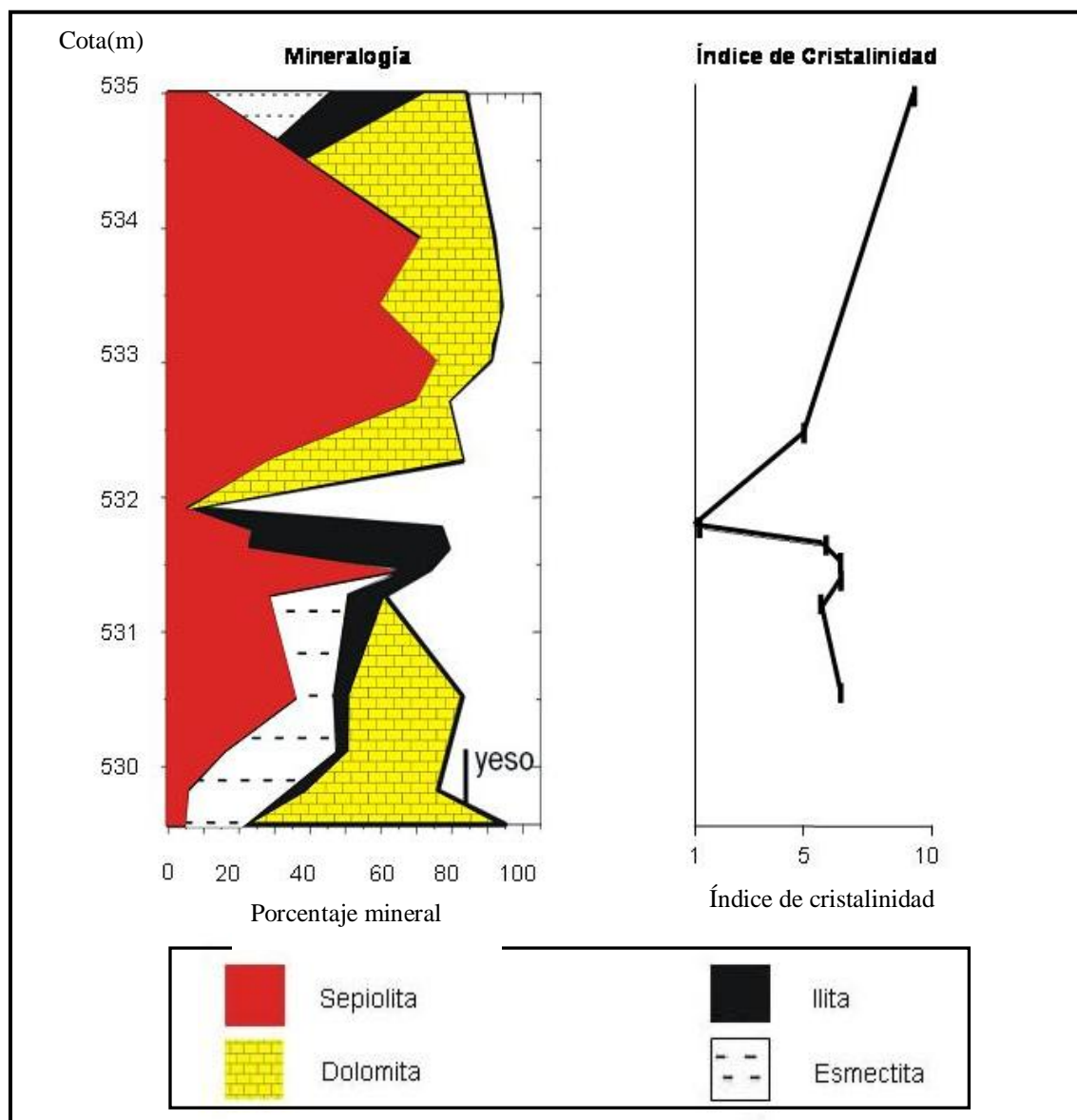


Figura 4.8. Índice de cristalinidad del cuarzo en el tramo inferior

En la Figura 4.9 se muestran las intensidades y espaciados de las reflexiones (060) para los filosilicatos en el nivel inferior. Se han obtenido a partir de la deconvolución de los perfiles de los diagramas de polvo en Difracción de Rayos X.

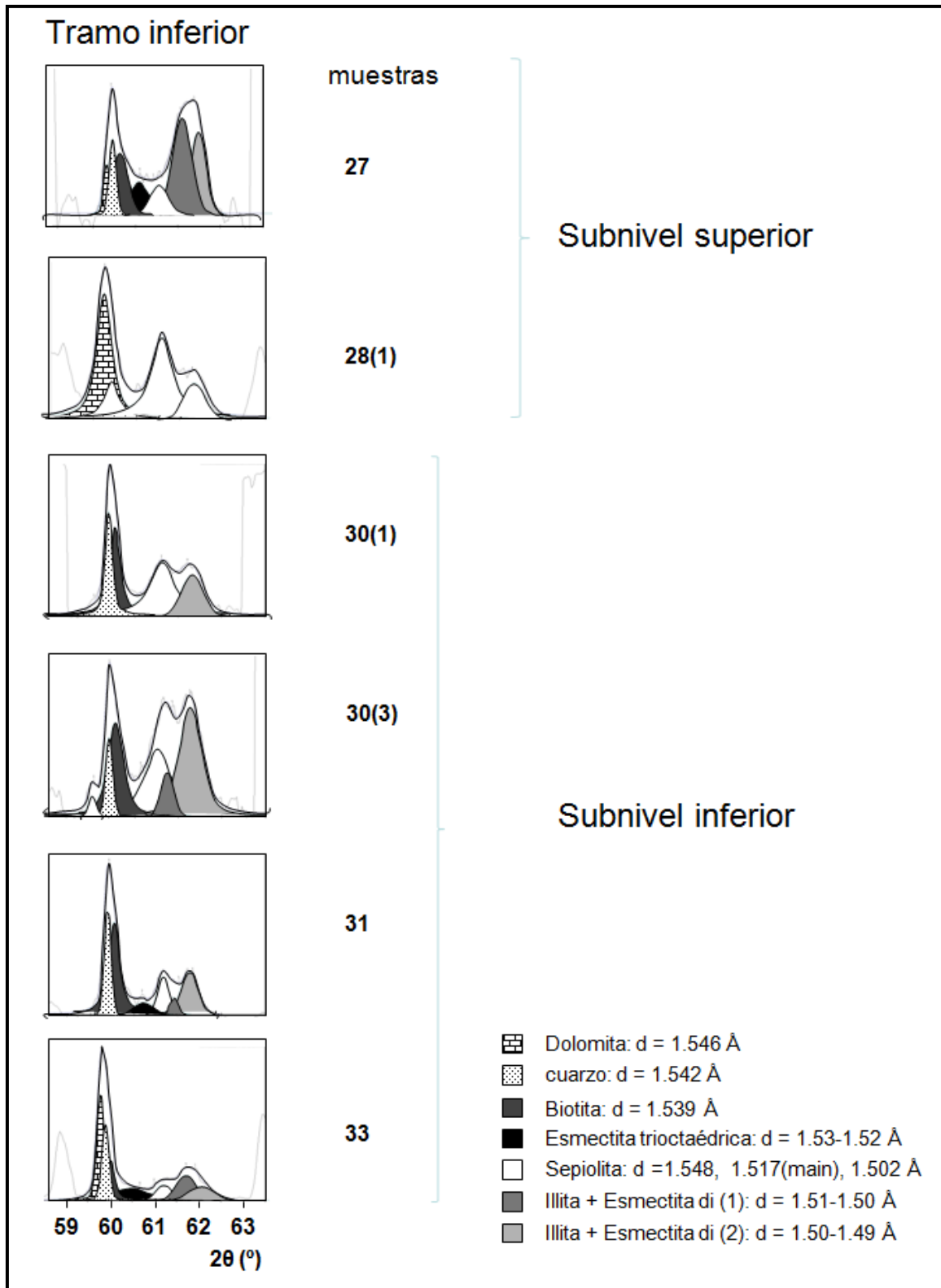


Figura 4.9. Deconvolución de la zona donde se registran las reflexiones (060) de los filosilicatos.

Destaca en el subnivel inferior la presencia importante de biotita seguida de illita y esmectita dioctaédrica. En esta región del difactograma no ha sido posible separar cual es la contribución de cada uno de estos dos componentes. La escasez de esmectita trioctaédrica y la disminución del componente Esmectita + Illita (1) (minerales dioctaédricos ricos en hierro y magnesio), contrastan con la abundancia de minerales terrígenos (cuarzo, feldespatos y filosilicatos aluminicos), lo que pone de manifiesto una clara influencia de los componentes de estos filosilicatos magnésicos en la formación de sepiolita. En el subnivel superior la biotita es menos importante y están ausentes Illita y Esmectita (1 y 2) cuando predomina la sepiolita. Además, se debe mencionar el contenido significativo de esmectita trioctaédrica hacia el techo del nivel cuando la concentración de sepiolita disminuye. La aparición de la mencionada esmectita también coincide con una disminución del contenido en minerales terrígenos y con la reducción de la cantidad de feldespato potásico respecto a la plagioclasa, aproximadamente en la mitad, en relación con las proporciones del subnivel inferior.

IV.3.2. Texturas.

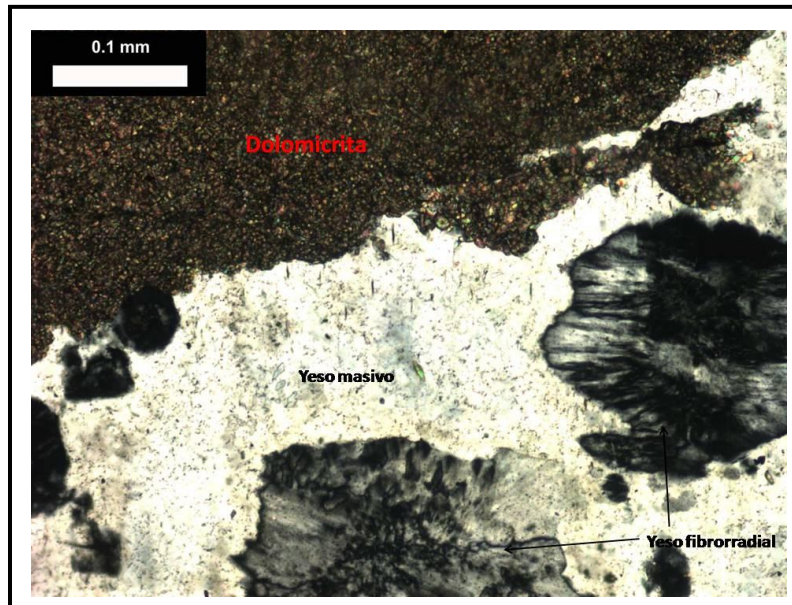
Para reconocer la evolución mineralógica de los materiales del tramo estudiado se han estudiado las asociaciones más comunes que aparecen vinculadas con la sepiolita. De muro a techo son las siguientes:

- 1) Dolomita con yeso- lutita margoso-limosa (530,0 m - 529,57 m)
- 2) Chert (532,0 m - 531,77 m)
- 3) Lutita margosa- sepiolita (533,92 m - 531,92 m).

- 1) Dolomita con yeso - lutita margosolimosa.

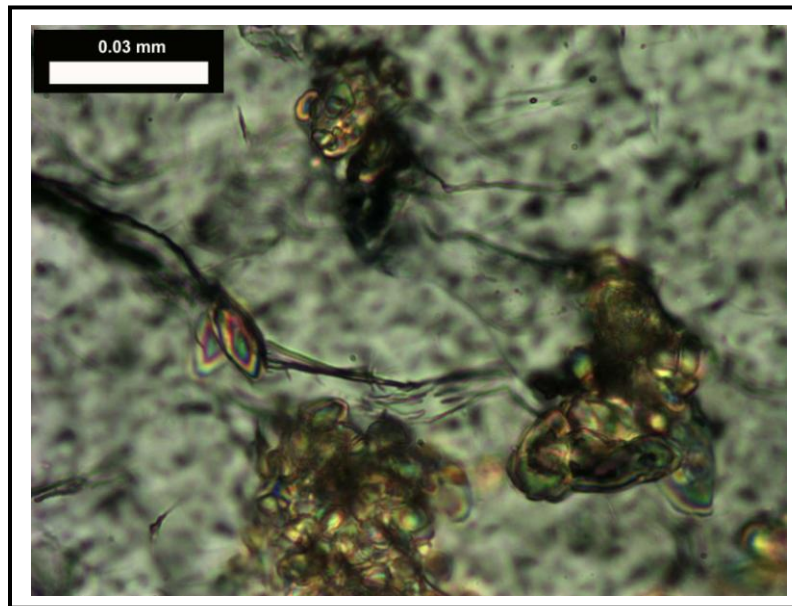
Esta secuencia se encuentra en la base del sondeo y corresponde a la transición entre un ambiente lacustre somero y sedimentos fluviolacustres. En el lago se depositan, principalmente, minerales de precipitación química (yeso y dolomita), acompañados de esmectita trioctaédrica e indicios de sepiolita, que evolucionan, en la vertical, hacia ambientes fluviolacustres de tipo "mud flat". En éstos, se reducen progresivamente, primero, el contenido en yeso y después la dolomita, mientras que se incorporan minerales detríticos (cuarzo, feldespatos e illita), aumentando el contenido en sepiolita. Las oscilaciones de la lámina de agua dan lugar a continuos

procesos de disolución-precipitación, que se analizan en detalle a partir del estudio de las texturas en lámina delgada.

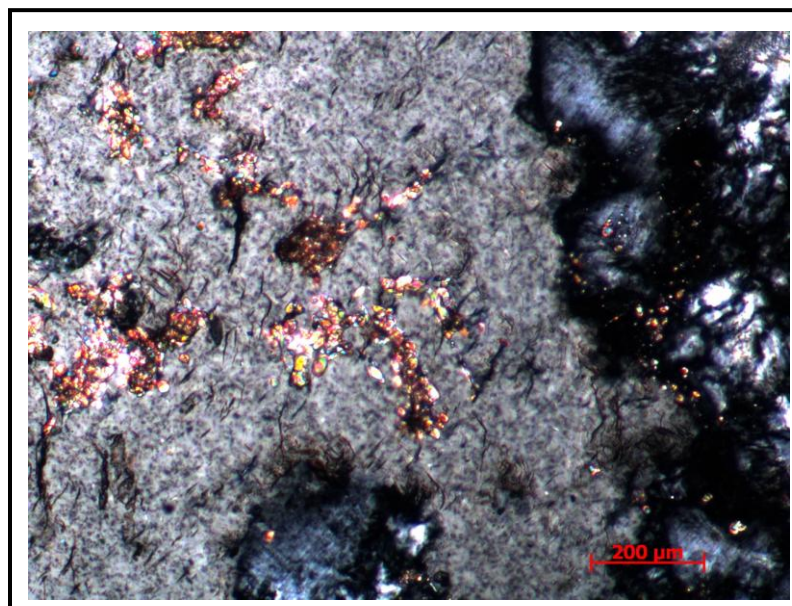


Fotografía 4.1. Interfase dolomita-yeso masivo-yeso fibrorradial. Observación microscópica con luz polarizada.

La dolomita observada en lámina delgada con luz polarizada muestra una matriz densa de grano fino que aparece reemplazando masas de yeso (Fotografía 4.1). El contacto entre ambos minerales (dolomita y yeso) es irregular, con presencia de agregados aislados de dolomita, que nuclean en las discontinuidades existentes dentro del yeso masivo o sobre los bordes de yeso fibrorradial condicionando el sistema de cristalización de la dolomita (Fotografías 4.2 y 4.3). La dolomita aparece en granos ovoides o redondeados con tamaños entre 4 y 12 μm , que a veces se agrupan en forma de mórulas. Entre los granos de dolomita precipitan también cementos poligonales que rellenan los poros formando una textura compacta y homogénea. A veces, se observan en el cemento de la dolomita filamentos milimétricos recubiertos de granos más compactos que realzan su presencia (Fotografía 4.4).

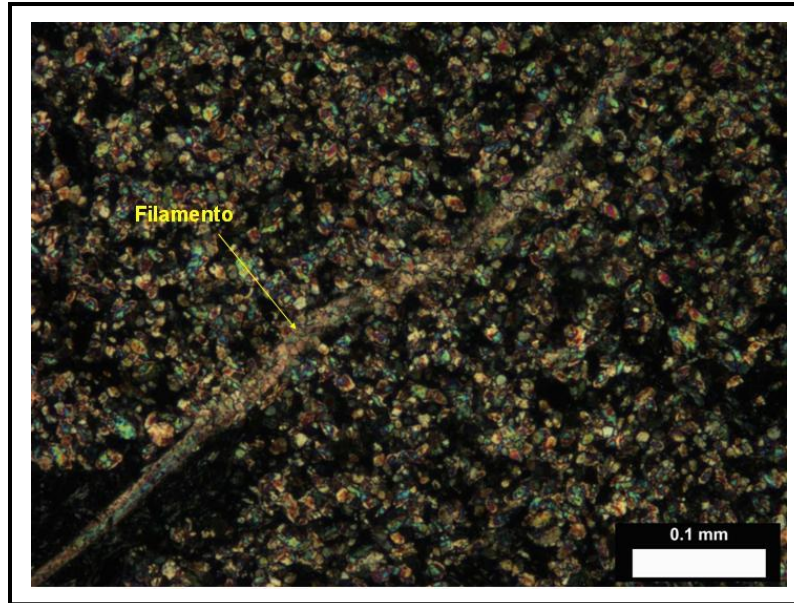


Fotografía 4.2. Crecimiento de cristales de dolomita nucleados entre agregados fibrorradiales de yeso. Observación microscópica con luz polarizada.

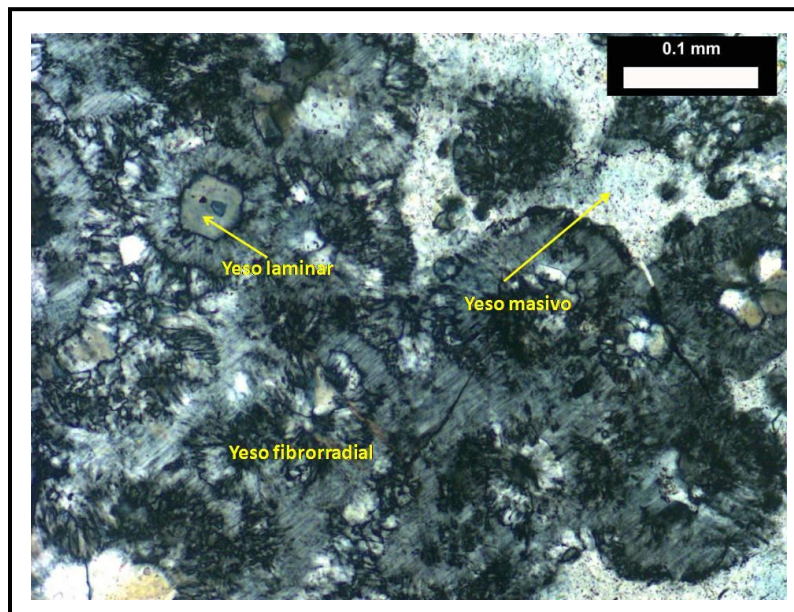


Fotografía 4.3. Yeso masivo en contacto con yeso fibrorradial y crecimiento de cristales de dolomita en las discontinuidades de los cristales de yeso. Observación microscópica con luz polarizada.

El yeso es el mineral que presenta más tipologías. En contacto con la dolomita aparece en la variedad masiva, de color blanco, con filamentos similares a los anteriormente descritos, que se continúan en la matriz dolomítica. Incluidos en el yeso masivo se observan nódulos grises y cristales tabulares de yeso, a veces idiomorfos, (Fotografía 4.1). Los nódulos manifiestan una corteza de yeso fibrorradial y cristales tabulares en el núcleo, siendo frecuente reconocer también restos laminados en nódulos con incipiente recrystalización (Fotografía 4.5).

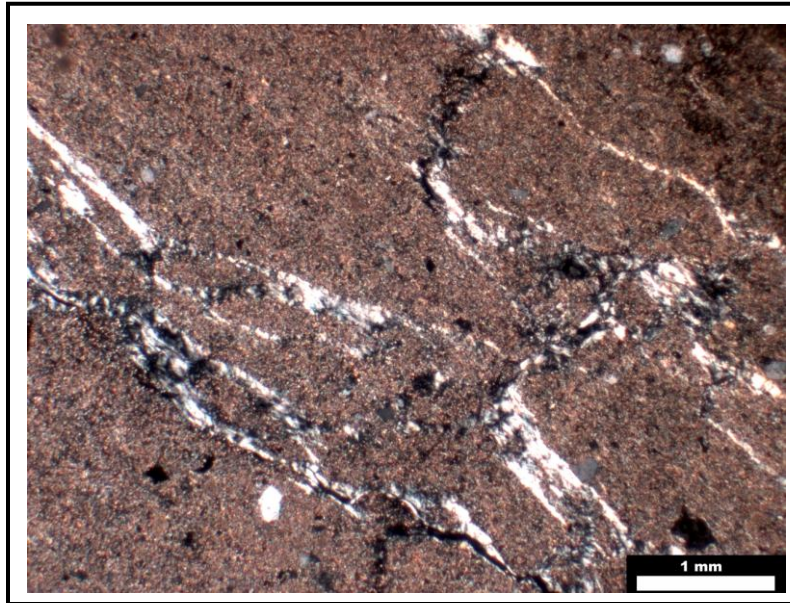


Fotografía 4.4. Proceso de dolomitización de un filamento. Observación microscópica con luz polarizada.



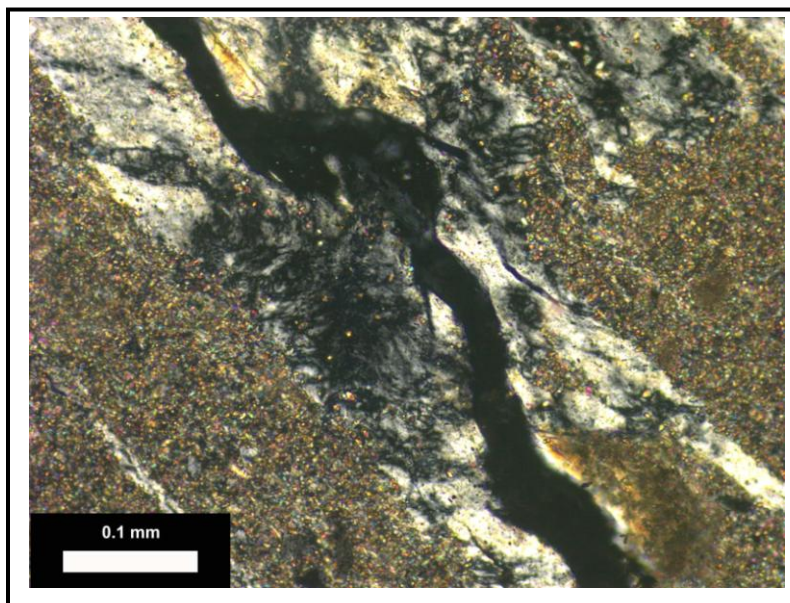
Fotografía 4.5. Nódulos de yeso fibrorradial con crecimientos de yeso tabular y restos de yeso laminar. Observación microscópica con luz polarizada.

A techo de la dolomita masiva comienzan a reconocerse grietas de desecación en las que precipita sepiolita (Fotografía 4.6). Asociado a las grietas aparecen cavidades microkársticas que se rellenan con tapices y precipitados de sepiolita (Fotografías 4.7 y 4.8), generando un aumento en la concentración de este mineral hasta lograr valores del 36%.



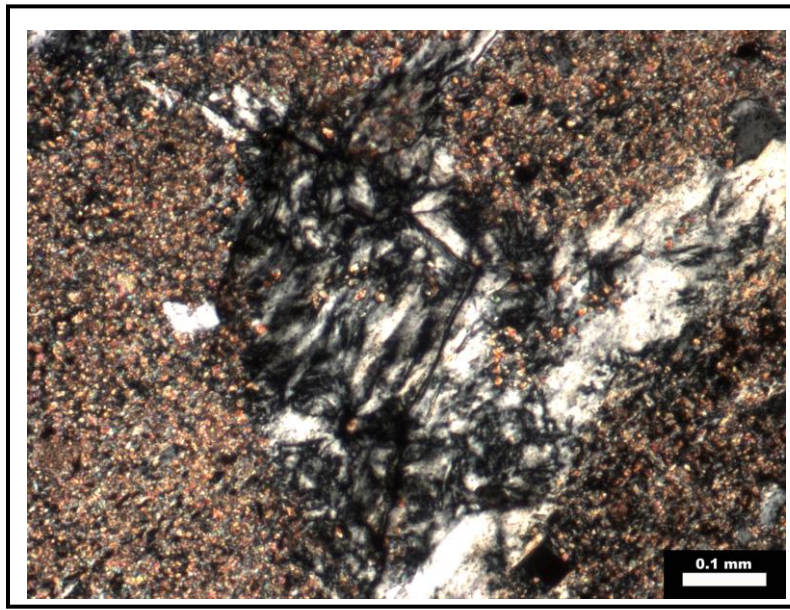
Fotografía 4.6. Crecimiento de sepiolita entorno a grietas de desecación en una matriz arcillosa. Observación microscópica con luz polarizada.

En la matriz de la dolomita masiva se pueden también reconocer granos más oscuros del mismo mineral, que, en ocasiones, contienen inclusiones de minerales recristalizados, que por su hábito y birrefringencia son una vez más dolomita (Fotografía 4.9). La presencia de fenómenos de disolución puede dar lugar a procesos de colapso y a la formación de los granos anteriormente descritos cuya composición coincide con dolomita (Fotografía 4.10).

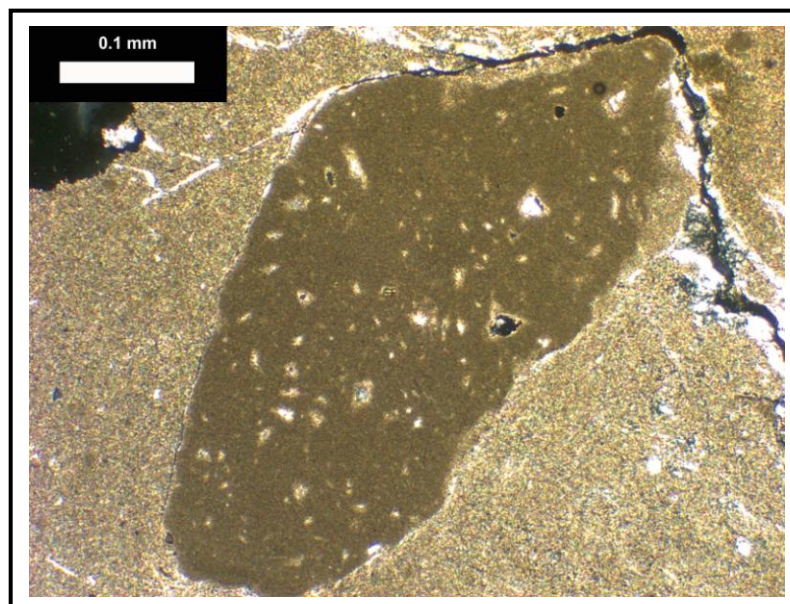


Fotografía 4.7. Crecimiento sepiolítico alrededor de una grieta que atraviesa la matriz dolomítica. Observación microscópica con luz polarizada.

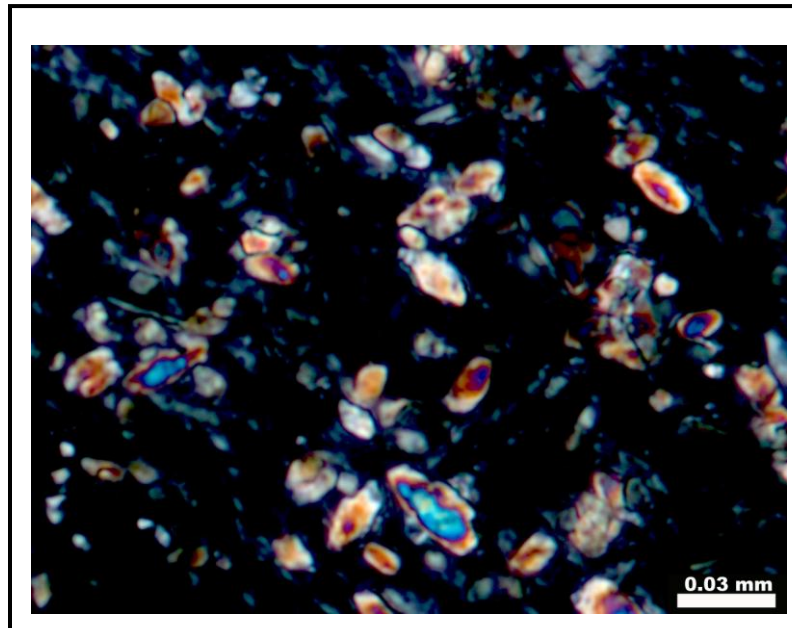
La dolomita experimenta un cambio significativo en la transición del nivel dolomítico hacia el chert, pasando de ser masiva a encontrarse dispersa entre la matriz arcillosa coexistiendo con minerales detríticos entre los que se reconocen claramente láminas de mica. Los materiales detríticos generan una mayor porosidad en la matriz arcillosa favoreciendo los procesos de disolución de la misma y la precipitación en estos huecos de sepiolita (Fotografía 4.11).



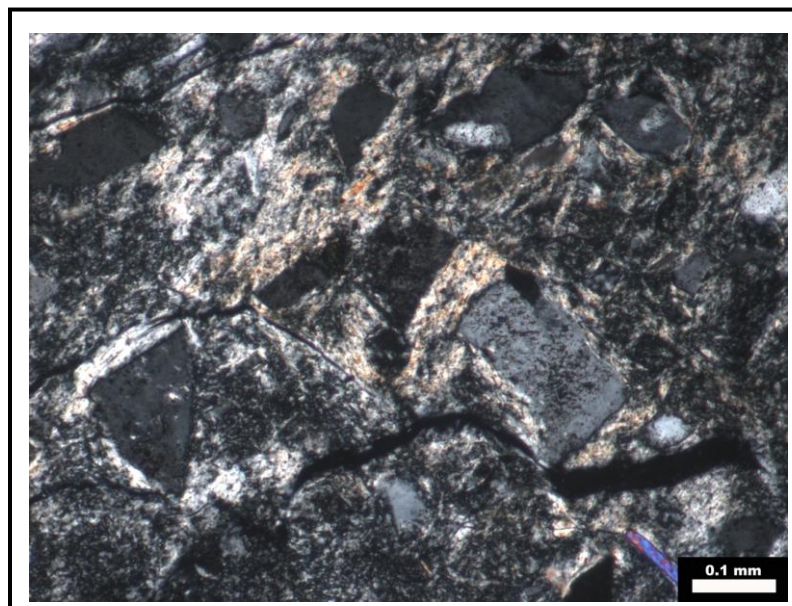
Fotografía 4.8. Crecimiento de sepiolita en zona porosa. Observación microscópica con luz polarizada.



Fotografía 4.9. Material de colapso en matriz dolomítica. Observación microscópica con luz polarizada.

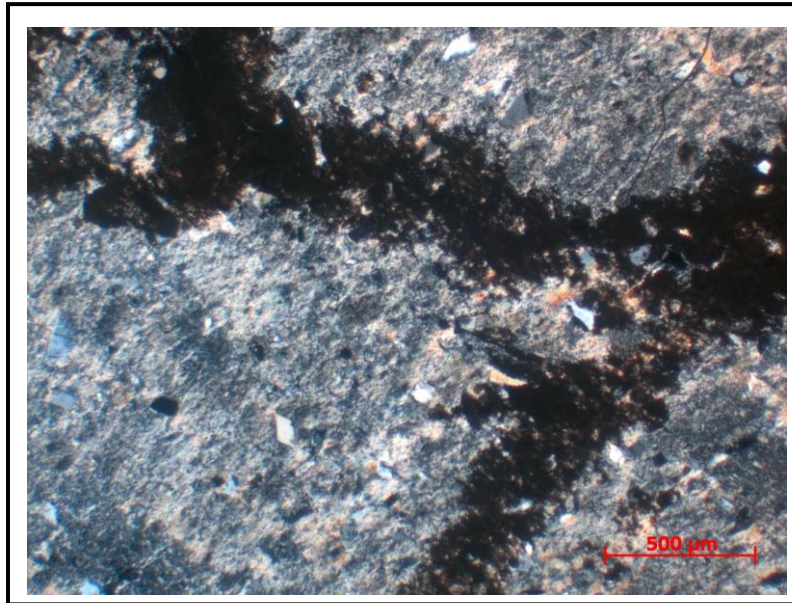


Fotografía 4.10. Detalle de las inclusiones de dolomita recristalizada en el grano de la Figura 4.9. Observación microscópica con luz polarizada.



Fotografía 4.11. Crecimiento de sepiolita alrededor de los minerales detríticos. Observación microscópica con luz polarizada.

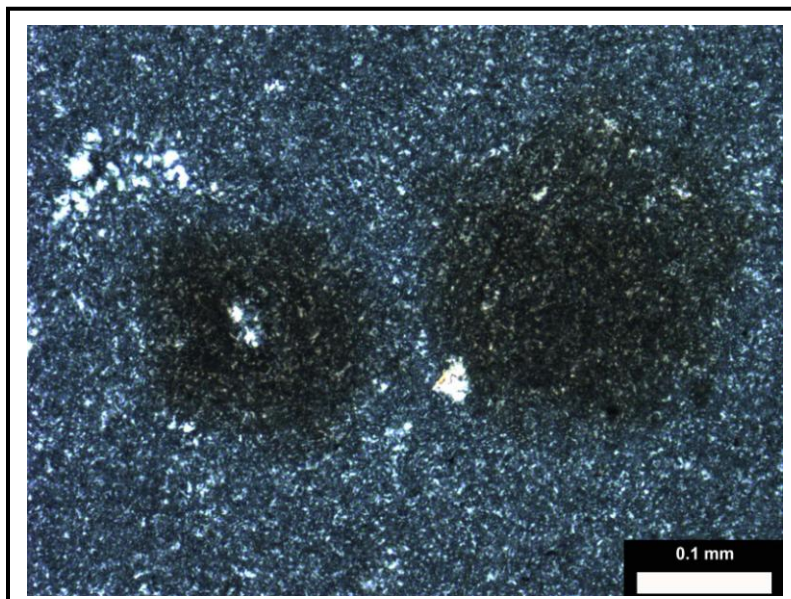
Hacia el techo de la lutita arenosa aparecen texturas laminares producidas por desecación, con grietas tapizadas de óxido, y formas arborescentes que penetran hacia la matriz arcillosa (Fotografía 4.12).



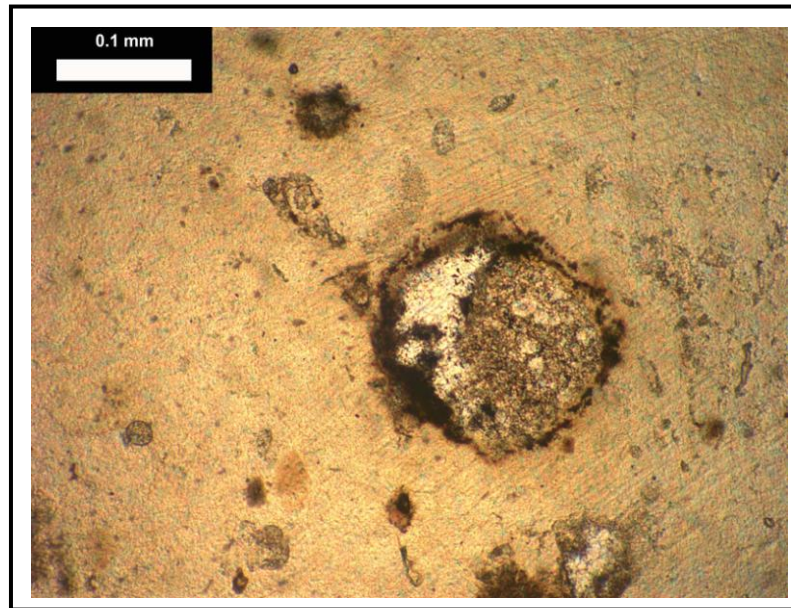
Fotografía 4.12. Grietas de desecación en la matriz arcillosa tapizadas por óxidos. Observación microscópica con luz polarizada.

2.- Chert.

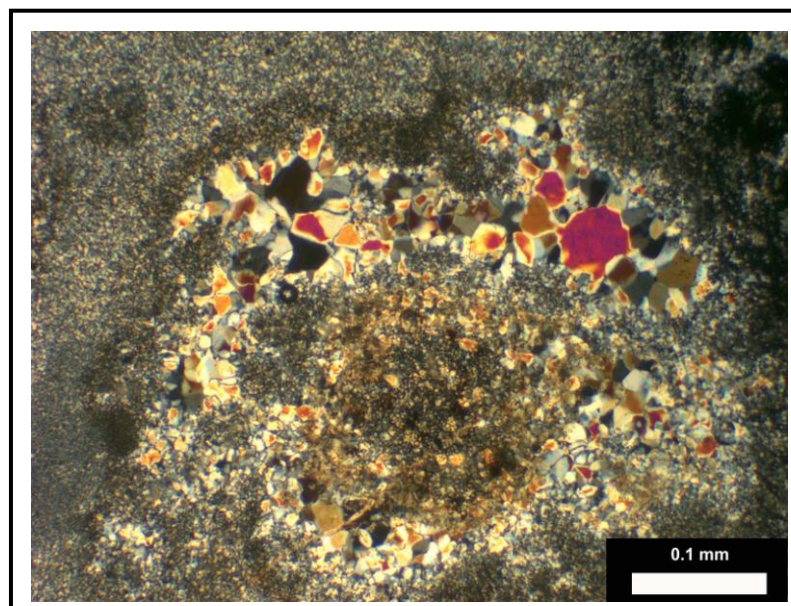
El nivel de chert tiene una textura muy variada, predomina en su composición el cuarzo criptocristalino (<math><50\mu\text{m}</math>), que recrystaliza y pasa a cuarzo microcristalino. Son frecuentes los relictos milimétricos redondeados, a veces isótropos o con colores gris oscuro en luz polarizada, y aureolas de cuarzo recrystalizado, con restos de óxidos en los bordes y en el interior, que se relacionan con filamentos o raíces vegetales mineralizadas (Fotografías 4.13, 4.14 y 4.15).



Fotografía 4.13. Cuarzo criptocristalino con restos amorfos (ópalo). Observación microscópica con luz polarizada.



*Fotografía 4.14. Zonas porosas (posibles raíces rellenas de óxidos).
Observación microscópica con luz blanca.*

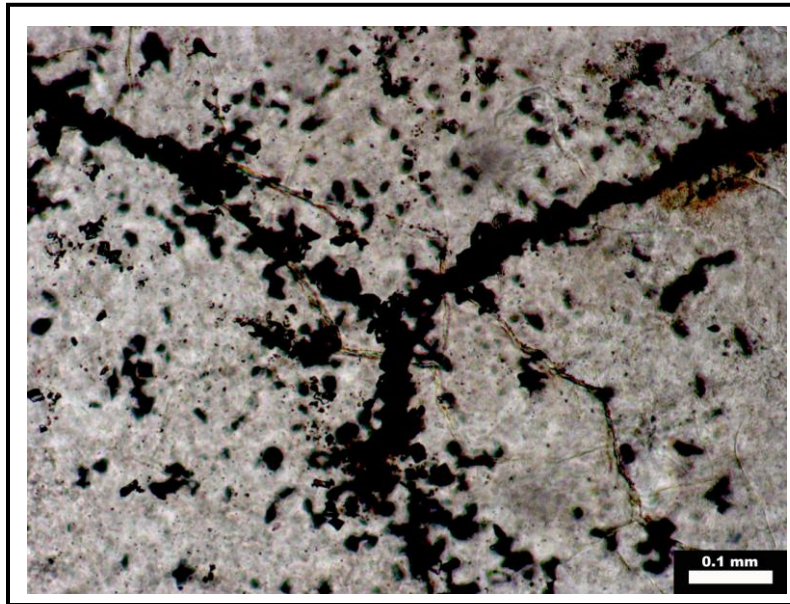


*Fotografía 4.15. Cuarzo microcristalino con tapices de óxidos en los bordes.
Observación microscópica con luz polarizada.*

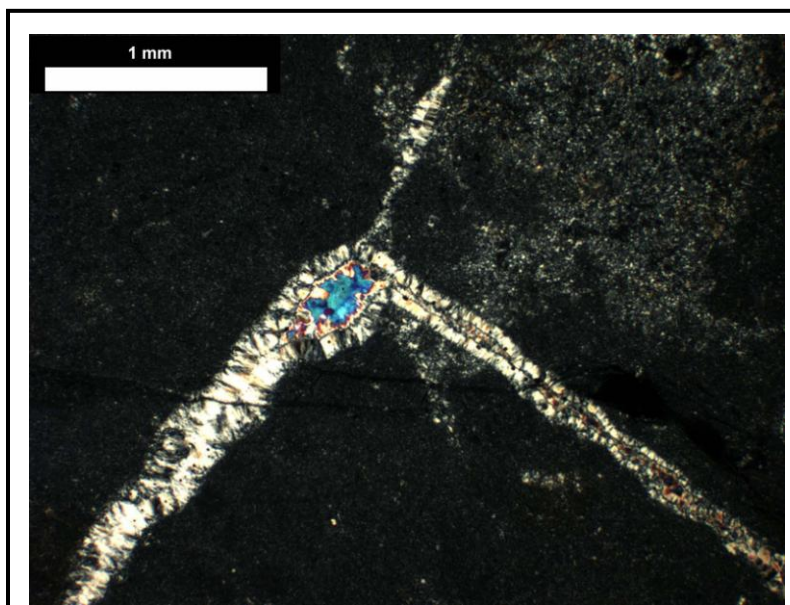
Los óxidos se encuentran relleno de grietas de desecación (Fotografía 4.16), aunque en algunos puntos el material de relleno es cuarzo con textura fibrosa (calcedonia), presentando en el centro de la grieta zonas de mosaicos de cuarzo submilimétricos (Fotografía 4.17).

En algunos puntos las zonas en las que se identifica cuarzo criptocristalino presentan discontinuidades onduladas que desaparecen en las zonas recrystalizadas,

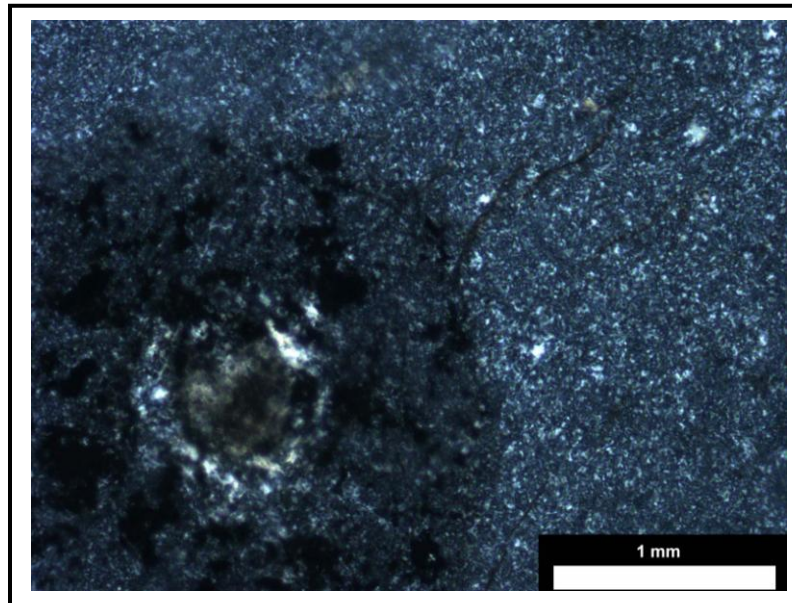
donde se identifican morfologías redondeadas reminiscentes de un posible origen orgánico, orientadas siguiendo las direcciones que describen las discontinuidades (Fotografía 4.18).



Fotografía 4.16. Óxidos de relleno en grietas de desecación. Observación microscópica con luz blanca.

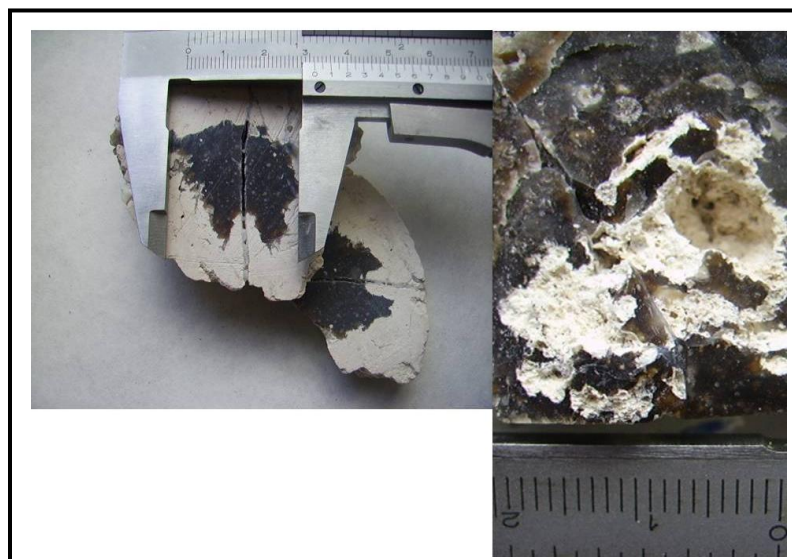


Fotografía 4.17. Formaciones de cuarzo submilimétrico relleno grietas. Observación microscópica con luz polarizada.



Fotografía 4.18. Recristalizaciones de cuarzo en torno a zonas con óxidos. Observación microscópica con luz polarizada.

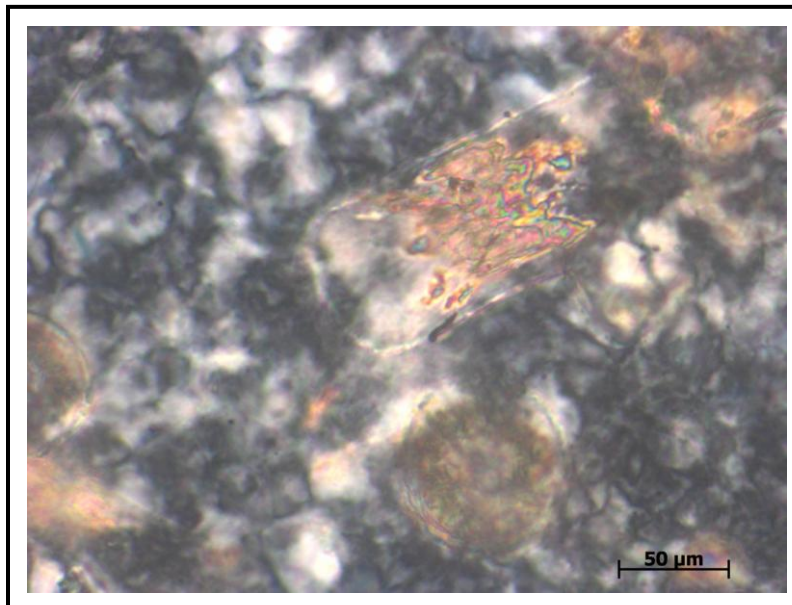
En la transición entre el nivel de chert y la lutita margosa aparecen nódulos de chert de color oscuro rodeados de sepiolita. Esta asociación chert-sepiolita se relaciona con un proceso de disolución de la sílice y de la dolomita contenida en la marga para precipitar la sepiolita entre los poros del material silíceo. Este mismo proceso se observa en las grietas del chert masivo donde también se encuentran cavidades tapizadas de sepiolita (Fotografía 4.19).



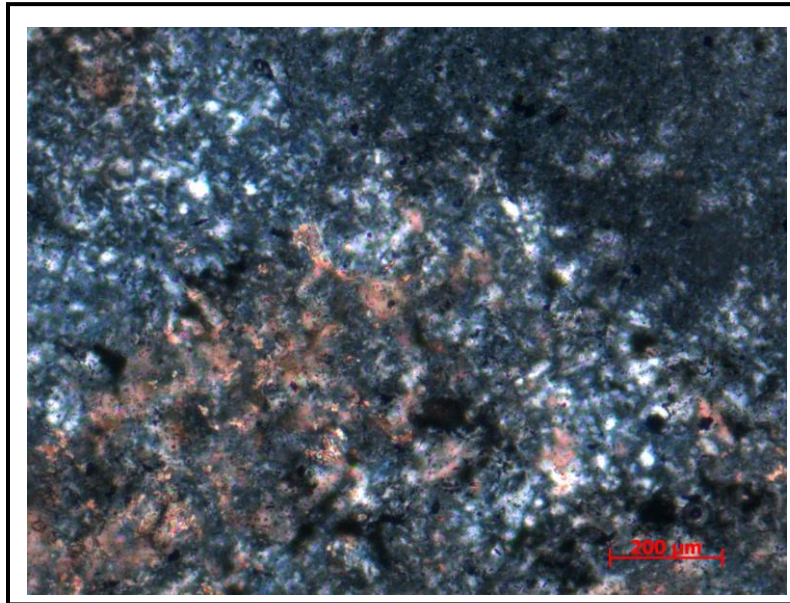
Fotografía 4.19. Nódulos de sílice rodeados por sepiolita y sepiolita tapizando huecos.

3.- Lutita margosa - sepiolita.

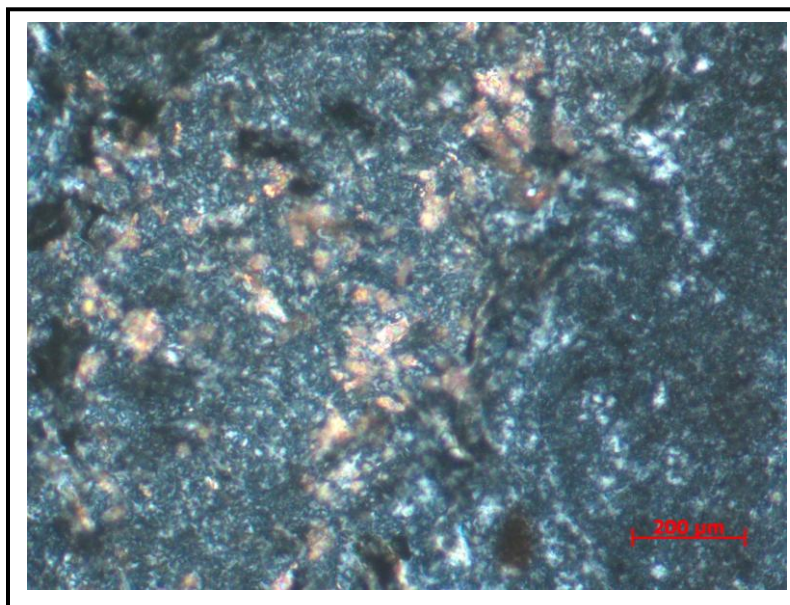
El contacto entre el chert y la lutita margosa es irregular, con nódulos silíceos y minerales detríticos con tamaño entre 50 y 150 μm incluidos en la matriz arcillosa (sepiolita e illita), donde aparecen también morfologías ovoides mineralizadas de dolomita (biomorfos). Los biomorfos tienen un diámetro de 30-40 μm en secciones circulares por 80-100 μm de longitud en la sección elíptica, mostrando en ambas, rasgos que recuerdan a las diatomeas (Fotografía 4.20). Así mismo, se pueden observar en la base del nivel, precipitaciones de dolomita en discontinuidades, similares a las descritas anteriormente en las zonas con cuarzo criptocristalino, y en general, de manera dispersa en los contactos difusos entre cuarzo cripto y microcristalino de los nódulos silíceos (Fotografías 4.21 y 4.22).



Fotografía 4.20. Biomorfo de dolomita. Observación microscópica con luz polarizada.

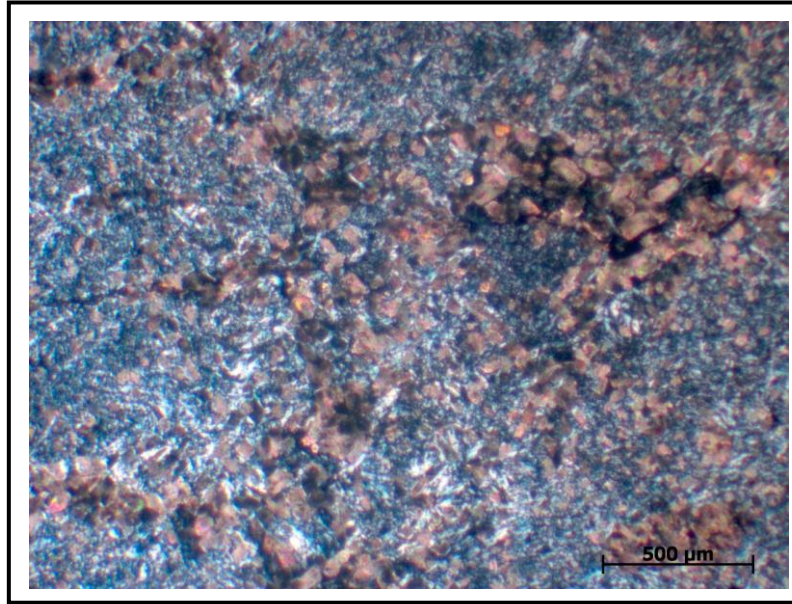


Fotografía 4.21. Precipitaciones de dolomita en la interfase entre cuarzo cripto y micro-cristalino. Observación microscópica con luz polarizada.



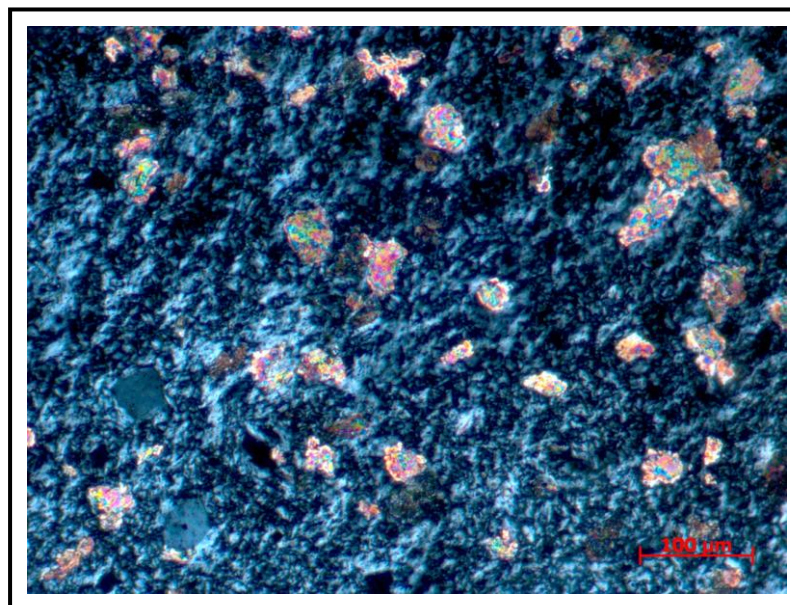
Fotografía 4.22. Precipitaciones de dolomita en la interfase entre cuarzo cripto y micro-cristalino. Observación microscópica con luz polarizada.

En el centro del nivel aparecen, en pequeñas grietas de desecación, rellenos de aglomerados de biomorfos dolomíticos recubiertos de materia orgánica, y cuyo tamaño es de 60-80 μm de diámetro, superior a los correspondientes individualizados (Fotografía 4.23). Los aglomerados de biomorfos aumentan hacia el techo del estrato y se vinculan con el aumento del tamaño en las grietas de desecación y los recubrimientos de materia orgánica.



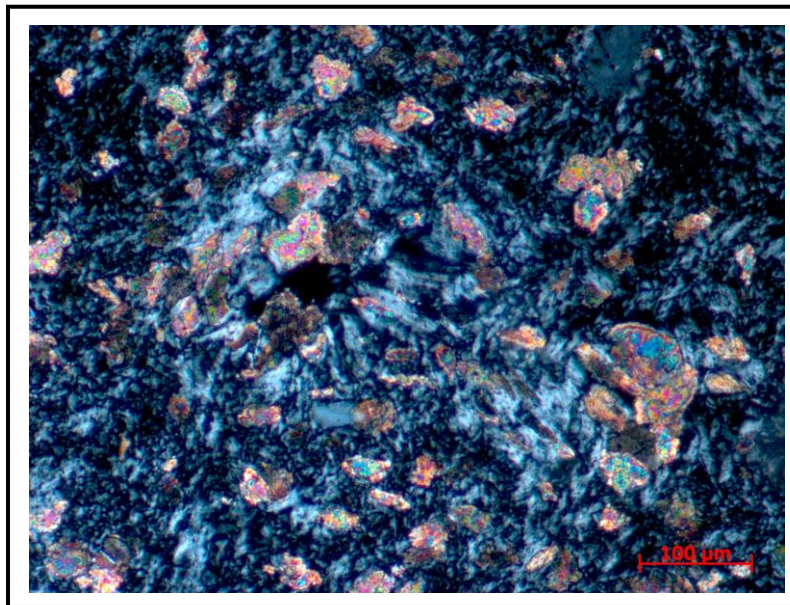
Fotografía 4.23. Biomorfos de dolomita con restos de materia orgánica en grietas de desecación. Observación microscópica con luz polarizada.

La transición lutita margosa a sepiolita es gradual y está controlada por la disolución de los biomorfos de dolomita y por el predominio de sepiolita, que alcanza las mayores concentraciones cuando los biomorfos presentan texturas esqueléticas y adquieren un carácter residual (Fotografía 4.24).

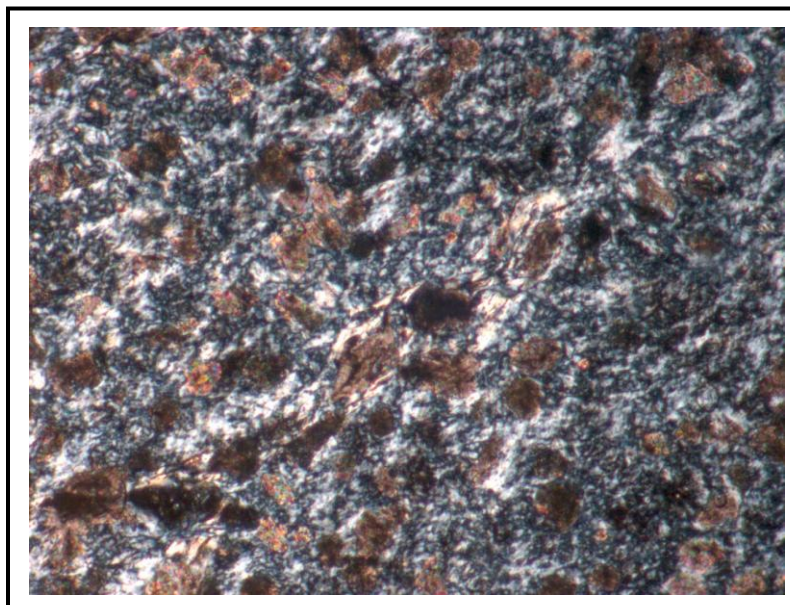


Fotografía 4.24. Proceso de disolución de biomorfos de dolomita y formación de sepiolita. Observación microscópica con luz polarizada.

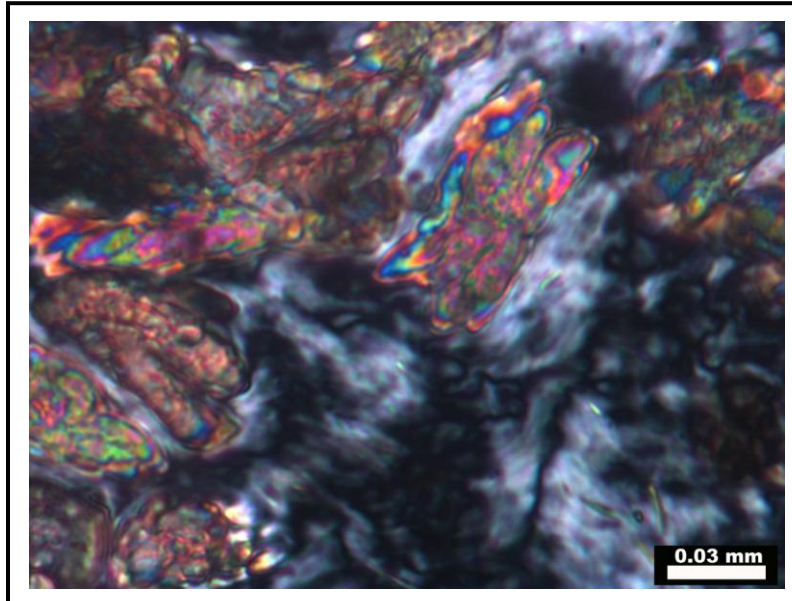
La sepiolita se manifiesta en agregados irregulares de unas pocas micras, que muestran con frecuencia agrupaciones redondeadas. Hacia el techo del nivel aparece un segundo tipo de sepiolita en haces alargados, que se puede relacionar con la disolución de los aglomerados de biomorfos (Fotografías 4.25 y 4.26). Junto a la disolución de los biomorfos se produce también la recristalización de dolomita en cristales alargados paralelos a los haces de sepiolita (Fotografía 4.27).



Fotografía 4.25. Haces de sepiolita y disolución de biomorfos de dolomita, Observación microscópica con luz polarizada.



Fotografía 4.26 Haces de sepiolita y disolución de biomorfos de dolomita. Observación microscópica con luz polarizada.



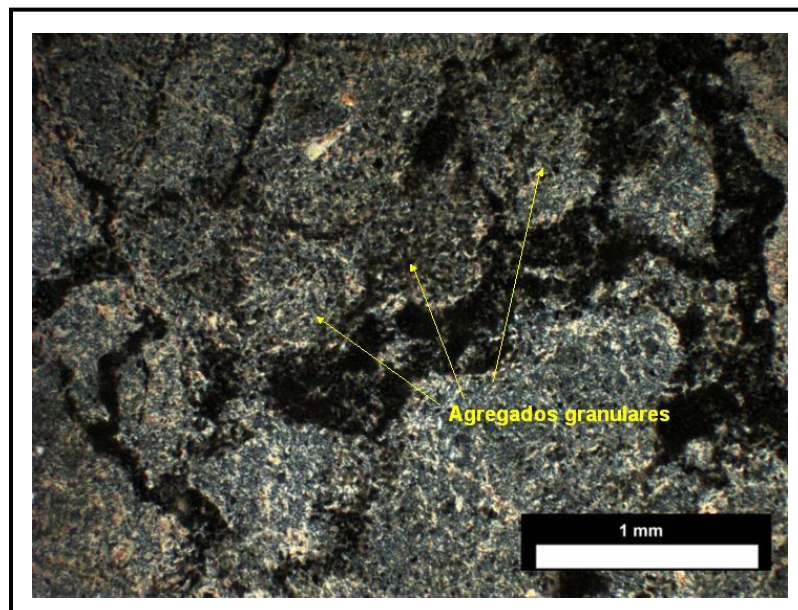
Fotografía 4.27. Procesos de recristalización de la dolomita entorno a haces de sepiolita. Observación microscópica con luz polarizada.

La textura de la lutita margosa del nivel superior presenta algunas similitudes en cuanto a la diversidad de componentes y características de los minerales detríticos, con la lutita margosa del nivel inferior, pero difiere sustancialmente en el contenido de sepiolita, tres veces superior, y en las características de la dolomita, donde predominan biomorfos de elevada porosidad y tamaño de grano muy pequeño que facilitan su disolución.

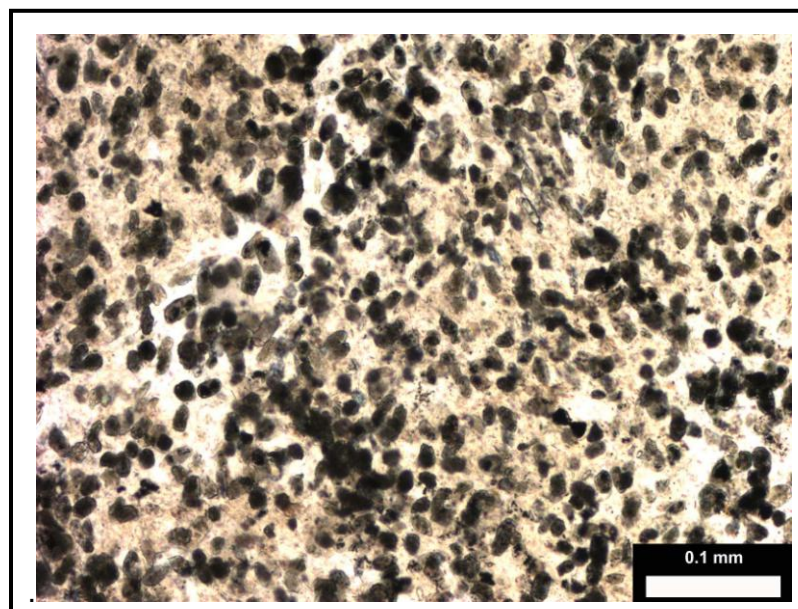
La zona de sepiolita manifiesta una matriz arcillosa masiva en tonos cremosos (2,5Y8/2 white), en la que se reconocen granos de cuarzo y feldspatos dispersos. El tamaño de los minerales detríticos varía en función de la región estudiada y así, en unas fluctúa entre 40 y 80 μm y en otras, de 50 a 150 μm . En la masa arcillosa aparecen grietas y canales de desecación con desarrollo de nódulos que evolucionan de 1,0 y 1,5 mm., característicos de procesos edáficos, aunque no se descarta la existencia de procesos de colapso (Fotografía 4.28). Dentro de los nódulos aparecen pseudomorfos lenticulares de yeso con crecimientos birrefringentes que tapizan la superficie de la sepiolita.

La dolomita que aparece en este nivel lo hace en pequeña proporción identificándose en granos aislados (posiblemente relictos de biomorfos) insertos en la matriz arcillosa, y en cantidades mayores formando aglomerados de biomorfos en

grietas de desecación, que aumentan su proporción hacia el techo del tramo (Fotografía 4.29).



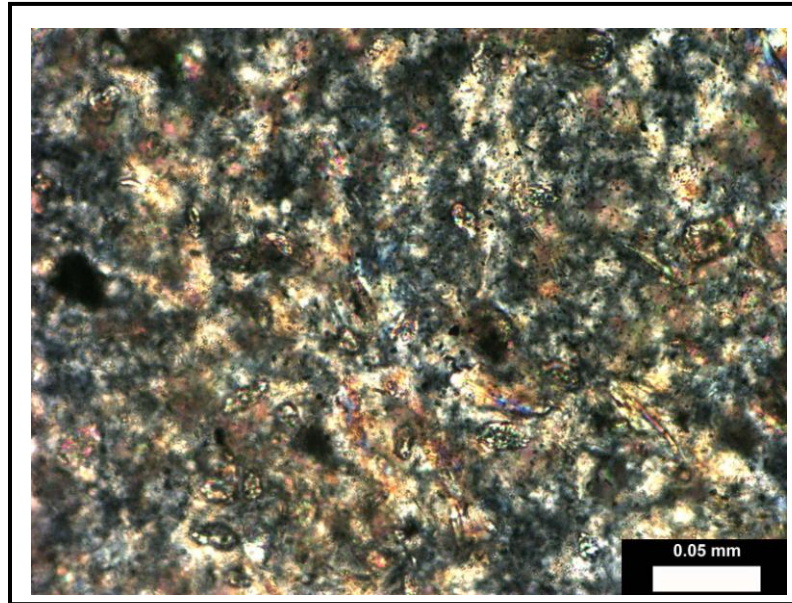
Fotografía 4.28. Desarrollo de agregados granulares en la matriz arcillosa. Observación microscópica con luz polarizada.



Fotografía 4.29. Granos dispersos de dolomita en la matriz arcillosa. Observación microscópica con luz blanca.

En los canales más anchos aparecen las mayores concentraciones de dolomita, si bien, en muchas ocasiones, presentan un aspecto abigarrado y forman agregados policristalinos que destacan por su birrefringencia. La circulación de agua a

través de las grietas originaría procesos de disolución y recristalización de los mismos (Fotografía 4.30).

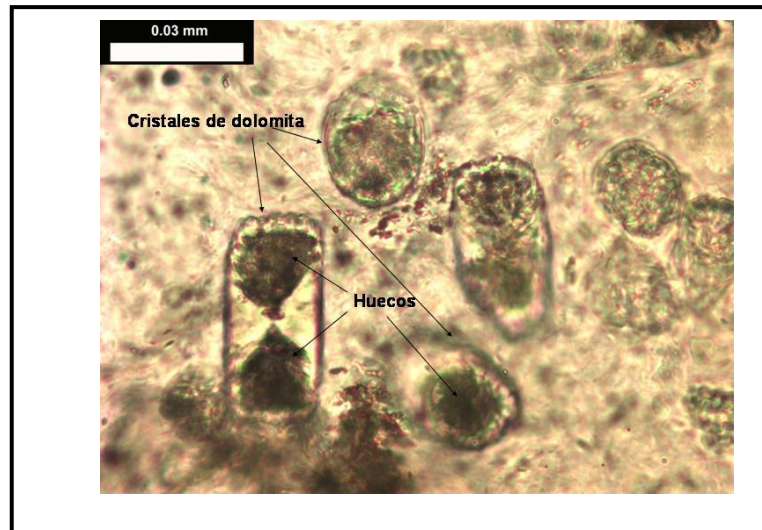


Fotografía 4.30. Detalle de plasmas birrefringentes de dolomita en un canal. Observación microscópica con luz polarizada.

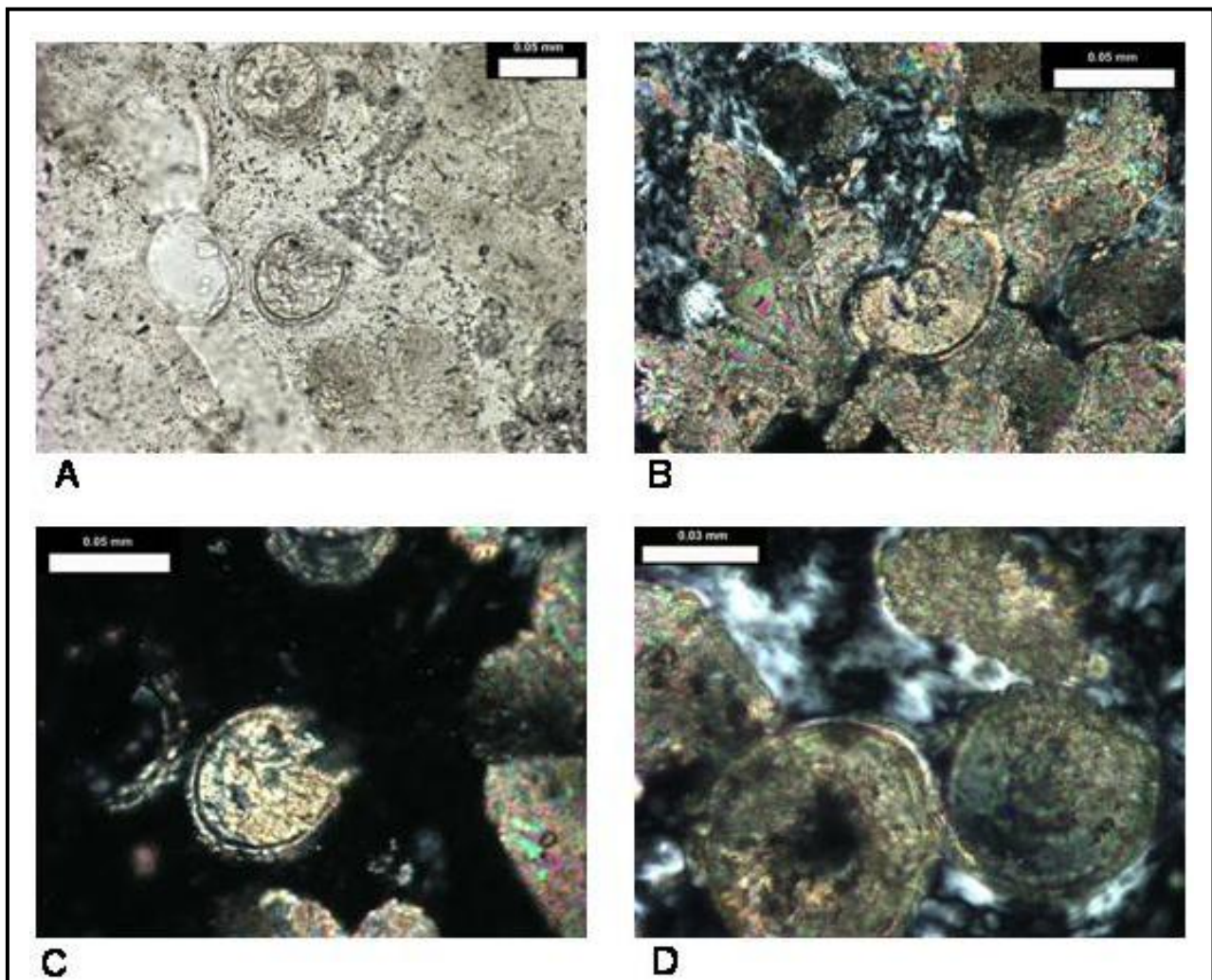
Las mayores concentraciones de sepiolita se localizan hacia el centro del subnivel, en zonas donde predominan las matrices birrefringentes, entre las cuales aparecen restos parcialmente disueltos de granos de dolomita y, en menor concentración, de minerales detríticos. En el interior de los nódulos se aprecian procesos similares de disolución de granos de dolomita rodeados de matrices con menor birrefringencia.

Estudiados en detalle los granos de dolomita exhiben huecos en su interior y crecimientos concéntricos en esos huecos (Fotografía 4.31).

Las morfologías redondeadas, el tamaño uniforme de los granos y la existencia de huecos en el interior de los mismos parecen sugerir que esta dolomita es, en realidad, una segunda generación que se ha formado desde procesos controlados por microorganismos, lo que sugeriría procesos de biomineralización inducida u organomineralización, que habrían dado lugar a la formación de los biomorfos de dolomita. Estos biomorfos pueden observarse con claridad en la Fotografía 4.32.

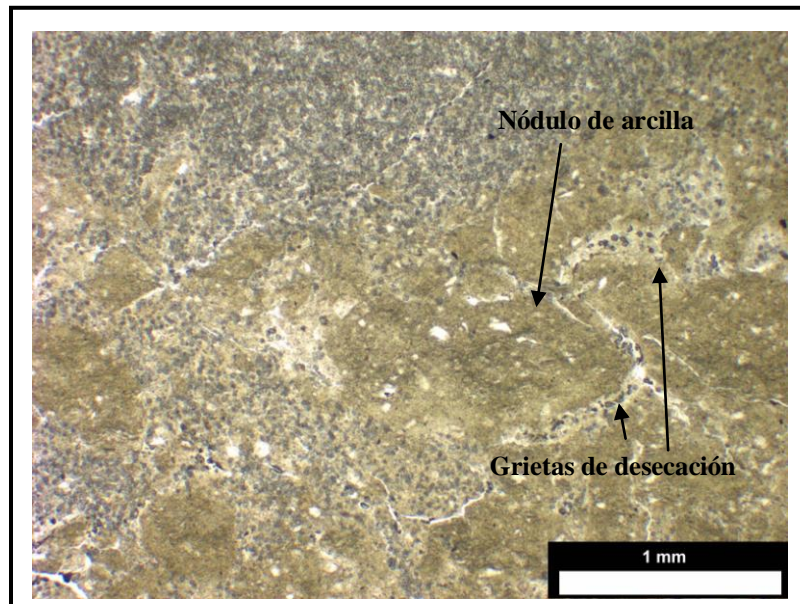


Fotografía 4.31. Cristales de dolomita con huecos en su interior. Observación microscópica con luz blanca.



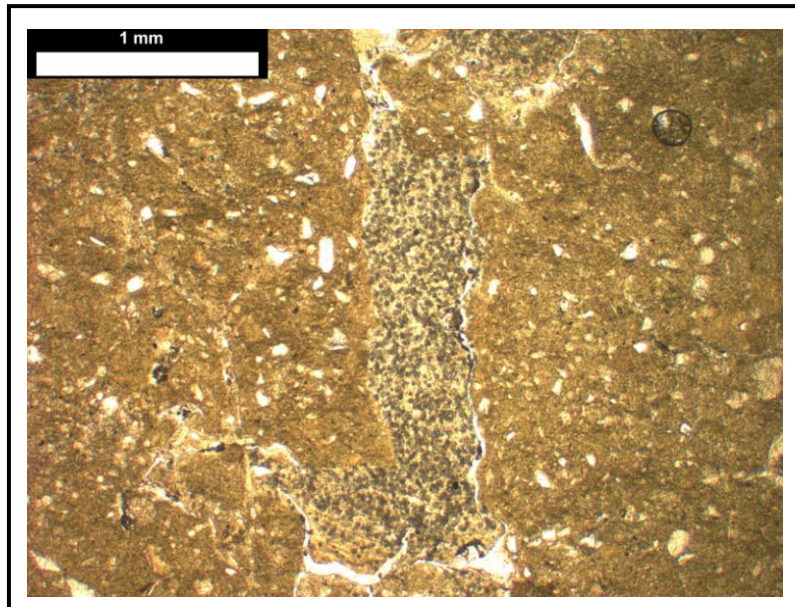
Fotografía 4.32. Morfologías de biomorfos de dolomita encontrados en este nivel. Observación microscópica con luz blanca en la fotografía A y luz polarizada en B, C y D.

El nivel de lutita margosa en techo del tramo se caracteriza por la presencia de una matriz arcillosa en tonos grises con motas oscuras (materia orgánica que engloba minerales detríticos dispersos) y pseudomorfos lenticulares de yeso, algunos de ellos reemplazados por dolomita. Se observan zonas con una incipiente laminación y otras con grietas de desecación de hasta 150 μ m de ancho, que separan nódulos con tendencia hacia formas grumosas (Fotografía 4.33). Los nódulos con tonos más claros muestran en su interior inclusiones de morfologías redondeadas y otras más pequeñas opacas.



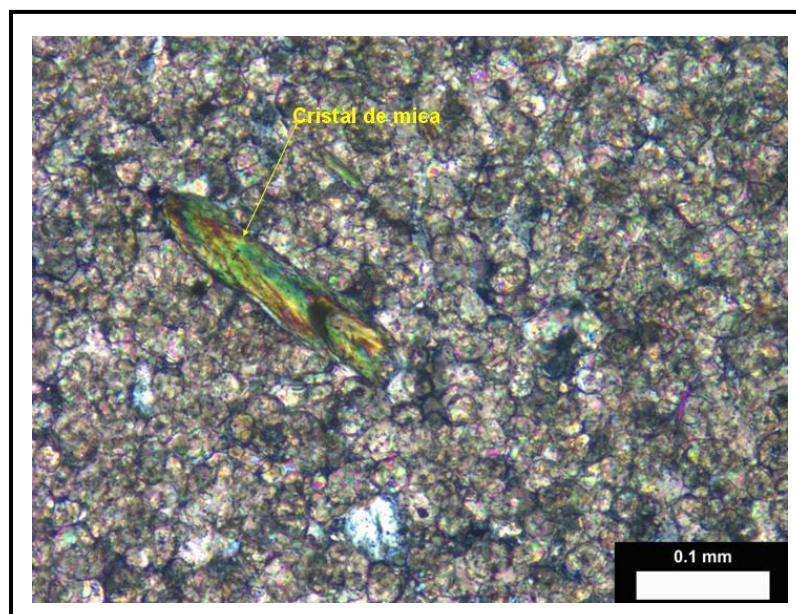
Fotografía 4.33. Nódulos de arcilla y grietas de desecación en muestra esmectítica. Observación microscópica con luz blanca.

Las grietas aparecen rellenas de plasmas arcillosos birrefringentes y biomorfos de dolomita con fábricas globulares (Fotografía 4.34) que incrementan su concentración en las zonas donde aparecen morfologías nodulares. Los granos de dolomita tienen un tamaño muy uniforme que oscila entre 20 y 30 μ m de diámetro (Fotografía 4.35), aunque en ellos se reconocen numerosas imperfecciones con formas irregulares, policristalinas y abigarradas.

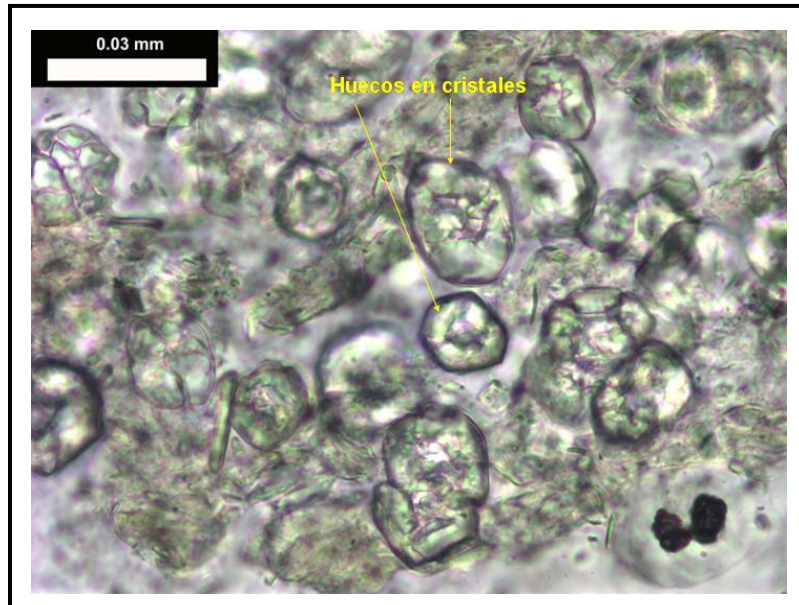


Fotografía 4.34. Rellenos de biomorfos de dolomita en las grietas de desecación. Observación microscópica con luz blanca.

Con mayor aumento en la observación se reconocen, en algunos granos, núcleos oscuros, aparentemente huecos, que se pueden atribuir a materia orgánica o a su huella después de desaparecer. En realidad, se pueden comparar con cristales negativos (Fotografía 4.36).



Fotografía 4.35. Biomorfos de dolomita de 20-30 μm de diámetro, parcialmente recristalizados con restos de mica. Observación microscópica con luz polarizada.



Fotografía 4.36. Cristales de dolomita con huecos en su interior. Observación microscópica con luz blanca.

IV.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para reforzar el estudio de las características mineralógicas y texturales de los materiales estudiados anteriormente con el microscopio de luz polarizada, se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) combinada con microanálisis EDX. Cada uno de los análisis recogidos en las tablas se ha promediado entre diez análisis puntuales para cada tipo de material observado.

Se han seleccionado cuatro tipos de muestras correspondientes a la transición yeso - dolomita (a), al nivel del chert (b), y a la transición marga-sepiolita (c) y a la lutita del techo (d).

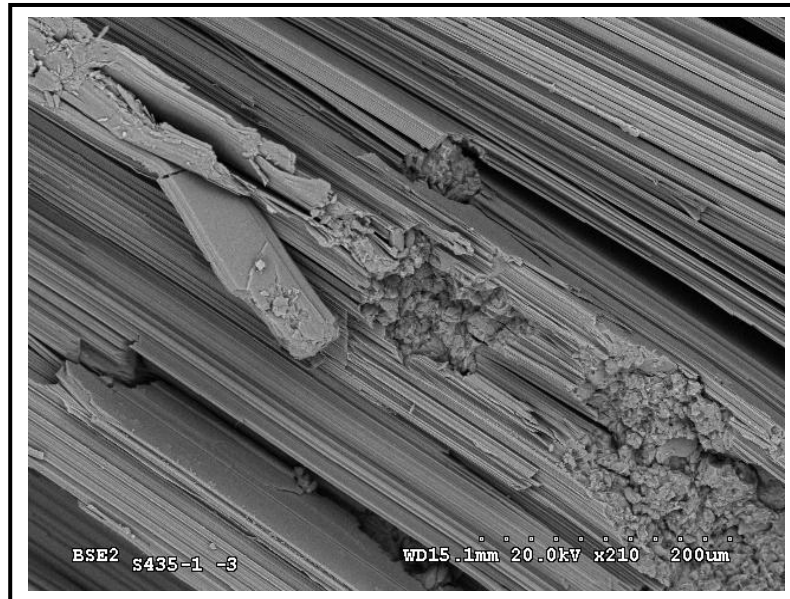
- La muestra 27 (3) corresponde con la lutita situada a techo del mismo. Está constituida por esmectita e illita y presenta dolomita y sepiolita. Dado que la sepiolita se encuentra entre paquetes lutíticos detríticos, más o menos ricos en minerales terrígenos, este material se postula como un posible material originario que sirvió como materia prima para la formación de otros filosilicatos de segunda generación.

- La muestra 28 (2) está situada a muro de la lutita, formada fundamentalmente por sepiolita (60%) asociada a dolomita (34%). Las zonas ricas en sepiolita permiten estudiar los procesos diagenéticos observados en microscopía de luz polarizada y la posible relación de la sepiolita con la dolomita.
- La muestra 29 es el nivel de chert, donde la sílice presenta una textura diferente dependiendo del tamaño cristalino y de los procesos de mineralización que se encuentran asociados.
- Por último, la muestra 35, es una dolocreta y contiene restos de yeso, situada a muro del tramo y compuesta por 72% de dolomita. Su estudio puede aportar información acerca del posible papel que juega la dolomita como fuente de magnesio.

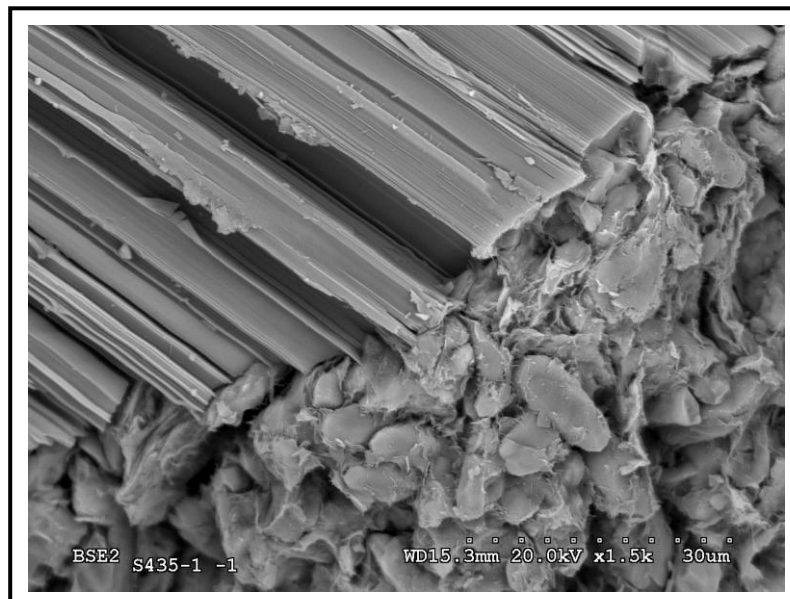
Por tanto, en estas muestras se observan rasgos característicos de tres litologías bien diferenciadas, que contienen sepiolita en proporciones variables.

b) Transición yeso - dolomita.

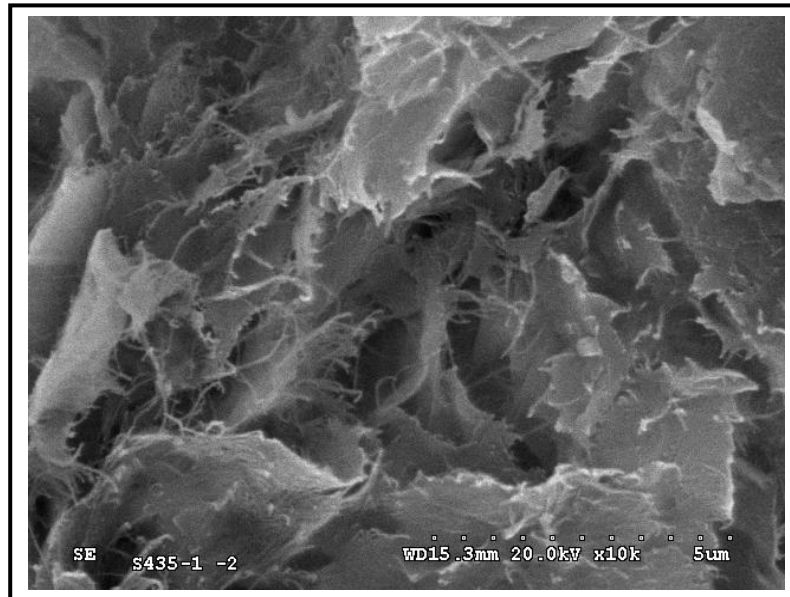
Se caracteriza por la diversidad de procesos de disolución/precipitación que muestran estos materiales. Entre los diferentes tipos de yeso, destaca la presencia de yesos primarios con una laminación muy fina, cuyo espesor oscila entre 2 y 10 μm . Las láminas aparecen deformadas por procesos de desecación y disolución, con oquedades en las que precipitan granos individuales de dolomita. Las láminas de yeso se disuelven y se forman cavidades rellenas de fangos constituidos por agregados granulares de dolomita englobados por minerales arcillosos (Fotografías 4.37 y 4.38). Los granos de dolomita son ricos en Mg ($\text{Mg}_{0,62}\text{Ca}_{0,38}\text{CO}_3$), manifiestan formas irregulares y tamaños que oscilan entre 3 y 20 μm . Las arcillas que rodean los granos de dolomita presentan microestructuras laminares en cuyos bordes desflecados crecen fibras cortas y gruesas. Las láminas y las fibras tienen una composición próxima a la relativa de la illita, aunque en las láminas es más abundante hierro y titanio (Fotografía 4.39). Estas arcillas representan a los componentes dioctaédricos de illita y esmectita descritos en la Figura 4.9.



Fotografía 4.37. Cristales laminados de yeso con precipitación de dolomita en huecos. Observación realizada con SEM.

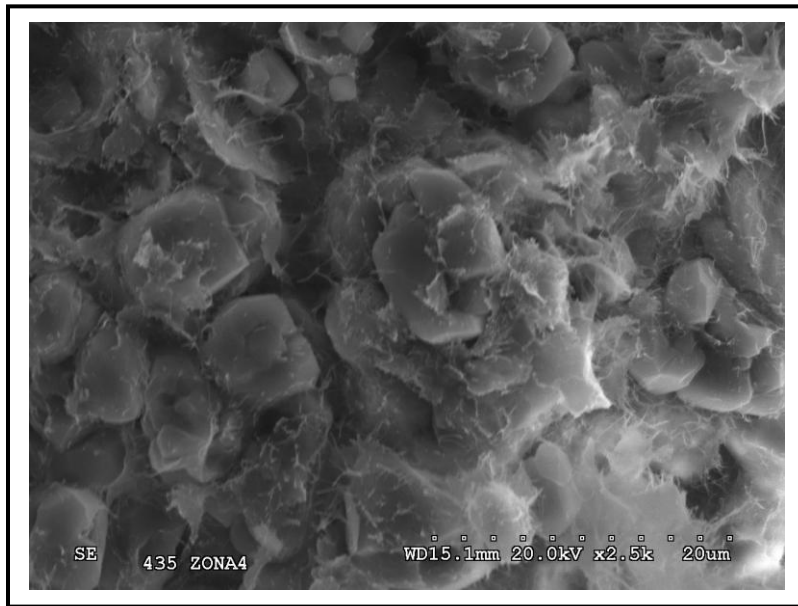


Fotografía 4.38. Detalle de las láminas de yeso y los granos de dolomita. Observación realizada con SEM.

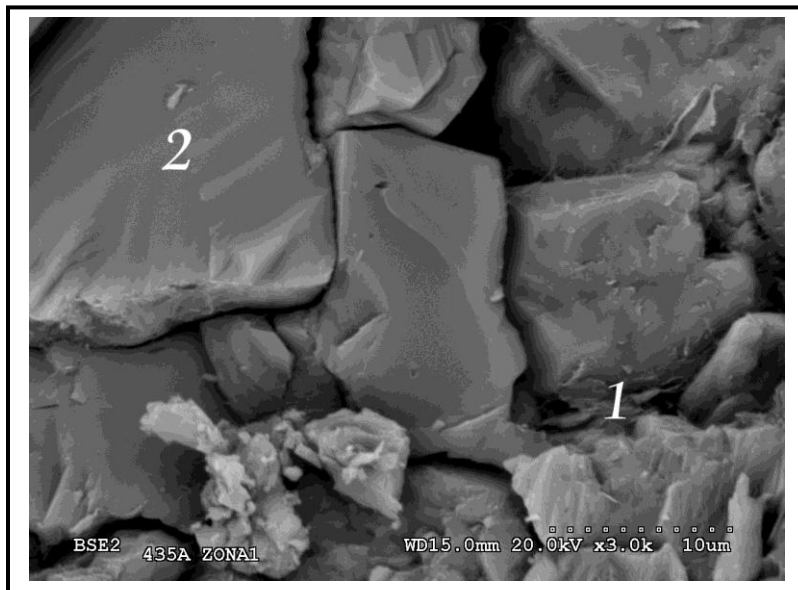


Fotografía 4.39. Arcillas laminares con bordes deflecados. Observación realizada con SEM.

En el contacto entre los yesos y la masa granular dolomítica, se observan granos ovoides recubiertos de arcillas similares a los descritos anteriormente rellenando las cavidades con una incipiente disolución y junto con cristales de neoformación alotriomorfos de tamaño entre 3 y 5 μm (tipo 1) (Fotografía 4.40). Hacia el interior de la masa de dolomita se observa la formación de mosaicos de cristales subidiomorfos de dolomita de dimensiones entre 15 y 20 μm (tipo 2), con poros rellenos de cristales del denominado tipo 1 que actúan como cemento (Fotografía 4.41). Los cristales de dolomita de tipos 1 y 2 aparecen frecuentemente tapizados interiormente por fibras de sepiolita (Fotografía 4.42). Los cristales mas compactos (tipo 2) muestran una composición estequiométrica ($\text{Mg}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CO}_3$), mientras que los de tipo 1, con numerosas imperfecciones, manifiestan una ligera disolución que se refleja en la composición, con un enriquecimiento en Ca ($\text{Mg}_{0,44}\text{Ca}_{0,56}\text{CO}_3$).

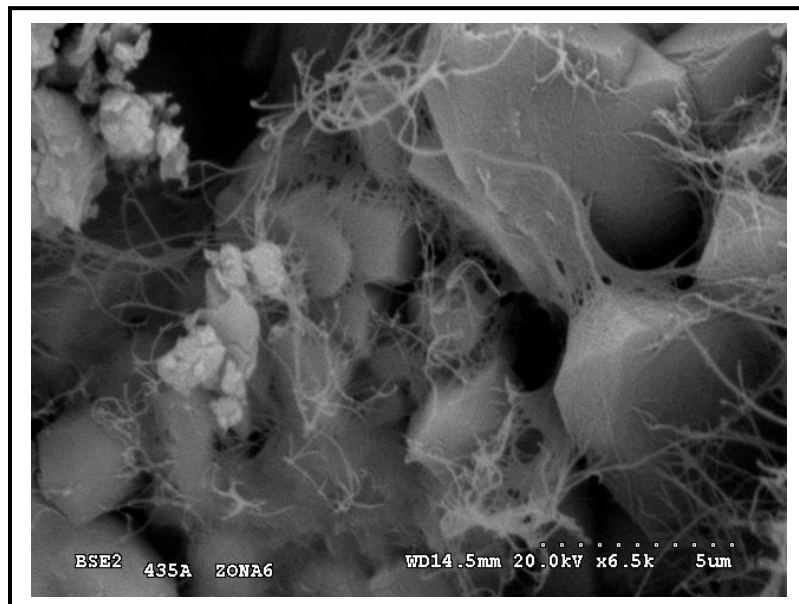


Fotografía 4.40. Granos ovoides de dolomita cubiertos por arcillas. Observación realizada con SEM.



Fotografía 4.41. Cristales alotriomorfos de dolomita (tipo 1) y subidiomorfos (tipo 2). Observación realizada con SEM.

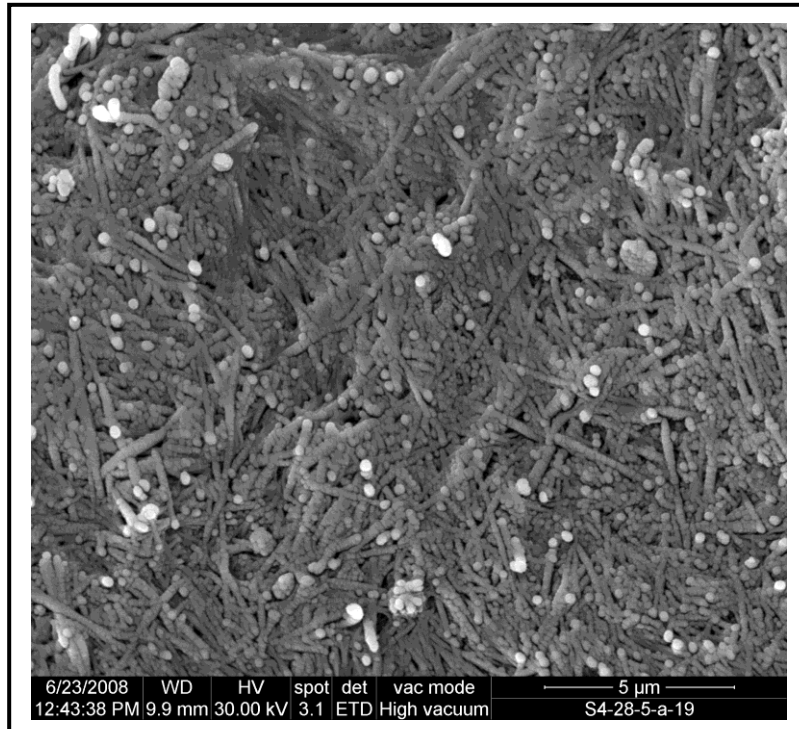
Los análisis por EDX de las fibras son poco precisos por las interferencias de los minerales infrayacentes, no obstante, además de silicio y magnesio, se detecta flúor, frecuente en la estructura de la sepiolita, lo que confirma su presencia.



Fotografía 4.42. Crecimiento de fibras de sepiolita en los bordes de los cristales tipo 1 y 2 de dolomita. Observación realizada con SEM.

c) Chert (muestras 28 (5) y 29).

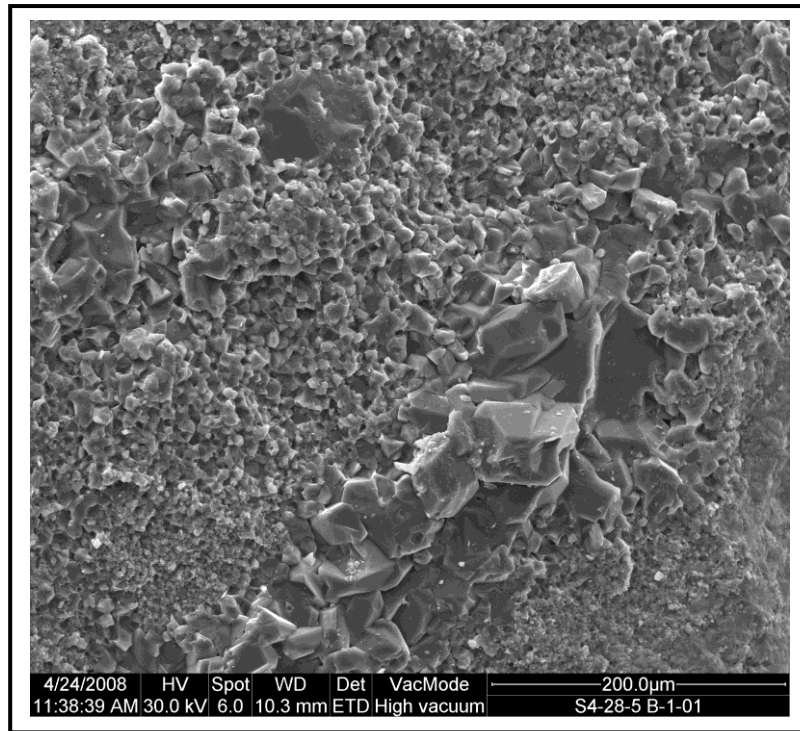
El chert presenta una textura diferente dependiendo del tamaño cristalino y de los procesos de mineralización que se encuentran asociados. Los nódulos negros que aparecen sepiolitizados en contacto con la lutita margosa suprayacente, muestran texturas laminares muy finas, reconociéndose en las láminas filamentos nanoestructurados con partículas de sílice de tamaño inferior a $0,1\mu\text{m}$ que asemejan mineralizaciones dirigidas por plantillas orgánicas fibrosas (Tong-Xiang Fan, 2009) (Fotografía 4.43). Entre los filamentos aparecen formaciones redondeadas de diámetro entre $0,5$ y $1,0\mu\text{m}$ que se agrupan y recristalizan en los poros, dando lugar a partículas de mayor tamaño y al desarrollo de una textura granular con elevada porosidad que reemplaza a la textura laminar inicial. Esporádicamente, se reconocen entre la masa granular microorganismos silicificados con forma anular de $40\mu\text{m}$ de diámetro, aproximadamente, que pudieran identificarse con diatomeas (Fotografía 4.53).



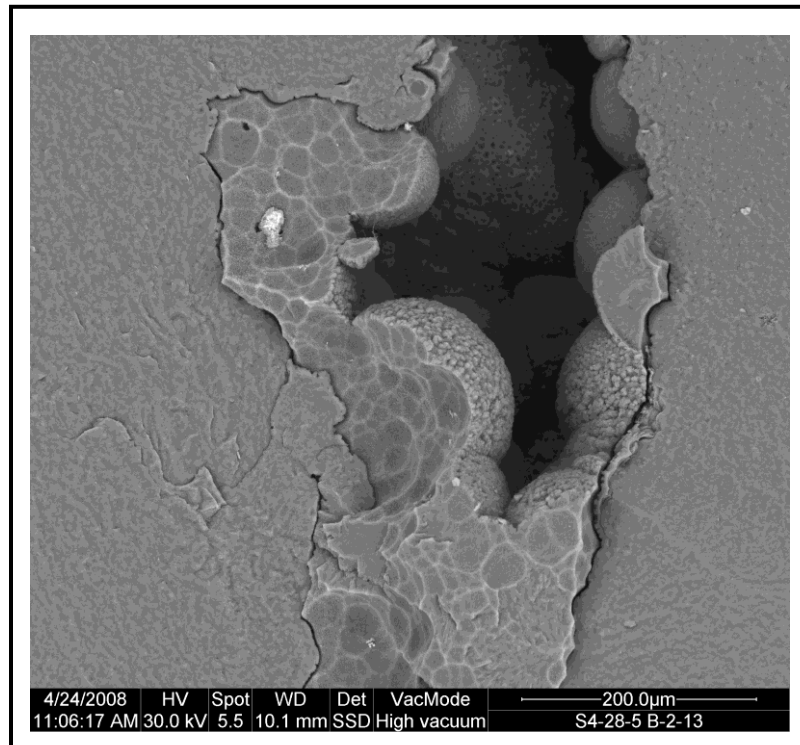
Fotografía 4.43. Crecimiento de fibras arrosariadas de microcuarzo

El chert masivo presenta una textura muy variada con predominio de una matriz de cristalitos de cuarzo anhedrales con formas redondeadas y tamaños inferiores a $2\mu\text{m}$ que recrystalizan originando cristales poligonales de cuarzo microcristalino ($5 - 10\mu\text{m}$). En los poros, rellenos de raíces o microfisuras, se forman mosaicos de cuarzo euhedrales que alcanzan entre $20 - 150\mu\text{m}$ de tamaño (Fotografía 4.44). También se observan cavidades con crecimientos de calcedonia (Fotografía 4.45).

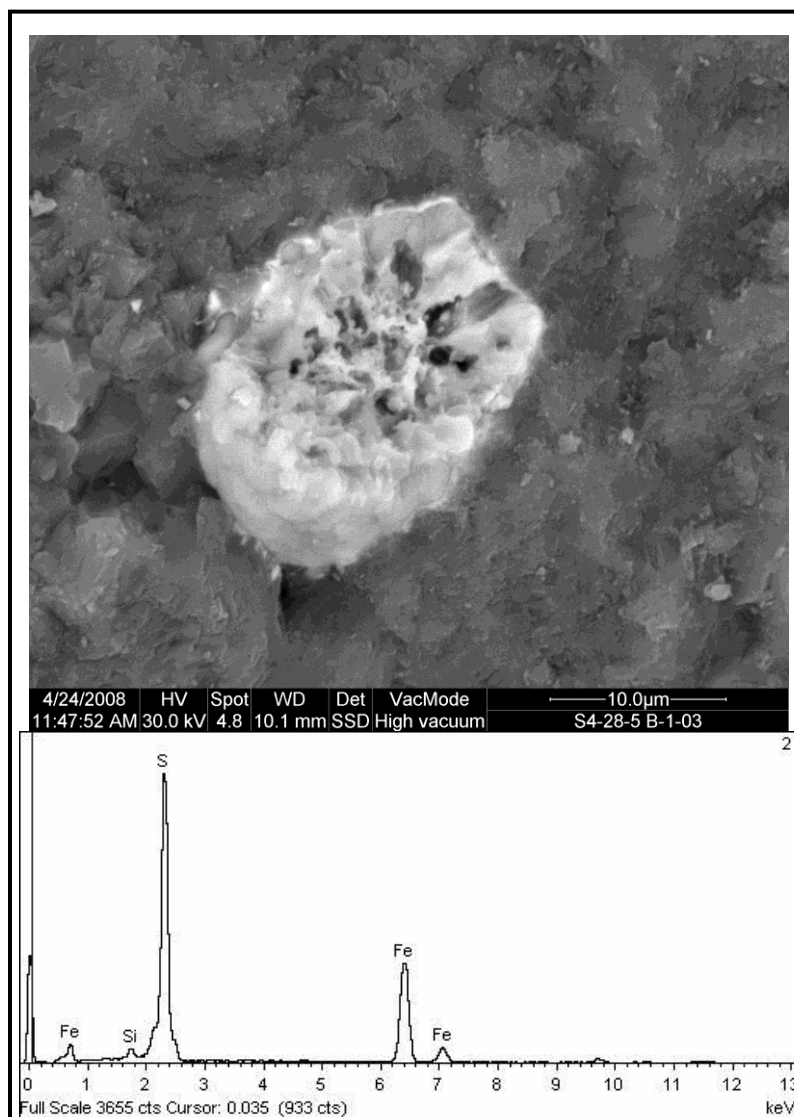
Es frecuente localizar mineralizaciones metálicas de sulfuros (pirita) y óxidos de uranio, en zonas con cuarzo recrystalizado. Estos minerales junto con otros sulfuros de Zn, Cu y Pb aparecen también asociados a la calcedonia. La pirita muestra formas masivas o cristales esqueléticos de tamaño entre 10 y $15\mu\text{m}$, y suele ir acompañada de pequeñas cantidades de As (Fotografía 4.46). El uranio se detecta en concentraciones variables asociados a óxidos, si bien, la mayoría de las veces se relaciona con los granos de pirita (Fotografía 4.47).



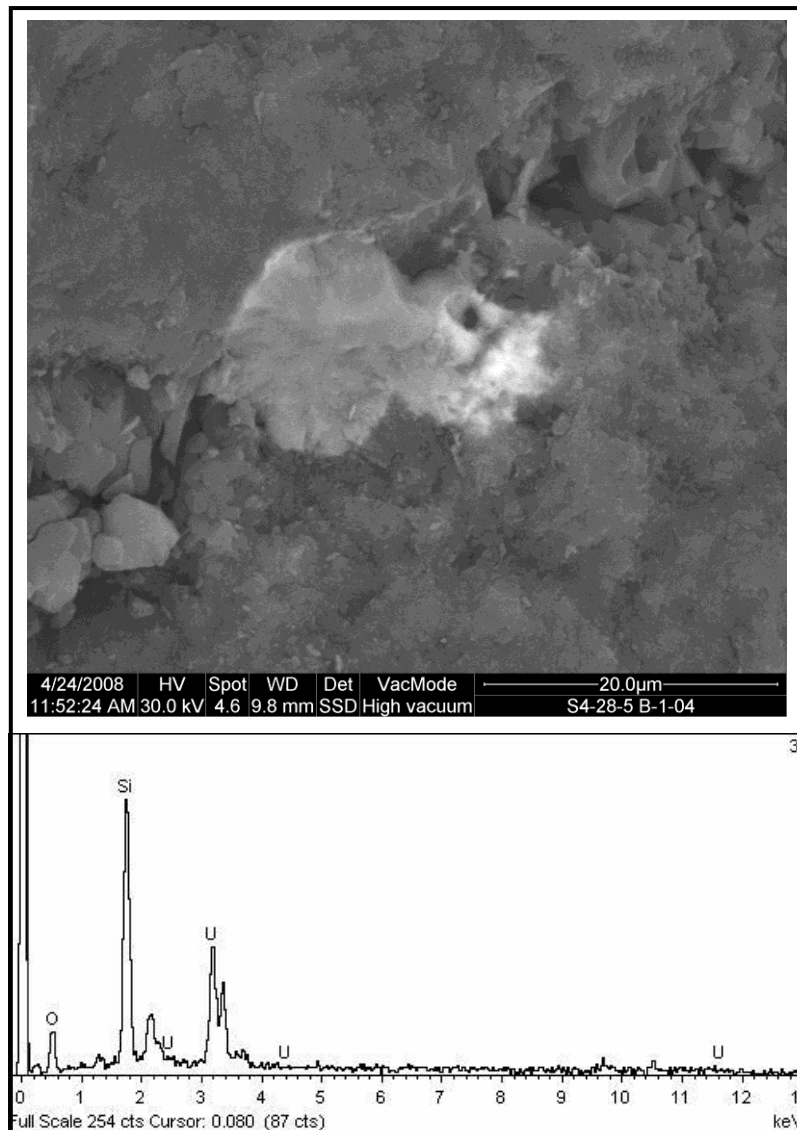
Fotografía 4.44. Cristales euhedrales de cuarzo en grietas. Observación realizada con SEM.



Fotografía 4.45. Crecimiento de calcedonia en huecos. Observación realizada con SEM.

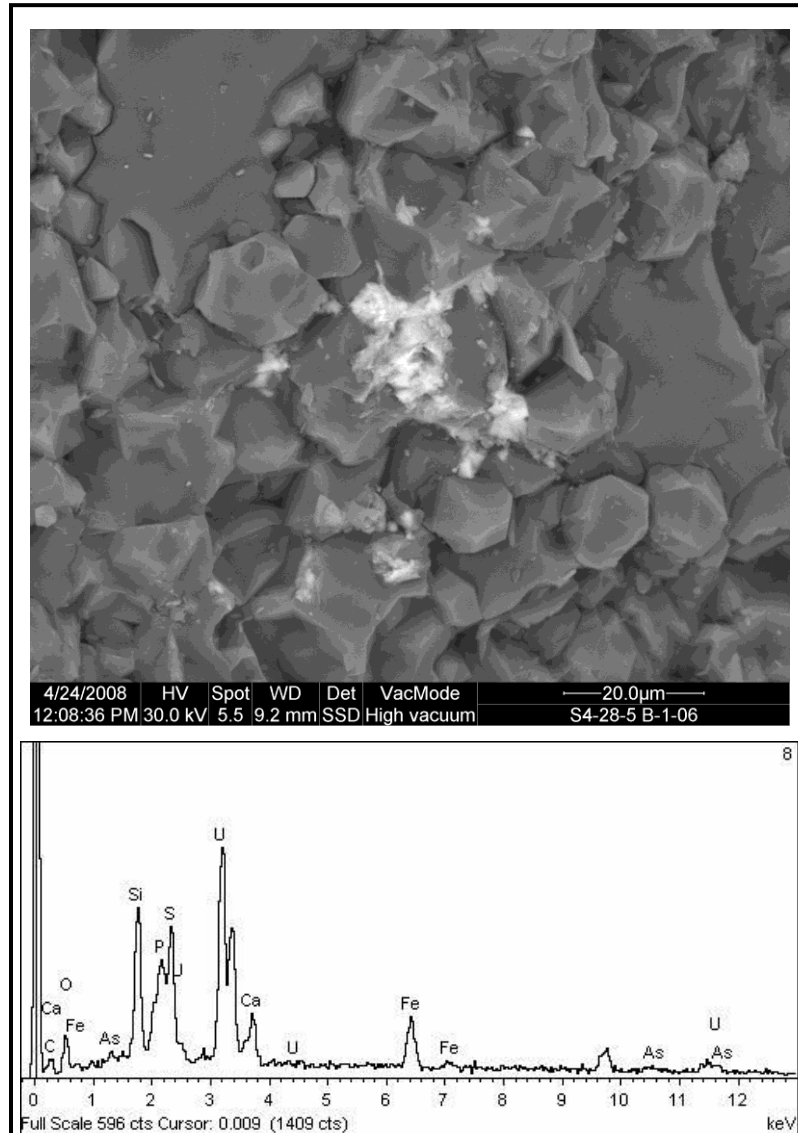


Fotografía 4.46. Cristal de pirita con núcleo esponjiforme. Observación realizada con SEM.

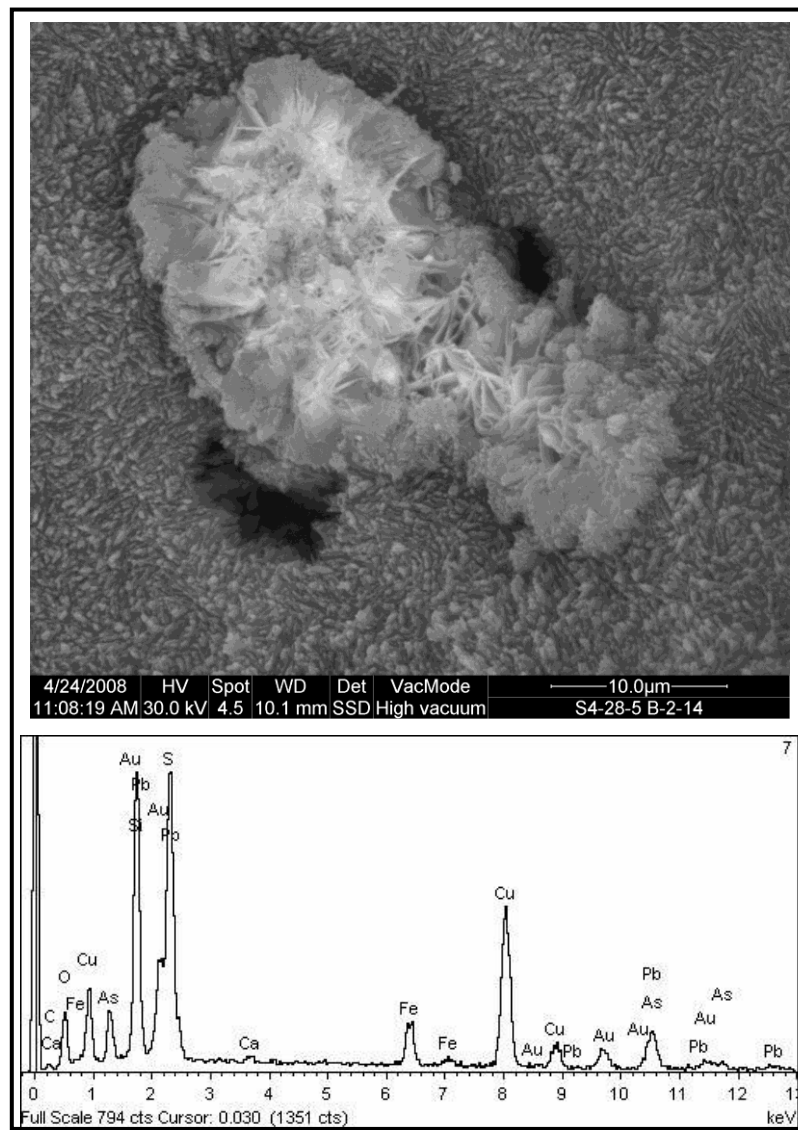


Fotografía 4.47. Restos de óxidos de uranio asociado a pirita. Observación realizada con SEM.

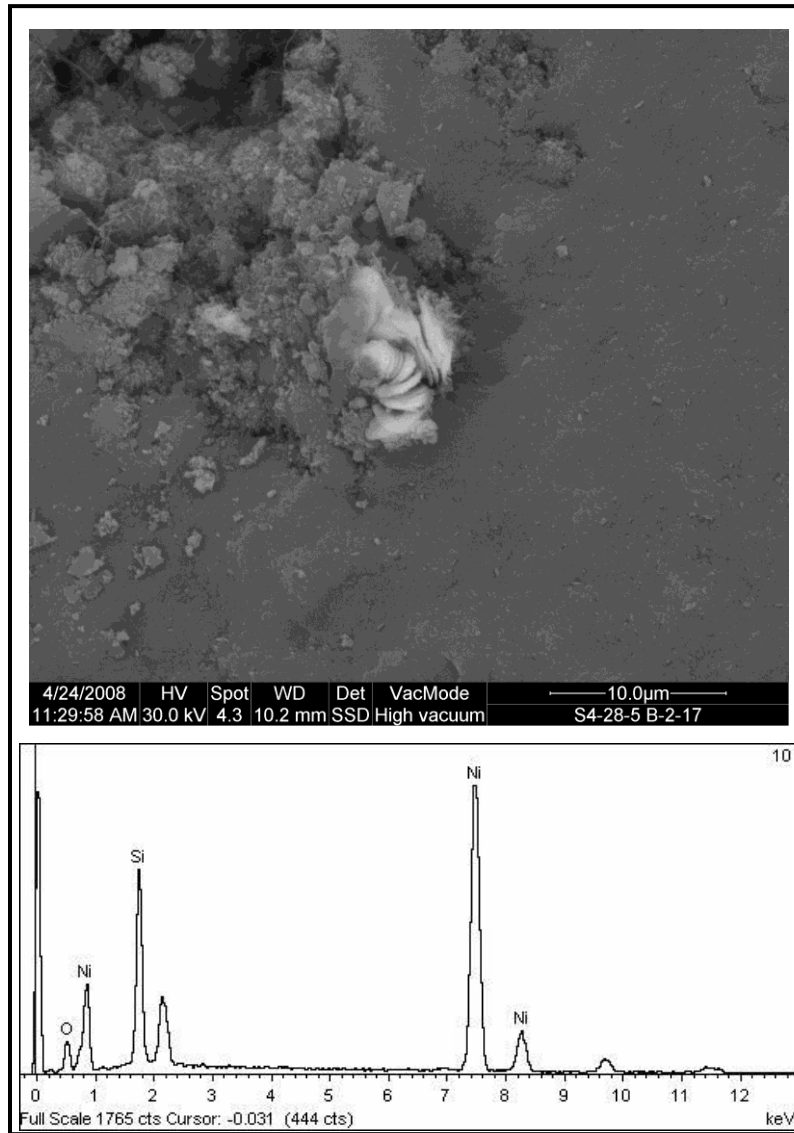
También se detecta uranio entre cristales de cuarzo poligonales, mezclado con pirita y conjuntamente con As, Ca, P y C que al no identificarse dolomita, se le atribuye un carácter orgánico (Fotografía 4.48). Finalmente, se han observado sulfuros más complejos en los que se identifican Cu, Fe y Pb, con U, As y carbono orgánico. Éstos presentan un gran número de huecos y apariencia esponjiforme, situándose en el núcleo de agregados fibrorradiales de calcedonia (Fotografía 4.49). En zonas donde el chert se visualiza parcialmente disuelto, se han localizado mineralizaciones de óxidos de níquel, en apilamientos de láminas redondeadas de 2,3 μm de diámetro (Fotografía 4.50).



Fotografía 4.48. Restos de óxidos de uranio entre cristales poligonales de cuarzo. Observación realizada con SEM.

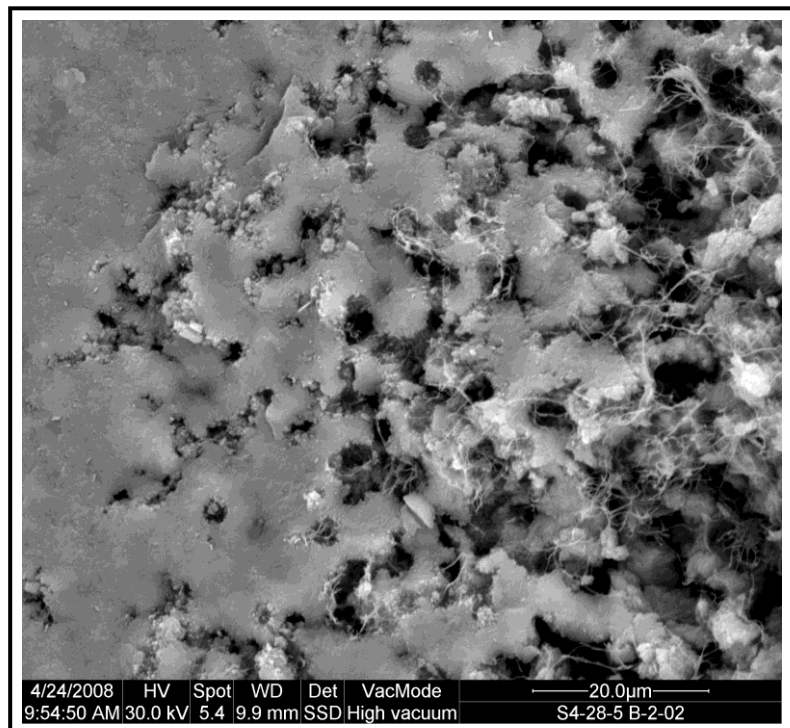


Fotografía 4.49. Sulfuros de Cu, Fe y Pb, con U, As y C orgánico en calcedonia fibrorradial. Observación realizada con SEM.

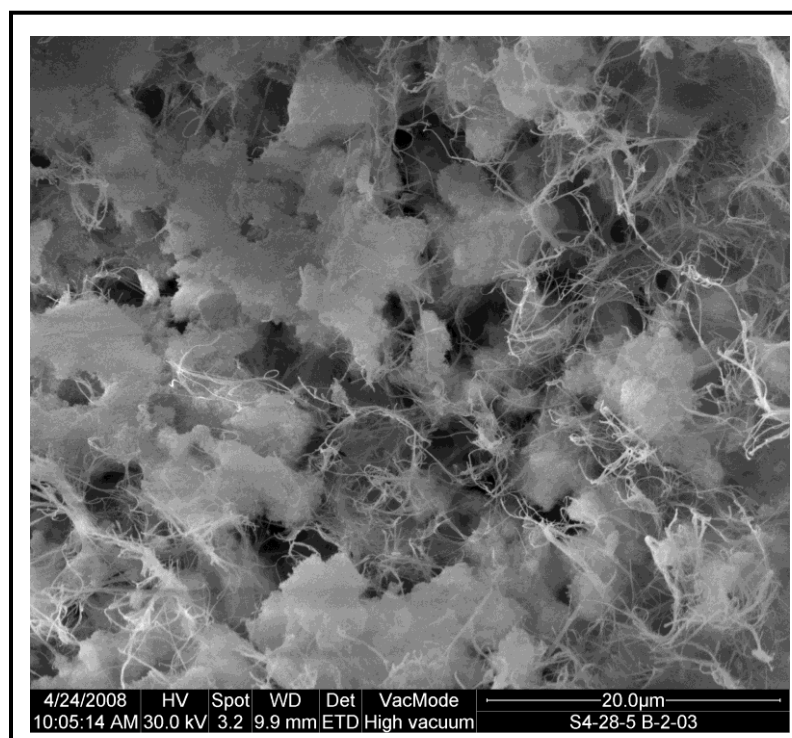


Fotografía 4.50. Óxidos de níquel. Observación realizada con SEM.

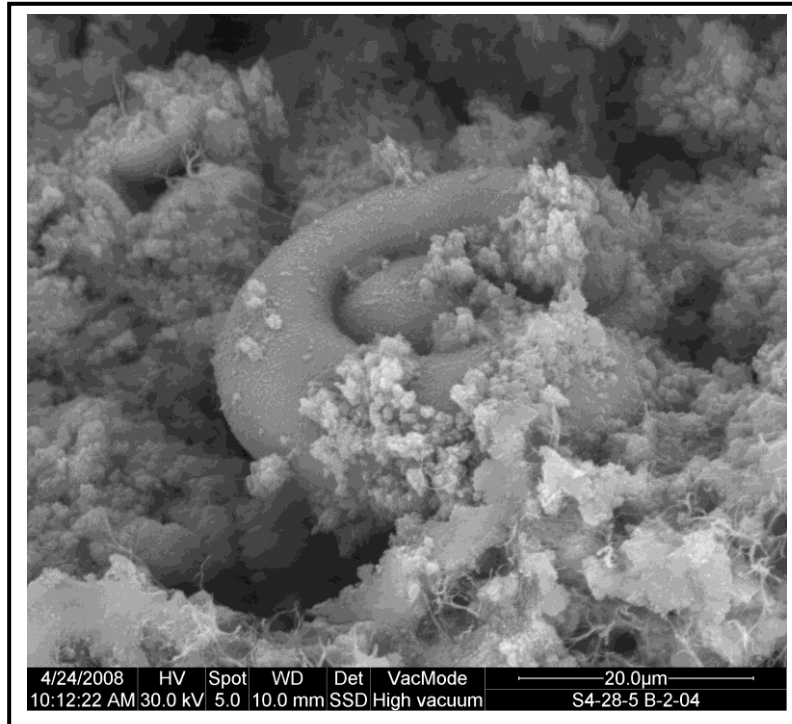
Los nódulos de chert que aparecen en la base del nivel margoso muestran una aureola de disolución con elevada porosidad, donde se puede observar la precipitación de fibras de sepiolita, entre los huecos de los materiales disueltos (Fotografías 4.51 y 4.52). Los análisis indican un ligero enriquecimiento en MgO (3,13%) y Al₂O₃ (1,32%) en la zona alterada, con respecto a la zona fresca donde solo se encuentra SiO₂. En la primera, se reconocen microfósiles silicificados, con morfologías de sectores circulares de dimensiones próximas a 40μm de diámetro y que se identifican con diatomeas, y aglomerados de partículas silíceas laminares muy finas (< 1μm). (Fotografía 4.53).



Fotografía 4.51. Precipitación de fibras de sepiolita en zonas porosas del chert. Observación realizada con SEM.

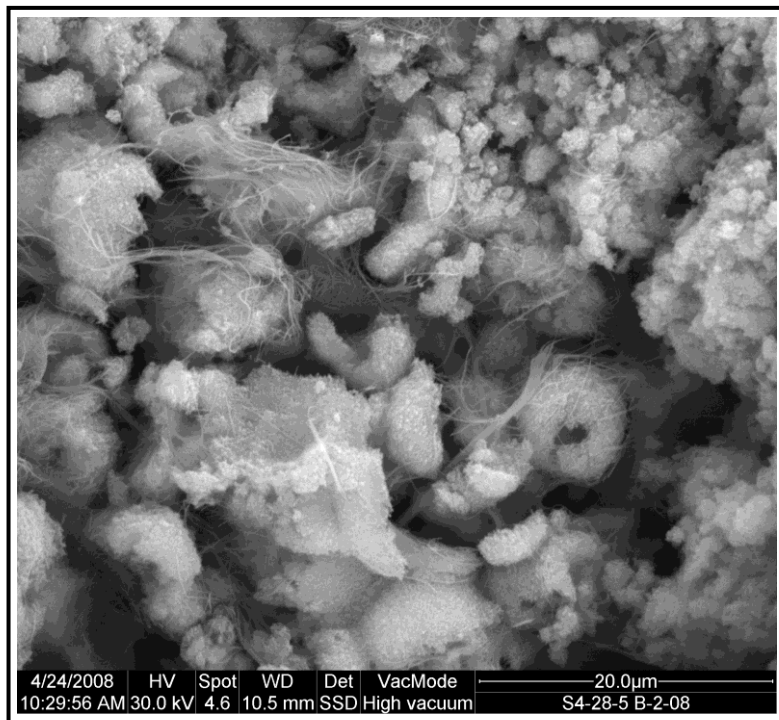


Fotografía 4.52. Precipitación de sepiolita en zonas porosas. Observación realizada con SEM.

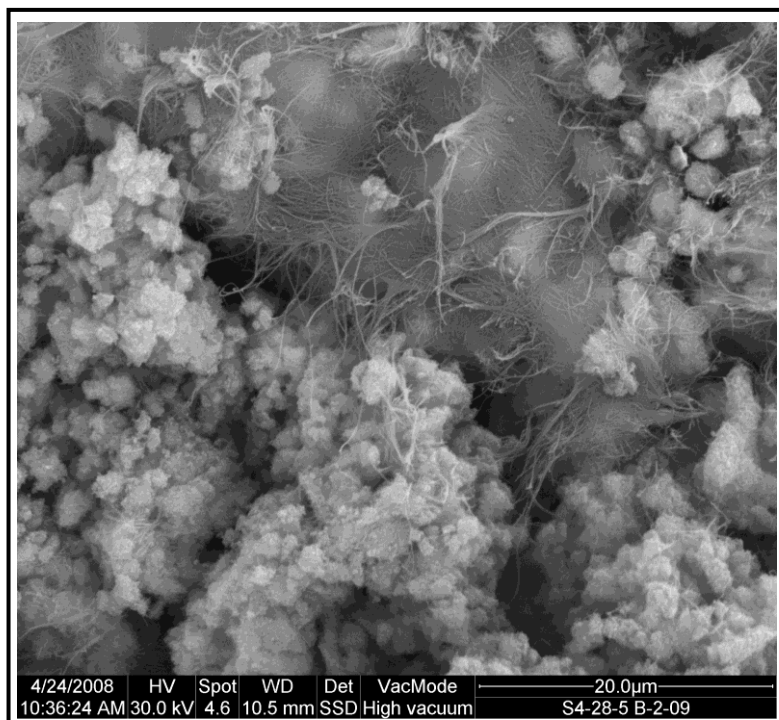


Fotografía 4.53. Microfósil silicificado. Observación realizada con SEM.

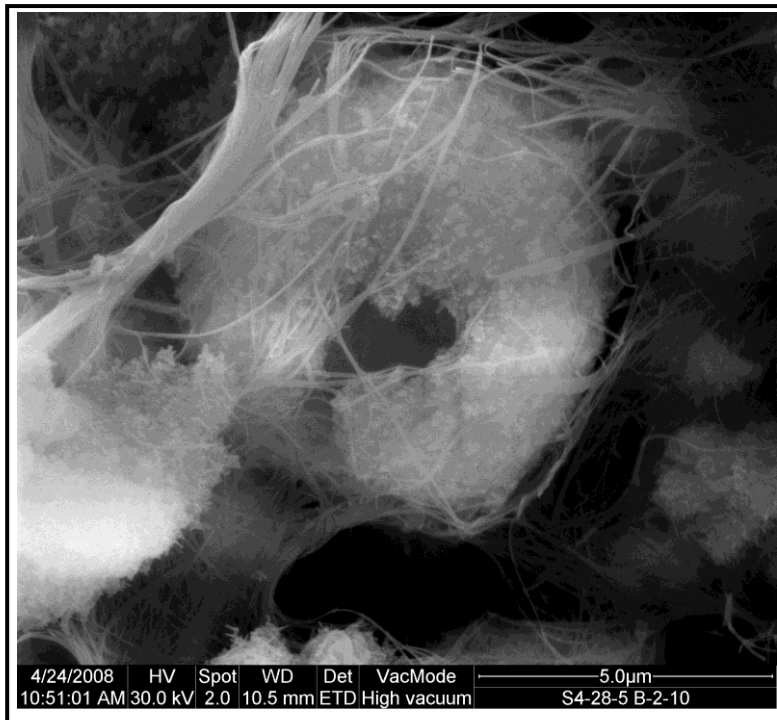
La distribución de agregados de sepiolita no es uniforme. Se concentran en zonas donde aparecen microfósiles o posibles restos orgánicos de filamentos compactos, que actúan como substratos, además, se encuentran recubiertos por agregados densos de haces fibrosos (Fotografías 4.54, 4.55 y 4.56). Los análisis de estos haces evidencian el predominio de sílice acompañada de magnesio y aluminio en cantidades similares a las anteriormente descritas, que confirmarían el carácter de recubrimientos superficiales con mínimos espesores.



Fotografía 4.54. Microfósiles recubiertos por haces de fibras de sepiolita. Observación realizada con SEM.



Fotografía 4.55 Microfósiles recubiertos por haces de fibras de sepiolita.

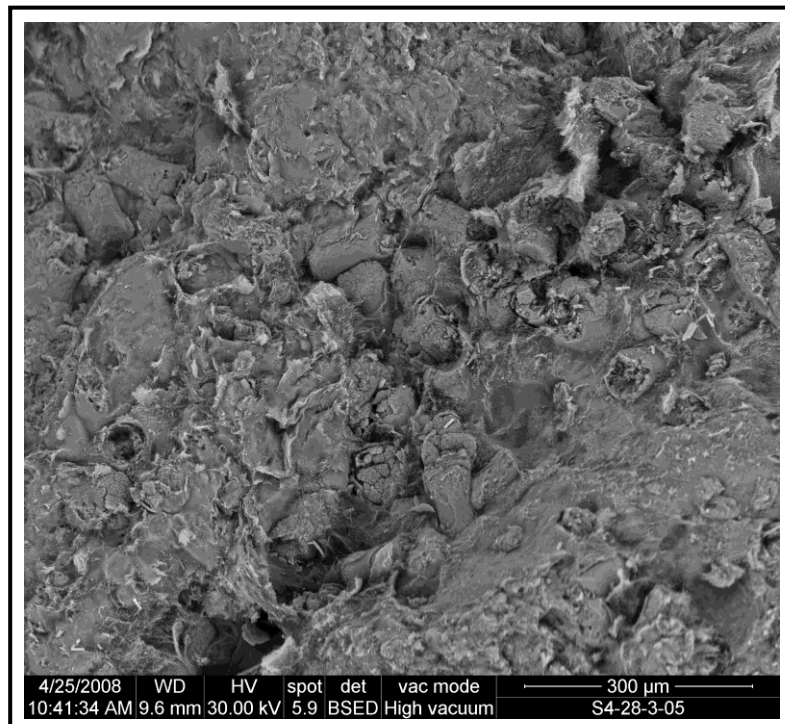


Fotografía 4.56 Microfósiles recubiertos por haces de fibras de sepiolita. Observación realizada con SEM.

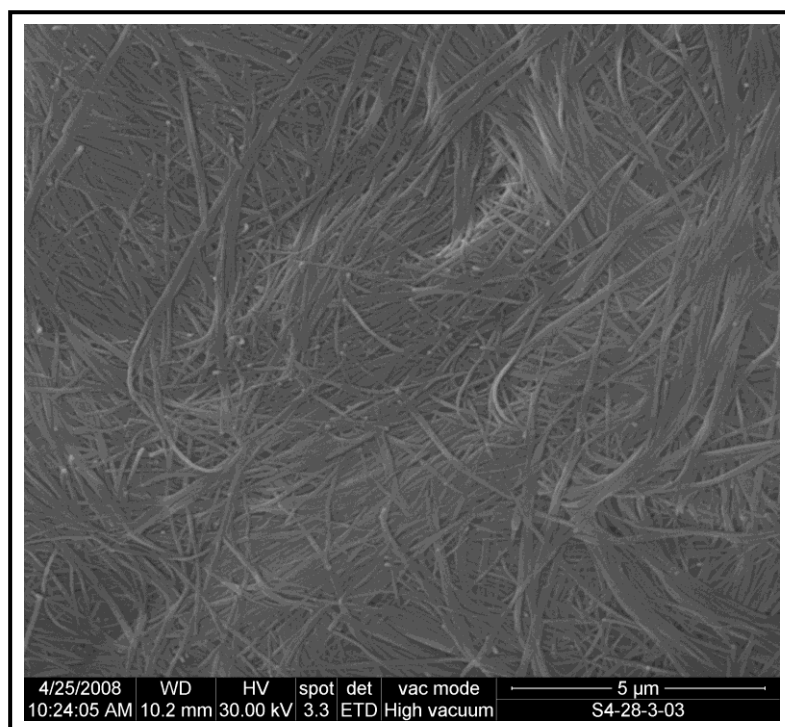
d) Lutita margosa - sepiolita (Muestras 28 (3) y 28 (2)).

El material con predominio en sepiolita se caracteriza por una textura de agregados granulares de tamaños próximos al milímetro, rodeados de huecos donde se concentran biomorfos compactos de dolomita (Fotografía 4.57). Los agregados granulares están formados por base de arcilla con laminación gruesa en la que se incluyen biomorfos dispersos, estando la matriz arcillosa constituida por el apilamiento de haces fibrosos de sepiolita (Fotografía 4.58).

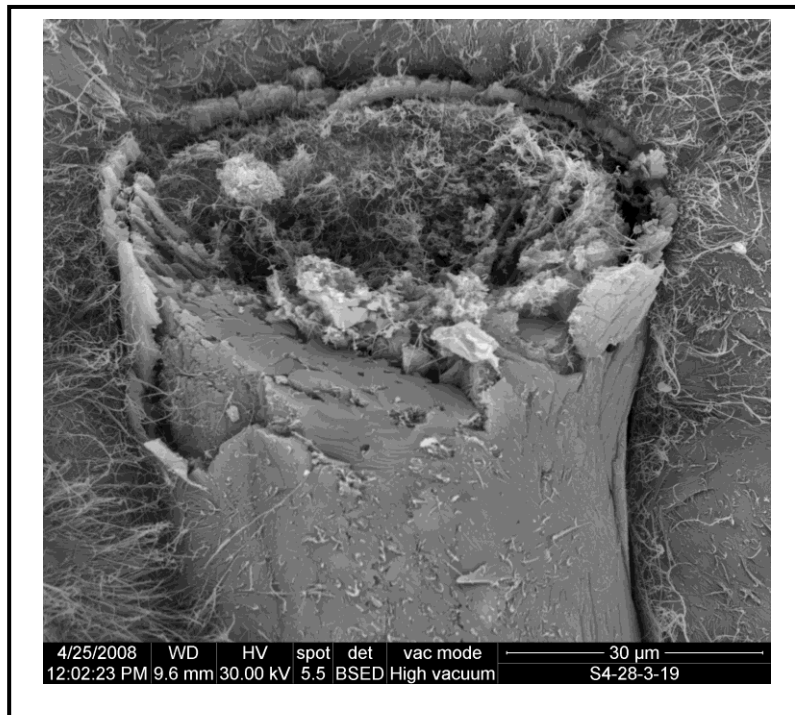
Los biomorfos de la matriz arcillosa (BMA) se diferencian de los respectivos de los huecos (BH), además de por el tamaño (ver apartado de textura) por su composición, tamaño y orientación de los cristales de dolomita. Los BMA muestran una corteza continua de agregados de dolomita laminar, perpendiculares al eje mayor del biomorfo, y en su interior una textura polar con una zona de material esponjoso formada por mezcla de sepiolita y dolomita, y otra zona de agregados de dolomita compacta recristalizada paralelos a la corteza (Fotografías 4.59 y 4.60).



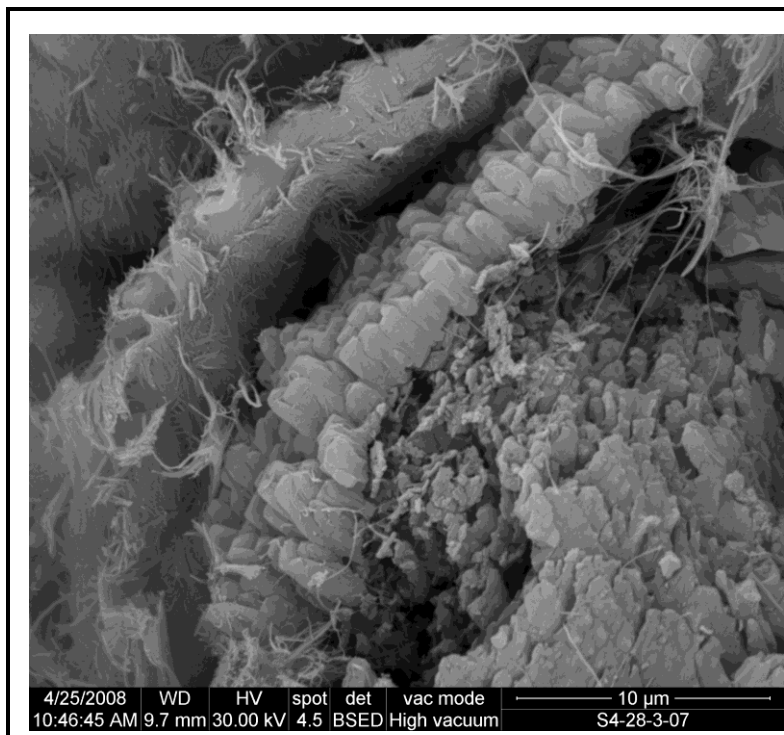
Fotografía 4.57. Biomorfos compactos de dolomita. Observación realizada con SEM.



Fotografía 4.58. Matriz sepiolítica formada por haces fibrosos. Observación realizada con SEM.

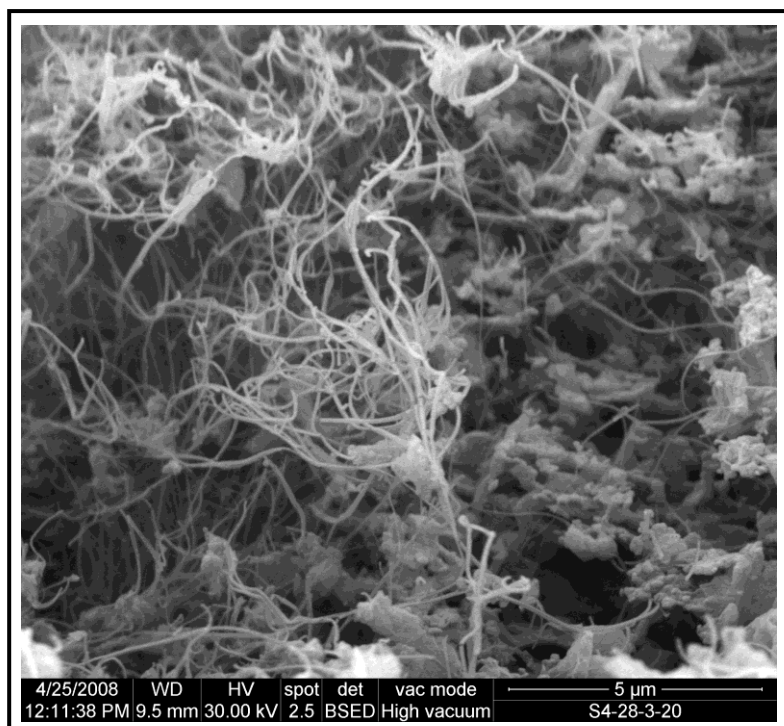


Fotografía 4.59. BMA con crecimiento en el interior de material mezcla de sepiolita y dolomita. Observación realizada con SEM.

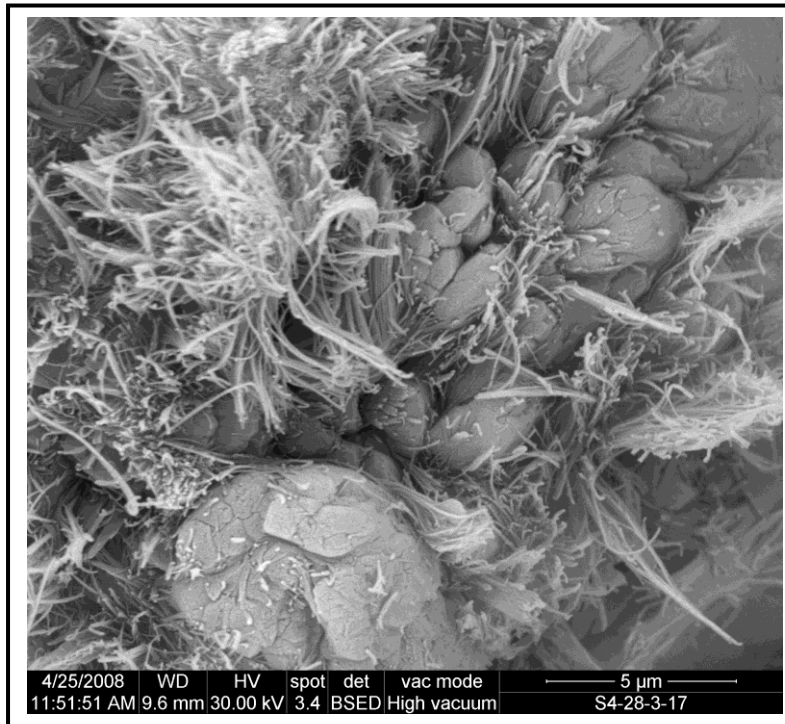


Fotografía 4.60. Detalle del borde de un BMA. Observación realizada con SEM.

La dolomita mezclada con la sepiolita en los BMA, aparece en grumos dispersos con cristalitas irregulares desordenados de tamaños inferiores a $1\mu\text{m}$, mientras que la sepiolita crece entre los grumos con fibras curvadas largas (Fotografía 4.61). La disolución y recristalización de la dolomita en el interior de los biomorfos, va acompañada, a su vez, de la formación de una segunda generación de sepiolita, que crece en agregados densos de fibras cortas entre los cristales alargados de dolomita (Fotografía 4.62).



Fotografía 4.61. Crecimiento de fibras de sepiolita entre los grumos de dolomita. Observación realizada con SEM.

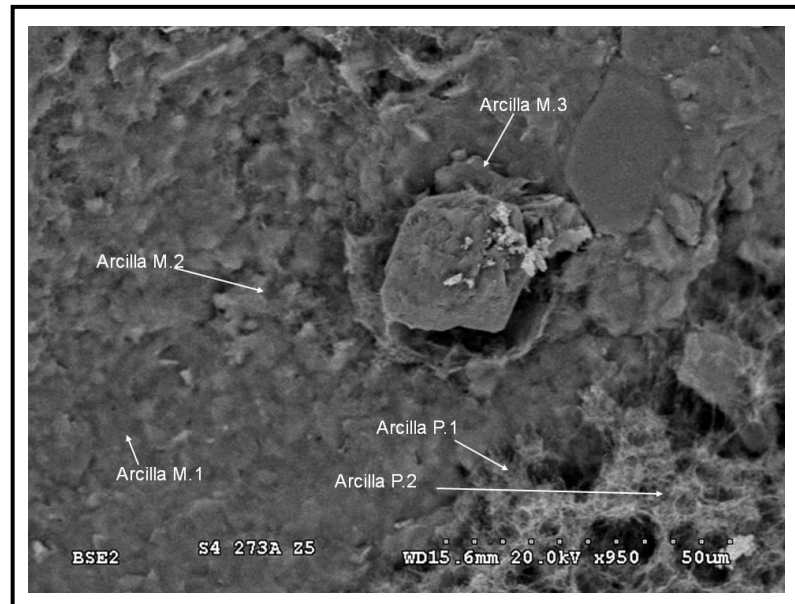


Fotografía 4.62. Sepiolita de segunda generación en forma de agregados densos entre los cristales de dolomita. Observación realizada con SEM.

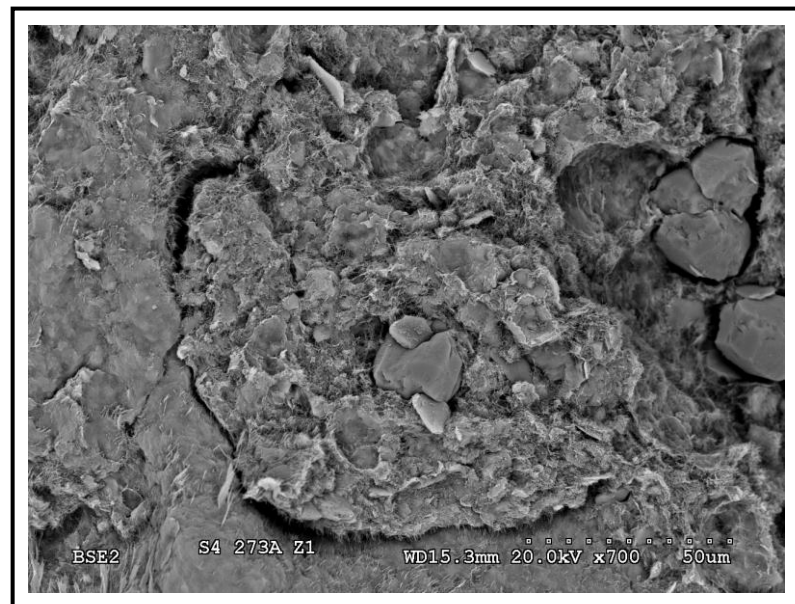
e) Lutita a techo: Muestra 27 (3).

La lutita exhibe una fábrica homogénea integrada por pequeñas partículas de tamaño próximo a $1\mu\text{m}$ englobadas dentro de una matriz de grano más fino con una incipiente formación grumosa (Fotografía 4.63). En algunas zonas aparecen granos detríticos de mayor tamaño.

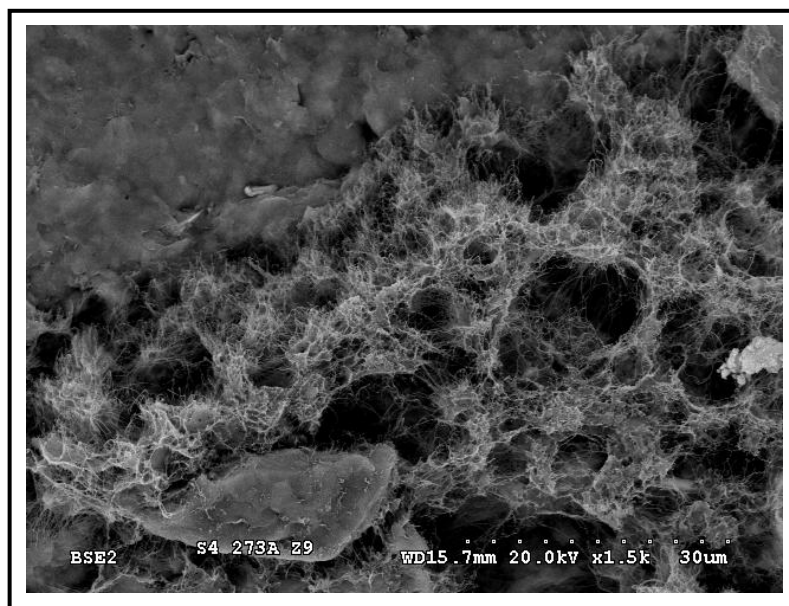
Con frecuencia, se reconocen nódulos de arcilla y grietas de desecación que modifican la textura de las partículas con la aparición de poros (Fotografía 4.64). Las oquedades se rellenan de un material esponjoso que comienza a desarrollar fibras (a modo de geoda).



Fotografía 4.63. Aspecto de la fábrica de lutita con material detrítico. Observación realizada con SEM.



Fotografía 4.64. Aspecto de la fábrica de lutita con material detrítico. Observación realizada con SEM.



Fotografía 4.65. Desarrollo de fibras en el interior de los huecos. Observación realizada con SEM.

En la Fotografía 4.63 se recogen las zonas analizadas y en la Tabla IV.4 las composiciones, en óxidos, de las zonas estudiadas. Los resultados muestran el carácter heterogéneo de la composición en la lutita que indica un enriquecimiento generalizado en MgO, próximo al 10% y la escasez de CaO, inferior a 1%. Los altos contenidos en Al₂O₃ y la presencia significativa de Fe₂O₃ y K₂O, ponen de manifiesto la existencia de restos minerales detríticos laminados (mica e illita) en gran cantidad.

Tabla IV.4. Análisis químicos mediante energía dispersiva de Rayos X, en la muestra 27(3). Se diferencia una zona masiva (M) y una zona porosa (P).

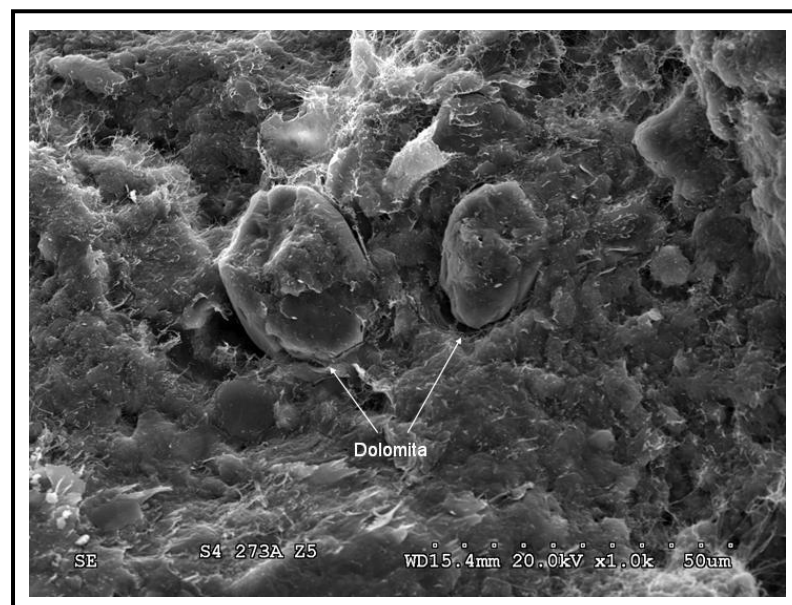
Peso (%)	Arcilla M.1	Arcilla M.2	Arcilla M.3	Arcilla P.1	Arcilla P.2
Al ₂ O ₃	16,13 ± 0,71	20,10 ± 0,71	18,21 ± 0,84	16,23 ± 0,46	17,27 ± 0,18
SiO ₂	61,10 ± 1,11	58,05 ± 0,22	58,22 ± 0,40	63,21 ± 0,21	59,74 ± 0,31
CaO	0,34 ± 0,23	0,64 ± 0,14	0,66 ± 0,04	0,42 ± 0,21	0,67 ± 0,17
MgO	10,57 ± 0,92	7,47 ± 0,49	10,18 ± 0,86	10,42 ± 0,09	9,40 ± 0,13
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K ₂ O	2,90 ± 0,91	5,52 ± 1,07	3,76 ± 0,54	2,55 ± 0,12	4,45 ± 0,55
TiO ₂	0,29 ± 0,17	0,55 ± 0,05	0,62 ± 0,13	0,22 ± 0,09	n.d.
Fe ₂ O ₃	8,68 ± 0,36	7,67 ± 0,52	7,56 ± 0,48	5,86 ± 0,20	6,09 ± 0,02
F	n.d.	n.d.	0,78 ± 0,06	1,09 ± 0,32	2,39 ± 0,79

Las arcillas M.1, M.2 y M.3 se corresponden con materiales situados en zonas sin aparente ordenamiento, es decir, se pueden considerar texturas masivas. La arcilla M.1 se identifica con la matriz, con un mayor contenido en hierro que el resto. La arcilla M.3 se sitúa en contacto con los granos detríticos, en zonas porosas: llama la atención la presencia de flúor en su estructura. Por su parte, la arcilla M.2 tendría una composición intermedia entre las comentadas previamente (M.1 y M.3).

Las arcillas P.1 y P.2 se ubican en zonas agrietadas o grandes poros. Se trata de arcillas de tipo fibroso con altos contenidos en flúor. La arcilla P.2 se correspondería con las fibras propiamente dichas y su contenido en flúor es el de valores más elevados, cercanos al 2,39%. La arcilla P.1 se encuentra en la interfase entre la arcilla M.1 y P.2.

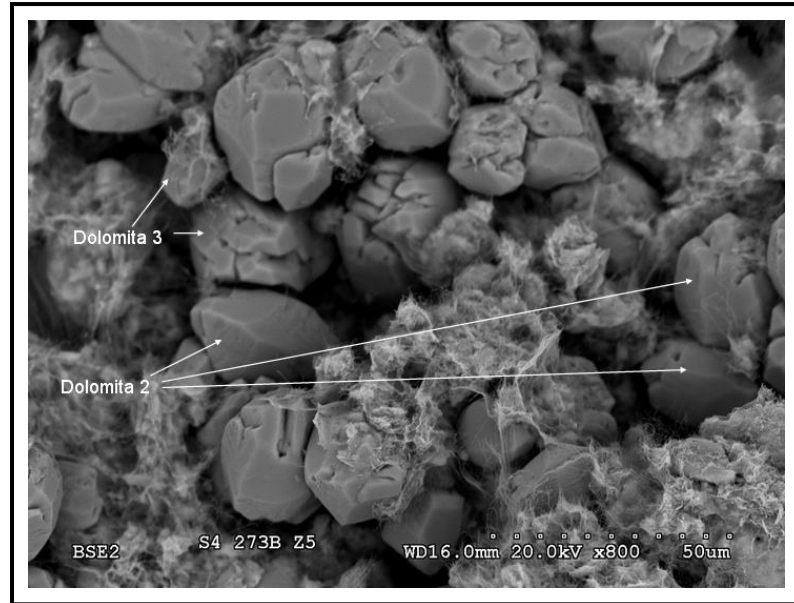
En relación con la dolomita este mineral se estudia constituyendo dos tipos de agregados; el primero, constituye cristales dispersos en la matriz (dolomita tipo 1), mientras que el segundo, se concentra en zonas porosas (dolomita tipo 2).

La dolomita tipo 1 (dispersa en la lutita) está constituida por granos ovoides aislados de diámetro entre 25 y 30 μm . En el contacto con la matriz arcillosa se desarrollan poros con crecimiento epitáxico fibroso (Fotografía 4.65).



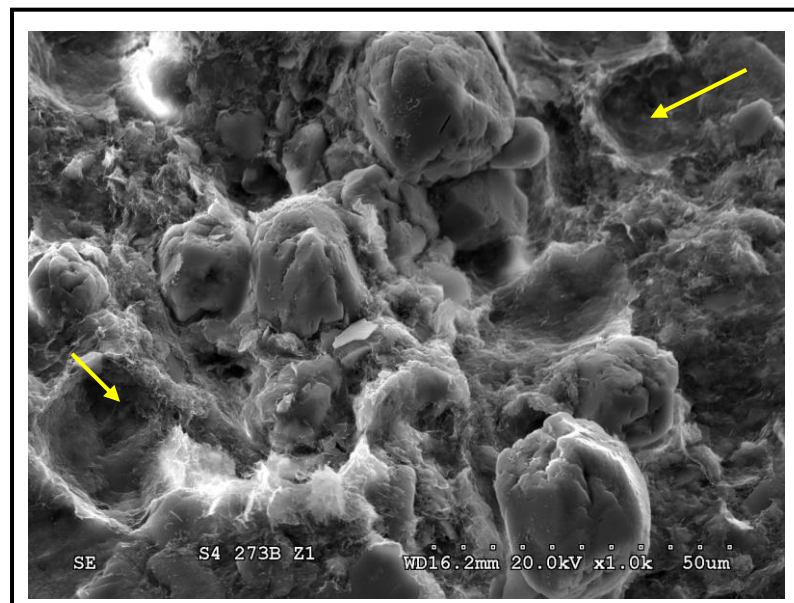
Fotografía 4.66. Granos de dolomita ovoides dispersos en la matriz arcillosa. La composición de estos granos se correspondería con la dolomita tipo 1 de la Tabla IV.7 Observación realizada con SEM.

La dolomita reconocida en las grietas está constituida por agregados de granos densos, algunos con caras morfológicas fácilmente identificables (tipo 2) y otros en los que se observan procesos de disolución en las mismas caras (Fotografía 4.66). La superficie de las caras en las que se manifiesta la disolución, así como las grietas de corrosión, aparecen tapizadas por fibras de sepiolita.



Fotografía 4.67. Crecimiento de fibras de sepiolita entorno a granos de dolomita en grietas con presencia de procesos de disolución. Observación realizada con SEM.

Puede definirse un tercer tipo de dolomita que correspondería con agregados más corroídos (disueltos) y que participaría de las características descritas para los dos tipos anteriores. El denominado tipo 3 puede apreciarse, por ejemplo, en los nódulos arcillosos donde aparece en agrupaciones de granos con elevados indicios de disolución rodeados de una interfase diferenciada (Fotografía 4.67).



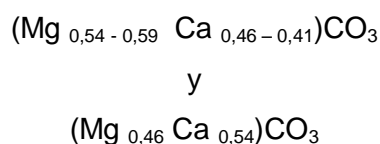
Fotografía 4.68. Granos de dolomita tipo 3 en nódulos arcillosos. Muestran rasgos debidos a procesos de disolución. Las flechas señalan los tapices. Observación realizada con SEM.

En la Tabla IV.5 se recoge la composición química de los distintos tipos de dolomita (dolomita 1, dolomita 2 y dolomita 3).

Tabla IV.5. Análisis químicos mediante energía dispersiva de rayos X, en la muestra 27(3).

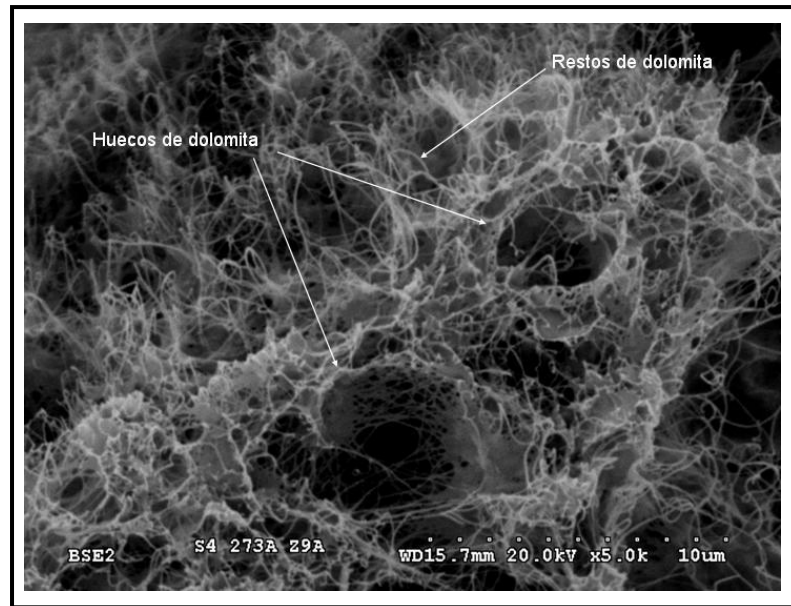
Peso (%)	Dolomita 1	Dolomita 2	Dolomita 3
CaO	49,04 ± 0,93	54,25 ± 0,78	62,11 ± 0,61
MgO	50,96 ± 0,93	45,75 ± 0,78	37,89 ± 0,61

La composición de los granos de dolomita varía ligeramente en cuanto a la proporción de magnesio, con contenidos inferiores al calcio en unos casos y superiores en otros (Tabla IV.5). Estas composiciones se ajustan a las fórmulas siguientes:



Los granos de dolomita que presentan un mayor grado de desarrollo en sus caras se corresponden con composiciones ricas en magnesio y se encuentran, preferentemente, dispersos en la matriz o, en ocasiones, en grietas, intercalados con dolomita tipo 2. Estos últimos muestran procesos de disolución más acusados. En su composición, el calcio predomina con respecto al magnesio (Fotografías 4.66 y 4.67).

El mejor desarrollo de las fibras de arcilla coincide con las zonas donde el proceso de disolución de la dolomita es más ostensible, hasta el punto de conservar entre los agregados fibrosos, restos de dolomita disuelta y grandes huecos con la morfología de los granos y restos que tapizan los granos de dolomita (Fotografía 4.68). Como hecho relevante cabe destacar que en este grupo de análisis P.2 se detectan las concentraciones mayores de flúor ($2,39 \pm 0,79$), mientras que este elemento está ausente en las regiones donde la lutita aparece con textura masiva.



Fotografía 4.69. Desarrollo de arcilla fibrosa (muestra 27.3) en una grieta. Observación realizada con SEM.

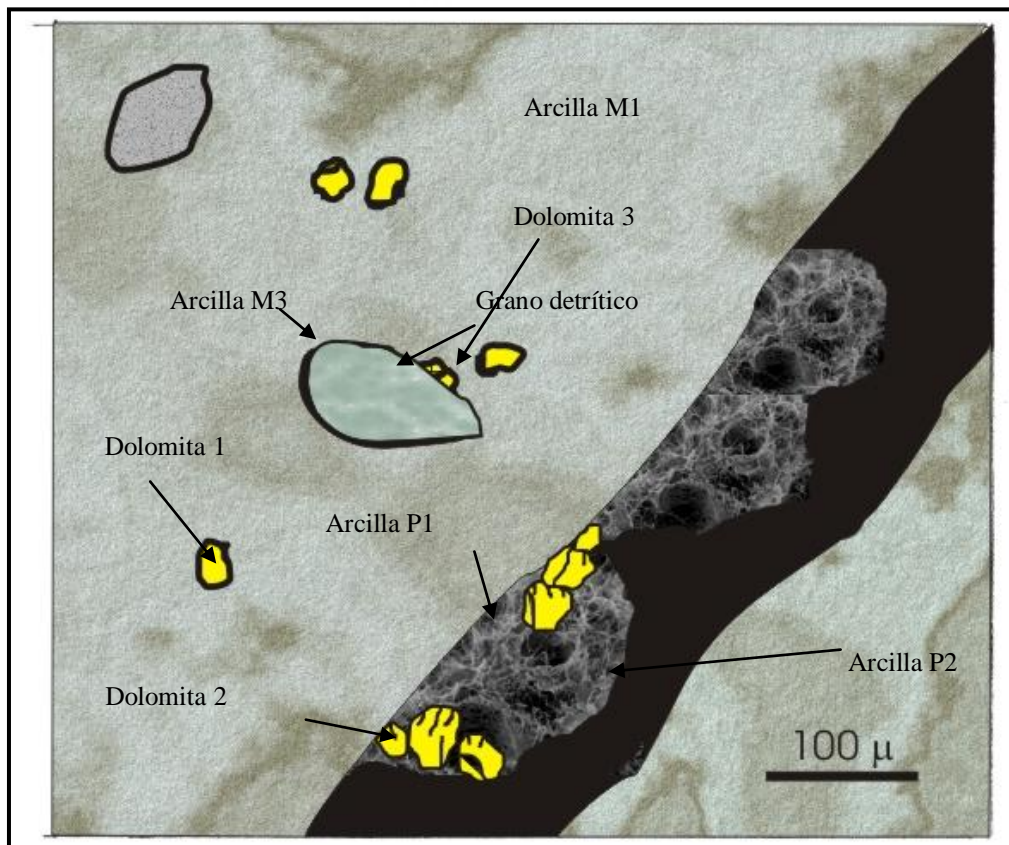


Figura 4.70. Esquema de la lutita y de la situación de los distintos tipos de arcillas y dolomitas identificados en la muestra

Tabla IV.22. Química de los elementos traza y mayores de los principales materiales encontrados en la secuencia sedimentaria

Muestra	Peso %											µg/g	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC	Li	F
Sep	55.820	1.853	0.578	0.374	0.107	<0.020	0.380	22.917	<0.050	0.268	16.819	103	8900
Sepdol	29.650	0.665	0.298	16.137	0.035	0.026	0.126	22.159	<0.050	0.161	30.047	31	7100
Sepsil	52.114	0.600	0.268	4.169	0.036	<0.020	0.101	23.962	<0.050	0.106	17.066	40	15800
Lut	52.682	15.597	5.870	0.530	0.603	0.063	3.357	6.837	0.082	1.290	12.757	286	3400
Chert	97.980	<0.10	1.060	<0.10	0.020	<0.050	<0.050	<0.10	<0.010	0.119	0.820	<4	<100
Yeso	5.050	<0.10	0.053	30.728	<0.010	<0.050	<0.050	<0.10	0.012	0.092	64.065	<4	<100
	(µg/g)												
Traza	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb	Sr
Sep	<2	16	6	4	<1	13.5	3.4	1	3	<0.5	5.9	18	12.8
Sepdol	11	14	6	2	<1	7.0	1.4	<1	<2	<0.5	2.2	8	75.1
Sepsil	4	27	8	2	3	10.0	1.6	<1	<2	<0.5	2.6	9	25
Lut	15	45	45	12	9	101.5	27.2	<1	5	<0.5	4.6	210	80.8
Chert	<2	6	609	7	6	10.0	0.5	<1	22	<0.5	0.5	<1	<0.5
Yeso	28	<3	26	2	<1	1.5	<0.5	<1	<2	0.5	0.8	1	218.3
	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	I	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm
Sep	4.5	24.1	2	<1	5	2	8	5	22	3	11	4	4
Sepdol	2.7	10.6	1	<1	4	33	2	4	26	8	16	3	2
Sepsil	2	6.7	<1	<1	3	<2	<2	<4	15	6	10	3	<2
Lut	41	91.5	2	<1	20	2	<2	15	205	38	85	35	10
Chert	<0.5	<0.5	<1	10	5	4	<2	<4	8	<3	<10	<3	2
Yeso	<0.5	<0.5	<1	1	4	4	<2	<4	<8	11	26	5	6
	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U					
Sep	2	1	2	1	3	0.6	1	4					
Sepdol	<1	<1	2	<1	2	0.9	<1	5					
Sepsil	1	1	3	<1	2	<0.5	1	7					
Lut	4	2	8	2	15	2.5	19	5					
Chert	<1	<1	5	<1	6	1.9	<1	80					
Yeso	<1	1	4	<1	3	0.6	1	1					

Sep: Sepiolita pura (17(3)), sepdol: bimineral sepiolita-dolomita (28(3)); sepsil: sepioita pura separada del contacto con el chert (28(5)); lut: material lutítico (30(3)); chert: nivel de microcuarzo (29); yeso: nódulo de yeso separado de la muestra 34. PPC: pérdida por calcinación

IV.4. Tramo intermedio (29,30 metros– 33,00 metros.)

El tramo intermedio tiene una potencia aproximada de 3,70 metros y se encuentra situado a una profundidad de 29,30 m. (Figura 4.11).

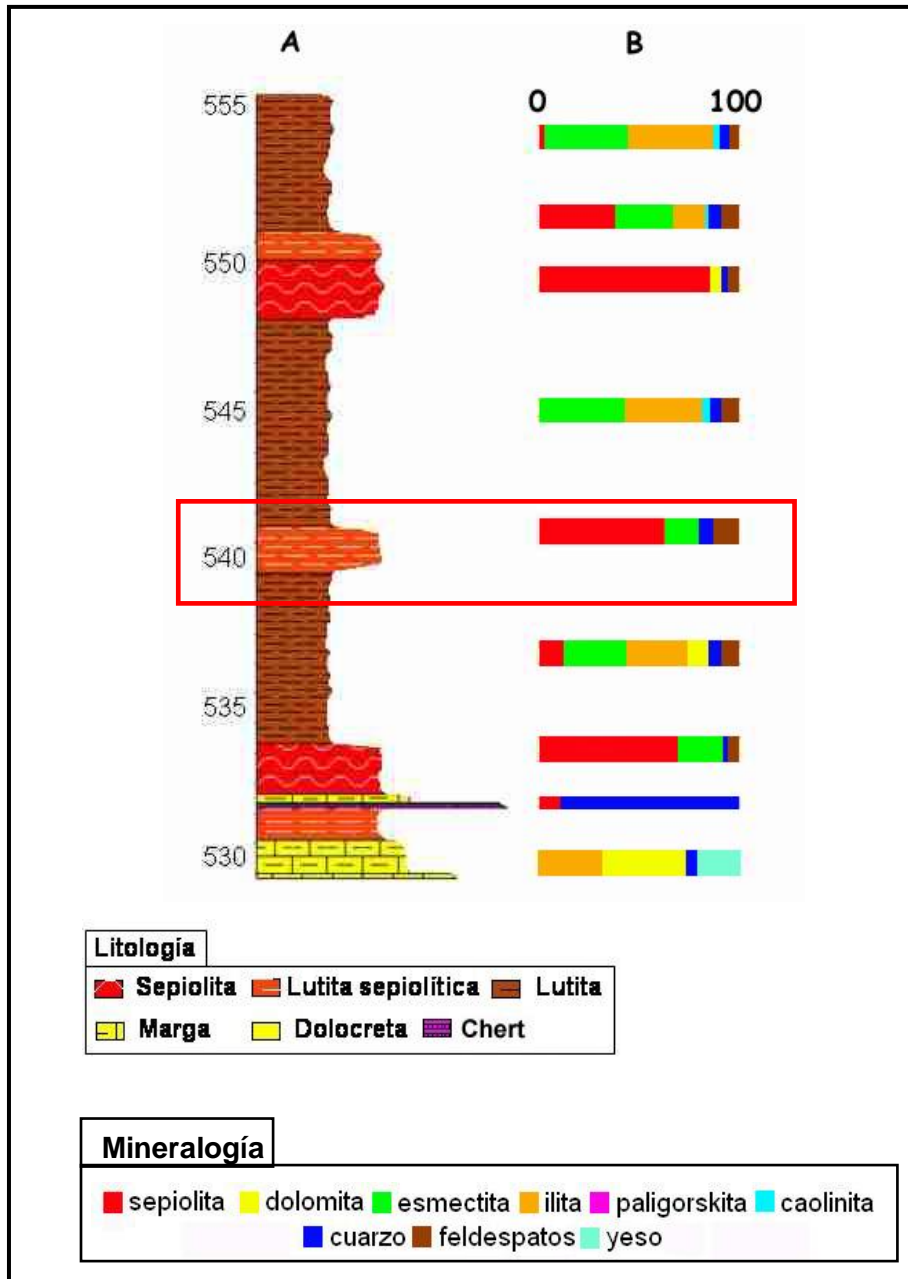
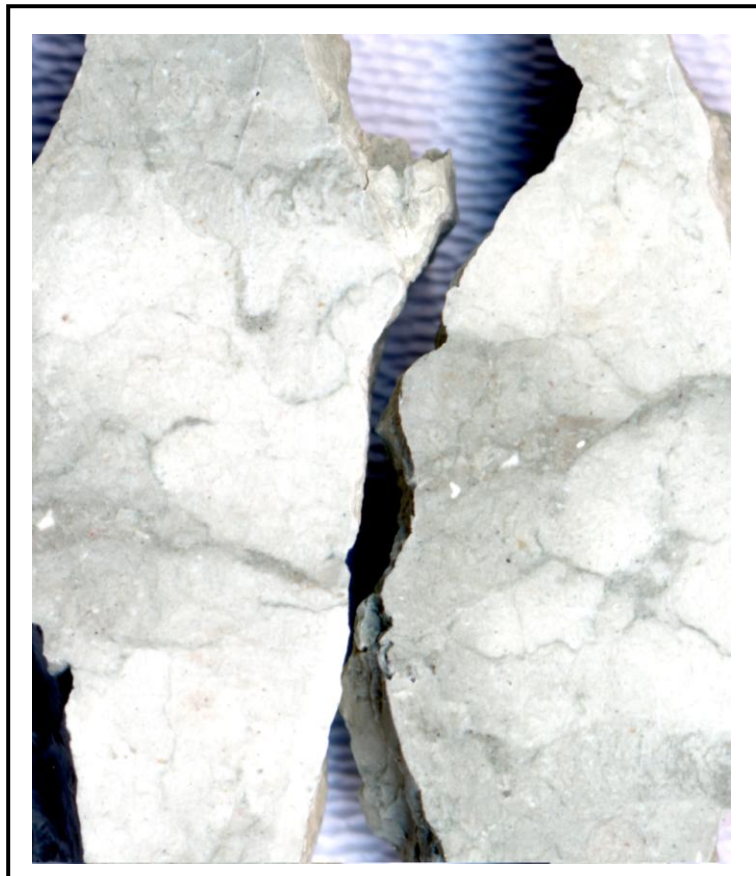


Figura 4.11. Perfil litológico del sondeo seleccionado y composición mineralógica media de los niveles muestreados (A: Litología, B: Mineralogía).

IV.4.1. Litología.

El techo del nivel está constituido por una lutita de aspecto masivo y color 7.5YRN7/ gris claro. Se observan grietas de tamaño milimétrico y de desarrollo vertical,

más claras que la matriz. Éstas desaparecen en la interfase con el nivel mineralizado que manifiesta una evidente laminación, con grietas horizontales más claras que convergen, dando lugar a lugar a la formación de nódulos (Fotografía 4.71). El color según la escala Munsell se corresponde con 7.5YRN8/ blanco. Cuando aparece paligorskita el color evoluciona a 10YR8/1 blanco con zonas más verdes. El muro del nivel es de textura masiva, con una disposición radicular blanquecina (2.5YN8/ blanco) coincidente con la estratificación. El muro del tramo está constituido por lutita masiva de color 7.5YRN7/ gris claro.



Fotografía 4.71. Sección pulida de la muestra 25 donde se resaltan las grietas subhorizontales mediante tinción con azul de metileno. Ver disposición horizontal de los nódulos blanquecinos

La secuencia litológica que se describe corresponde con lutita - lutita sepiolítica – lutita y su representación, mineralogía y rasgos sedimentológicos se recogen en la Figura 4.12. El techo y el muro de la secuencia están formados por una arcilla de tipo masivo donde predominan illita y esmectita con un porcentaje de materiales detríticos entorno al 15%. La parte central de la secuencia la ocupa un paquete arcilloso de textura laminar donde el mineral mayoritario es la sepiolita y donde la illita se reduce e incluso, desaparece. La caolinita, presente a techo y a muro de esta parte central

desaparece también. En la interfase entre la zona masiva y la laminar aparecen algunas muestras con importante contenido en paligorskita.

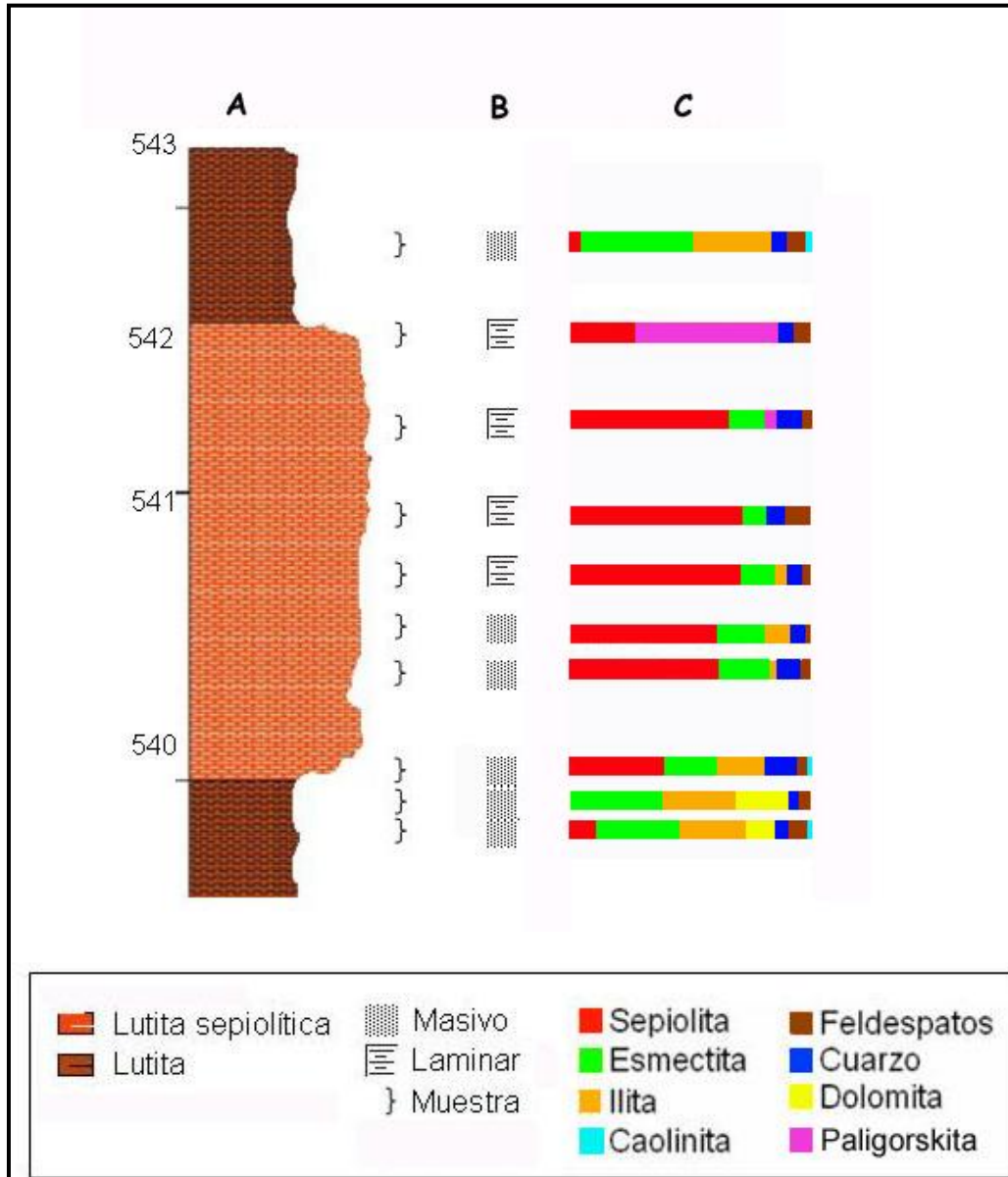


Figura 4.12. Columnas litológica, mineralógica y rasgos sedimentarios del tramo intermedio del sondeo 4.

IV.4.2. Composición mineralógica.

La composición mineralógica por difracción de Rayos X de las muestras estudiadas en este tramo se recoge en la Tabla IV.6.

Al igual que en el tramo anterior, en éste predominan los minerales arcillosos. El nivel mineralizado está formado por sepiolita en la zona inferior y paligorskita en el último medio metro del nivel mineralizado, coincidiendo con las zonas de mayor laminación y agrietamiento subhorizontal. Los contenidos en sepiolita oscilan entre 27% y 72% si bien el primer valor está asociado a 53% de paligorskita. La dolomita por su parte, se ausenta del nivel mineralizado. El contenido en sepiolita disminuye progresivamente al desplazarse en el tramo y a techo del mismo. Los contenidos en esmectita e illita disminuyen al aumentar el contenido en sepiolita y paligorskita, llegando prácticamente a desaparecer en las muestras con paligorskita. La disminución del contenido en illita es más notable que el de esmectita y los mayores contenidos de esmectita e illita aparecen a techo del nivel mineralizado con contenidos de 46 y 32%, respectivamente, mientras que en la lutita del muro estos porcentajes disminuyen hasta 35 y 27%.

Tabla IV.6. Resultados de los análisis mineralógicos por difracción de Rayos X de los materiales del tramo intermedio.

Referencia de muestra	Cota relativa (m)	Sep (%)	Pal (%)	Esm (%)	Illita (%)	Dol (%)	Cuarzo (%)	FNa (%)	FK (%)	Otros (%)
25 (1)	542,67	5	-	46	32	1	6	6	3	1
25 (2)	541,87	27	57	2	1	-	5	6	2	-
25 (3)	541,52	66	1	14	4	-	11	3	1	-
25 (4)	540,67	72	-	9	-	-	8	11	-	-
26 (1)	540,50	71	-	14	5	-	7	2	1	-
26 (2)	540,28	61	-	20	11	-	6	2	-	-
26 (3)	540,17	62	-	21	2	-	10	2	3	-
27 (1)	539,57	39	-	22	21	-	11	4	2	1
27 (2)	539,02	-	-	39	30	22	5	4	1	-
27 (3)	538,57	11	-	35	27	11	6	6	3	1

Sep: sepiolita; Pal: Paligorskita; Esm: esmectita; Dol: dolomita

El porcentaje de materiales detríticos es bastante constante a lo largo del tramo con valores entre 15 y 17% en todas las muestras a excepción de aquellas que presentan paligorskita, donde estos contenidos se sitúan entre 3 y 5%. La mayor parte de este material detrítico es cuarzo y feldespato sódico. Cabe destacar que la sepiolita

no se vincula con la dolomita en este tramo, estando únicamente presente en la lutita del muro y en bajas proporciones.

En la Figura 4.13 se recogen diferentes parámetros tales como la variación del índice de cristalinidad del cuarzo, la relación entre filosilicatos trio- y dioctaédricos, la suma de materiales detríticos, la anchura a mitad de altura del pico de difracción (110) de la sepiolita (relacionado con el tamaño de cristalito) y la relación entre feldespato potásico y feldespato sódico.

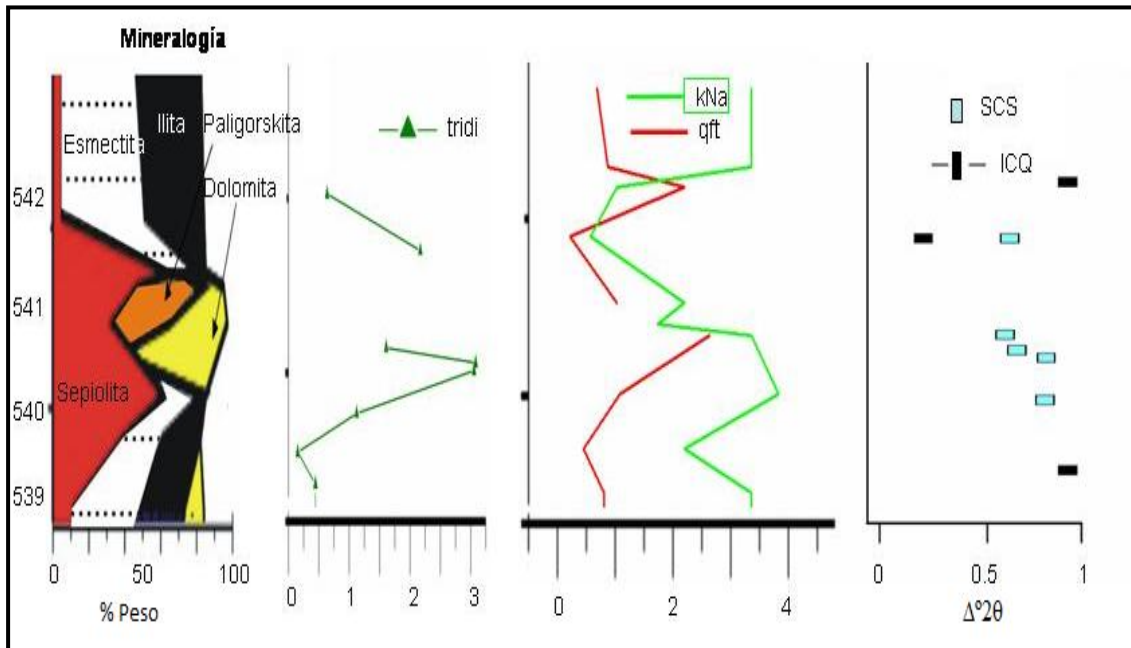


Figura 4.13. Representación de los parámetros estudiados en el tramo intermedio: **SCS**: anchura de pico en la sepiolita; **kNa**: relación $fdK/fdNa$; **qft**: cuarzo + feldespatos (valores divididos por 10); **ICQ**: índice de cristalinidad del cuarzo(1/10), **tridi**: relación de áreas 060 (1,53/1,50)

Lo más destacable en este tramo es el cambio en la relación entre filosilicatos tri- y dioctaédricos que se produce en el nivel mineralizado. Las dos lutitas que limitan el nivel de sepiolita y paligorskita, manifiestan un carácter netamente dioctaédrico que se enriquece en magnesio en las proximidades del nivel con más paligorskita y además, la presencia de dolomita se asocia a la aparición de paligorskita. Llama la atención la casi inexistencia de otros filosilicatos cuando aparece este mineral.

La proporción de cuarzo y de feldespatos se sitúa en torno al 15% siendo menor en el nivel de sepiolita. La composición de las lutitas inferior y superior es muy similar presentando rasgos claramente detríticos con filosilicatos trioctaédricos, y un importante contenido en materiales detríticos. El cuarzo presenta un índice de

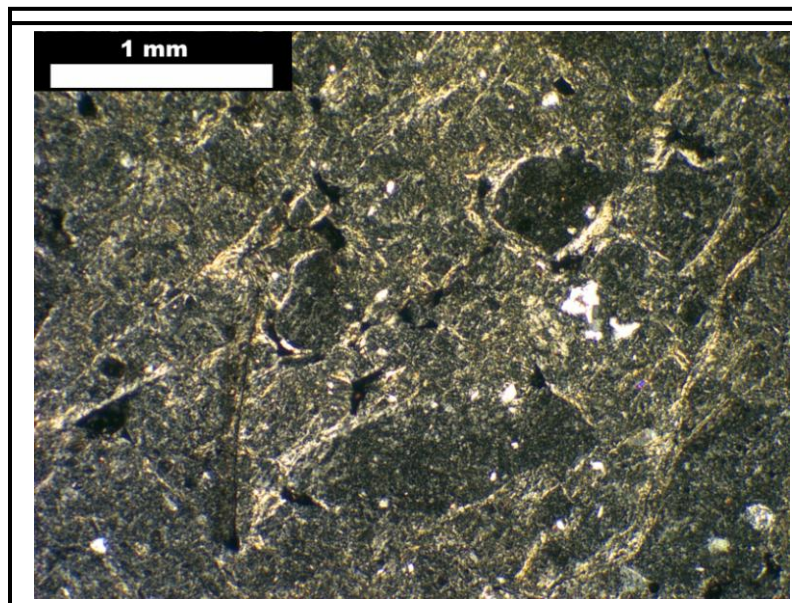
cristalinidad alto en todos los casos aunque llega a un valor mínimo cuando se analiza el techo del nivel mineralizado. La capa de sepiolita coincide con aquellos niveles donde es menor la relación de feldespato potásico a sódico ($FsK/FsNa$) y en este nivel desaparece la caolinita.

IV.4.3. Textura.

En el nivel intermedio se han realizado láminas delgadas correspondientes a:

- 1) la lutita situada a techo,
- 2) del nivel sepiolítico y
- 3) de la lutita del muro.

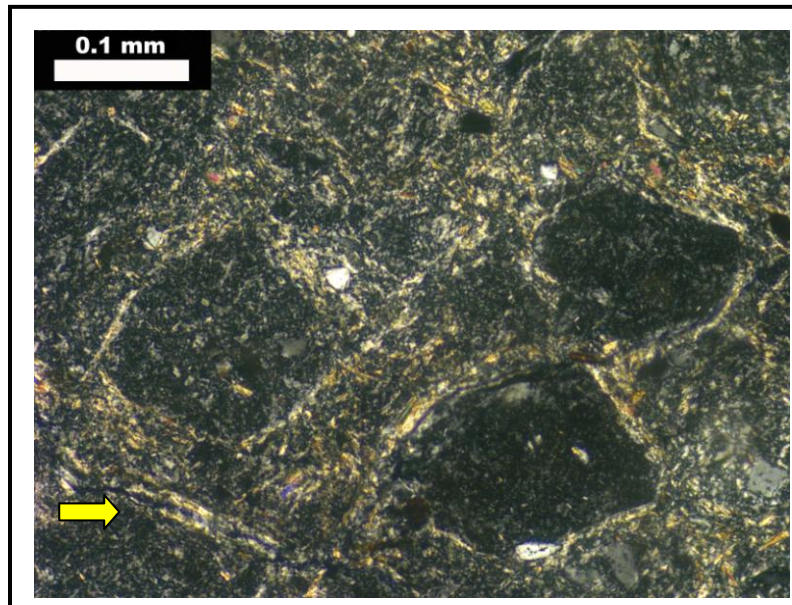
El techo del nivel sepiolítico se describe como una lutita con abundante cantidad de material detrítico (15%), si bien los carbonatos están presentes de manera testimonial (1%). Son evidentes las estructuras nodulares arcillosas, frecuentes a lo largo de todo el nivel, y asociadas, en muchos casos, a grietas de retracción (Fotografías 4.71 y 4.72).



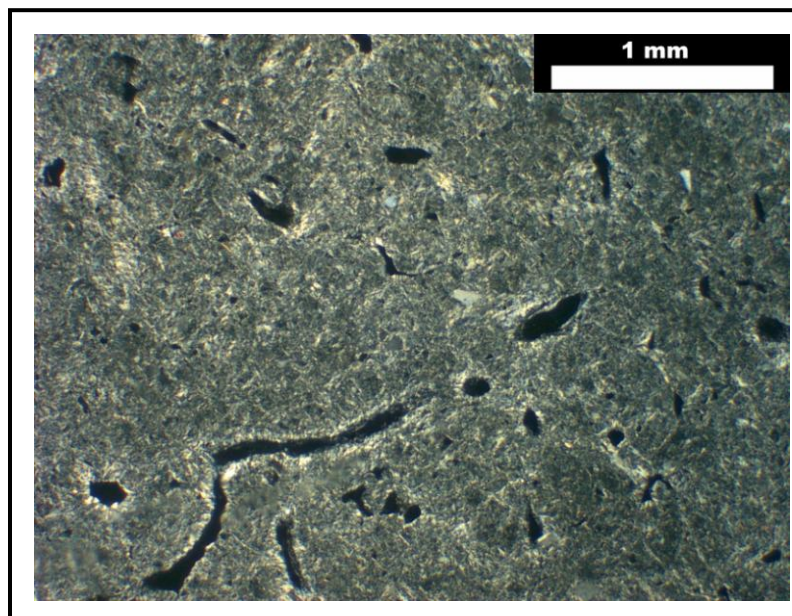
Fotografía 4.71. Muestra 25(1), lutita con abundantes huecos y morfologías nodulares. Fotografía tomada con luz polarizada.

En la muestra sepiolítica se reconoce una matriz arcillosa sin rasgos de procesos de alteración ni de disolución/precipitación. Los huecos son muy abundantes con tamaños de hasta 1,5 milímetros (Fotografías 4.73 y 4.74) y en muchas ocasiones aparecen vinculados con límites de morfologías nodulares cuyos bordes son ricos en

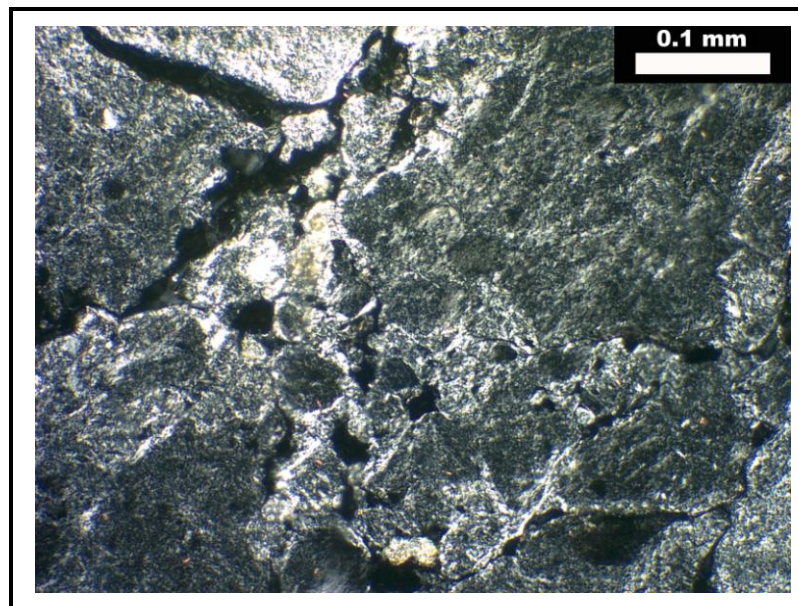
arcilla orientada (birrefringente), presumiblemente sepiolita. Los materiales detríticos son escasos y presentan tamaños de entre 100 y 150 μm .



Fotografía 4.72. Morfologías nodulares en las muestras 25 (1) lutíticas. La flecha señala una grieta de retracción. Fotografía tomada con luz polarizada.

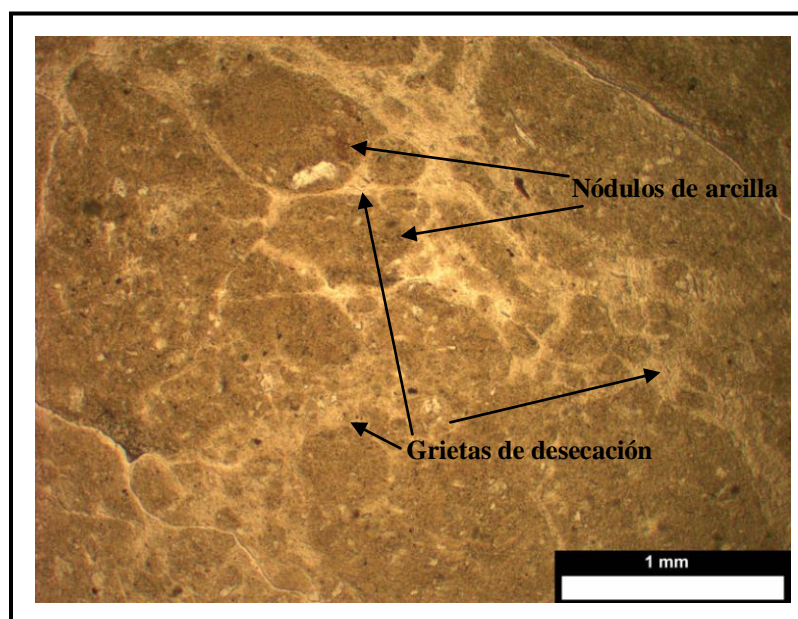


Fotografía 4.73. Alta porosidad de la muestra 26 (1) de naturaleza sepiolítica. Fotografía tomada con luz polarizada.

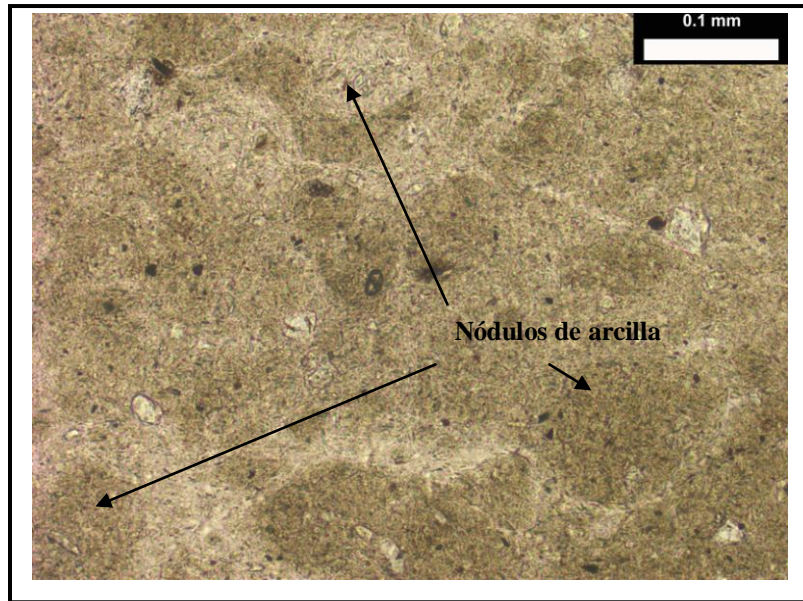


Fotografía 4.74. Huecos y morfologías nodulares en el segundo nivel sepiolítico, muestra 25 (3). Fotografía tomada con luz polarizada.

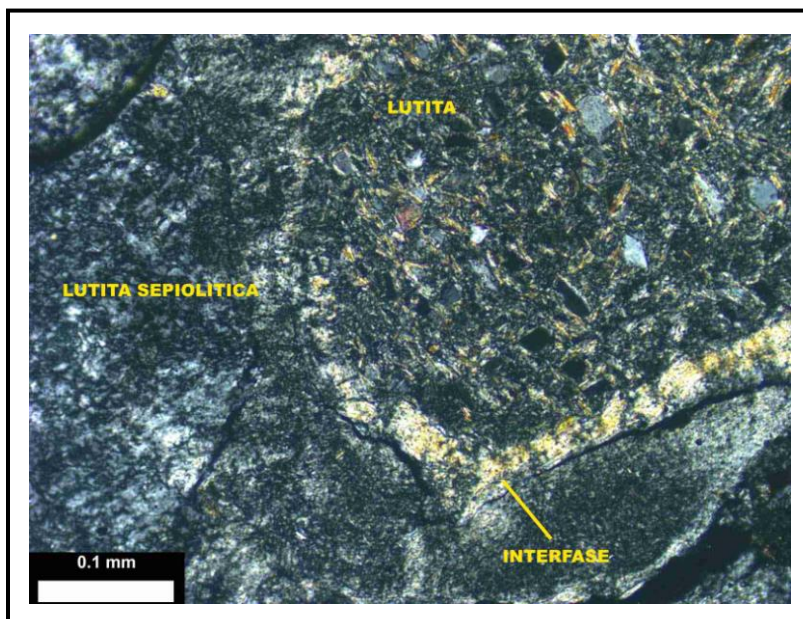
En la parte inferior del nivel aparecen también grietas de desecación y formación de nódulos de arcilla (Fotografías 4.75 y 4.76).



Fotografía 4.75. Grietas de desecación y formación de nódulos de arcilla en la muestra 26 (2). Fotografía tomada con luz blanca.



Fotografía 4.76. Formación de nódulos arcillosos en la parte inferior del nivel sepiolítico de la muestra 26 (2). Fotografía tomada con luz blanca.

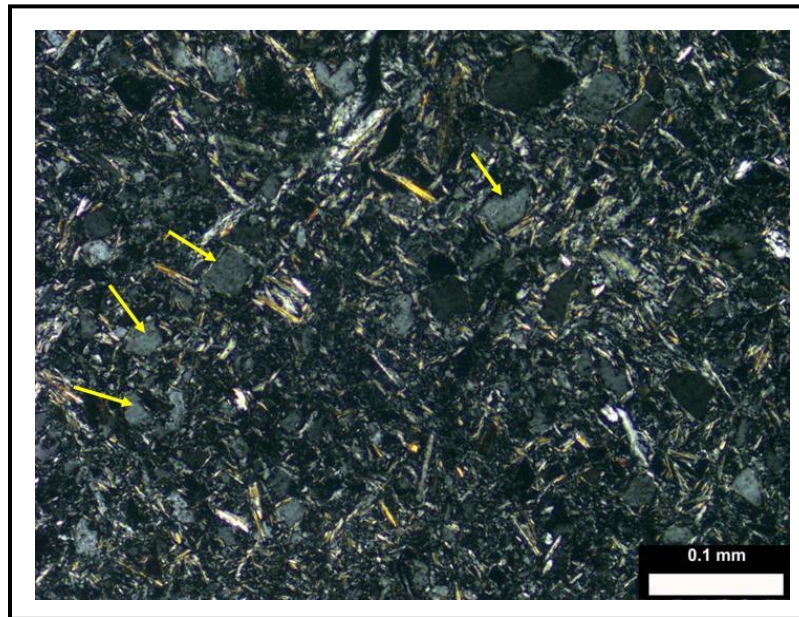


Fotografía 4.77. Detalle de la interfase entre la lutita sepiolítica (izquierda) y la lutita (derecha) (27 (1)). Fotografía tomada con luz polarizada.

La interfase entre la lutita sepiolítica y la lutita del muro puede verse en la Fotografía 4.77, donde se concentra la arcilla orientada. La lutita es rica en materiales

detríticos de tamaño arena fina (promedio de 77,5 μm). Los cristales de mica son bastante abundantes en la lutita y se orientan alineándose entre sí (Fotografía 4.78).

Es frecuente la existencia de grietas que alcanzan anchuras de 760 μm , en las que precipita la sepiolita, utilizando como núcleos de cristalización los bordes, cuyas superficies son muy reactivas por neutralización de las cargas electrostáticas.



Fotografía 4.78. Minerales detríticos en la lutita, muestra 27 (1), situada a muro del tramo. Fotografía tomada con luz polarizada.

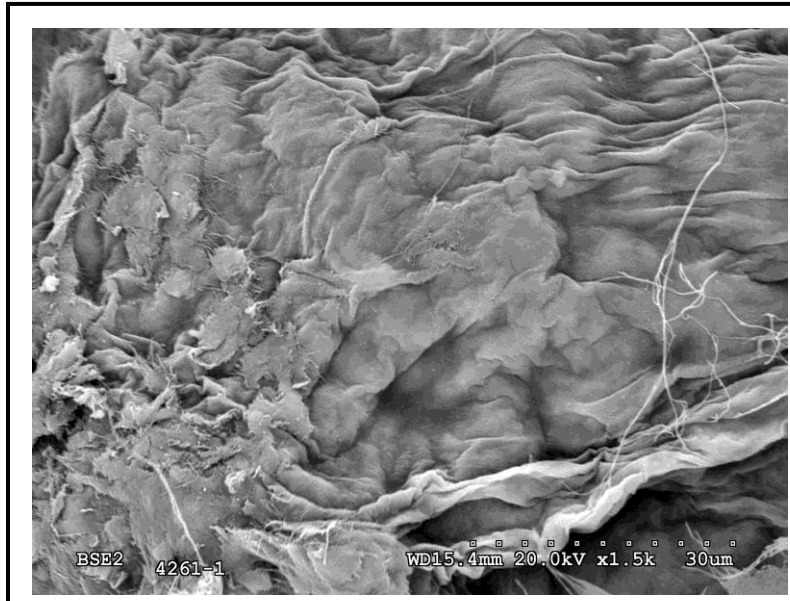
IV.4.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En este tramo se han realizado estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis puntuales de EDX sobre la denominada muestra 26, situada en la zona donde se identifica paligorskita. El interés de estudiar esta muestra se centra en localizar el mencionado mineral y estudiar su paragénesis, así como su composición química.

La arcilla presenta un aspecto masivo, en forma de láminas deformadas homogéneas que se adaptan al sustrato (Fotografía 4.79), formando tapices interrumpidos únicamente por zonas porosas en las que las láminas dan lugar a la formación de fibras (Fotografía 4.80).

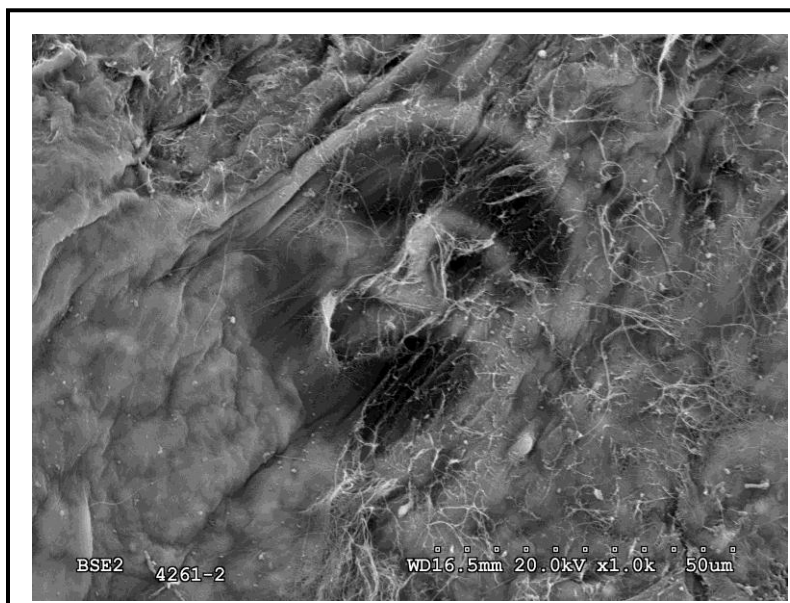
En realidad, las láminas están constituidas por haces densos de fibras, que pueden apreciarse en los extremos de las láminas como si fueran flecos. En la

Fotografía 4.80 se detectan poros en la matriz de arcilla lo que proporciona mayor superficie de borde y permite la observación de mayor cantidad de fibras.



Fotografía 4.79. Láminas arcillosas formadas por numerosos haces de fibras. Observación realizada con SEM.

La arcilla ofrece una composición rica en magnesio, si bien no se ha reconocido mediante SEM paligorskita, quedando reflejada ésta únicamente mediante difracción de Rayos X. En la Tabla IV.7 puede observarse la composición de la arcilla en la zona masiva y en la porosa.



Fotografía 4.80. Detalle de la zona de borde de la arcilla entorno a un hueco. Observación realizada con SEM.

Tabla IV.7. Composición química por EDX de la arcilla en la zona masiva (arcilla M) y en la zona porosa (Arcilla P) en la muestra 26.

Peso (%)	Arcilla P.	Arcilla M.
MgO	34,19 ± 0,10	34,01 ± 0,37
Al ₂ O ₃	2,06 ± 0,20	3,02 ± 0,10
SiO ₂	62,73 ± 0,10	61,25 ± 0,16
K ₂ O	-	0,91 ± 0,10
Fe ₂ O ₃	1,02 ± 0,20	0,81 ± 0,00

Como puede observarse las composiciones en ambas ubicaciones son similares aunque la zona porosa presenta un ligero enriquecimiento en magnesio respecto a la zona masiva. Los contenidos en aluminio son menores en la zona porosa y el potasio desaparece también en esta zona.

La fórmula química de la arcilla masiva se ajustaría a:



En la Tabla IV.8 se recoge la fórmula estructural de la arcilla de esta muestra realizada sobre las bases O₂₀(OH)₄ y O₃₀(OH)₃.

Tabla IV.8. Comparación entre la fórmula 2:1 esmectita y paligorskita. Cálculos hechos sobre las bases O₂₀(OH)₄ y O₃₀(OH)₃.

Peso (%)	Arcilla 2:1	Paligorskita
Si ⁴⁺	7,49	7,15
Al ³⁺	0,43	0,41
Fe ³⁺	0,07	0,07
Σ tet.	7,99	7,63
Al ³⁺	-	
Mg ²⁺	6,20	5,92
Fe ³⁺	-	
Σ oct.	6,20	5,92
K ⁺	0,14	0,13
Ca ²⁺	-	
Σ inter.	0,14	0,13
Si/Al	17,42	17,43

IV.5. Tramo superior (15,6 metros – 24,00 metros)

En este epígrafe se recoge el estudio del nivel mineralizado superior que tiene una potencia de 2,25 m (Figura 4.14). Se incluyen también los materiales que aparecen a muro y techo del nivel con un espesor total de 8,40 m para analizar en detalle su evolución.

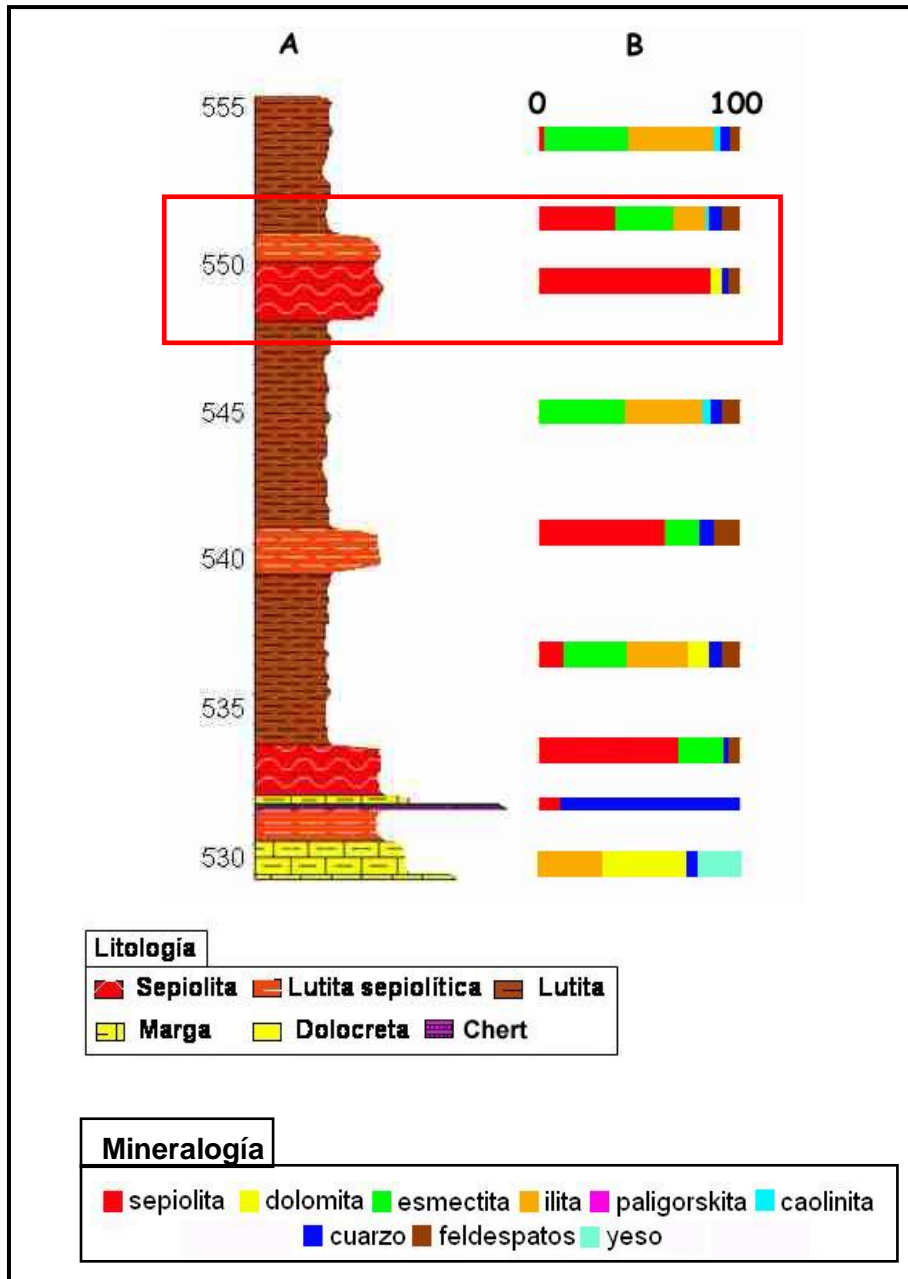


Figura 4.14. Perfil litológico del sondeo seleccionado y composición mineralógica media de los niveles muestreados (A: Litología, B: Mineralogía).

IV.5.1. Litología.

Se han diferenciado ocho unidades litológicas, algunas de las cuales muestran variaciones texturales que permiten seleccionar 19 muestras, cuyas características y situación se describen a continuación:

11.- Lutita masiva algo laminada:

11 (1), zona laminada (15,60m -15,70 m).

11 (2), zona masiva (16,60m -16,70m).

12.- Lutita de aspecto grumoso con inclusiones de carbonatos en la base:

12 (1), lutita grumosa (17,20m -17,30m).

12 (2), lutita con carbonatos (17,95m -18,00m).

13.- Lutita verdosa con intercalaciones irregulares de carbonatos.

13 (1), lutita verdosa laminada a techo (1 cm), el resto masiva y se enriquece progresivamente en carbonatos (18,20m -18,30m).

13 (2), lutita verdosa oscura con nódulos de hasta 1 cm (18,50m -18,60m).

13 (3), lutita verdosa oscura con nódulos finos dispersos (18,80m -18,90m)

14.- Lutita gris verdosa con nódulos dispersos de carbonatos. En la base crema compacta de grano muy fino.

14 (1), lutita gris verdosa (19,30m -19,40m).

14 (2), lutita crema grano fino(19,90m -19,95m).

15.- Lutita de color ligeramente amarillo (20,40m - 20,90m), a muro algo carbonatada.

Muestra en la parte central (22,55m - 20,65m).

16.- Lutita de color amarillo rosado, compacta a veces brechoide (20,90m - 21,90 m).

17.- Lutita de color amarillo, compacta con venas rosadas.

17 (1), lutita crema compacta con venas finas (22,10m - 22,15m).

17 (2), similar a la anterior pero más ligera (22,30m - 22,35m).

17 (3), lutita crema con abundantes venas (22,50m - 22,55m).

17 (4), lutita crema con venas gruesas rosas (22,70m - 22,75m).

17 (5), lutita crema verdosa con venas blancas (22,85m - 22,90m).

18.- Lutita de color amarillo verdoso, que pasa a verde oscura. En la base aparece una lutita gris verdosa limosa compacta.

18 (1), lutita amarillo verdosa con grumos pequeños (22,95m - 23,00m).

18 (2), lutita verde oscura con venas y huecos (23,30m - 23,35m).

IV.5.2. Composición mineralógica.

La composición mineralógica determinada por difracción de Rayos X de las muestras estudiadas en este tramo se recoge en la Tabla IV.9.

Tabla IV.9. Resultados de los análisis mineralógicos por difracción de Rayos X de los materiales del tramo superior.

Muestra	Cota (m)	Sep (%)	Caol (%)	Esm (%)	Ilita (%)	Dol (%)	Cuarzo (%)	FN a (%)	FK (%)	Anal (%)
11 (1)	555,57	1	2	44	47	0	2	3	1	-
11 (2)	555,17	-	2	36	33	24	2	1	1	1
12 (1)	554,47	5	-	59	16	1	6	9	3	1
12 (2)	553,87	6	-	58	16	5	6	5	3	1
13 (1)	553,17	11	-	60	18	5	3	5	2	-
13 (2)	552,67	16	-	48	10	17	4	4	1	-
14 (1)	551,87	41	-	40	12	1	4	2	-	-
14 (2)	551,27	32	-	18	2	44	3	1	-	-
15	550,67	34	-	31	16	10	4	2	3	-
16	550,52	84	-	-	-	6	6	4	0	-
17 (3)	549,27	97	-	-	-	1	1	1	0	-
17 (4)	548,77	88	-	-	-	2	6	2	2	-
17 (5)	548,67	72	-	21	-	1	5	1	0	-
18 (1)	548,27	96	-	1	-	0	1	1	1	-
18 (2)	548,17	5	5	37	37	0	9	6	1	-

Sep: sepiolita; Caol: caolinita; Esm: esmectita; Dol: dolomita; Anal: analcima

En la Figura 4.15 se recoge la litología y la composición mineralógica del tramo superior, así como las estructuras sedimentarias a lo largo del mismo. Puede observarse como, a medida que aumenta el contenido en sepiolita, disminuye el de esmectita.

La composición mineralógica permite diferenciar tres litofacies:

- a) Lutita con ilita-esmectita en proporciones similares (37-47%) y minerales detríticos (7-15%). Aparecen a muro y techo del tramo.
- b) Lutita margosa sepiolítica, esmectita (18-60%), dolomita (1-40%), sepiolita (5-41%), ilita (2-16%), minerales detríticos (4-9%) y analcima (1-3%). Situada a muro de la anterior, observándose que cuando aumenta el contenido en sepiolita, disminuye la proporción de esmectita, ilita y de minerales detríticos.
- c) Sepiolita masiva (72-97%), acompañada ocasionalmente de esmectita (0-21%), minerales detríticos (3-12%) y dolomita (0-6%). Coincide con la base del tramo, y destaca la ausencia casi total de esmectita, ilita y dolomita.

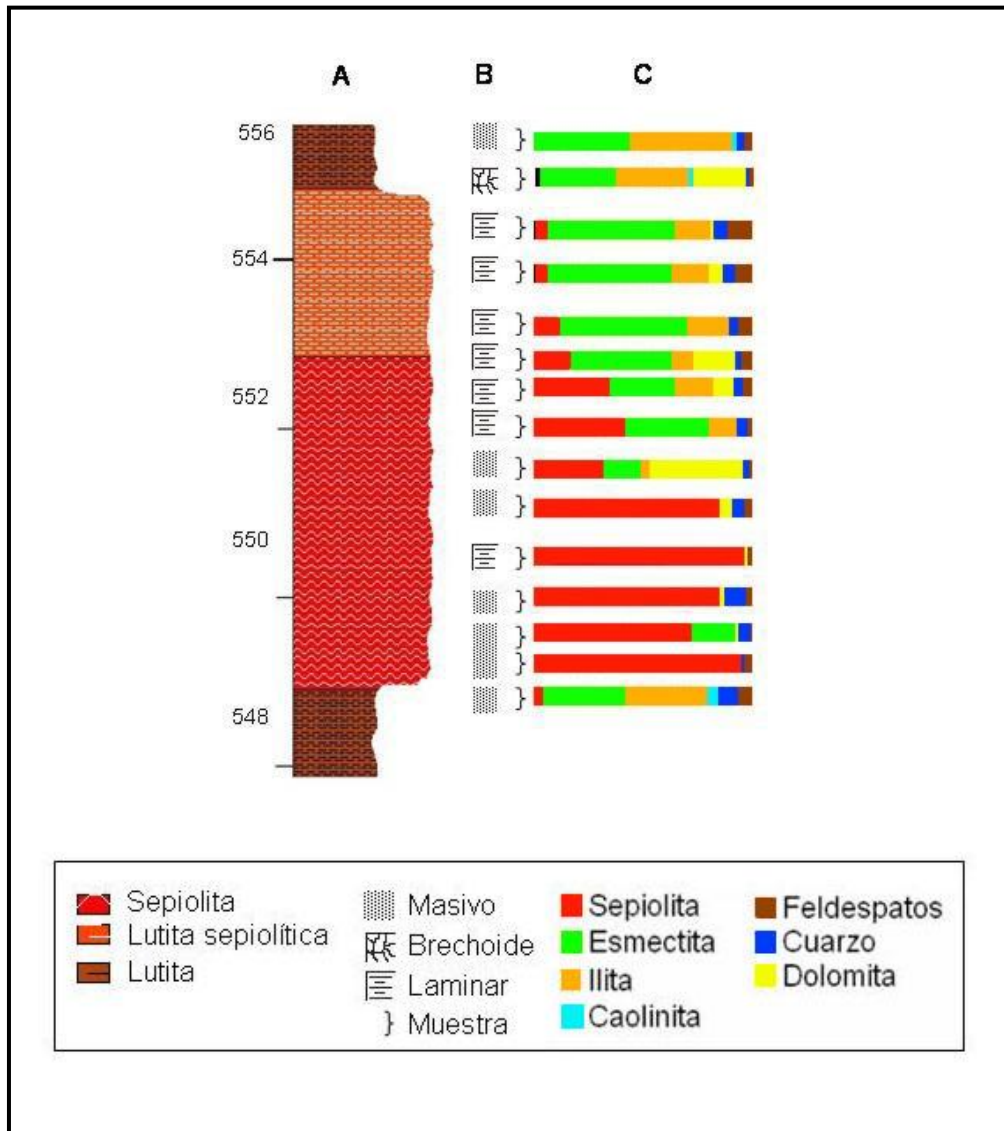


Figura 4.15. Tramo intermedio del sondeo. A: Litología, B: Rasgos sedimentológicos, C: Mineralogía

La deconvolución de las reflexiones (060) de los filosilicatos, obtenidas a partir de los difractogramas de polvo en Difracción de Rayos X se recogen en la Figura 4.16.

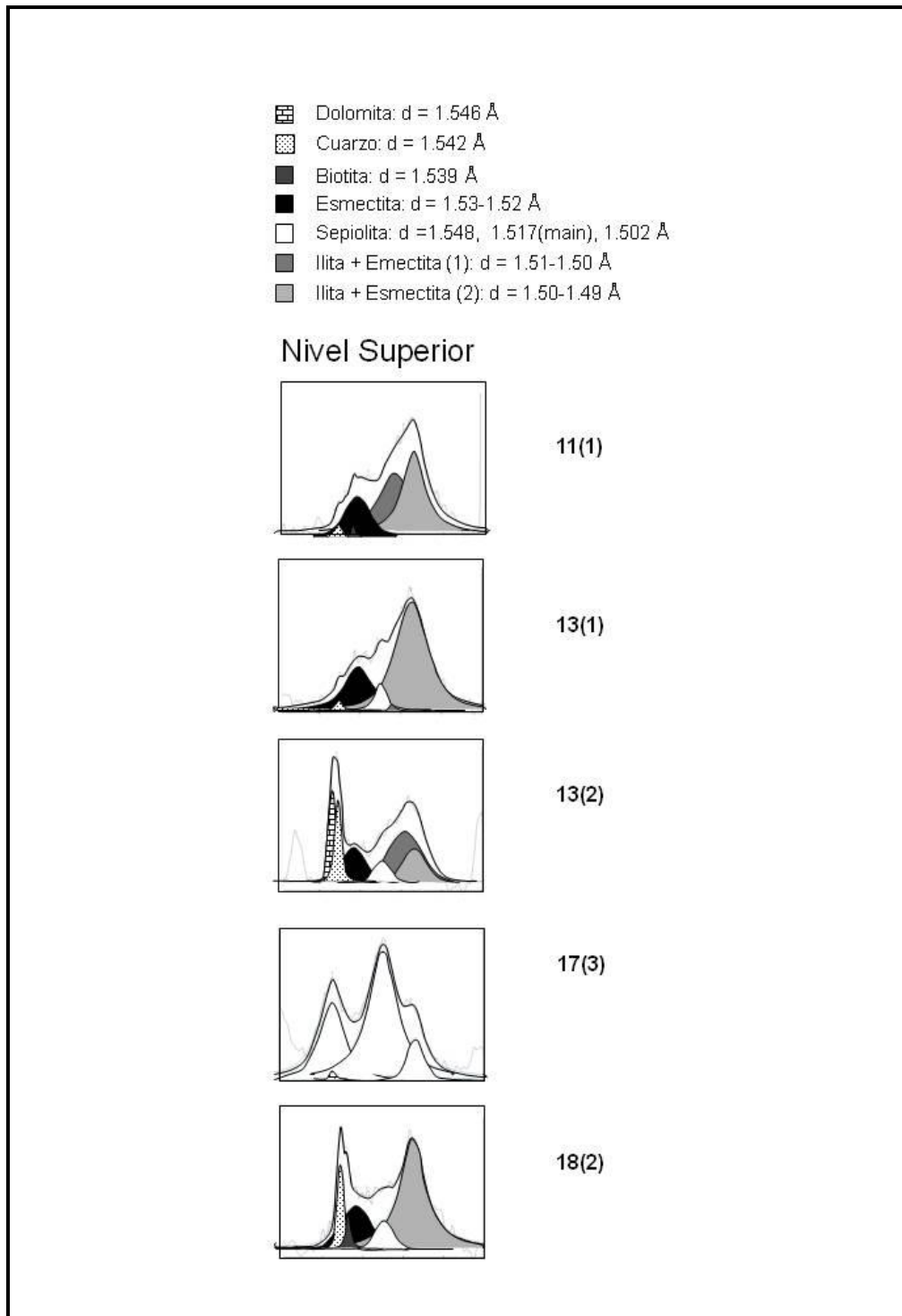


Figura 4.16. Deconvolución de la zona donde se registran las reflexiones (060) de los filosilicatos.

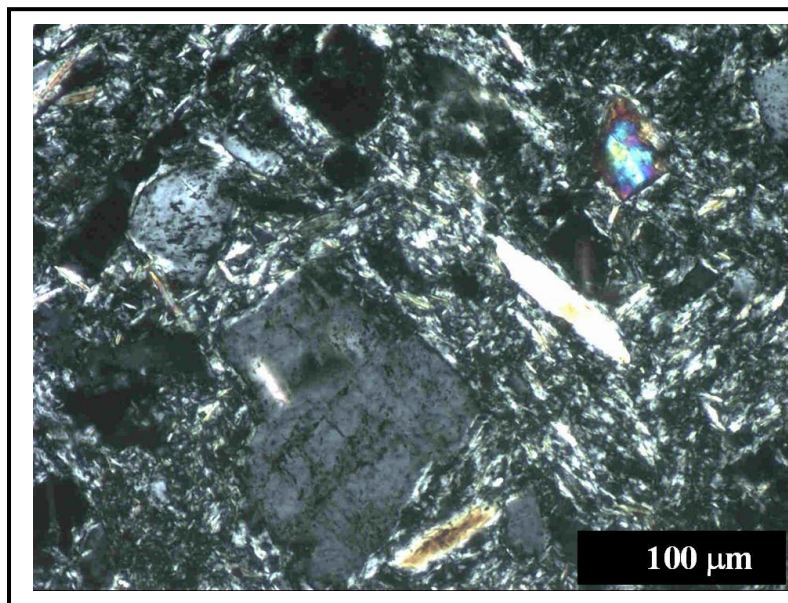
En la Figura 4.16 se observa como a medida que se incrementa el contenido en sepiolita va disminuyendo el efecto de la illita férrica a $1,51\text{\AA}$, a la vez que la esmeclita trioctaédrica ($1,53\text{\AA}$). Las fases de illita y esmeclita dioctaédrica desaparecen también cuando la sepiolita es mayoritaria.

IV.5.3. Litofacies

Las características texturales se han estudiado mediante microscopía óptica de polarización y MEB con análisis EDAX incorporado, en lámina delgada y en granos y partículas, obtenidas por sedimentación y fragmentación.

IV.5.3.1. Lutita ilita - esmectita

En el techo, la lutita manifiesta textura masiva compacta, formada por una matriz arcillosa, que engloba granos detríticos y laminas de mica dispersos, de tamaño muy fino, en general inferior a 0,1 mm. La lutita de la base tiene una textura grumosa y frecuentes huecos, apreciándose en la matriz procesos de recristalización u orientación preferente de filosilicatos arcillosos, y abundantes minerales detríticos de tamaños inferiores a 0,2 mm, que muestran contornos difusos debido a procesos de disolución superficiales (Fotografía 4.81).



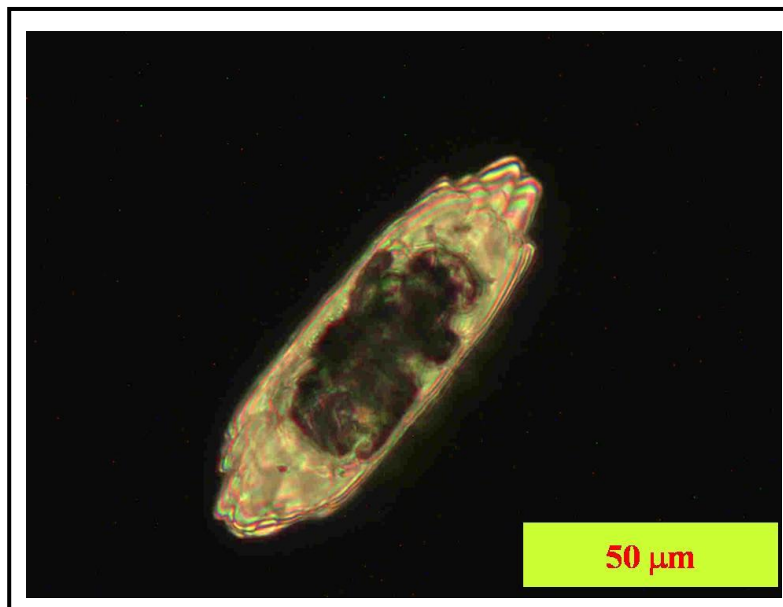
Fotografía 4.81. Minerales detríticos corroídos. Fotografía tomada con luz polarizada.

IV.5.3.2. Lutita margosa sepiolítica.

Este conjunto se caracteriza por la textura variada dependiente de los componentes. Cuando predominan las esmectitas, la textura es masiva con grano muy fino y ligera laminación, que se transforma en grumosa al enriquecerse progresivamente en carbonatos. Éstos aparecen en pequeña proporción como granos aislados dentro de la matriz arcillosa y se van agrupando formando aglomerados que

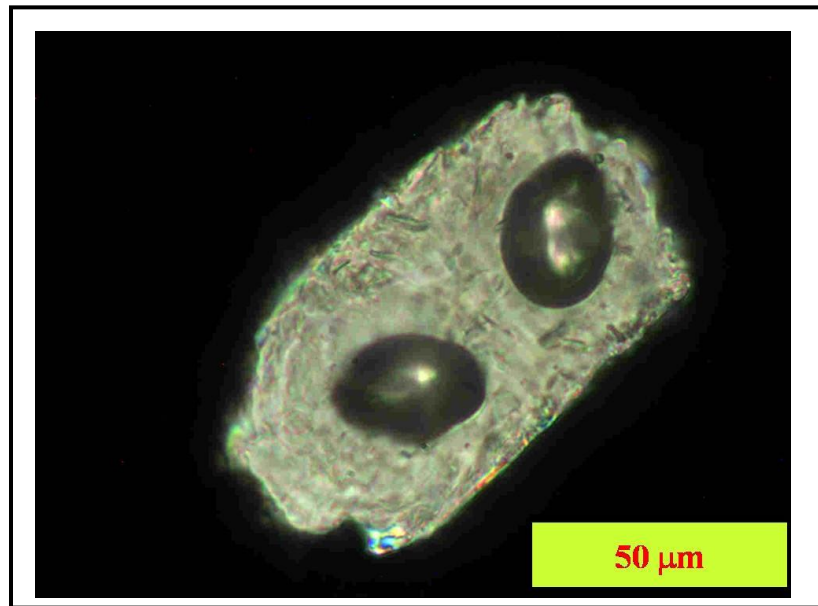
se acomodan entre los grumos de arcilla o rellenando grietas cuando son más abundantes. Si la concentración es mayor se forman nódulos de dimensiones centimétricas, constituidos por aglomerados de granos similares a los anteriormente descritos, aunque entre los nódulos quedan restos arcillosos irregulares. La presencia de sepiolita se identifica con la aparición de fases birrefringentes que rodean a los carbonatos o a los grumos de arcilla.

La dolomita aparece en granos con formas ovoideas de 20-150 μm de largo por 15-70 μm de ancho, con zonas huecas en el interior, a veces subsféricas, que forman un doble lóbulo (Fotografías 4.82 y 4.83). Estas morfologías se han asociado con la actividad de bacterias que sirven de soporte al desarrollo de estas estructuras denominadas "biomorfos". También se observan granos aislados redondeados consistentes en dolomita de 2-4 μm de tamaño y aglomerados irregulares de biomorfos recristalizados que se concentran en las grietas.

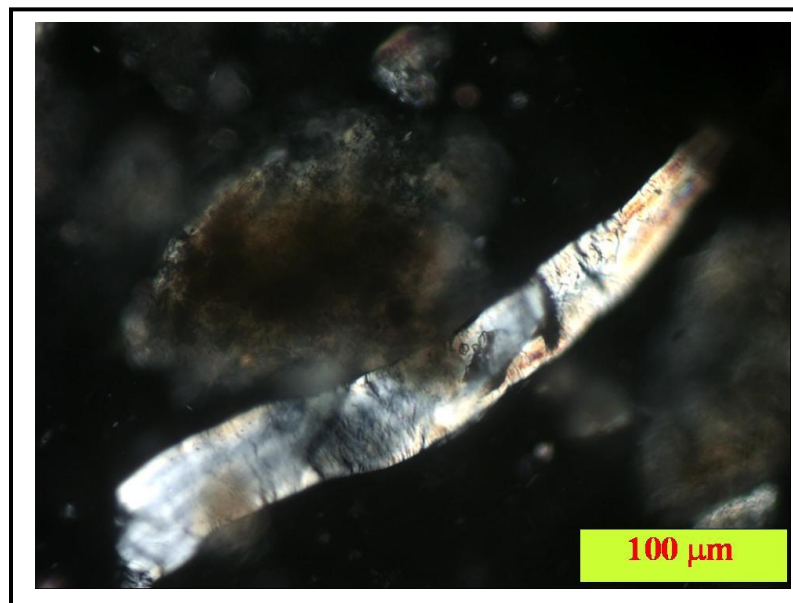


Fotografía 4.82. Biomorfo de dolomita. Fotografía tomada con luz polarizada.

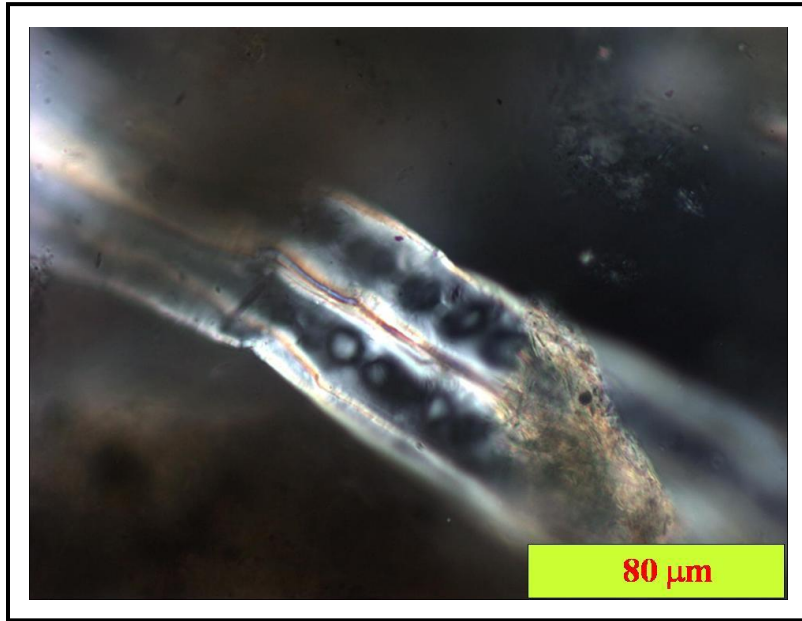
Entre la matriz arcillosa es posible observar fragmentos de filamentos de cerca de 300 μm de longitud con estructuras internas, donde se reconocen lóbulos subsféricos similares a los encontrados en los biomorfos, que confirmarían su origen orgánico (Fotografías 4.84 y 4.85). Estas morfologías frecuentemente aparecen asociadas a los biomorfos y mineralizadas en superficie, donde se detectan pequeños cristales y láminas muy finas, posiblemente de partículas arcillosas (Fotografía 4.86).



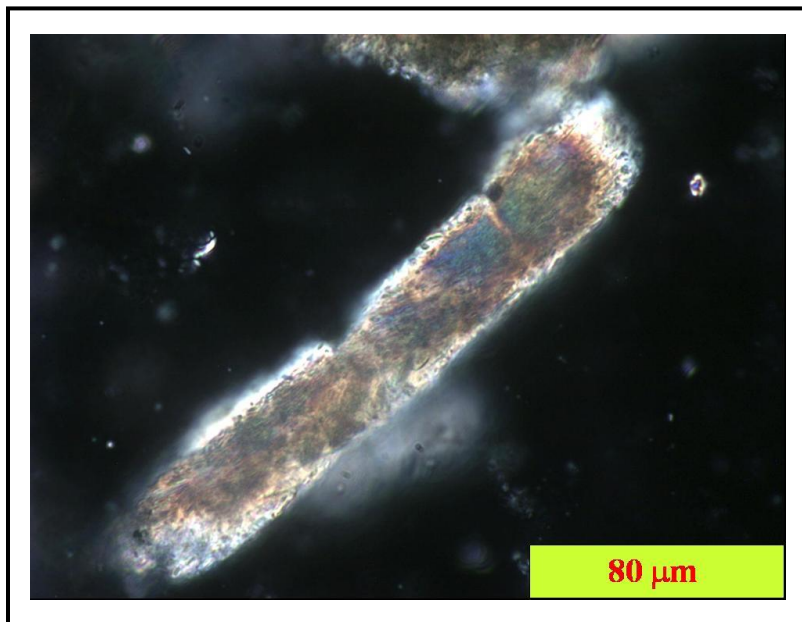
Fotografía 4.83. Biomorfos de dolomita con inclusiones en doble lóbulo. Fotografía tomada con luz polarizada.



Fotografía 4.84. Filamentos microscópicos en la matriz arcillosa. Fotografía tomada con luz polarizada.



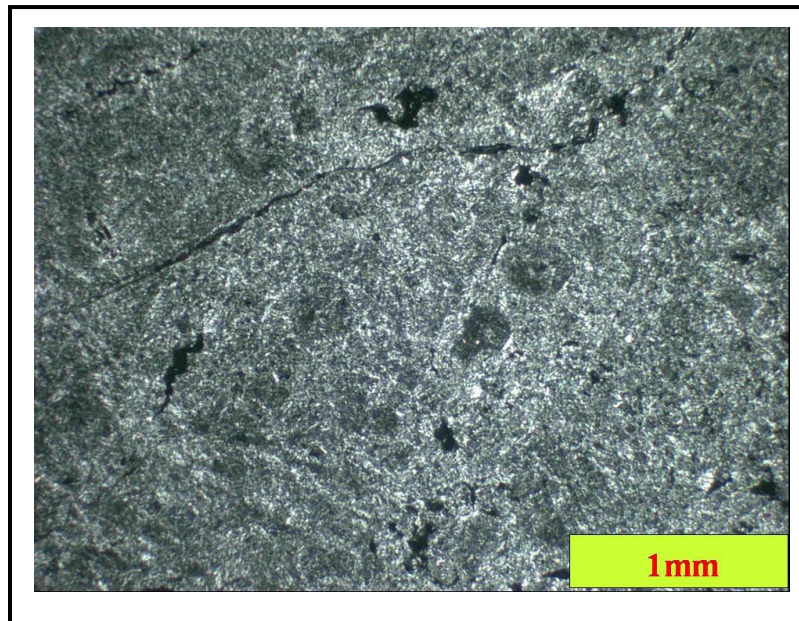
Fotografía 4.85. Lóbulos en el interior de los filamentos. Fotografía tomada con luz polarizada.



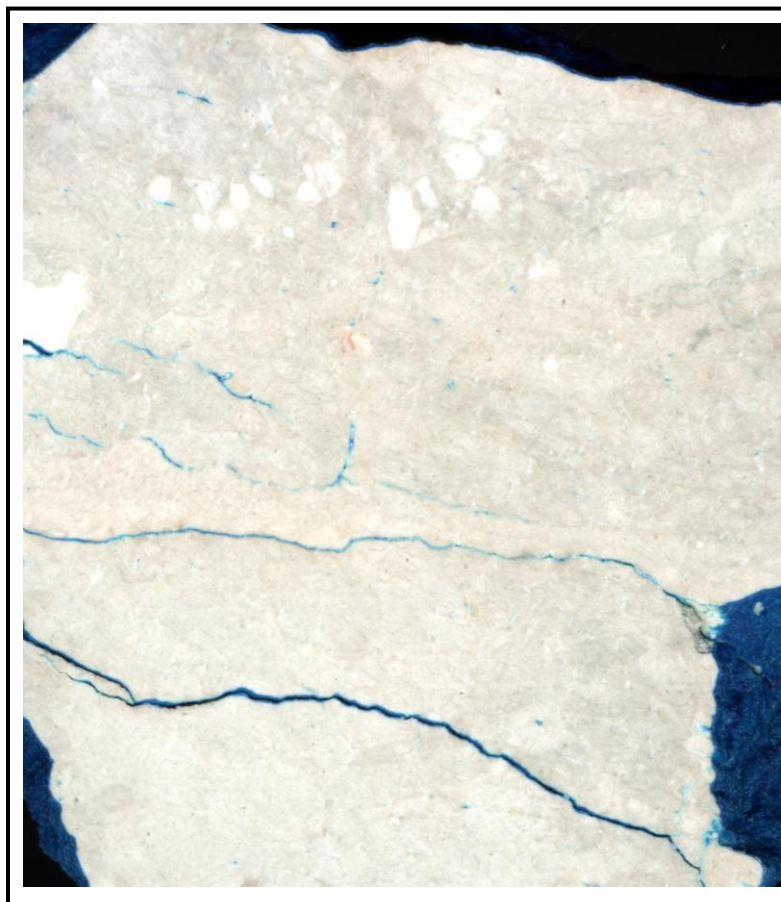
Fotografía 4.86. Filamentos mineralizados. Fotografía tomada con luz polarizada.

IV.5.3.3 Sepiolita masiva.

El nivel correspondiente a sepiolita masiva es muy homogéneo, con abundantes huecos y zonas porosas (Fotografía 4.87). En la Fotografía 4.88 pueden observarse poros de pequeño tamaño resaltados con azul de metileno sobre una superficie pulida, identificados en la muestra 17 (3).



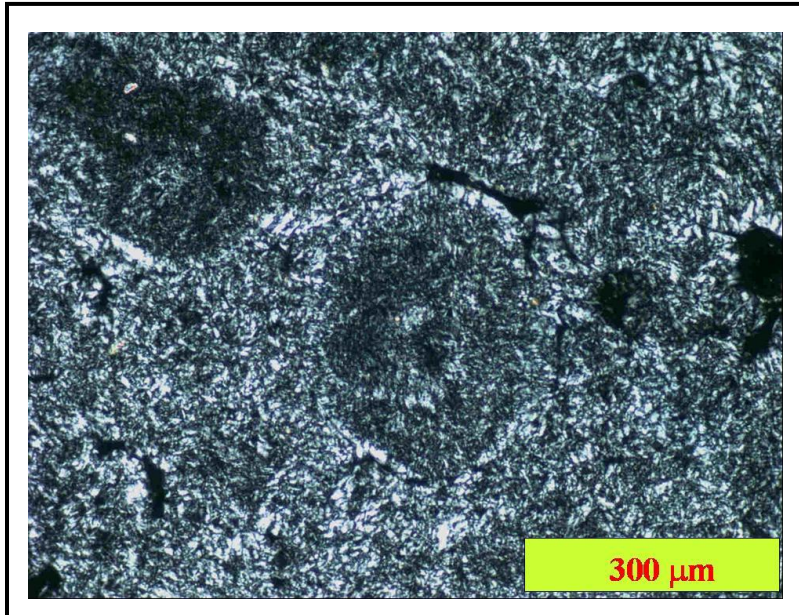
Fotografía 4.87. Textura de la sepiolita masiva con abundantes huecos y zonas porosas. Fotografía tomada con luz polarizada.



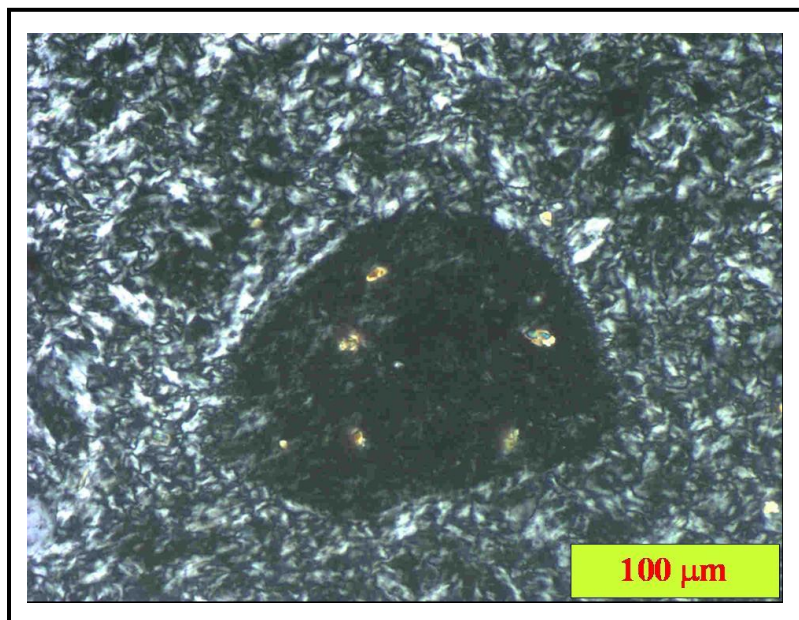
Fotografía 4.88. Superficie pulida de la muestra 17 (3). Se resaltan con azul de metileno los poros.

En los bordes de los huecos se reconocen morfologías redondeadas similares a los biomorfos descritos anteriormente en las lutitas margosas sepiolíticas (Fotografía

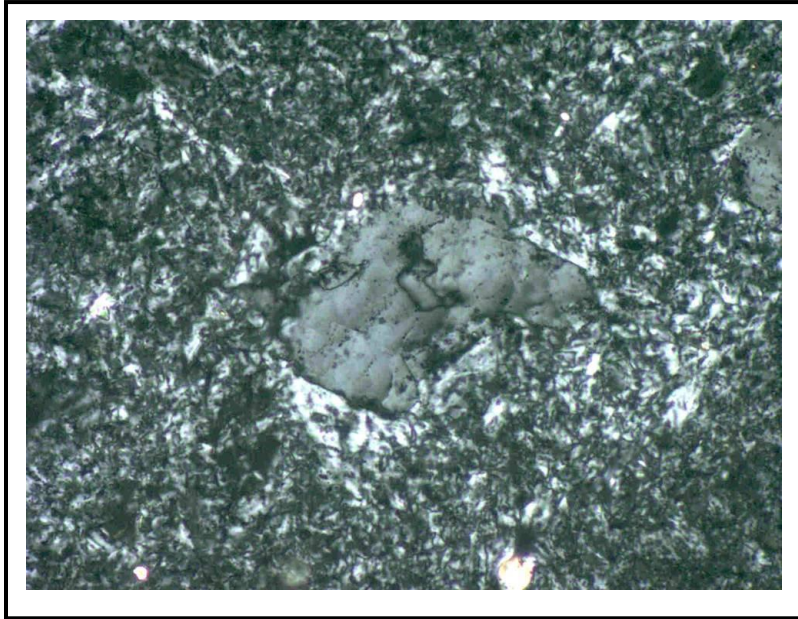
4.89). En algunas muestras se observan nódulos arcillosos que conservan granos aislados de dolomita (Fotografía 4.90). Los minerales detríticos son muy escasos y la dolomita prácticamente inexistente, pudiendo identificarse algún relictos micrítico en zonas puntuales. Esporádicamente aparecen huecos rellenos de yeso (Fotografía 4.91).



Fotografía 4.89. Morfologías ondulares similares a biomorfos. Fotografía tomada con luz polarizada.



Fotografía 4.90. Nódulo arcilloso con granos de dolomita. Fotografía tomada con luz polarizada.



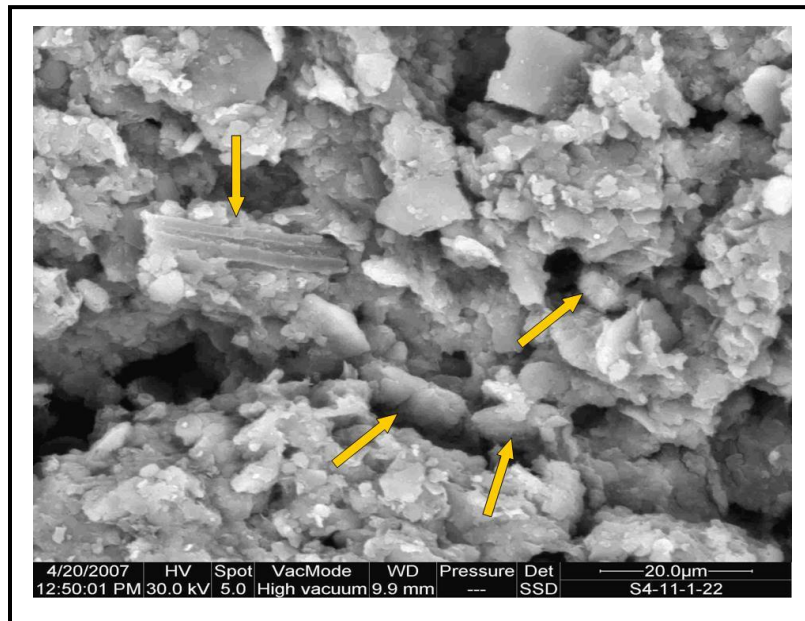
Fotografía 4.91. Poros rellenos de yeso. Fotografía tomada con luz polarizada.

IV.5.4. Microscopia eletrônica de barrido (SEM).

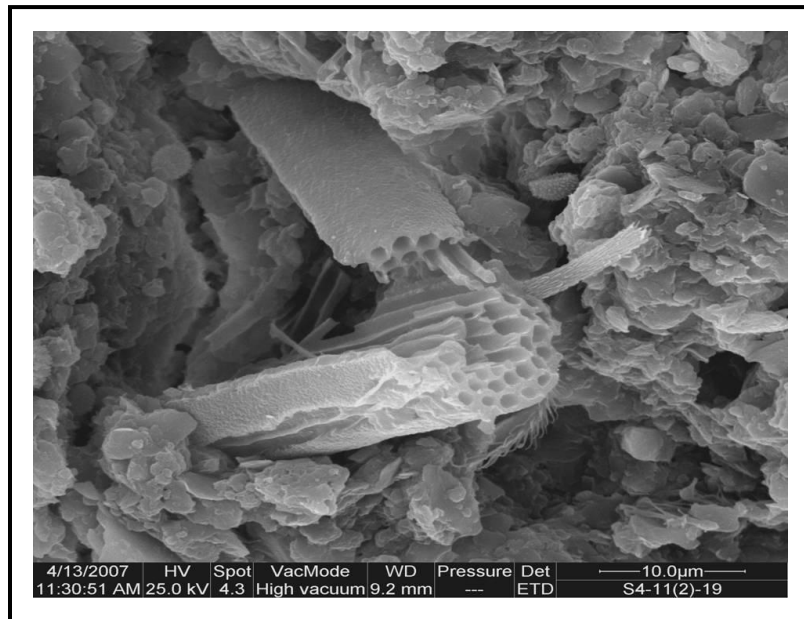
Las diferentes litofacies se han estudiado en muestras totales y en fracciones individuales cuando contenían dolomita; estas últimas obtenidas previa dispersión y separación por sedimentación.

IV.5.4.1. Lutita ilita - esmectita.

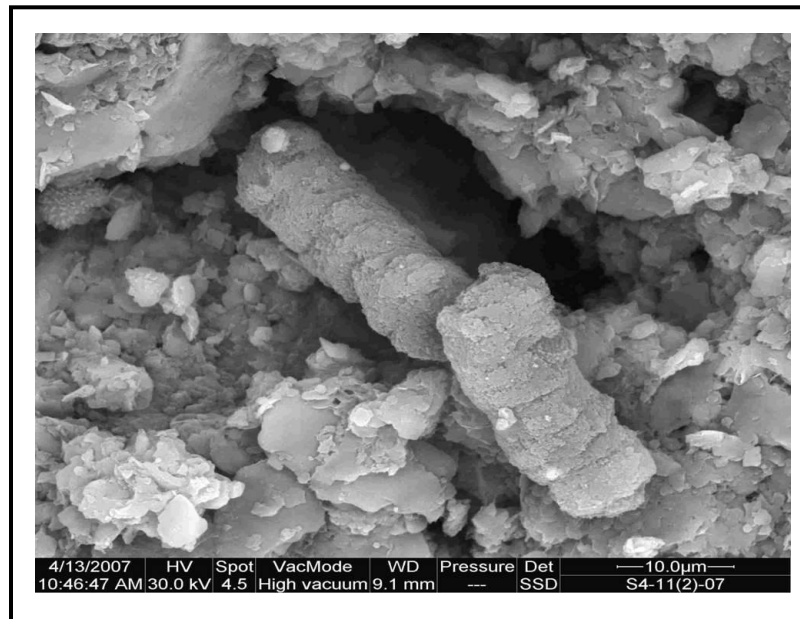
El material estudiado aparece fragmentado en grumos irregulares debido a la presencia de grietas de desecación. Los acúmulos muestran una ligera laminación resaltada por la presencia de cristales de mica, que alcanzan de 5 a 30 μm de tamaño. Paralelas a la laminación o entre las grietas de desecación se identifican, ocasionalmente, formas cilíndricas de 30-70 μm de largo por 15-20 μm de diámetro (Fotografía 4.92), algunas de las cuales poseen estructuras internas tubulares (uni o pluricelulares) que recuerdan a las diatomeas (Fotografía 4.93); el resto de los materiales presentes son masivos con aparentes granos que exhiben una grosera estratificación (Fotografías 4.94 y 4.95).



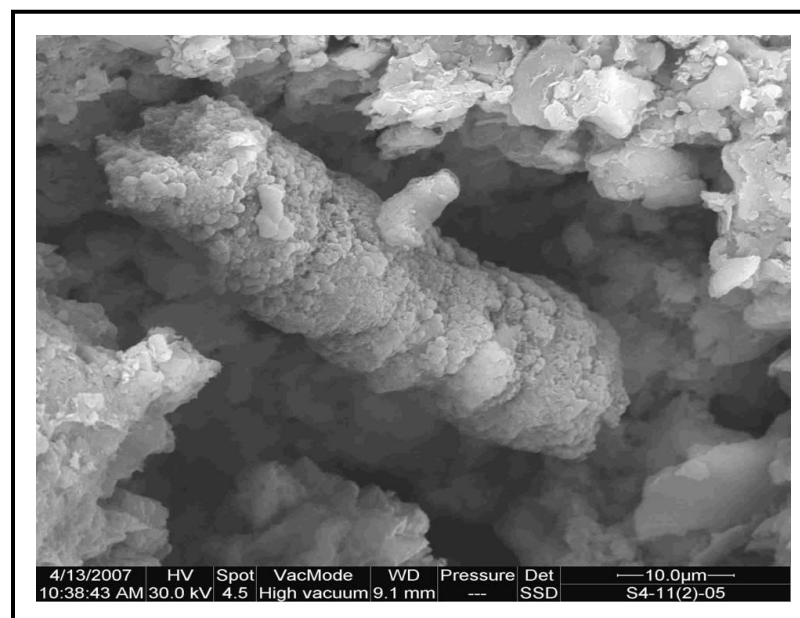
Fotografía 4.92. Morfologías cilíndricas. Observación realizada con SEM.



Fotografía 4.93. Morfologías cilíndricas. Observación realizada con SEM.



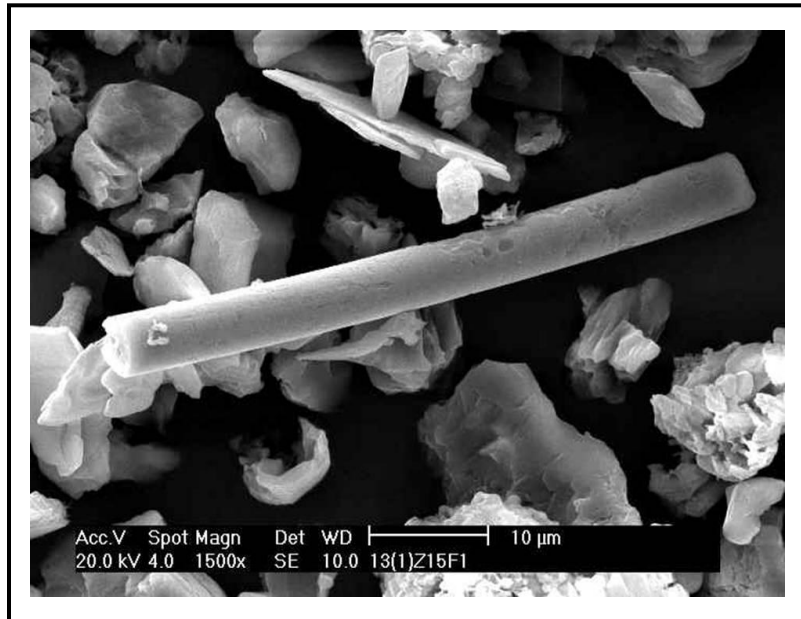
Fotografía 4.94. Morfologías cilíndricas masivas. Observación realizada con SEM.



Fotografía 4.95. Morfologías cilíndricas masivas. Observación realizada con SEM.

Entre los granos separados por sedimentación se observan filamentos cilíndricos mineralizados de unas 5 µm de diámetro (Fotografía 4.96). En la tabla IV.10

figuran valores medios de los análisis realizados con EDX en la superficie de las formas cilíndricas.



Fotografía 4.96. Filamento mineralizado. Observación realizada con SEM.

Tabla IV.10. Composición química de morfologías cilíndricas.

Peso (%)	Fotografía 12(*)	Masiva- F13	Masiva-F 14
CO ₂	n.d.	92,52	84,98
Na ₂ O	n.d.	0,32	0,41
MgO	7,41	0,35	0,89
Al ₂ O ₃	20,26	0,37	1,18
SiO ₂	45,03	0,63	2,32
P ₂ O ₅	n.d.	1,74	2,85
SO ₃	n.d.	1,46	2,03
K ₂ O	0,86	2,22	4,65
CaO	26,43	0,17	0,28
Fe ₂ O ₃	n.d.	0,21	0,41

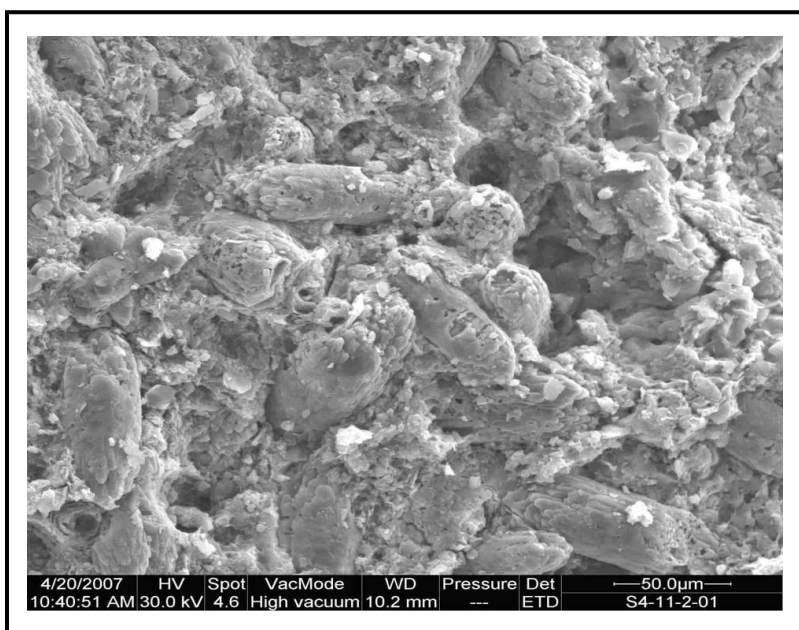
(*) En todos los análisis se ha excluido el carbono orgánico.
n.d.: no detectado

El alto contenido en carbono orgánico pone de manifiesto la influencia de la biomasa, presumiblemente procedente de la actividad de microorganismos, en el desarrollo de estas partículas, donde también aparecen cantidades significativas de P y S, elementos afines a diferentes biomoléculas, que apoyan esta idea. Así mismo, el notable enriquecimiento en silicio en las estructuras tubulares y filamentos sugiere la

posible presencia de estructuras filamentosas características de las sustancias exopoliméricas (EPS) de bacterias o microalgas similares a las diatomeas.

IV.5.4.2. Lutita margosa sepiolítica.

En las margas se observa una matriz arcillosa con agrupaciones de pequeño tamaño próximas a 10-30 μm y formas ovoides con una estructura más compacta, de composición dolomítica (biomorfos), aislados o en agrupaciones desordenadas (Fotografía 4.97). El tamaño de los biomorfos varía entre 20/30 μm de largo por 15/20 μm de diámetro para los más pequeños y hasta 120-150 μm de largo por 50-80 μm de diámetro, los mayores. La parte más externa de estas formaciones muestra, a veces, un recubrimiento que tapiza total o parcialmente la superficie. En general, los tamaños de los biomorfos de menor tamaño poseen superficies porosas, mientras que los más grandes son compactos.

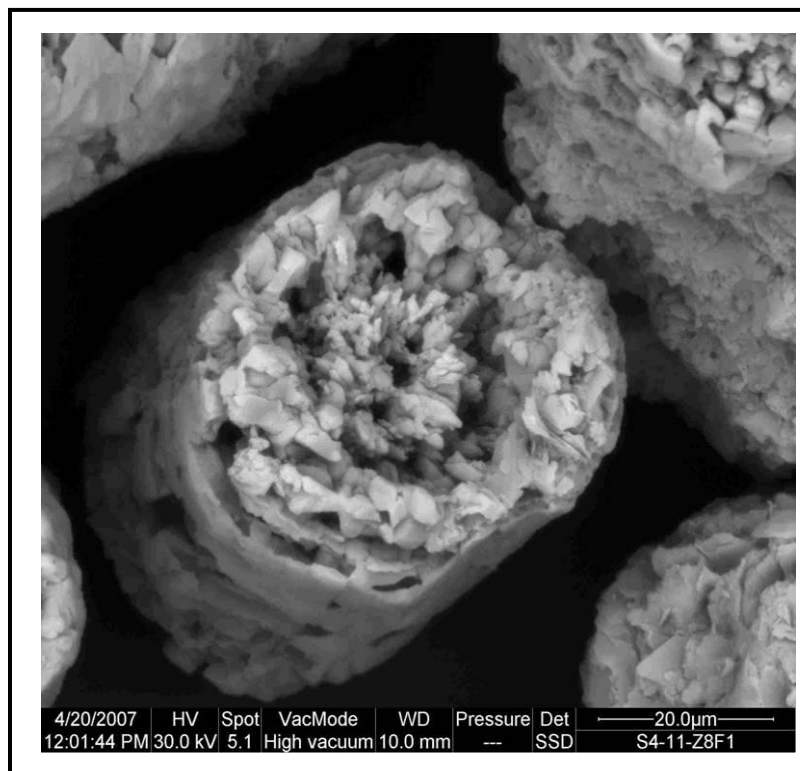


Fotografía 4.97. Biomorfos de dolomita en la matriz arcillosa. Observación realizada con SEM.

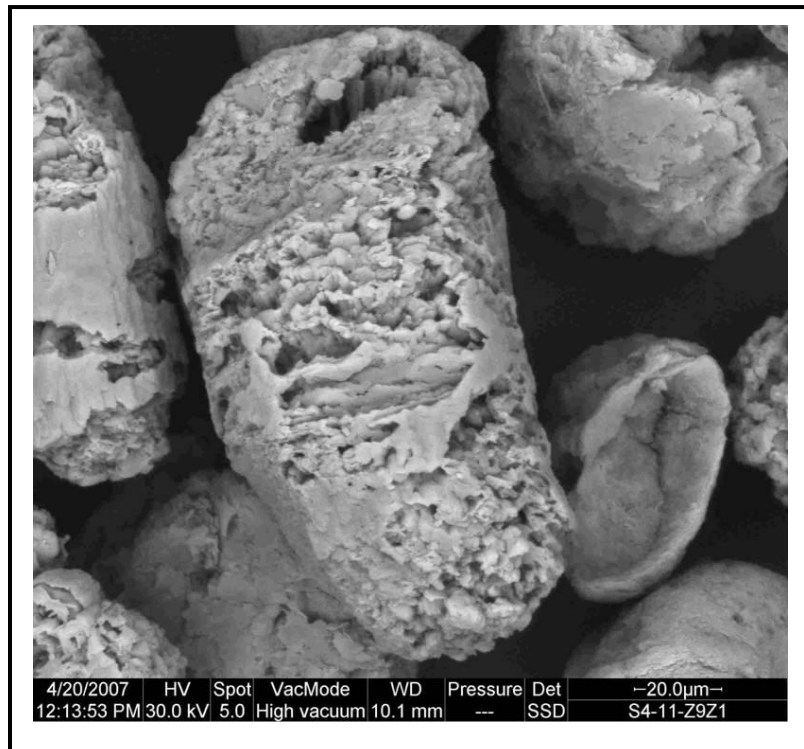
Los biomorfos más pequeños se observan con rellenos cristalinos de granos sueltos de dolomita (Fotografía 4.98). En el interior, la dolomita se manifiesta como cristales anhedrales de 2-4 μm con numerosos huecos, que aumentan de tamaño hacia el borde, alcanzando las 5-10 μm y reduciéndose la porosidad. Cuando en el interior de los biomorfos predominan los cristales más pequeños, éstos aparecen con una ligera laminación perpendicular al eje mayor del biomorfo (Fotografía 4.99), que se pierde al incrementarse el tamaño; este proceso es similar al observado anteriormente

en las morfologías cilíndricas que no contenían dolomita (Fotografía 4.95). Estos biomorfos se han separado por un proceso repetido de dispersión y sedimentación para eliminar la fracción limoarcillosa (<0.5 micras). En ellos se ha medido la superficie específica mediante adsorción de nitrógeno, obteniéndose valores de 10 - 20 m²/g. Esta superficie es compatible con la presencia de cristalitas de dolomita con tamaño menor a las 6 micras, que constituyen las unidades esenciales de los biomorfos.

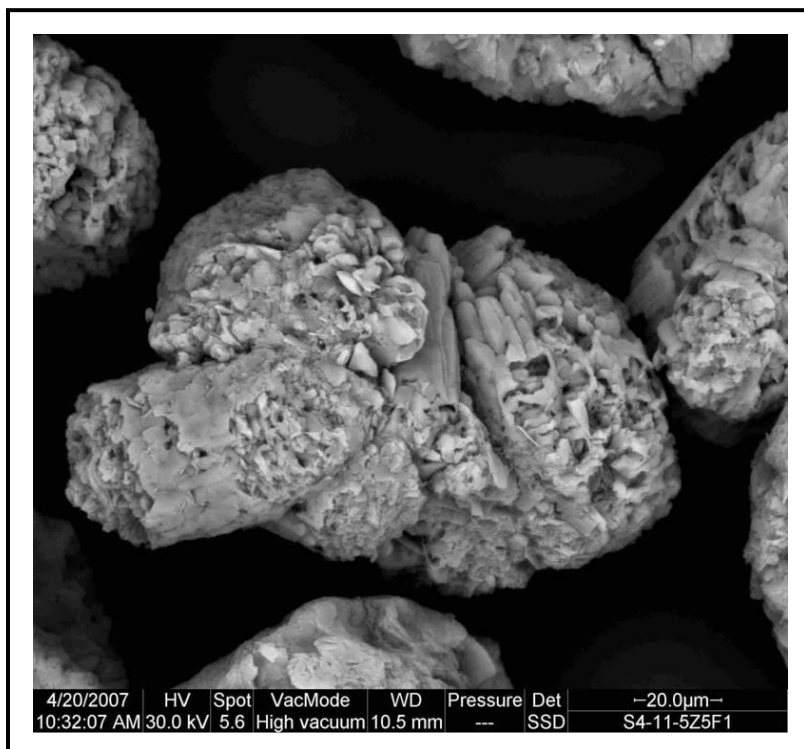
La laminación y la porosidad desaparecen hacia la región cortical en donde recrystaliza una dolomita más compacta, con cristales alargados euhedrales en los extremos de los prismas, paralelos al eje mayor del biomorfo, que se sueldan a veces, dando lugar a partículas de mayor tamaño (Fotografía 4.100). Los biomorfos recrystalizados de dolomita presentan una porosidad muy variada, predominan canales paralelos a los cristales, aunque suelen aparecer agregados densos con forma de piña (Fotografía 4.101), hasta formas esqueléticas con vanos esféricos que recuerdan a los lóbulos observados con microscopía óptica (Fotografía 4.102).



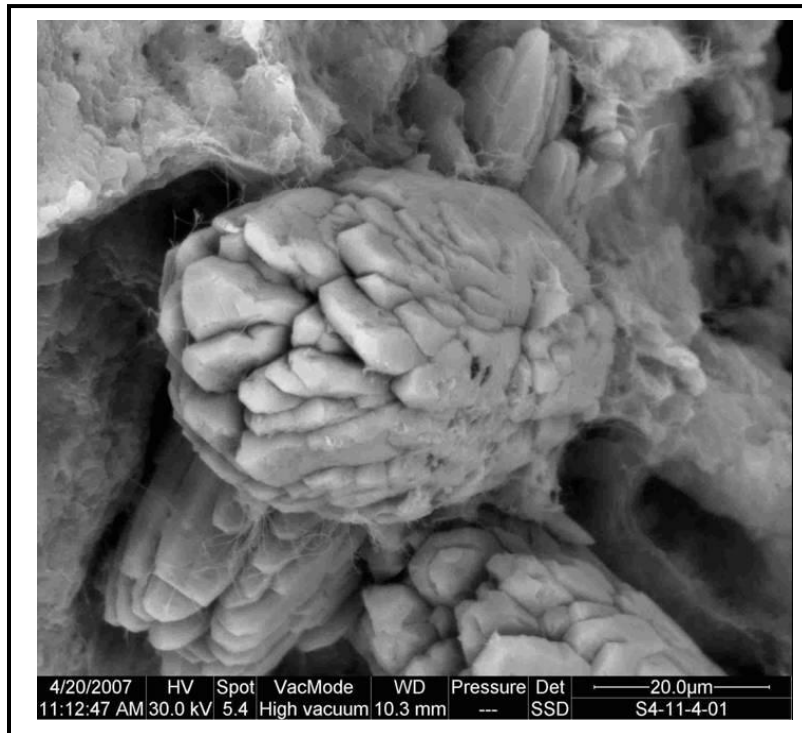
Fotografía 4.98. Biomorfo con elevada porosidad. Observación realizada con SEM.



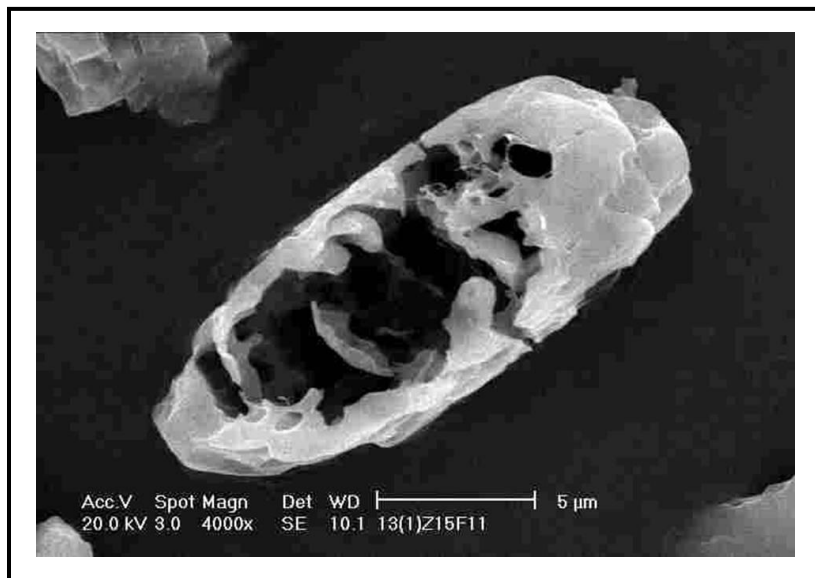
Fotografía 4.99. Biomorfos con laminación interna. Observación realizada con SEM.



Fotografía 4.100. Biomorfos de dolomita soldados. Observación realizada con SEM.



Fotografía 4.101. Agregados densos recrystalizados de dolomita en forma de piña. Observación realizada con SEM.



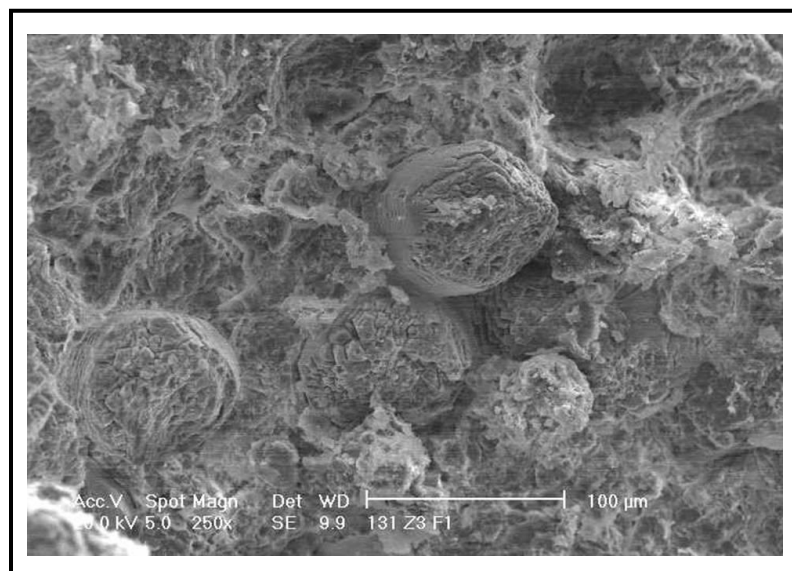
Fotografía 4.102. Biomorfos recrystalizados con formas esqueléticas. Observación realizada con SEM.

La recrystalización de la dolomita se asocia con un cambio en la composición; los cristales pequeños son más ricos en calcio, incrementándose el contenido en magnesio al crecer el tamaño del cristal y alcanzar la estequiometría ideal de la dolomita. Los valores medios del contenido en Ca y Mg en la fórmula estructural del mencionado mineral, según el tamaño de los cristales, se presenta en la Tabla IV.11.

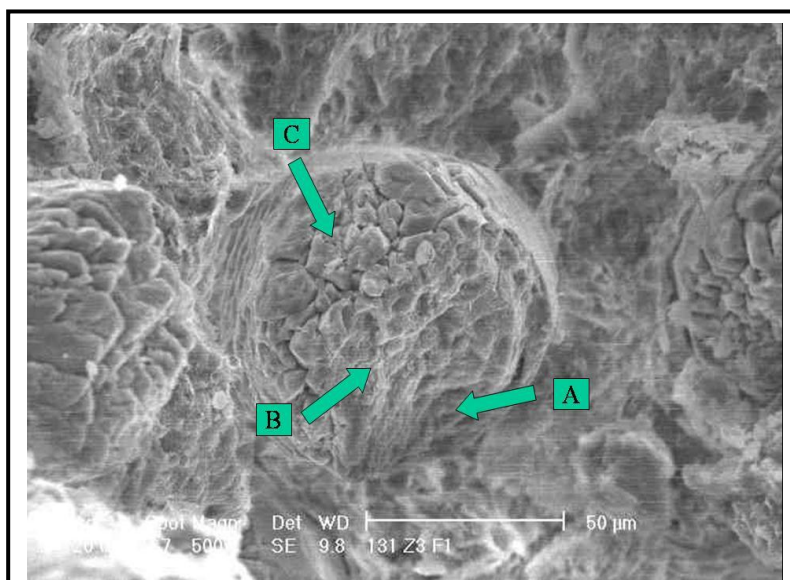
Tabla IV.11. Evolución de la composición estructural de la dolomita con el tamaño de los cristales.

Tamaño	2-4 μm	5-10 μm	> 10 μm
Ca	0,74	0,57	0,50
Mg	0,26	0,43	0,50

Los biomorfos de mayor tamaño son más compactos y aparecen agrupados con contactos laterales y aparente orientación (Fotografía 4.103). En la sección circular, perpendicular al eje mayor del biomorfo, se aprecia un sector más denso con forma de menisco (zona C), formado por cristales de dolomita; el resto es masivo con algo de granulación en el centro (zona B) y una ligera laminación en el lado opuesto a la dolomita (zona A) (Fotografía 4.104). La composición química de las tres zonas propuestas aparece en la Tabla IV.12. Los resultados ponen de manifiesto una evolución en la composición del biomorfo desde la zona A, donde coexisten silicatos con dolomita rica en calcio, hasta la zona C con sólo dolomita estequiométrica. Junto a ellas, la zona de transición en la que incrementa notablemente el contenido en dolomita, con respecto a los silicatos. La posición de los meniscos con dolomita (zona A) es similar en biomorfos próximos.



Fotografía 4.103. Biomorfos grandes compactos. Observación realizada por SEM.



Fotografía 4.104. Biomorfos grandes compactos. A) Ligera laminación. B) Zona masiva con granulación. C) Zona más densa. Observación realizada por SEM.

En granos sueltos irregulares de biomorfos se comprueba el proceso de recristalización de la dolomita, aumentando de tamaño desde el centro a la corteza con tamaños de cristal similar a los descritos en la Tabla IV.11. Los análisis de la Tabla IV.12 reflejan en su composición el predominio de Ca y Mg pertenecientes a la dolomita y la presencia significativa de Si, Al y Fe. La cantidad de estos elementos crece cuando el tamaño del biomorfo es mayor, siendo la concentración de hierro similar en el centro de los mismos, mientras que los contenidos de silicio y aluminio son mayores hacia zonas próximas a la corteza en los de pequeño y mediano tamaño, y en la zona laminada, de los grandes.

Tabla IV.12. Composición química del interior de biomorfos según el tamaño.

	GRANDES :- 80-100μm			MEDIANOS :- 60-80μm		PEQUEÑOS :- 30-60μm	
(%)	ZONA A	ZONA B	ZONA C	INTERIOR	CORTEZA	INTERIOR	CORTEZA
MgO	20,55	39,44	46,71	28,31	41,70	21,84	38,02
Al ₂ O ₃	12,08	3,35	n.d.	4,98	6,22	3,67	4,57
SiO ₂	32,88	11,26	n.d.	7,97	10,18	3,68	7,70
K ₂ O	2,15	0,95	n.d.	n.d.	0,31	n.d.	0,55
CaO	29,43	44,99	53,29	56,93	40,15	69,00	48,30
Fe ₂ O ₃	2,91	1,81	n.d.	1,81	0,71	1,80	0,87

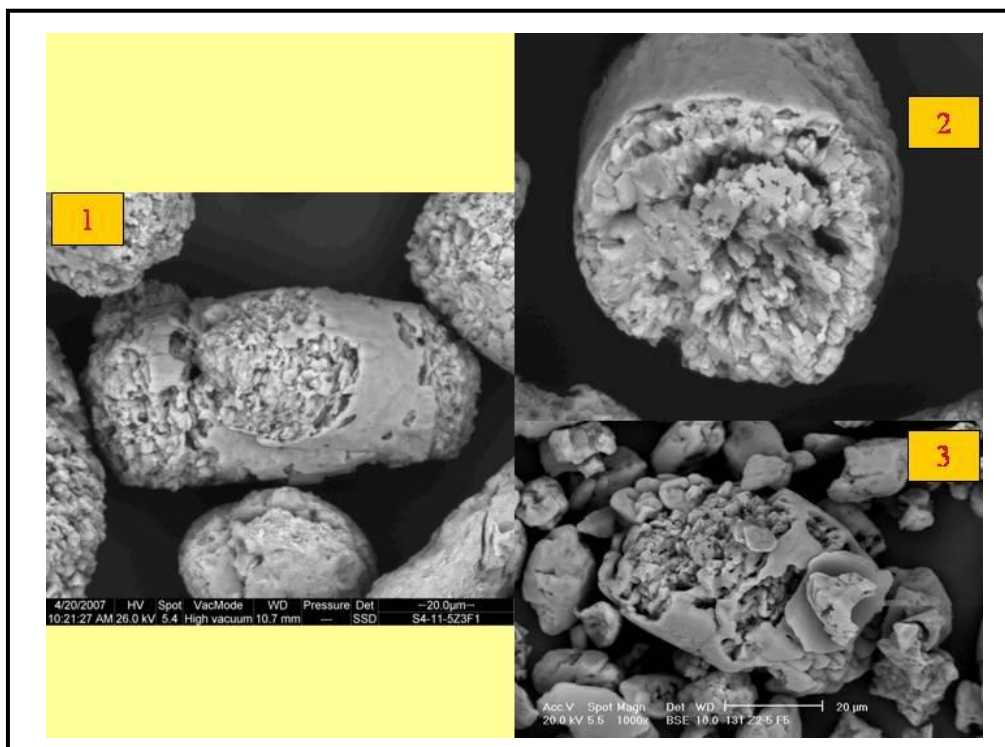
*n.d.: no detectado.

La corteza de los biomorfos está constituida por una capa fina que se acopla a los cristales de dolomita (Fotografía 4.105). En su composición predomina el carbonato rico en calcio, aunque con frecuencia, se detecta la presencia de pequeñas cantidades

de silicio. En la Tabla IV.13 figuran los análisis medios correspondientes a las zonas corticales de la Fotografía 4.105.

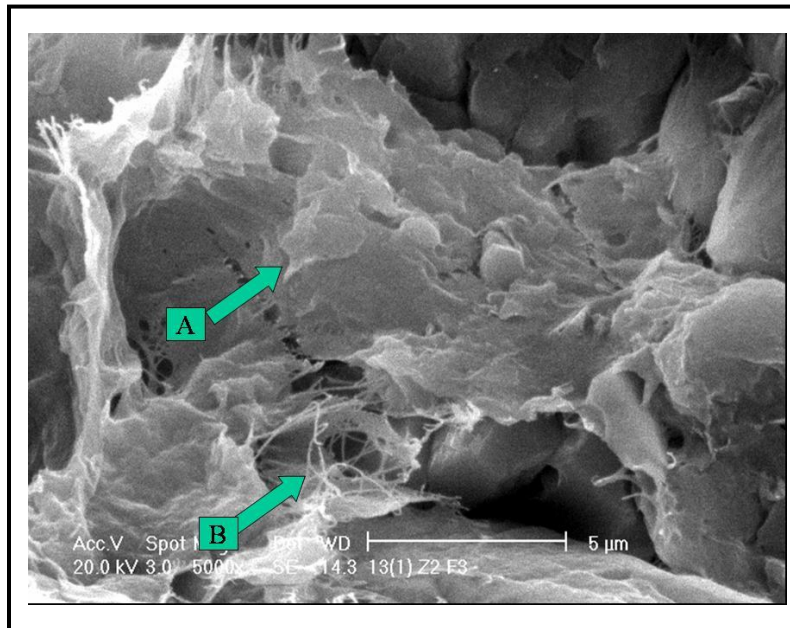
Tabla IV.13. Composición química de la corteza de los biomorfos mostrados en la Fotografía 4.105.

(%)	1	2	3
MgO	40,15	36,94	41,94
SiO ₂	3,35	n.d.	3,73
CaO	56,52	63,06	54,33



Fotografía 4.105. Detalle de la corteza de los biomorfos. Los análisis de las fotografías se recogen indicados con números en la tabla IV.13. Observaciones realizadas con SEM.

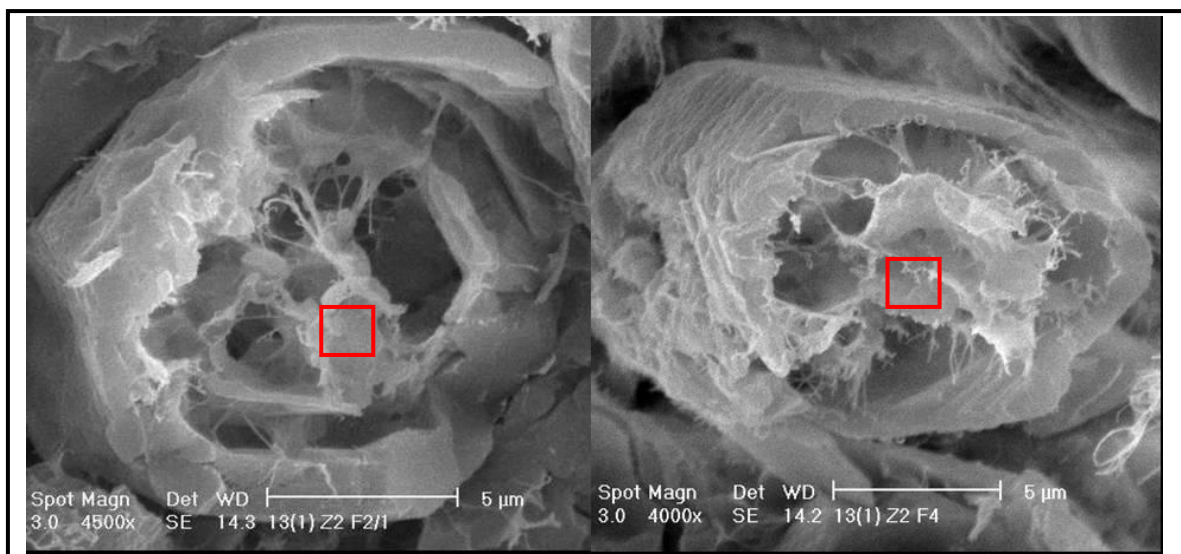
Entre los biomorfos aparecen agregados laminares arcillosos que muestran en los bordes un crecimiento de fibras cortas (Fotografía 4.106), cuya composición se proporciona en la Tabla IV.14. Los análisis corresponderían a esmectitas di- y trioctaédricas, de acuerdo con la cuantificación por Difracción de rayos X y pequeñas cantidades de illita que coincidirían con las zonas fibrosas, considerando los incrementos de potasio, aluminio y silicio y el descenso de magnesio que se observa en la zona mixta laminar-fibras cortas. En el interior de algunos biomorfos, con grandes huecos, se dibujan también tapices de crecimientos laminares y fibrosos de minerales de la arcilla (Fotografía 4.107).



Fotografía 4.106. Agregados laminares arcillosos con crecimiento de fibras en los bordes. Observación realizada por SEM.

Tabla IV.14. Composición química de minerales arcillosos de la foto 25. A: Zona laminar; B Zona laminar fibrosa.

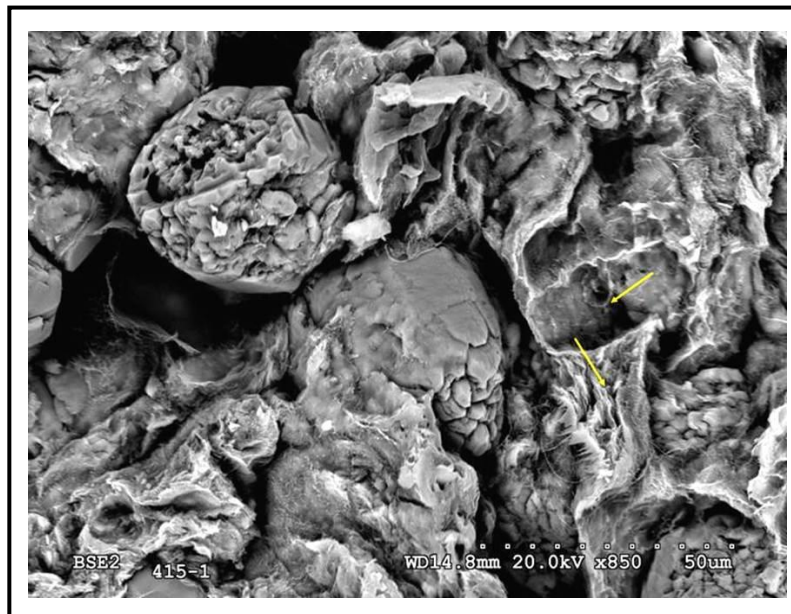
%Peso	ZONA A	ZONA B
MgO	13,61	11,92
Al ₂ O ₃	16,52	17,13
SiO ₂	57,17	57,55
K ₂ O	1,86	2,89
CaO	6,29	5,90
Fe ₂ O ₃	4,55	4,61



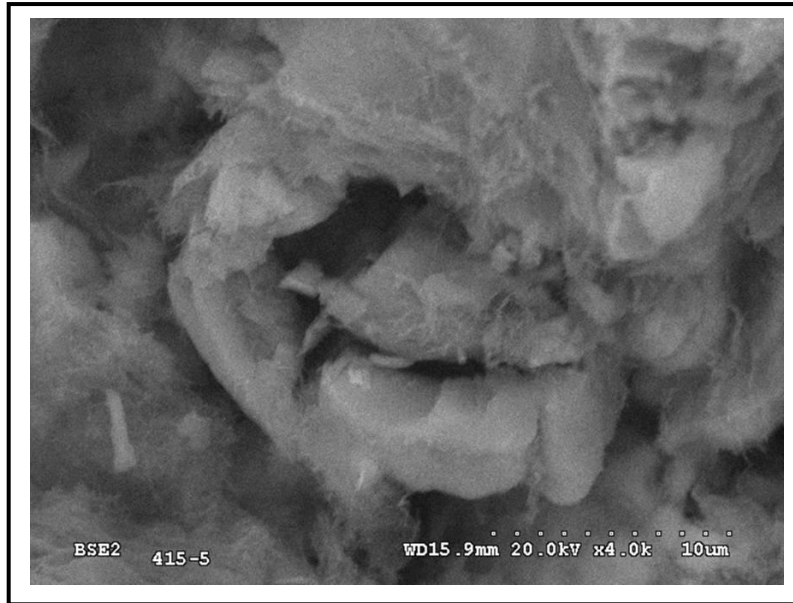
Fotografía 4.107. Crecimientos de láminas y fibras de arcilla en el interior de biomorfos. Observación realizada por SEM.

IV.5.5. Disolución de biomorfos y precipitación de sepiolita.

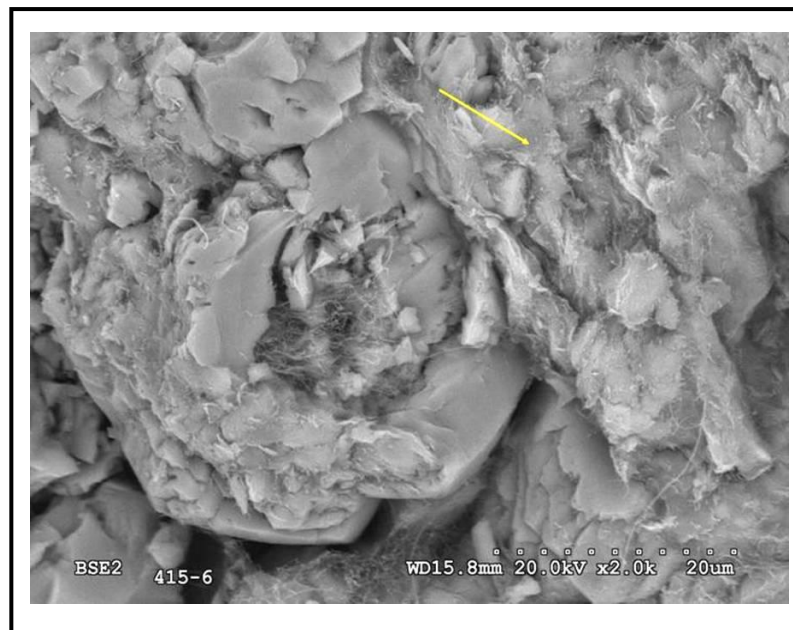
En margas con presencia de sepiolita en concentración significativa, se comprueba que los agregados fibrosos aparecen en las zonas porosas entre los biomorfos; éstos muestran abundantes huellas de disolución (Fotografía 4.108). Con frecuencia se observan haces semicirculares de sepiolita que rodean a los biomorfos de dolomita parcialmente disueltos, e incluso se observan biomorfos con grandes oquedades, donde la dolomita ha sido en parte reemplazada por agregados fibrosos, coexistiendo con dolomita residual (Fotografía 4.109). En otros casos, dentro y fuera de los biomorfos, se detectan zonas con restos de laminación recubiertas de haces fibrosos (Fotografía 4.110).



Fotografía 4.108. Crecimiento de fibras de sepiolita entre biomorfos con rasgos de disolución. Observación realizada por SEM.



Fotografía 4.109. Crecimiento de fibras de sepiolita en el interior de un biomorfo. Observación realizada por SEM.



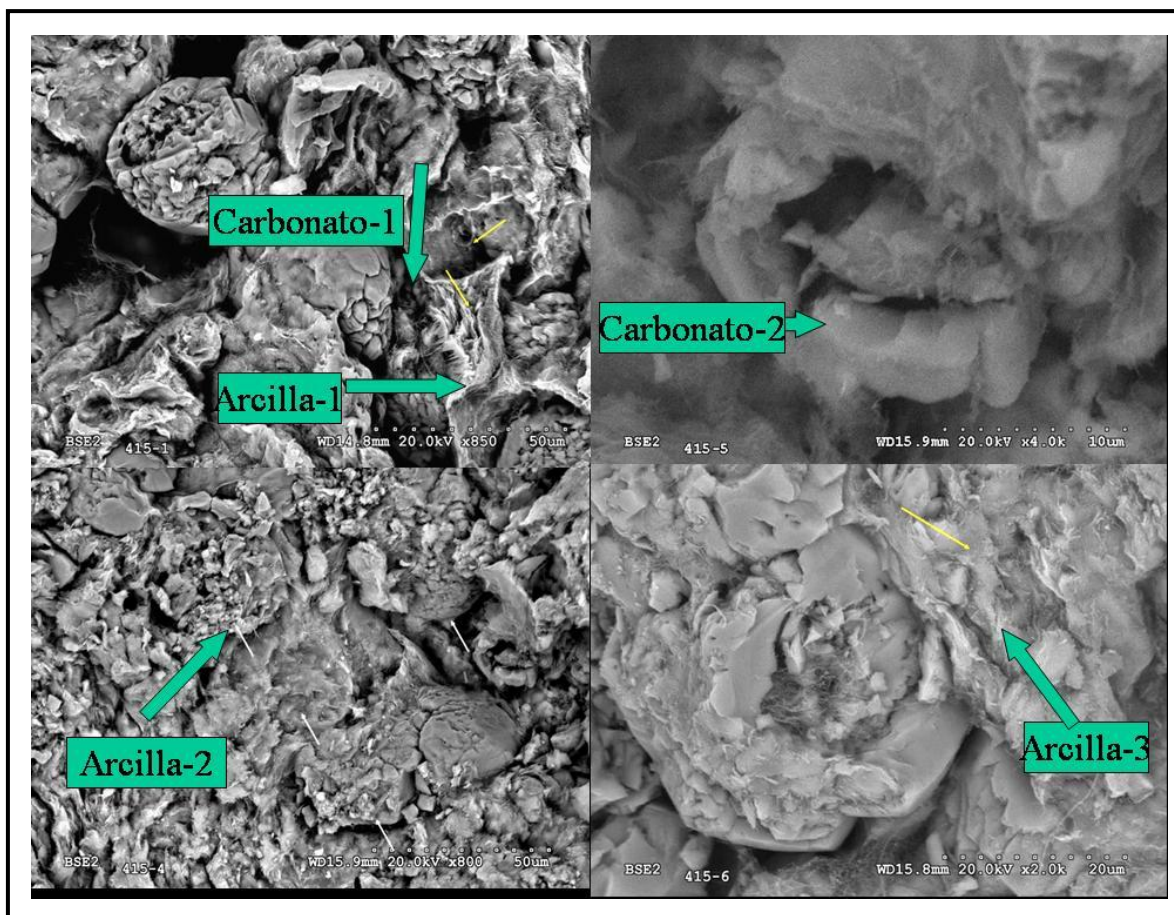
Fotografía 4.110. Restos de laminación recubiertos de haces fibrosos. Observación realizada por SEM.

En la Tabla IV.15 figuran los análisis de los agregados fibrosos, junto con algunos carbonatos que se encuentran en la interfase (Fotografía 4.111). La composición de los agregados fibrosos muestra un enriquecimiento en magnesio que correspondería con la presencia de sepiolita, aunque la identificación importante de aluminio, hierro y potasio confirmarían la existencia, también de esmectita e illita reconocidos por Difracción de Rayos X. La falta de estequiometría de los carbonatos

analizados, muy alejados de su composición ideal tanto de dolomita como de calcita, pone de manifiesto su carácter metaestable propio de una zona de disolución.

Tabla IV.15. Composición química de agregados fibrosos y carbonatos de la interfase.

Peso (%)	Arcilla 1	Arcilla 2	Arcilla 3	Carbonato 1	Carbonato 2
SiO ₂	58,22 ± 0,95	58,80 ± 0,66	56,04 ± 3,09	-	-
MgO	23,10 ± 0,25	21,74 ± 0,33	24,84 ± 0,42	54,58 ± 0,42	16,19 ± 0,54
Al ₂ O ₃	11,35 ± 1,61	12,53 ± 1,40	9,37 ± 1,10	-	-
CaO	1,45 ± 1,31	1,55 ± 0,92	4,94 ± 3,91	45,42 ± 0,42	83,26 ± 0,54
K ₂ O	2,33 ± 0,21	2,59 ± 0,09	2,01 ± 0,16	-	-
Fe ₂ O ₃	3,58 ± 1,60	2,79 ± 0,71	2,80 ± 0,54	-	-



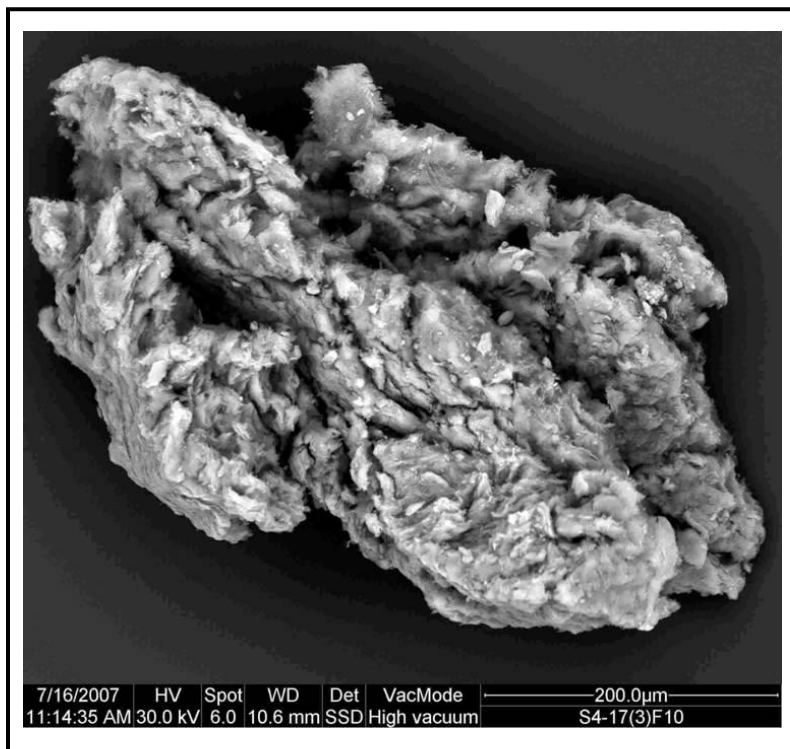
Fotografía 4.111. Puntos analizados correspondientes a la Tabla IV.15. Observaciones realizadas con SEM

IV.5.5.1. Sepiolita masiva.

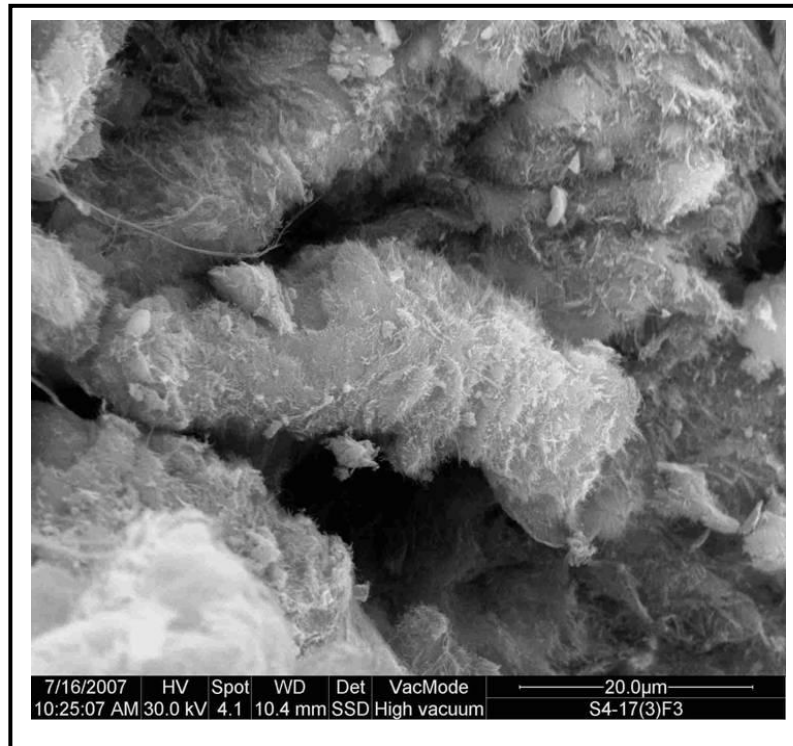
La muestra con la mayor concentración de sepiolita (97%) tiene una fábrica compleja donde se reconocen varias unidades. A pequeña escala se observan

apilamientos de grumos alargados que alcanzan 0,5 mm de largo, con contactos irregulares donde se identifican canales que generan una elevada porosidad (Fotografía 4.112). Dentro de los grumos se reconocen partículas con formas cilíndricas alargadas y globulares de tamaños similares a los observados anteriormente en los biomorfos (Fotografías 4.113 y 4.114). Las partículas alargadas todavía conservan una ligera laminación con fibras cortas situadas en las zonas distales, mientras que en las partículas esféricas, las fibras son más largas y se organizan en capas concéntricas.

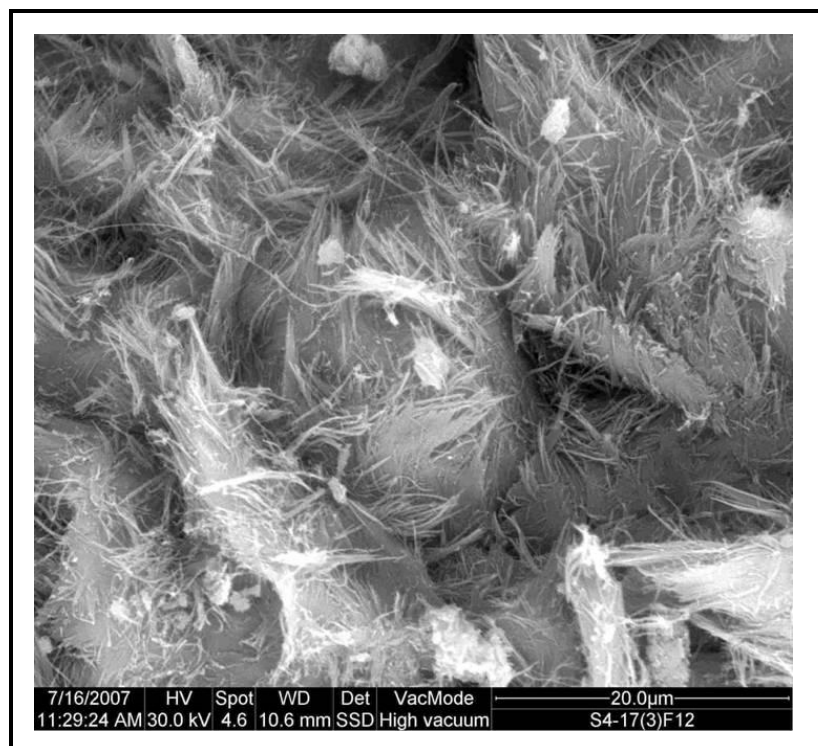
En los poros aparecen, a veces, cristales alargados de dolomita rica en calcio, posiblemente correspondiente con restos de biomorfos dolomíticos, envueltos por una fina capa de sepiolita fibrosa (Fotografía 4.115). En los canales y poros de grumos crece una sepiolita de segunda generación con fibras más largas y aspecto sedoso, que tapiza y rellena indistintamente huecos y superficie de las partículas (Fotografía 4.116).



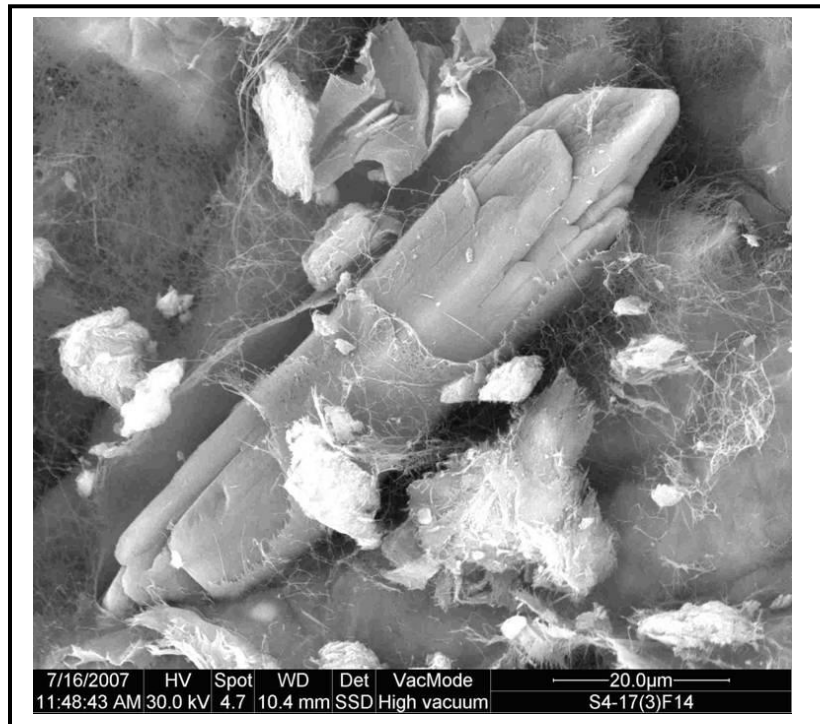
Fotografía 4.112. Grumos alargados de sepiolita. Observación realizada por SEM.



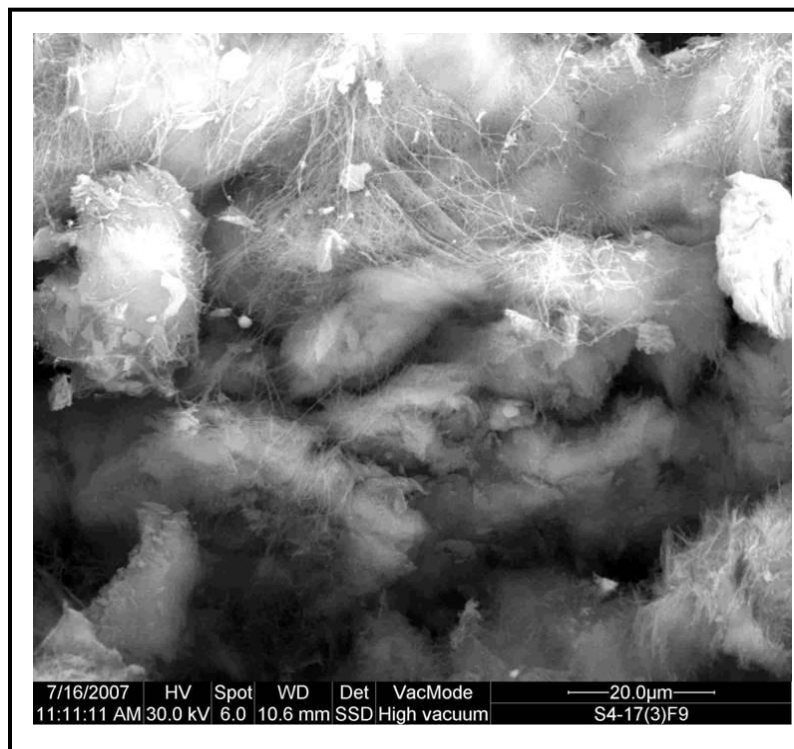
Fotografía 4.113. Partículas alargadas similares a los biomorfos en el interior de los grumos. Observación realizada por SEM.



Fotografía 4.114. Partículas globulares similares a los biomorfos en el interior de los grumos. Observación realizada por SEM.



Fotografía 4.115. Crecimiento de sepiolita encima de un cristal de dolomita. Observación realizada por SEM.



Fotografía 4.116. Sepiolita filamentosa de segunda generación. Observación realizada por SEM.

La composición química obtenida por EDX de diversas partículas con sepiolita se muestra en la Tabla IV.16. Los resultados reflejan, en general, composiciones compatibles con la composición ideal de la sepiolita. Los valores más próximos contienen alrededor del 70% de SiO₂ y el 28% de MgO con pequeñas contaminaciones de aluminio, hierro y potasio, correspondientes a las partículas con fibras bien desarrolladas. La presencia significativa de Ca coincide con un descenso en el contenido de Mg, y sobre aquellas partículas con escaso desarrollo de fibras o que se ubican en la interfase con restos de dolomita, donde se produce un importante enriquecimiento en Ca. En alguna partícula, además de calcio, aparecen sodio y azufre lo que sugiere la presencia de sales no detectables por Difracción de Rayos X. Ocasionalmente se observan restos de filamentos bien conservados, totalmente mineralizados, con una composición similar a relativa de sepiolita, pero con un ligero exceso de SiO₂. En general, los restos de filamentos aparecen degradados con un grado variable de mineralización.

Tabla IV.16. Composición química de partículas de sepiolita y dolomita asociada.

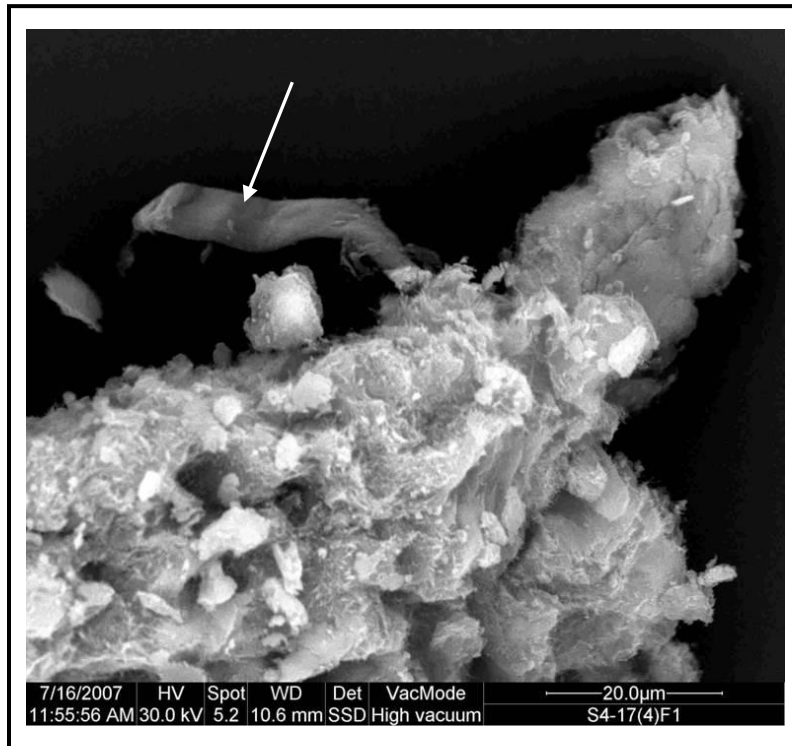
%	Biomorfo (F4.99)	Cilíndrica (F4.95)	Alargada (F4.113)	Filamento (F4.96)		Globular (F4.114)	Alargada (F4.112)	DOLOMITA (F4.115)
CO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	43,84
Na ₂ O	n.d.	0,37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,23	n.d.
MgO	24,37	27,69	28,19	24,18	24,77	27,30	23,07	17,85
Al ₂ O ₃	1,27	2,89	1,49	1,68	1,37	1,92	2,89	n.d.
SiO ₂	69,32	67,51	69,86	70,52	72,19	70,50	58,85	6,13
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,15	n.d.
K ₂ O	n.d.	0,47	0,09	0,52	0,91	0,28	2,87	n.d.
CaO	3,21	0,18	n.d.	1,86	n.d.	n.d.	2,32	32,18
Fe ₂ O ₃	1,83	0,81	0,23	0,90	0,77	n.d.	1,09	n.d.

- *n.d.* = no detectado

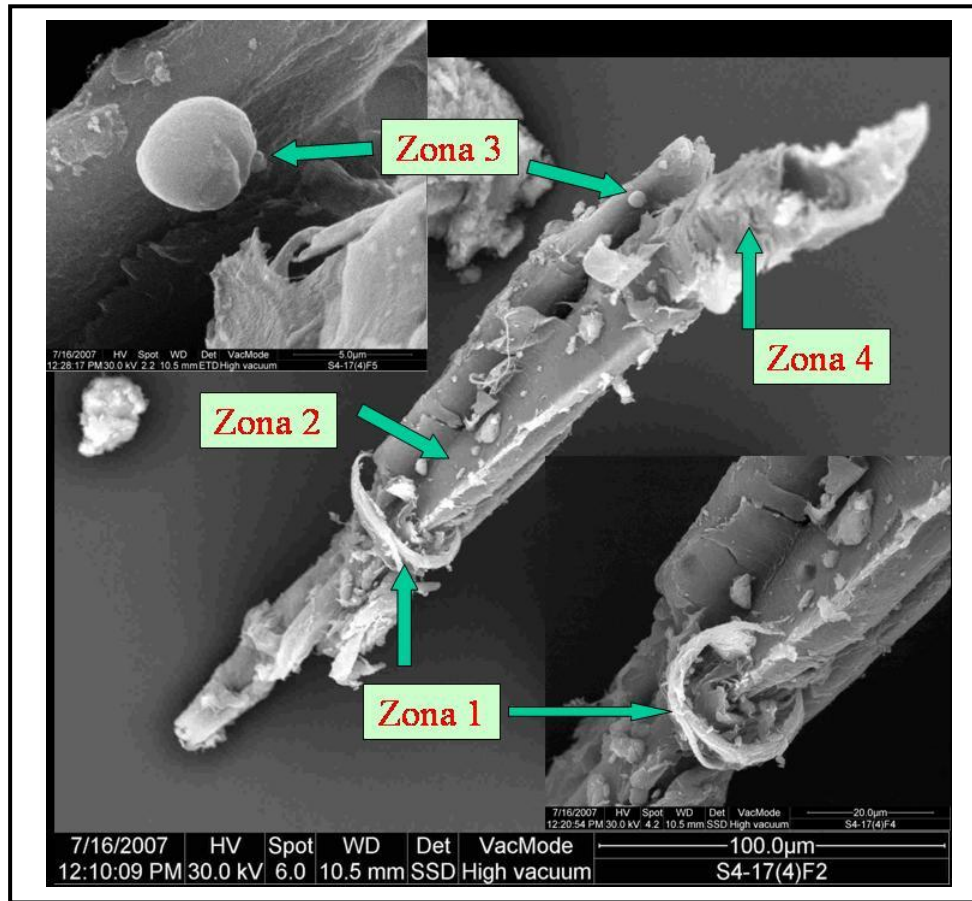
IV.5.5.2. Mineralización de filamentos.

Restos orgánicos mineralizados de 150 - 200 µm de longitud aparecen algunas veces incluidos en la sepiolita. Además de por su forma se reconocen fácilmente por su composición (predominio de carbono) y por las huellas de abrasión que produce el haz de electrones al incidir en la superficie (Fotografía 4.117). Los filamentos están mejor conservados cuando se detecta la asociación esmectita / sepiolita. En la mayoría de los casos aparecen degradados, con zonas más esponjosas, irregulares y bordes

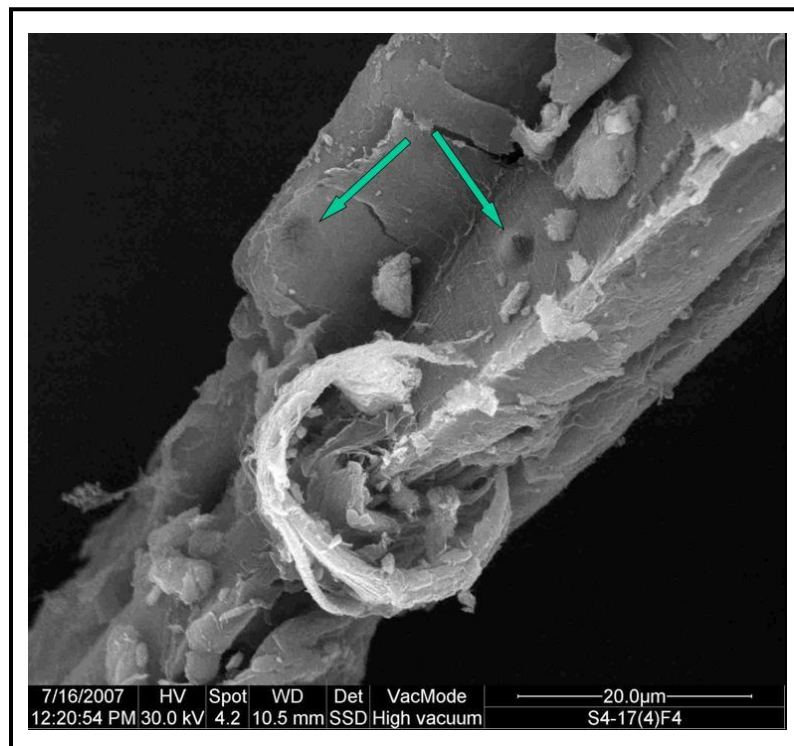
desflecados, donde se identifica la separación de las paredes de aspecto celular, así como anillos mineralizados que recuerdan membranas vegetales y morfologías esféricas de unas 5 μm de diámetro, similares en tamaño a los lóbulos observados en el interior de los filamentos por microscopía óptica (Fotografía 4.118). En la Fotografía 4.119 se muestran detalles de los anillos y de las huellas de abrasión de los filamentos. Las morfologías esféricas con tamaños en el entorno de 1-5 micras podría relacionarse con células bacterianas mineralizadas (Fotografía 4.120). Cuando la alteración se encuentra en un estadio más avanzado la superficie tiene recubrimientos fibrosos dispersos, mientras que en el interior se observan precipitados más densos de sepiolita (Fotografía 4.121) con una cierta orientación a formar capas en la parte más externa de los filamentos, mientras que en el interior son masivos formando partículas globulares.



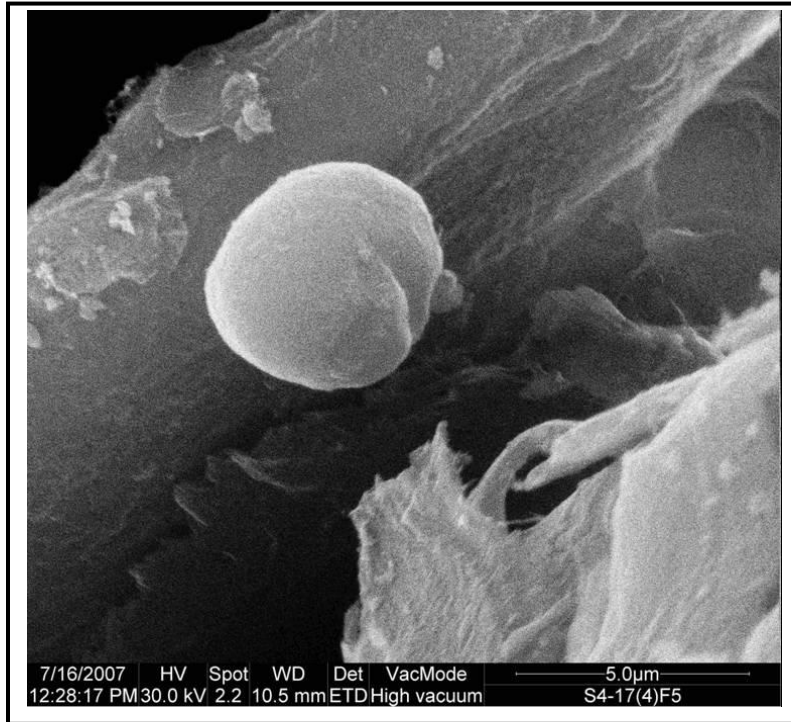
Fotografía 4.117. Filamentos orgánicos sin degradar. Observación realizada por SEM.



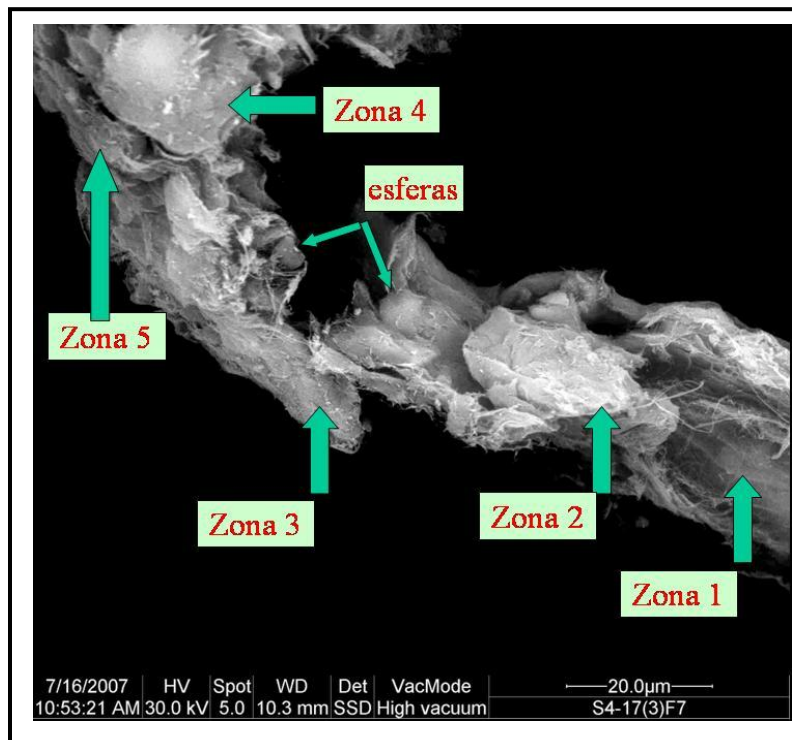
Fotografía 4.118. Degradación de filamentos orgánicos. Observación realizada por SEM.



Fotografía 4.119. Anillo sobre el filamento y huellas de abrasión. Observación realizada por SEM.



Fotografía 4.120. Posible esfera mineralizada. Observación realizada por SEM.



Fotografía 4.121. Filamentos muy degradados con precipitados densos y formas esféricas. Observación realizada por SEM.

En la Tabla IV.17 figuran los análisis de filamentos con distinto grado de desestructuración y de las zonas con precipitados más densos descritos anteriormente. En los filamentos sin degradar existe un predominio total de carbono orgánico, con una mínima mineralización de silicio y magnesio, que se incrementan gradualmente a medida que se destruye la fase orgánica; a la vez, se incorporan otros elementos como aluminio e hierro.

La proximidad de dolomita se traduce en un aumento de las concentraciones de magnesio y calcio en los filamentos con respecto a silicio y aluminio que tienen un comportamiento muy similar. La degradación de la fase orgánica se vincula con la presencia de cobre en concentración de trazas, que llegan al 0,5%, momento en el que desaparecen. Los precipitados densos alcanzan una composición próxima a la sepiolítica, con un déficit de sílice que se compensa con la relativa al aluminio. Esto es indicio del origen de la sepiolita a partir también de la transformación de filosilicatos alumínicos.

Tabla IV.21. Composición química de distintos tipos de filamentos mineralizados.

Peso (%)	SIN DEGRADAR (Fotografía 4.117)	POCO DEGRADADO (Fotografía 4.118)				CON CARBONATOS (Fotografía 4.119)		MUY DEGRADADO (Fotografía 4.121)				
		F1	Z1	Z2	Z3	Z4			Z1	Z2	Z3	Z4
CO ₂	9860	9736	9740	9522	94.59	90,25	76,44	88,02	n.d.	n.d.	n.d.	94,20
Na ₂ O	n.d.	0,15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,35	n.d.
MgO	0,49	0,87	0,71	159	1,55	3,07	4,00	4,06	28,72	27,47	25,73	2,13
Al ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,10	0,20	0,22	0,24	0,32	0,24	2,20	2,60	2,24	n.d.
SiO ₂	0,65	153	161	2,80	3,17	5,40	6,68	7,68	67,63	66,42	67,28	3,47
SO ₃	0,26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,51	n.d.	n.d.
K ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	0,06	n.d.	n.d.	0,27	0,44	0,28	n.d.
CaO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,10	0,99	12,56	n.d.	0,77	0,54	0,39	n.d.
Fe ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,06	0,19	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,50	0,58	0,10
CuO	n.d.	0,09	0,12	n.d.	0,16	n.d.	n.d.	n.d.	0,40	0,53	n.d.	0,10

- *n.d. = no detectado

IV.5.6. Análisis químico de elementos mayores y traza.

Sepiolita, dolomita, yeso, chert y sedimentos lutíticos son los principales materiales en la secuencia de sedimentos. En la Tabla IV.22 se recogen los elementos mayores y traza de muestras representativas de estos materiales.

La presencia de altos valores de F es una característica importante de la sepiolita en los depósitos del Sudeste de Madrid (Leguey *et al.*, 1995). El F se concentró selectivamente por encima del 1,5% en peso, en las capas más alcalinas próximas a la interfase con el chert, localizadas en el nivel inferior. Por el contrario, la sepiolita del nivel superior tiene altos contenidos en Li, Al, Fe y Ti, elementos que se concentran en materiales lutíticos clásticos. Esto sugiere que la sepiolita preserva cierta firma química de los materiales que le rodean. El contenido medio en MgO es similar en los tres materiales ricos en sepiolita analizados: sep (muestra 17(3)), sepsil (muestra 28(5)) y sepdol (muestra 28(3)), aunque si bien el último tiene una importante cantidad de dolomita (mayor del 30%). El hierro se concentra más en la lutita clástica (30(3)) y está presente en cantidades significativas (más del 1% en peso), al igual que el azufre en el chert. Al, Ti, y K aparecen en mayor cantidad en la lutita que en otros materiales, de acuerdo con la presencia de illita o esmectita dioctaédrica. La lutita tiene también altos contenidos de V, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, Sn, Ca, Ba, tierras raras, W, Bi y Th. Algunos elementos tales como Zr, Th, Rb y Cs se concentran típicamente en micas y particularmente en la biotita. El yeso retiene Sc, Sr y Ce y el chert tiene valores mayores de Cr, As, Mo y U que los materiales localizados arriba y abajo en la secuencia (lutita y sepiolita, respectivamente). Todos estos elementos tienen muy bajas solubilidades en un ambiente reductor (Brookins, 1987). En la sepiolita se concentran halógenos (como por ejemplo I, Br y F; el Cl no se analizó). Sin embargo la sepiolita próxima al chert (28(5)) tiene bajo contenido en yodo cuando se compara con las capas de sepiolita - dolomita localizadas sobre el chert o en él (Leguey *et al.*, 2010).

IV.5.7. Isótopos estables de la dolomita.

En la Figura 4.17 se recogen los análisis de isótopos estables de la dolomita en las secuencias superior e inferior, así como la mineralogía y la morfología de la dolomita.

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ que se encuentran en el rango de -7.1 a 7.8 son indicativos de una fuente de carbono isotópicamente ligero, como puede ser la materia orgánica o la atmósfera (Bustillo *et al.*, 2002; Wacey *et al.*, 2007). Valores comprendidos entre -7 y -8 por mil se han asignado previamente a dolomitas de origen microbiano (García del Cura *et al.*, 2001; Sanz-Montero *et al.*, 2008). Los valores $\delta^{18}\text{O}$ varían entre -1.1 y -4.8 y son también isotópicamente ligeros para un ambiente evaporítico. Los datos de isótopos de oxígeno más pesado se asocian con capas de dolomita - sepiolita (Figura

4.17), que se han identificado como capas más salinas (formación de barita). Por el contrario, los menores valores de $\delta^{18}\text{O}$ se asocian con la presencia de aglomerados de biomorfos o grandes cristales cerca de materiales con alto grado de sepioita en la secuencia superior (Leguey *et al.*, 2010).

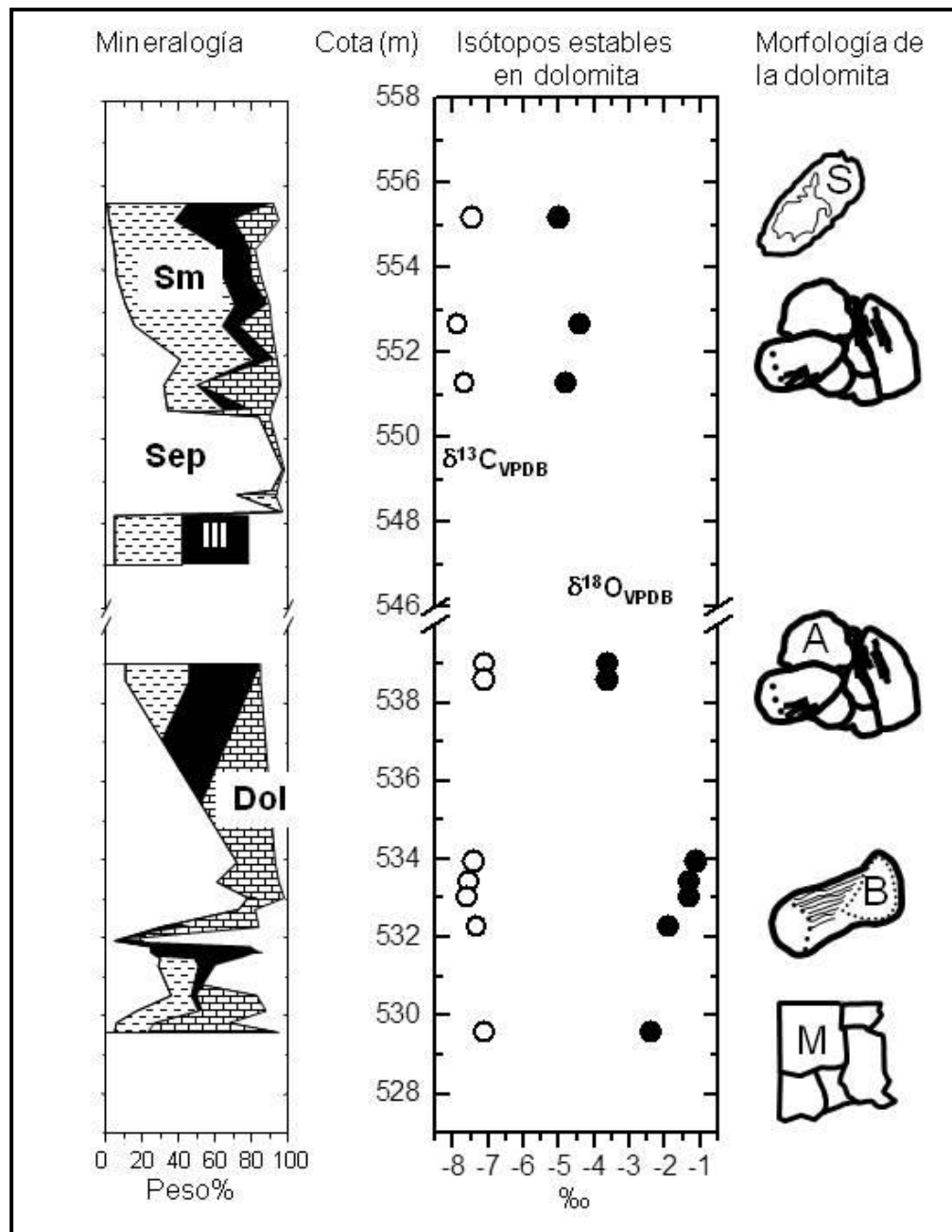


Figura 4.17. Análisis de isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de la dolomita de las secuencias superior e inferior frente a la morfología de cristalización y mineralogía. M: mosaico, B: Biomorfos, A: Biomorfos aglomerados, S: Esqueletos de biomorfos.

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El conjunto de los datos obtenidos en el capítulo de resultados pone de manifiesto que los episodios lacustres localizados en el área de Barajas, constituyen un depósito mineral complejo, en el que resulta difícil establecer correlaciones entre las capas donde se concentra la sepiolita.

En el yacimiento aparecen cuatro niveles de sedimentos lacustres de los que tres son claramente apreciables en el sondeo número 4 (Figuras 5.1 y 5.5), que se ha estudiado con detalle.

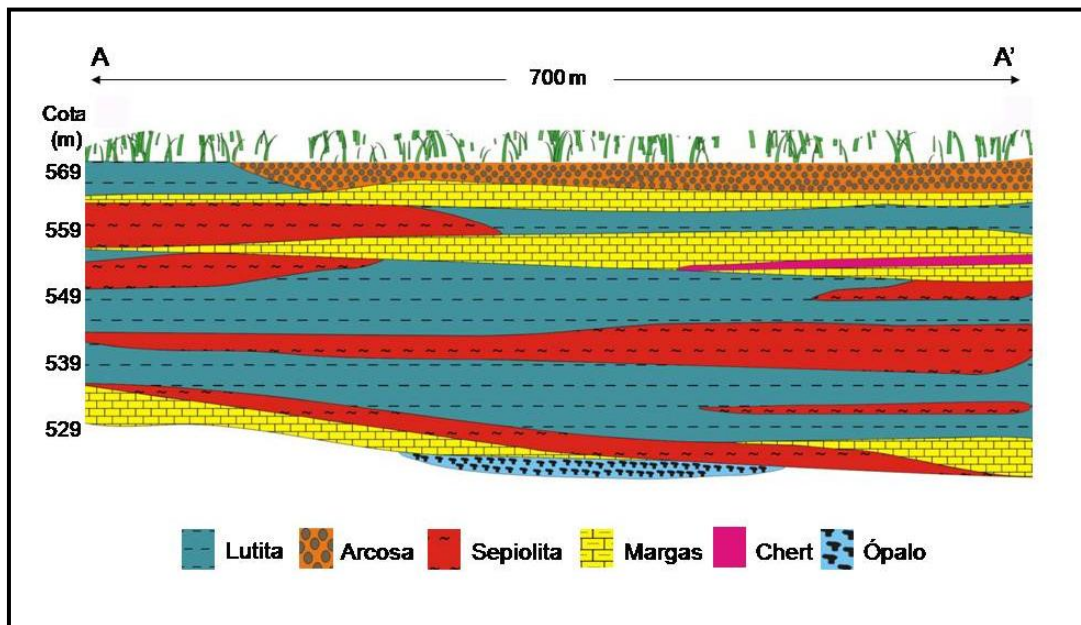


Figura 5.1. Perfil litológico del corte N-S marcado en la Figura 4.1.

En general, los minerales predominantes en los sedimentos que contienen sepiolita son carbonatos, otros filosilicatos, y en menor proporción, yeso. Entre ellos se intercalan niveles de sedimentos detríticos formados, sobre todo, por lutitas compuestas por filosilicatos aluminicos, feldspatos o cuarzo. Las alternancias sedimentológicas que marcan los cambios minerales están relacionadas con el régimen fluvio-lacustre de la zona, por variaciones del régimen pluvial, evapotranspiración, y posibles cambios geomorfológicos que modificarían la cuenca. Los niveles lacustres se relacionan con lapsos en los que los aportes sedimentarios son mínimos debido a periodos de poca pluviosidad y condiciones meteorológicas estables, mientras que los niveles detríticos se vinculan con episodios en donde existe una mayor erosión del área fuente debida a un cambio en las condiciones climáticas.

También podían haber cambiado las condiciones fisiográficas del entorno, y los aportes serían mayores, debido a las fluctuaciones de la pendiente entre el área fuente y la cuenca de recepción.

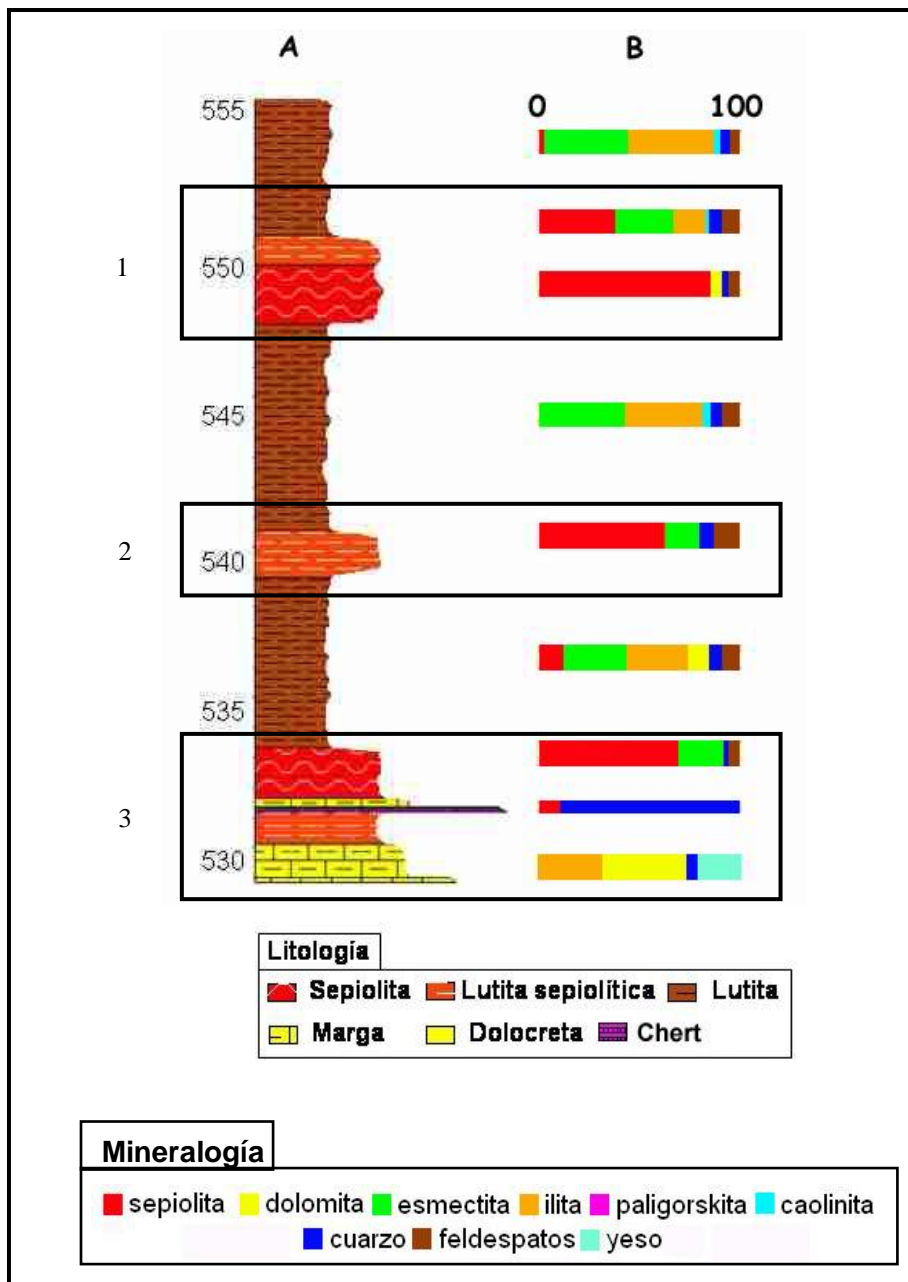


Figura 5.2. Perfil litológico del sondeo seleccionado y composición mineralógica media de los niveles muestreados (A: Litología, B: Mineralogía). 1) Nivel superior 2) Nivel intermedio 3) Nivel inferior.

Pero no sólo existen desajustes evidentes entre niveles lacustres y detríticos, sino que se detecta una marcada heterogeneidad mineral entre los variados estratos lacustres, lo que indica que durante los periodos de relativa calma, se generan cambios en las condiciones fisicoquímicas de las aguas (cambios de pH, oscilaciones en el nivel

de la lámina de agua u otros factores ambientales) afectando a los procesos de disolución-precipitación en los minerales.

Esta diversidad sin duda complica el estudio de la génesis mineral, ya que interaccionan una gran cantidad de factores que, de forma aislada o en combinación, pueden intervenir en los procesos genéticos de la cuenca.

Es un hecho admitido que la mayor parte de los materiales encontrados en el presente estudio se originan en climas semiáridos insertos en zonas de transición de ambientes fluviolacustres (Alonso Zarza *et al.*, 2004), donde se alternan etapas de retracción de lagos someros y ambientes palustres, con precipitación de dolocretas y margas junto a yesos, y etapas de expansión con sedimentos lutíticos y pasadas arenosas relativas a la región en donde se ubica la llanura de inundación, siguiendo la secuencia descrita por Sanz *et al.* (1995).

Los resultados muestran una evolución vertical de las facies similar a la descrita por Arribas *et al.* (1983) y Arribas (1984) para sedimentos paleógenos de la Cuenca del Tajo, cuyo factor característico es la presencia de facies carbonatadas lacustres en el muro y facies detríticas de abanicos aluviales, a techo. La sedimentación marina en la margen SE del mar de Thethys durante las etapas de convergencia oceánica en la zona del arco de Siria (SE de Israel) generan esmectita, interestratificados illita/esmectita, caolinita, paligorskita y sepiolita. Los interestratificados proceden de la transformación de la esmectita transportada desde el medio marino a la cuenca sinclinal, en condiciones de aguas cálidas y alta salinidad (hipersalinas) en zonas donde la lámina de agua es extensa y de poca profundidad (Shoval, 2004). En la misma línea se pronuncian para la sepiolita de Vicálvaro/Vallecas, España, Cubillo *et al.* (2008), si bien existen numerosas hipótesis sobre su formación en conexión con ambientes salinos lacustres puramente continentales (Calvo *et al.*, 1989; Bustillo y Alonso-Zarza, 2007).

El proceso de sedimentación marina es algo repetido a lo largo de la historia geológica y en diferentes partes de la corteza terrestre. Estudios recientes como los realizados en la cuenca de Lagonegro, al sur de los Apeninos en Italia (Cavalcante *et al.*, 2011) relacionan la génesis de los sedimentos arcillosos y las condiciones paleoambientales, sobre todo en el periodo Paleoceno/Eoceno con ambientes cálidos mediante estudios mineralógicos y geoquímicos de la litología arcillosa y análisis bioestratigráficos de los carbonatos. En esta región los sedimentos incluyen cuarzo,

calcita, dolomita, feldespato potásico, feldespato calcosódico, hematita, interestratificados illita/esmectita, caolinita, clorita, paligorskita y sepiolita. Estos dos últimos minerales están en concentración elevada, relacionada con anomalías en la concentración de fósforo, compatible con las condiciones áridas que se desarrollaron en la zona y tiempo mencionados.

El sondeo estudiado en este momento se divide en seis niveles alternantes: tres de carácter detrítico y otros tres lacustres. Estos últimos tienen una potencia que oscila entre los 2 y los 5 metros, mientras que los detríticos alcanzan un espesor cercano a los 7/8 metros, lo que se justifica por una mayor tasa de sedimentación acaecida en estos periodos.

Salvo en el techo del sondeo, donde pueden encontrarse lutitas y margas marrones (5YR 5/6 yellowish red), todos los niveles lutíticos muestran tonos verdes (5Y6/8 olive yellow) y grises (5Y 6/1 gray), que abocan a la existencia de charcas o zonas pantanosas con ambientes reductores. Son diversas las circunstancias que pueden originar un ambiente reductor en humedales entre las que destaca la descomposición de materia orgánica, con el concurso de microorganismos, siendo típica en ambientes sedimentarios la actividad de bacterias sulfatorreductoras (Douglas, 2005).

En cuanto a los niveles lacustres, existen diferencias notables entre los tres, especialmente, entre el nivel inferior y los dos superiores. Por esta razón se va a realizar la discusión de los mismos por separado.

V.1. Tramo inferior.

Este tramo es el que presenta una mayor discontinuidad litológica alternando niveles de sepiolita con marga, sílex, etc. Es precisamente en este nivel que contiene sílex donde se produce una dicotomía evidente entre la parte superior e inferior de dicho tramo.

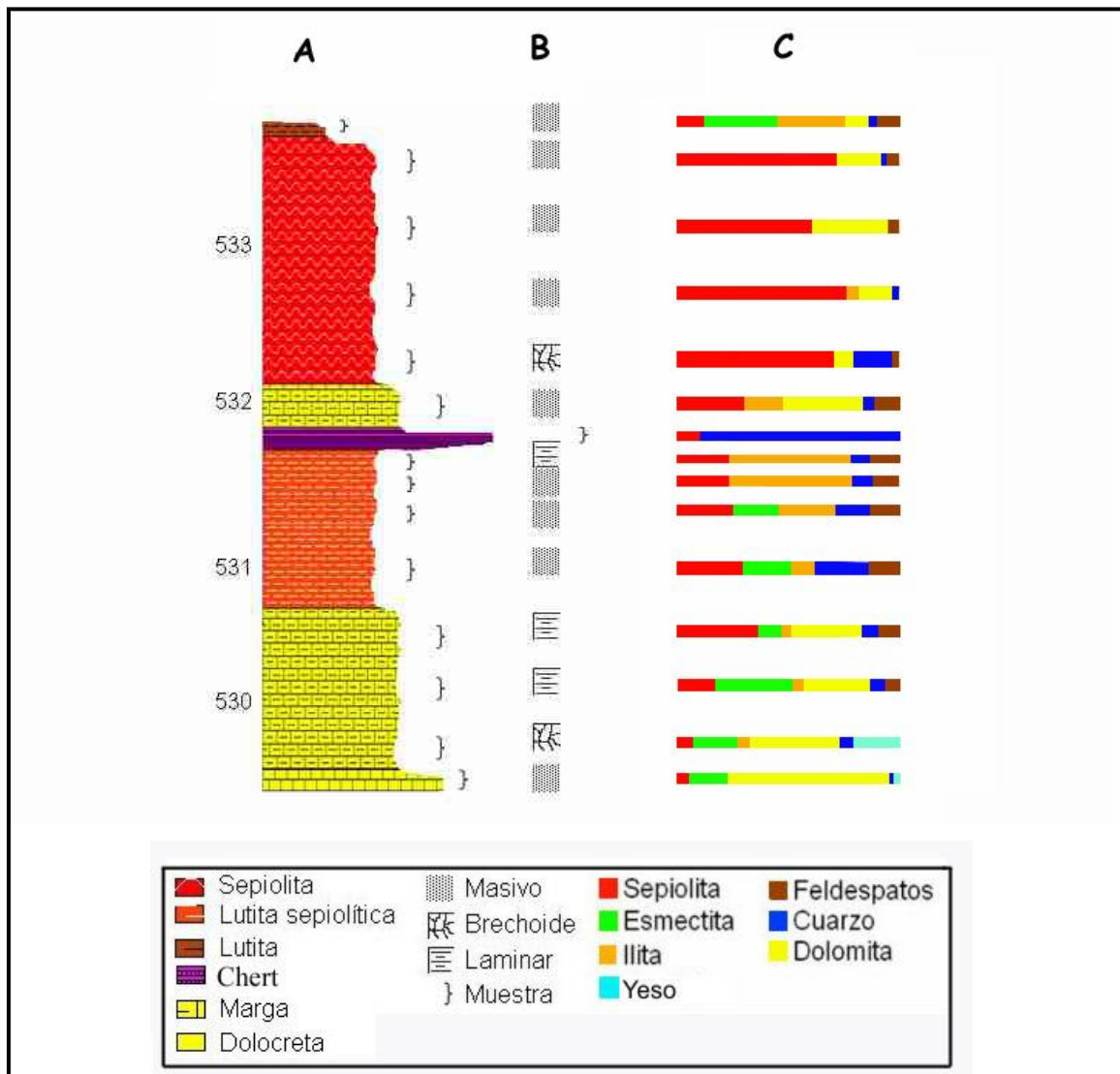


Figura 5.3. Tramo inferior del sondeo. A: Litología, B: Rasgos sedimentológicos, C: Mineralogía.

La parte superior exhibe mayores contenidos en sepiolita, alcanzando hasta 78% (Tabla IV.3), siendo casi inexistente la presencia de otros filosilicatos. Éstos cuando aparecen, son de carácter dioctaédrico lo que indica un origen detrítico de los mismos. Ligada a la sepiolita aparece la dolomita, omnipresente en todas las muestras estudiadas con porcentajes cercanos al 35%.

Con los datos anteriores se podría pensar que la composición del “sedimento ideal” para la génesis de sepiolita, estaría próximo a una “marga dolomítica”, sin embargo, la mineralogía de la parte inferior del tramo parece no concordar con esta idea.

La zona cuya cota es la más baja del tramo indica una mayor complejidad y podría dividirse a su vez, en dos secciones:

1. la más próxima al nivel de sílex, muestras 30 (1), 30 (2) y 31, con menor contenido en sepiolita (que no aparece vinculada a la dolomita), más filosilicatos (de carácter sobre todo dioctaédricos) y presencia de yeso en el muro (muestra 32).
2. las muestras 33, 34 y 35 coincidentes con una secuencia de 0,5 m de potencia, de lutita margosa laminar, marga brechoide y dolocrete nodular, con concentraciones de filosilicatos comprendidos entre 23% y 51% y dolomita entre 32% y 72%. La sepiolita está en un 16% en la lutita margosa, y a nivel de trazas (5-6%) en las restantes. En este tramo, por tanto, se dispone del "sedimento ideal" que se mencionaba en el párrafo anterior y sin embargo, las concentraciones de sepiolita son muy bajas por lo que se piensa en otros factores dirigentes del aumento de los contenidos de este mineral.

Atendiendo a los diferentes niveles se tendría la serie:

a) - Lutita a techo.

El techo del tramo inferior está constituido por una lutita de color gris-verdoso (5Y5/2 olive gray) donde predominan filosilicatos de carácter dioctaédrico a pesar de tener una pequeña cantidad de sepiolita. Esta lutita presenta grietas de desecación debidas a variaciones en el nivel de la lámina de agua que originan la formación de grumos de arcilla y morfologías nodulares. Las secuencias periódicas de humectación/desecación propician la precipitación de carbonatos en las grietas de desecación. Retallack (1988) sugiere que la presencia abundante de esmectitas favorece el desarrollo de morfologías nodulares en los procesos edáficos. Su color grisverdoso atribuye las condiciones de reducción en el medio que pueden asociarse a la presencia de bacterias sulfatorreductoras, que propiciarían la precipitación de dolomita (Wright y Wacey, 2005).

El carbonato predominante es la dolomita. Los agregados dolomíticos tienen en la lutita margosa un tamaño uniforme (20 - 30 μm de diámetro) y en la mayoría de los casos presentan huecos en su interior o un relleno observado con microscopía óptica. Este relleno podría corresponder a restos de materia orgánica sobre los que se nucleó

la dolomita y que en muchos casos ha desaparecido dejando como única huella de su existencia un vacío central.

Los medios áridos y semiáridos son los que acogen grandes cantidades de sepiolita, esto es lo observado en la formación Marilia, en la cuenca de Bauru al SE de Brasil (Führ Dal'Bó *et al.*, 2009) coexistiendo con carbonatos en donde los horizontes cálcicos (Bk y Ck) son fundamentales y se presentan alternando con horizontes argílicos (Bt y Btk), No obstante, la formación de sepiolita es relativamente rara en los suelos debido a su inestabilidad en este medio, sólo que cuando se asocia a calcretas en origen, su formación se vincula con la precipitación de estas sales (Bouza *et al.*, 2007), llegando incluso a generar paligorskita. También se ha interpretado así en relación con antiguas llanuras fluvio-glaciares del NE de la Patagonia, Argentina en los denominados "Rodados patagónicos".

La presencia de esta materia orgánica podría justificar algunas cuestiones como, por ejemplo, porqué es la dolomita el carbonato mayoritario y casi exclusivo que se encuentra en el yacimiento. En este sentido Van Lith *et al.* (2003) o Sánchez Román *et al.* (2008), han descrito cómo algunas bacterias pueden favorecer la precipitación de dolomita en detrimento de otros carbonatos. La participación de las bacterias en la génesis de la dolomita, carbonato calcicomagnésico, se puede hacer a través de diferentes mecanismos no excluyentes entre sí:

- Por una parte, la reducción de sulfatos por bacterias puede disminuir la barrera cinética para la formación de dolomita debido a un incremento en el pH y en la alcalinidad de los carbonatos (Vasconcelos *et al.*, 1995; Vasconcelos y McKenzie, 1997; Castanier *et al.*, 1999; Wright, 1999; Warthmann *et al.*, 2000). En este caso, se favorecería su constitución al eliminar los sulfatos que actúan como inhibidor en la génesis de dolomita. Esta idea se ve apoyada por la existencia de pseudomorfos lenticulares de yeso que son reemplazados por dolomita.
- Por otro lado, las comunidades bacterianas se encuentran estratificadas en profundidad, a escala centimétrica desde la superficie de los lagos, en ambientes hipersalinos someros. El tránsito de condiciones anaerobias a aerobias tiene lugar en unos pocos milímetros y la formación de dolomita no siempre está ligada a condiciones anaerobias. Recientemente, se ha demostrado que la nucleación de dolomita la

pueden promover diversos microorganismos aerobios en condiciones halófilas (Sánchez Román *et al.*, 2008).

- En consecuencia, el factor común que se asocia con la formación de dolomita en ambientes lacustres es el carácter salino de los mismos, en los que la sulfatorreducción puede ser un proceso que active su formación. También el papel biomineralizador de los microorganismos parece ser importante, independientemente del concurso de condiciones reductoras.

Los materiales que aparecen en lagos salinos de “El Pantanal”, Brasil (Furquim *et al.*, 2010) proceden de la evaporación de aguas recientes, originando carbonatos y minerales de la arcilla. Así Ca, Mg y K se incorporan a los sedimentos por sobresaturación y precipitan, generando minerales del grupo de los carbonatos, sobre todo dolomita, esmectitas y micas. El control del contenido en calcio ocurre por precipitación de calcita y dolomita en nódulos en los que el magnesio y el potasio participan en la formación de esmectitas magnésicas y micas ricas en hierro. Esos hechos son consistentes con la observación, en la mayoría de los casos descritos, de la formación de carbonatos y esmectita magnésica o silicatos de magnesio dispersos y de difícil caracterización, en condiciones de elevada salinidad (Arp *et al.*, 2003; Bontognali *et al.*, 2010).

Las partículas de esmectita dioctaédrica rica en aluminio formadas en ambientes edáficos y transportadas por procesos eólicos o lacustres proporcionan el material fuente (arcillas detríticas reactivas) para la siguiente alteración diagenética en humedales, bordes de lago y ambientes lacustres (Hay y Kyser, 2001). Esto explicaría las composiciones heterogéneas de esmectita en ambientes sedimentarios. Se ha observado con frecuencia el resultado del sobrecrecimiento topotáctico de un componente de esmectita rica en magnesio en una esmectita dioctaédrica detrítica original. El proceso puede incluir la disolución parcial de la esmectita detrítica inicial con la consecuente precipitación de esmectita rica en magnesio (Hover y Ashley, 2003; Cuevas *et al.*, 2003).

- b) Primer nivel de sepiolita.

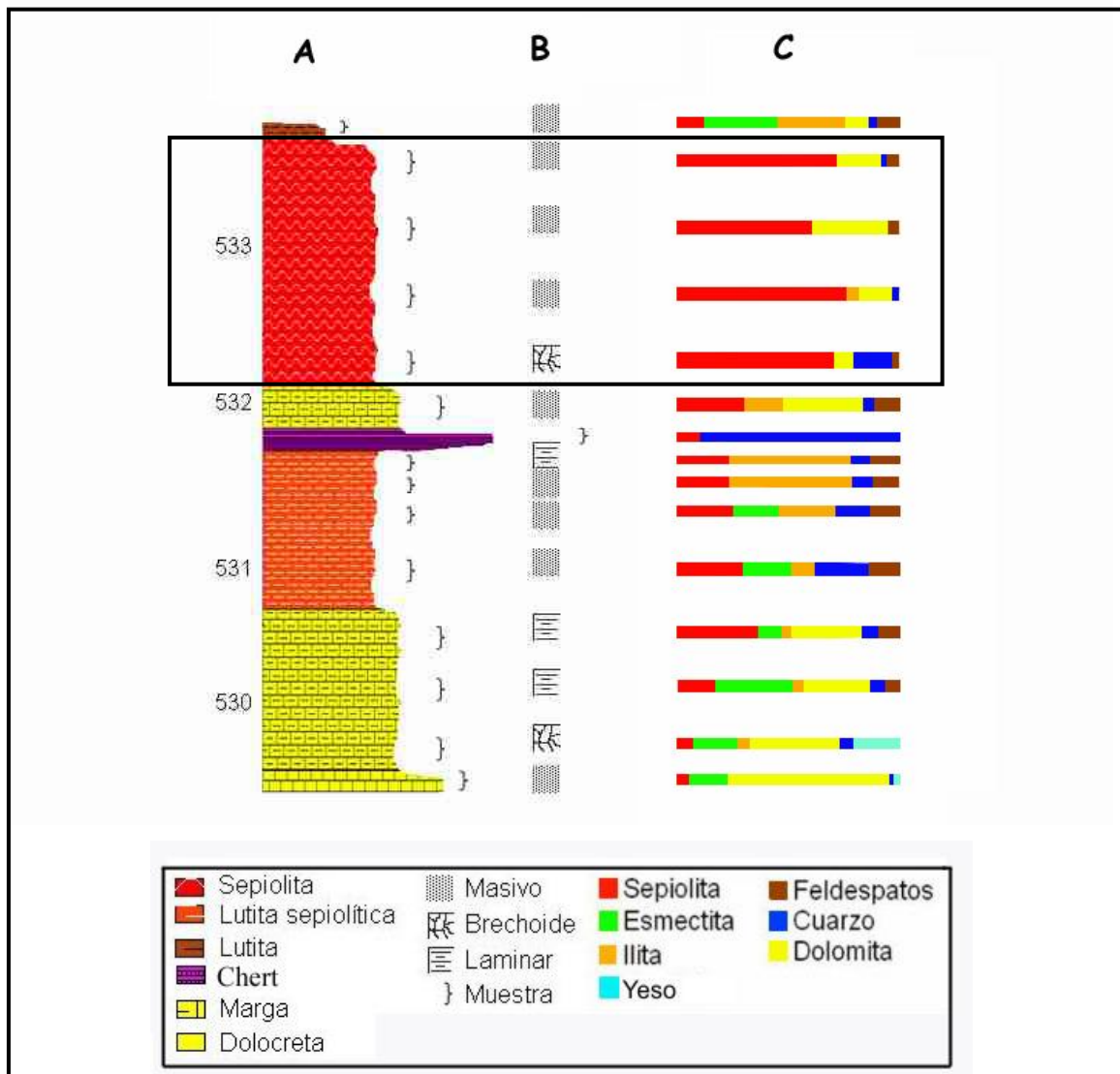


Figura 5.4. Tramo inferior del sondeo. A: Litología, B: Rasgos sedimentológicos, C: Mineralogía. Se ha recuadrado el primer nivel sepiolítico.

El nivel de sepiolita situado a muro de la lutita y a techo del primer nivel carbonatado (Figura 5.4), también presenta grietas y canales de desecación con desarrollo de agregados de dolomita en su interior, si bien en este nivel los agregados demuestran una morfología cilíndrica y un mayor diámetro (40 - 50 μm). En su conjunto, estos hallazgos sugieren la generación de dolomita por una doble vía: 1) una dolomita primaria presente en la matriz arcillosa con un tamaño de grano próximo a 30 μm y en cuya génesis podrían jugar un importante papel las bacterias y 2) otra dolomita secundaria, cristalizada a partir de la disolución de la primera y posterior recristalización en grietas, cuyo tamaño es ligeramente superior (aproximadamente 50 μm).

Las mayores concentraciones de sepiolita se vinculan a procesos de disolución de agregados de dolomita. Las fibras de sepiolita se disponen en los huecos dejados por los cristales de dolomita y la relación entre ambos minerales es evidente. Lo que no resulta tan evidente es cómo se establece esa relación: ¿actúa la dolomita como fuente de magnesio en la formación de sepiolita?, ¿se forman ambos minerales de manera simultánea debido a una gran concentración de magnesio en el medio y unas condiciones que favorecen la formación de ambos?, ¿las condiciones de la génesis de sepiolita favorecen la formación de dolomita, o por el contrario su disolución?. Estas opciones no son excluyentes entre sí, de tal manera que es probable que lo que realmente ocurrió fue una asociación de varias o de todas estas interacciones, justificándose así los diferentes tipos de sepiolita. La sepiolita originada en los nódulos arcillosos se relaciona con procesos de diagénesis de esmectitas mientras que la cristalizada en los canales de desecación se vincularía con la disolución de la dolomita.

Aún cabe otra posibilidad: que realmente el proceso de génesis de sepiolita sea similar en ambos casos y las diferencias de desarrollo observadas se deban, fundamentalmente, a la porosidad intergranular y/o a la solubilidad de las partículas reactantes. Tanto dolomita como esmectita se disolverían aportando el magnesio necesario para la formación de sepiolita. Esto es compatible con la mineralogía de los materiales sepiolíticos estudiados, en los que predomina esmectita dioctaédrica y dolomita, sin que se observen mezclas con esmectitas magnésicas o con calcita en presencia de sepiolita. Esto es, la formación de sepiolita comporta la disolución completa de los dos minerales reactivos que se mencionan.

- c) Nivel carbonatado.

La formación de niveles con dolomita en un ambiente lacustre corresponde a la zona denominada “playa-lake” o borde de playa en zona lagunar. La dolomita se encontraría, junto con otros tipos de minerales evaporíticos, constituyendo los términos finales de la sedimentación regresiva (Wolfbauer y Surdam, 1974; Surdam y Stanley, 1979).

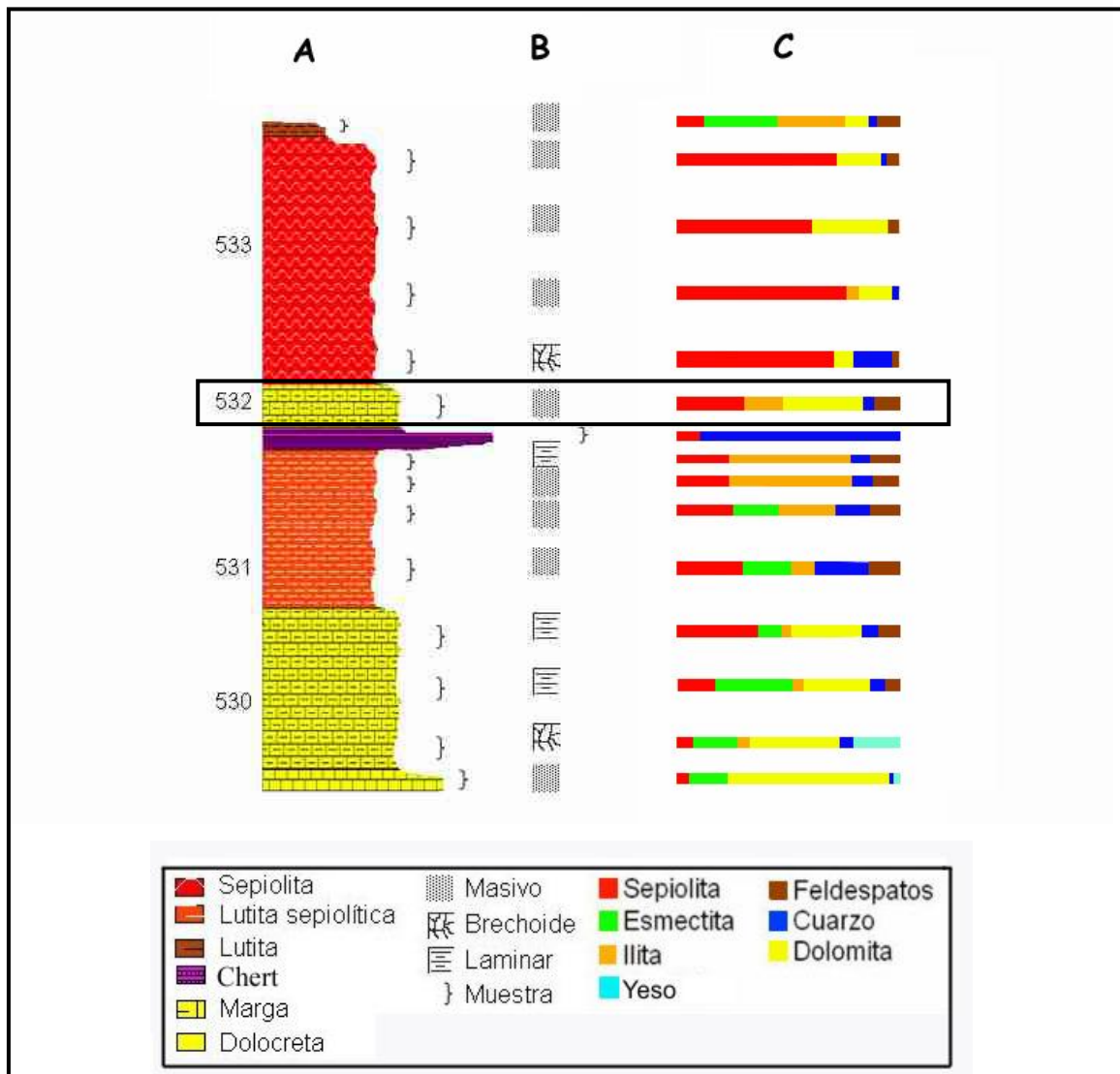


Figura 5.5. Tramo inferior del sondeo. A: Litología, B: Rasgos sedimentológicos, C: Mineralogía. Se ha recuadrado el nivel carbonatado.

La presencia de sepiolita en depósitos de magnesita ha sugerido un origen lacustre en los materiales de la cuenca de Acigol, al sur de la península de Anatolia, Turquía (Alçiçek, 2009). La formación de estos materiales Miocenos se vincula con un orógeno en la parte superior y un graben intermedio que se acomodan mediante un nivel lacustre y una subsidencia activa que genera fases sedimentarias de abanicos aluviales superpuestos con efímeras facies de margen de lago y facies con carbonatos que interaccionan con dolomitas nodulares. Algo similar ocurre con las calcretas pleistocenas situadas al este de Túnez (Gallada *et al.*, 2010).

Estos niveles carbonatados, de morfologías nodulares y espesor reducido son propios de depósitos en charcas donde se producen frecuentes procesos de desecación. Presentan moteados anaranjados (5YR 7/8 reddish yellow) debido a

procesos de oxidación del hierro por exposición aérea en periodos de evaporación (Sanz *et al.*, 1995).

El nivel carbonatado suele asociarse a zonas intermedias en ambientes lacustres entre la zona distal y la proximal, donde la variación del nivel freático da lugar a procesos de desecación-humectación, generación de grietas, precipitación de carbonatos y removilización de los mismos, y cuya secuencia puede verse en el esquema de la Figura 5.6.

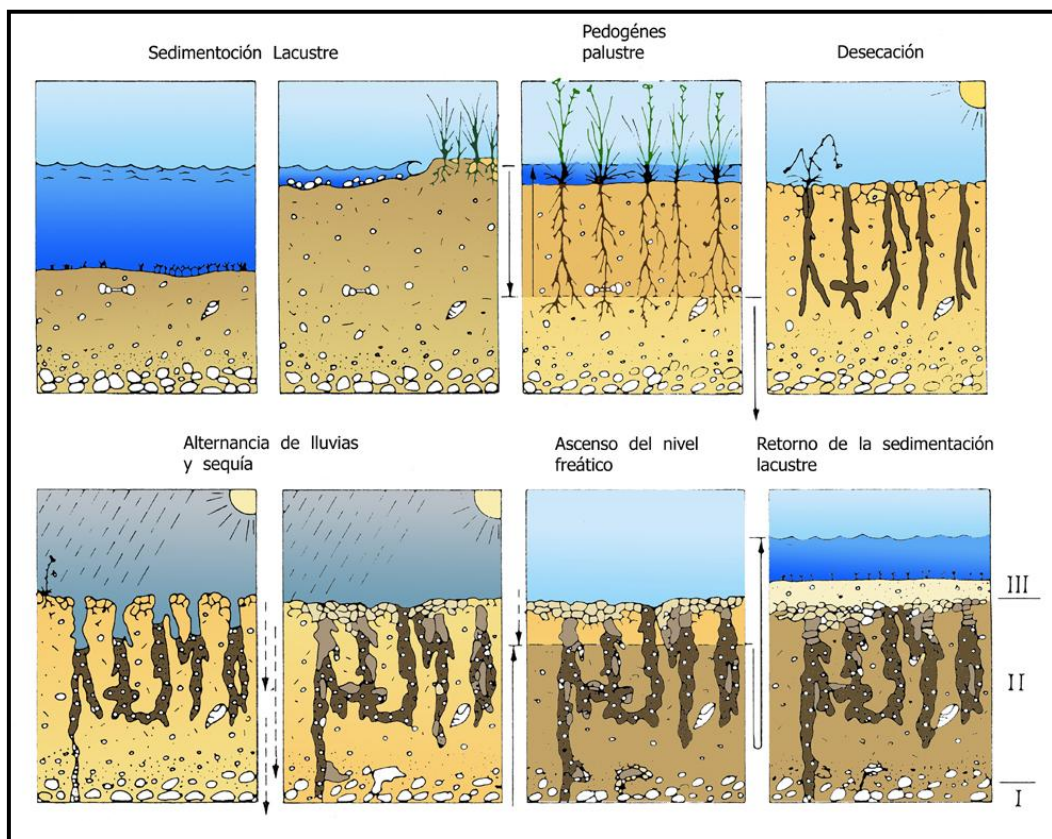


Figura 5.6. Interpretación genética de pseudomicrokarst desarrollado en sedimentos lacustres carbonatados muy someros o litorales.

Flechas continuas: movimientos del nivel freático. Flechas discontinuas: desplazamientos de los granos en la zona vadosa. I, II y III: secuencias edafogénicas (modificado de Plaziat y Freytet, 1978).

Como puede observarse en la Figura 5.6 en un primer momento acontece la sedimentación lacustre. Posteriormente, la elevación del nivel freático favorece la aparición de vegetación palustre que activa el desarrollo de procesos edáficos. La alternancia de periodos de precipitación y aridez motiva la aparición de grietas de retracción y la deposición, en las mismas, de carbonatos. El ciclo se repite con nuevos aportes sedimentarios.

En este nivel carbonatado aparece también la sepiolita. Es destacable el hecho de que el pico de difracción a 12Å característico de la sepiolita, aquí tiene una anchura mayor que la que presenta en el primer nivel de sepiolita, lo que indica una menor cristalinidad del mineral induciendo a pensar que se trata de un proceso indefinido sin tiempo de envejecimiento y/o condiciones acaecidas en las muestras superiores. Es posible, que la formación de la sepiolita en las mismas se encuentre en un proceso de transformación más avanzado que en este nivel ya que en la zona inferior todavía quedan materiales precursores como son dolomita y esmectitas trioctaédricas, lo que explicaría que el tiempo desde su formación fuese menor y su grado de cristalinidad también lo fuese.

d) Nivel silíceo.

La presencia de sílex a muro del nivel carbonatado puede indicar un cambio drástico en las condiciones del medio. El tamaño criptocristalino del cuarzo induce a pensar en una génesis, por envejecimiento, de la fase precursora opalina como han descrito Arribas y Bustillo (1985). Los poros con restos de óxidos y sulfuros existentes en el sílex, indican un flujo de agua, por lo que puede pensarse que este nivel silíceo sea la consecuencia de la precipitación masiva de sílice, acompañada de otra arcillas primarias. La sílice podría haber precipitado como ópalo en forma, por ejemplo, de esqueletos de diatomeas (Armenteros *et al.*, 1995; Sanz-Montero *et al.*, 2008). Armenteros *et al.* (1995) han sugerido que los niveles continuos de sílice intercalados en sedimentos lacustres miocenos se corresponden con el reemplazamiento de niveles de yeso y fangos por silcretas, aunque Alonso Zarza *et al.* (2008), dada la profusión de signos de microbioturbación consideran que pueden ser el resultado de la organomineralización de matas microbianas (“microbial mats”) en condiciones en las que la sedimentación detrítica ha estado inhibida.

Tanto las aguas lagunares someras como los mantos freáticos pueden presentar una concentración de sílice relativamente alta, que proviene de la alteración de los minerales silicatados de las áreas circundantes como es, en este caso, el Sistema Central. Todo esto coincide con lo descrito por Arribas *et al.* (1985) en la Cuenca del Tajo. La mayoría de estas asociaciones de facies son interpretadas como episodios de sedimentación lacustre de retracción y procesos paleoedáficos (Arribas, 1984; Bustillo *et al.*, 2002; Bustillo *et al.*, 2007).

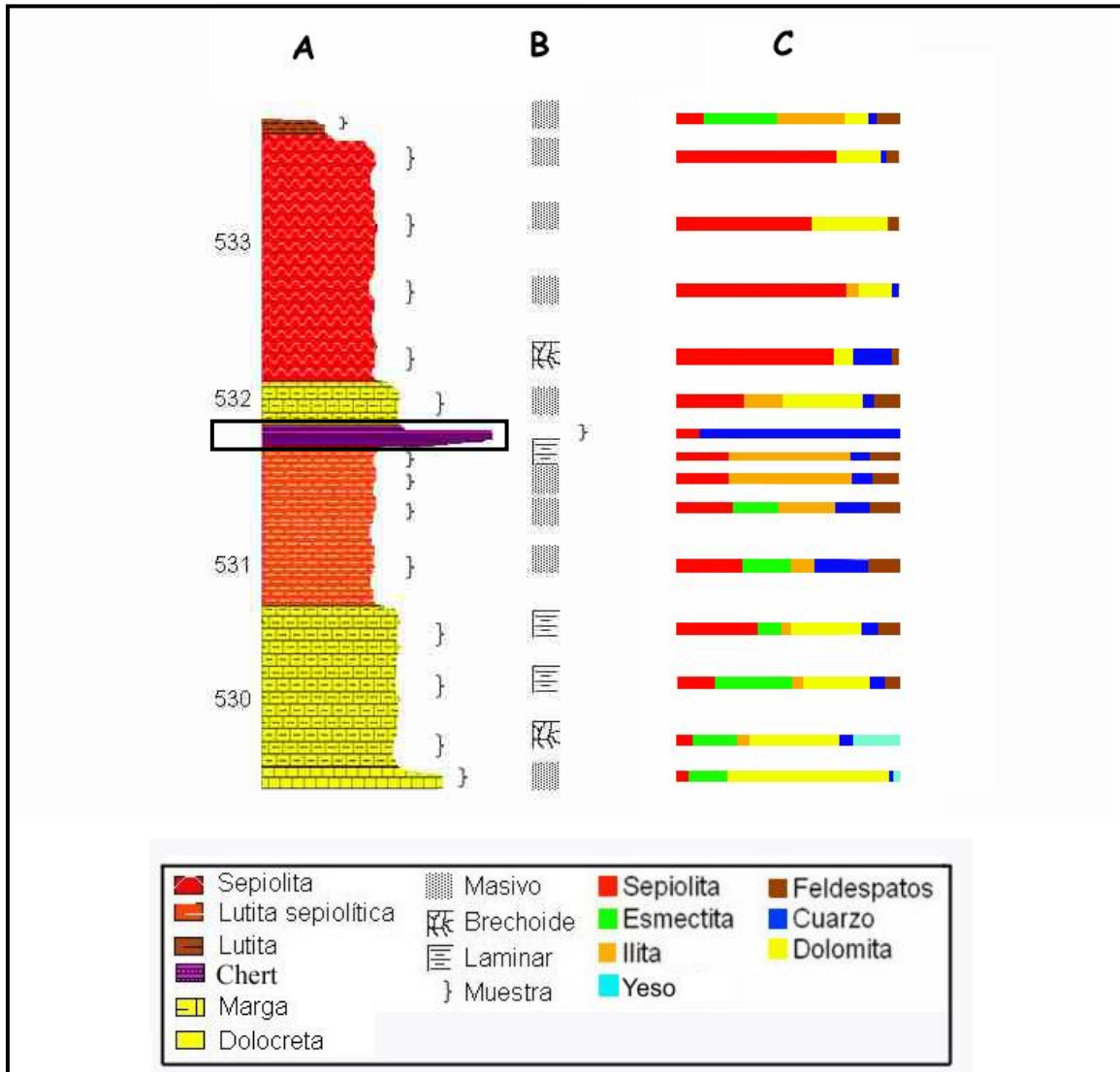


Figura 5.7. Tramo inferior del sondeo. A: Litología, B: Rasgos sedimentológicos, C: Mineralogía. Se ha recuadrado el nivel silíceo.

En las zonas colindantes con los poros, donde los procesos de disolución-precipitación serían más acusados debidos al paso del agua, se forman cristales de cuarzo de mayor tamaño.

Arribas (1985) asocia la silicificación de carbonatos a una diagénesis temprana debido a dos factores:

- Cuando se produce la diagénesis la materia orgánica está todavía poco transformada y condiciona zonas preferentes de silicificación así como la textura del cuarzo resultante. La presencia de materia orgánica en las oquedades favorece también la silicificación. La descomposición de aquella en

ambientes edáficos y acuáticos genera componentes carbonosos que desarrollan el crecimiento de bacterias cuya actividad metabólica origina microambientes en los que se facilitan los procesos de silicificación (Birnbaum y Wireman, 1984).

- La asociación con ambientes sedimentarios donde están presentes otros sedimentos ricos en sílice como las sepiolitas.

La aparición de chert y pseudomorfos de carbonato posteriores a los minerales evaporíticos en arcillas sugieren condiciones de elevada salinidad y pH (9,5-10).

e) Segundo nivel sepiolítico.

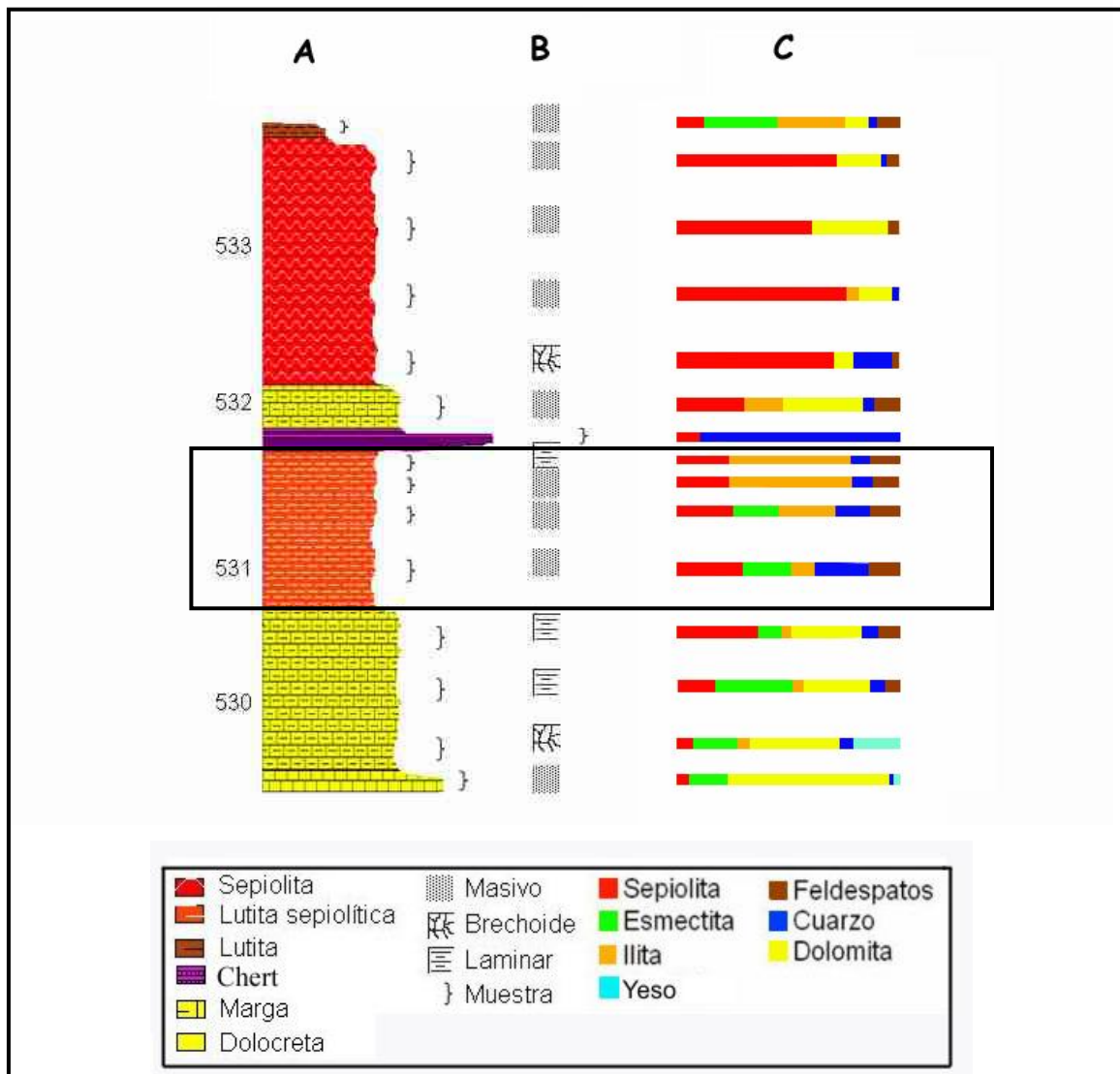


Figura 5.8. Tramo inferior del sondeo. A: Litología, B: Rasgos sedimentológicos, C: Mineralogía. Se ha recuadrado el segundo nivel sepiolítico.

El paquete sepiolítico situado a muro es algo distinto al de techo. El contenido en este mineral es menor, y en contraposición el contenido en illita crece sin aparecer la esmectita que sí se identifica a muro, en contacto con el nivel margoso donde la illita se reduce a presencia testimonial. En todos los casos, los filosilicatos predominantes son de tipo dioctaédrico aumentando ligeramente la proporción de los trioctaédricos al crecer la concentración de dolomita. El incremento en estos últimos filosilicatos se debe a la formación de arcillas magnéticas por procesos diagenéticos desde las arcillas aluminicas.

El hecho de que la mayor parte de las arcillas sean dioctaédricas puede ser debido a una relativa poca disponibilidad de sílice en el medio. Con estas condiciones, si tiene lugar la neoformación de arcillas magnéticas, la silicificación no se produciría y viceversa.

El contenido en detríticos es mucho mayor llegando en algunos casos el 37%. Esto indica la existencia de un nivel altamente permeable situado por debajo del nivel silíceo más rico en sepiolita. La permeabilidad favorecería el paso de las aguas y por tanto los procesos de disolución/precipitación de especies minerales facilitando la reactividad entre las mismas.

Finalmente, se detecta la presencia de cristales de yeso que se hacen más frecuentes al llegar al muro del sondeo (en la dolocreta), en contacto con la dolomita.

Todos estos datos indican en la zona un ambiente lacustre somero o en charcas donde los procesos de evaporación en épocas de sequía concentrarían las sales. Los carbonatos precipitarían de forma compacta mientras que los yesos lo harían en las grietas de desecación de las arcillas originadas por la retracción en etapas más áridas (suelos poligonales).

El yeso se formaría en una primera etapa evaporítica a muro del sondeo y luego se removilizaría del mismo debido a ciclos de humectación/desecación. En la etapa húmeda el aumento del nivel freático disolvería el yeso, que permanecía en la disolución, ascendiendo por capilaridad hasta la siguiente etapa de desecación en la que, de nuevo, precipitaría el yeso en intersticios y grietas producidas por la retracción de la arcilla.

En la marga y en la sepiolita aparecen pseudomorfos de yeso sustituidos por arcilla o por dolomita que indican un reemplazamiento del mineral debido a procesos de lavado que disolverían la sal con la consiguiente precipitación de carbonatos. La presencia de estos pseudomorfos indicaría la existencia de fluidos intersticiales ricos en sulfatos dentro del sedimento carbonatado.

Cabe otro mecanismo en el que el yeso jugaría un papel fundamental en la formación de sepiolita sirviendo como materia prima a bacterias sulfatorreductoras. Estas bacterias reducirían los sulfatos a sulfuros, que se incorporarían en las aguas del lago generando un ambiente reductor responsable del color verdoso (5Y6/8 olive yellow) de las arcillas. Pero además, en el entorno de los filamentos bacterianos, se generarían las condiciones ideales para la precipitación de dolomita, sirviendo estas colonias orgánicas como núcleo para la aparición de agregados carbonatados. Esta compleja interacción yeso/dolomita/bacterias puede observarse en las Fotografías 4.2 y 4.3 precedentes.

Aunque el yeso sólo se concentra a muro de este tramo, su presencia en forma de trazas o pequeñas cristalizaciones se ha detectado a lo largo de todo el tramo inferior. Esto nos indica su movilidad y atestigua su presencia en el medio evaporítico-sedimentario que nos ocupa.

Las reacciones que tendrían lugar serían las de la Figura 5.9 descritas por Van Lith *et al.* (2003b) en la Lagoa Vermelha (Brasil) correspondientes a la formación actual de dolomita controlada por la acción de bacterias sulfatorreductoras en una laguna hipersalina.

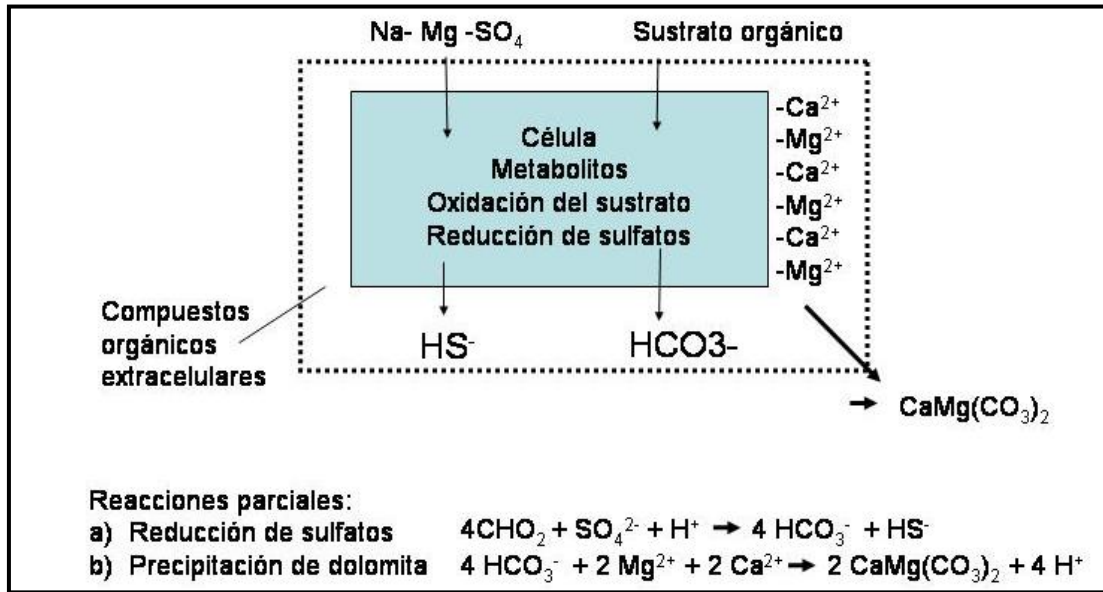
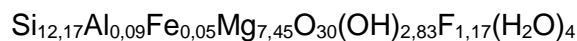


Figura 5.9. Actividad bacteriana en la reducción de sulfatos y precipitación de dolomita. (Modificado de Van Lith et al., 2003).

La observación realizada por microscopía óptica (Fotografía 4.3) muestra que en la interfase entre la dolomita y el yeso se encuentran fibras de sepiolita. Esto induce a pensar que los componentes involucrados en la formación de la sepiolita pueden ser, además de filosilicatos y dolomita, bacterias, como catalizadores de la reacción y núcleo para la cristalización de dolomita y yeso.

Procesos de lavado y reacciones posteriores de degradación de los compuestos orgánicos eliminarían la huella de las bacterias lo que podría explicar la falta de evidencia de su presencia en otros niveles de sepiolita más evolucionados.

El carácter salino del ambiente lacustre se corrobora mediante el estudio detallado de la fórmula estructural de la sepiolita:



Los contenidos en flúor son especialmente altos, encontrándose un átomo de flúor por fórmula, elemento que también aparece en las arcillas en contacto con la dolomita pero en una menor proporción (0,31 átomos por fórmula unidad en el mayor de los casos). La posible fuente de flúor que se incorpora a la sepiolita se asociaría con ambientes hipersalinos en las fases finales de desecación. Por otra parte, también es frecuente encontrar en estos materiales precipitados de sulfatos poco solubles como la

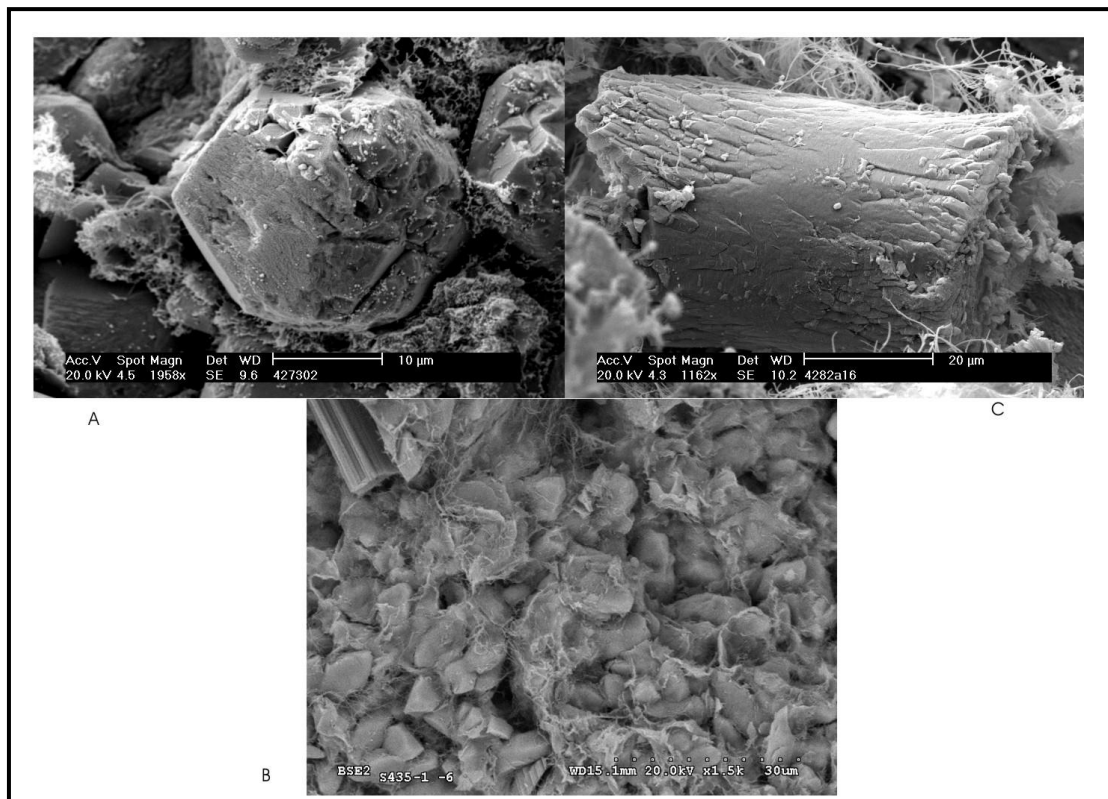
barita rica en estroncio, siendo esta observación otra prueba de la existencia de un ambiente rico en sales solubles.

La dolomita situada a muro del sondeo manifiesta unas características distintas a la descrita en los casos anteriores. Se trata de granos de dolomita de mucho menor tamaño y que presentan una composición química estequiométrica: $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3$.

En este caso no se detectó la existencia de dolomita como agregados biomorfos, característicos de los sedimentos con sepiolita y dolomía descritos hacia el techo del tramo inferior.

Así se pueden considerar a lo largo de este tramo tres tipos de dolomita:

- Dolomita en lutitas, dispersa en la matriz arcillosa o concentrada en grietas de desecación, con tamaño aproximado de 40 μm y morfología pseudo-hexagonal (Fotografía 5.1 A).
- Dolomita en dolocreta como carbonato primario, con composición estequiométrica y tamaño de cristal menor, en torno a 5 μm (Fotografía 5.1 B).
- Dolomita en sepiolita, en forma de policristales de mayor tamaño (50 μm) y con morfologías distintas en función de procesos de dolomitización a los que ha dado lugar (Fotografía 5.1.C).



Fotografía 5.1 A) dolomita en lutita, B) dolomita en dolocreta y C) dolomita en sepiolita.

Un hecho relevante es que, prácticamente la totalidad de los carbonatos presentes en el yacimiento sean dolomita encontrándose agregados de calcita sólo de manera muy puntual mediante microscopía electrónica. Esta apreciación se debe a tres factores:

1. La calcita es la primera que precipita a lo largo del recorrido que realizan las aguas desde las áreas fuente.
2. Existe una discriminación positiva a favor de la precipitación de la dolomita sobre la calcita, hecho que podría estar explicado por la presencia de cierto tipo de bacterias que desarrollan ese proceso (Sadooni *et al.*, 2010).
3. Las salmueras, altamente enriquecidas en magnesio, desplazarían al calcio de las calcitas y le sustituirían para desarrollar dolomitas, como se ha propuesto en otros lagos salinos españoles (Pueyo-Mur y de la Peña, 1991).

En la dolocreta del muro se identifican también distintos tipos de arcillas. Las arcillas con mayor contenido en magnesio presentan hábitos fibrosos mientras que

aquellas con elevada concentración de aluminio, consideradas detríticas, son laminares. Los contenidos de calcio en las arcillas fibrosas son bastante superiores, tendencia contraria a lo que sucede con el potasio, cuyos valores son mayores en las arcillas laminares. Desafortunadamente, desde el punto de vista de la composición no es posible diferenciar sepiolita de esmectita magnésica, quizás el contenido en calcio sea indicativo de su presencia, ya que la sepiolita o la paligorskita no cuentan con posiciones de cambio catiónico para incorporar calcio.

V.2. Tramo intermedio.

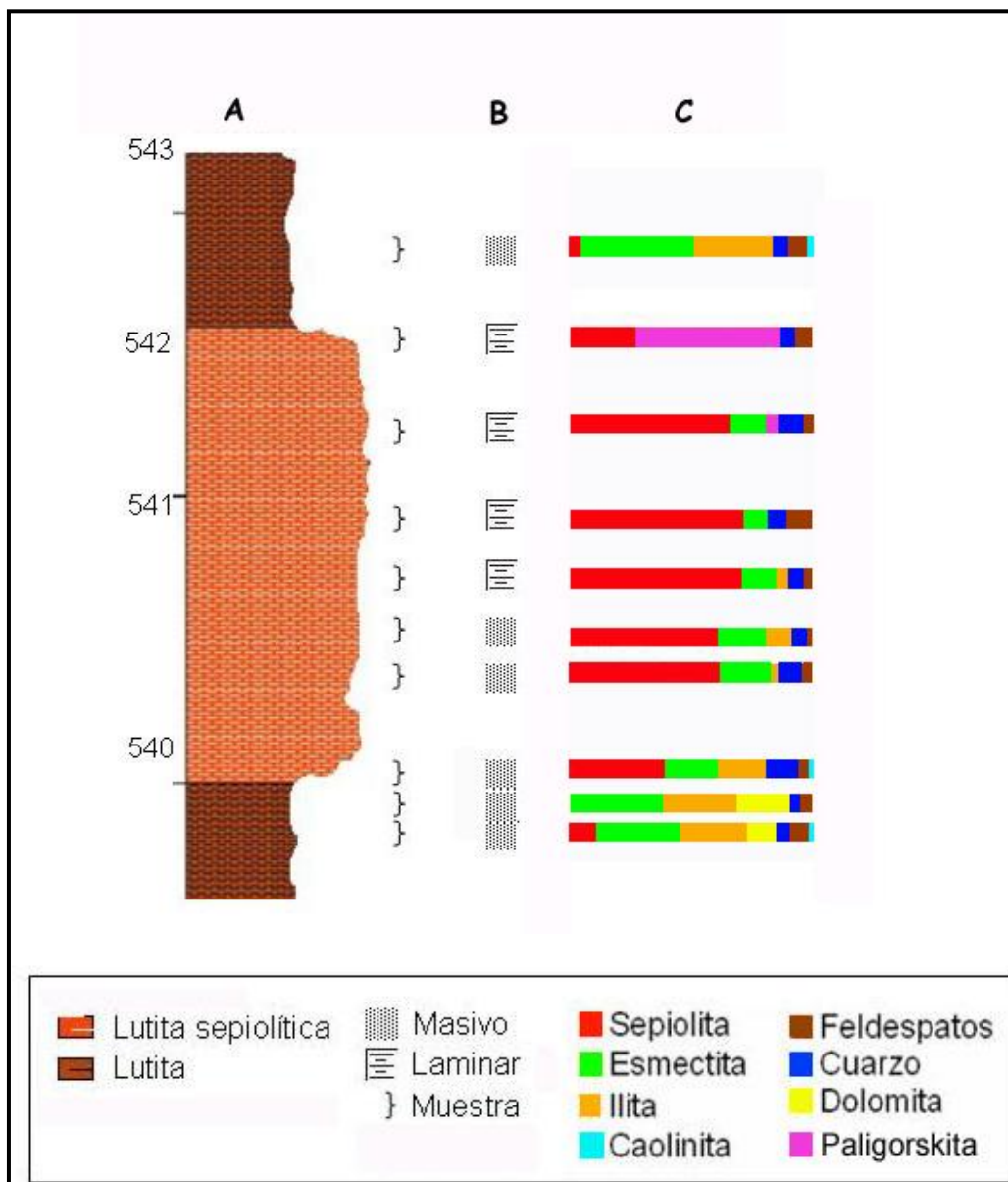


Figura 5.10. Columnas litológica, mineralógica y rasgos sedimentarios del tramo intermedio del sondeo 4.

El tramo intermedio es un nivel de sepiolita, situado entre dos niveles detríticos con lutitas, cuyas interfases (al igual que ocurría en el caso anterior) son las que acumulan mayor contenido en elementos detríticos, siendo por tanto zonas más permeables y reactivas debido a la posible existencia de un flujo de agua. Sin embargo, la mineralogía de este nivel es notablemente diferente del anterior, destacando la virtual ausencia de dolomita, cuestión que llama la atención dada la vinculación entre la sepiolita y la dolomita que podría interpretarse como que:

1. La dolomita nunca ha estado presente en este nivel
2. La dolomita ha estado, pero ha desaparecido debido a un cambio en las condiciones físico-químicas del ambiente que facilita su disolución y lavado, y/o
3. La dolomita ha existido pero los procesos diagenéticos la han disuelto formándose otra especie mineral.

La primera explicación: “la dolomita nunca ha estado presente en este nivel” parece poco probable debido a la íntima relación que manifiestan la sepiolita y la dolomita en el tramo inferior. Ésta actúa como fuente de magnesio en la formación de sepiolita y su observación se vincula con microorganismos, por lo que el proceso genético de la sepiolita requiere la existencia del carbonato.

La segunda interpretación “ha estado pero ha desaparecido luego debido a un cambio de las condiciones físico-químicas del ambiente que facilita su disolución y lavado” podría ser más factible, así un cambio en las condiciones físico-químicas del medio (como una disminución del pH o una variación en las concentraciones de sales), originadas por un cambio de las condiciones climatológicas o por variación de los aportes procedentes de las áreas fuente provocarían la disolución de los carbonatos y su posterior lavado.

Por último, “ha estado presente, pero los procesos diagenéticos la han disuelto transformándose en otra especie mineral”, sería también bastante probable y con argumentos a su favor. La dolomita existió en el tramo y actuó como materia prima en los procesos de formación de la sepiolita, hasta que se agotó, así el nivel intermedio sería más evolucionado que el nivel inferior, en el que el paquete de sepiolita ha llegado a su máximo desarrollo y el proceso genético está acabado al consumirse los reactivos.

Esta última interpretación se ve apoyada por varios datos:

- En primer lugar, los filosilicatos presentes a techo y muro tienen carácter predominantemente esmectítico con mezcla de fases di- y trioctaédricas, mientras que los del nivel mineralizado muestran sepiolita y filosilicatos dioctaédricos, explicando así la existencia de procesos diagenéticos en presencia de magnesio, que transformaron la esmectita e illita en sepiolita.
- En segundo lugar, las observaciones con microscopía no muestran interfases de reacción, sino diferentes especies minerales que, además, exhiben signos de envejecimiento por procesos de disolución y precipitación posteriores.

Otro aspecto mineralógico destacable y que hace diferente este nivel respecto al del tramo inferior, es la presencia de paligorskita en la interfase con la lutita y hacia techo, siendo éste, el único lugar del sondeo en el que se reconoce la presencia de dicho mineral. Esto supone que la disolución de dolomita o esmectita magnésica habría concluido, quedando por tanto la posibilidad de precipitar sílice. La sepiolita por su parte, si bien está presente en todo el nivel mineralizado, muestra una mayor cristalinidad en el muro del sondeo que en el techo, en contacto con la paligorskita (Ver Figura 4.13).

La lutita de la interfase inferior a muro tiene un importante contenido en arcillas de carácter trioctaédrico aunque al ir ascendiendo en el sondeo y en zonas más terrígenas, este predominio se invierte, siendo de nuevo las arcillas alumínicas las mayoritarias. La formación de paligorskita también dirigiría la formación de unos u otros filosilicatos, siendo los filosilicatos trioctaédricos alterados los precursores de la sepiolita. Por tanto, al formarse sepiolita, las arcillas residuales serían dioctaédricas, esto es lo que ocurre en el resto del sondeo y de ahí la predominancia de arcillas dioctaédricas en todo el yacimiento, ya que además la sepiolita es omnipresente en todas las muestras. Sin embargo, la paligorskita, podría aparecer desde un filosilicato de carácter alumínico, sin tener que incorporar aluminio del medio. La arcilla que no hubiese reaccionado para formar paligorskita (intermedio de ditrioctaédrica) quedaría como filosilicato predominante en el medio (Suárez, 2011).

Se podrían contemplar cuatro procesos de carácter diagenético:

- 1) Esmectita-Al (ilita) + Dolomita → Esmectita-Mg → Sepiolita + Iilita (Residual)
- 2) Esmectita-Al + (feldespatos, ilita) + Dolomita → Paligorskita
- 3) Esmectita-Al + (feldespatos, ilita) + Dolomita → Paligorskita + Esmectita-Mg
- 4) Esmectita-Mg + SiO₂ → Sepiolita

Al formarse sepiolita desaparecería la esmectita magnésica pero no necesariamente la alumínica ya que el paso de esmectita alumínica a magnésica estaría controlado por la cantidad de dolomita y las condiciones ambientales.

La transformación de esmectita magnésica a sepiolita se vería favorecida por la existencia de ciclos de humectación/desecación con acumulación de sepiolita regulada por las condiciones ambientales o hasta que se agotasen los reactivos (reactivo limitante).

La formación de esmectita magnésica o paligorskita estaría regulada por las condiciones ambientales: ambientes salino/alcalinos desarrollarían esmectita magnésica mientras que la paligorskita se relacionaría con la formación de suelos y horizontes ricos en aluminio, en periodos de exposición subaérea más prolongados que los precisos para la precipitación de sepiolita vinculada a zonas lacustres con aporte continuo de material. En cualquier caso la paligorskita formada es de carácter triocatédrico, lo que concuerda con la existencia de un único sustrato rico en magnesio y preferentemente mineralizado en forma de sepiolita.

El muro de este segundo nivel mineralizado estaría formado por una lutita limosa con una importante cantidad de materiales detríticos que permitirían la acumulación de fluidos que favorecerían los procesos de disolución/precipitación. En las zonas más interiores del nivel lutítico el contenido en detríticos disminuye presentando un color gris verdoso (5Y5/2 olive gray) debido a las condiciones reductoras. Son frecuentes las grietas de desecación que albergan carbonatos superpuestos al techo del tramo inferior ya descrito.

V.3. Tramo superior.

Los dos niveles mineralizados del tramo superior son muy distintos a los situados en el nivel del tramo inferior y relativamente similares entre sí.

El nivel superior (Figura 5.11) es el de mayor riqueza mineral (hasta el 97% en algunos casos), muy homogéneo tanto desde el punto de vista textural como mineralógico. El muro está constituido por una lutita, cuyo color (5Y5/2 olive gray) indica que ha estado expuesta a un ambiente reductor. Se trata de un nivel detrítico con un contenido en cuarzo y feldespatos similar al de los otros niveles lutíticos no mineralizados.

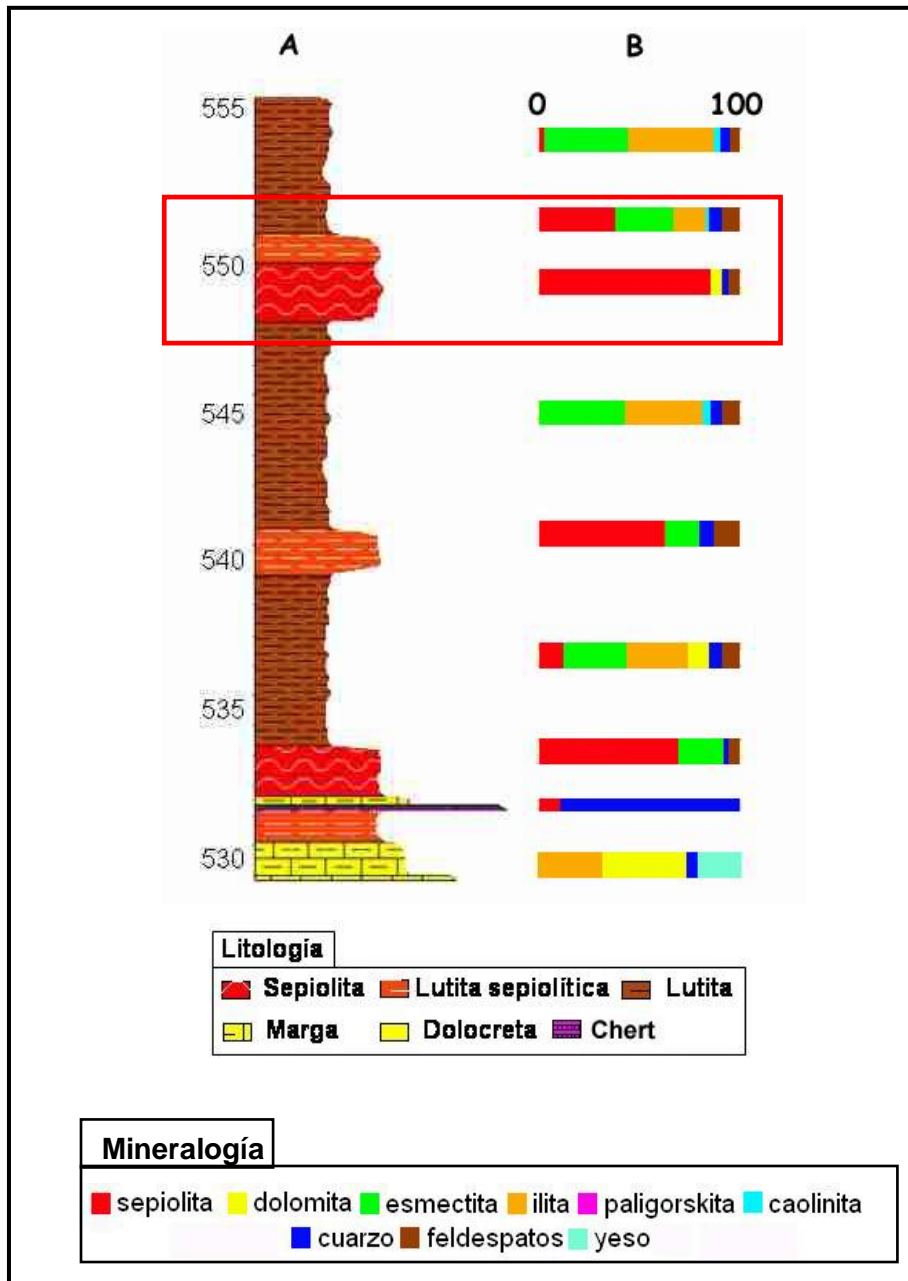


Figura 5.11. Perfil litológico del sondeo seleccionado y composición mineralógica media de los niveles muestreados (A: Litología, B: Mineralogía).

Como era de esperar en este tipo de niveles, el índice de cristalinidad del cuarzo también es similar al encontrado en las otras lutitas si bien se hace menor en la

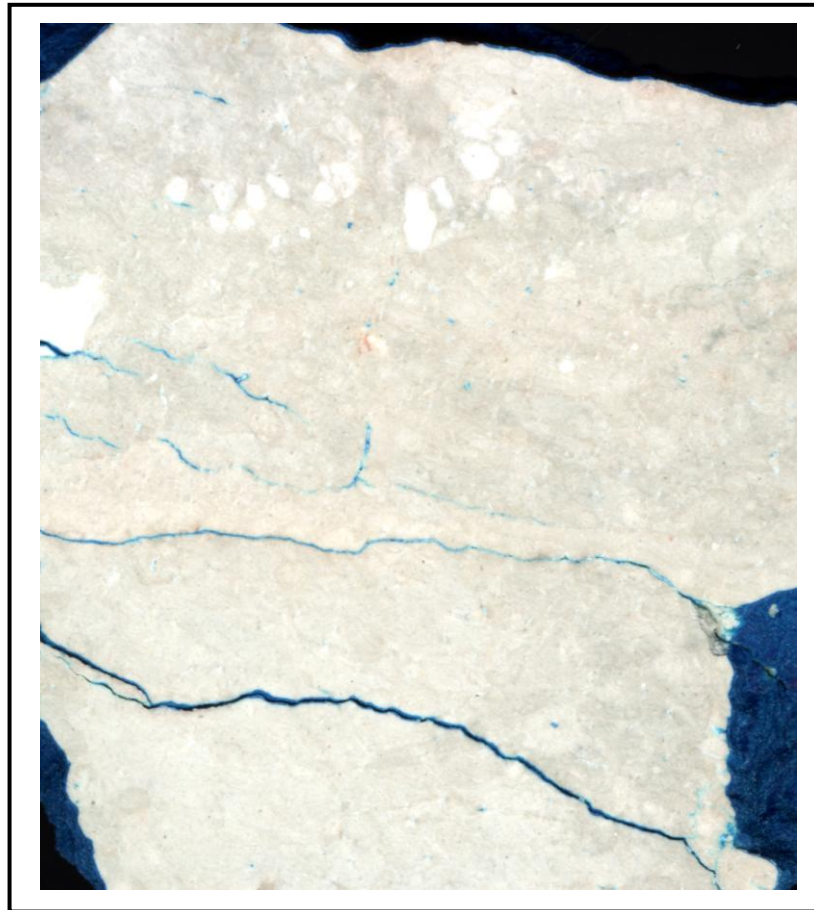
interfase debido a procesos de alteración que influyen en el tamaño de cristal. Por su parte, los filosilicatos son predominantemente dioctaédricos, aunque aparecen mezclados con algunos trioctaédricos.

En la parte superior del nivel se observa la presencia de analcima, pudiendo llegar al 3%. Su presencia es poco frecuente en condiciones de alta salinidad en las aguas del lago rico en sulfato y magnesio ya que la formación de analcima está directamente relacionada con el aumento en la concentración de Na^+ y de la alcalinidad. Este mineral desaparece al descender altimétricamente en el sondeo y no vuelve a encontrarse a lo largo del mismo.

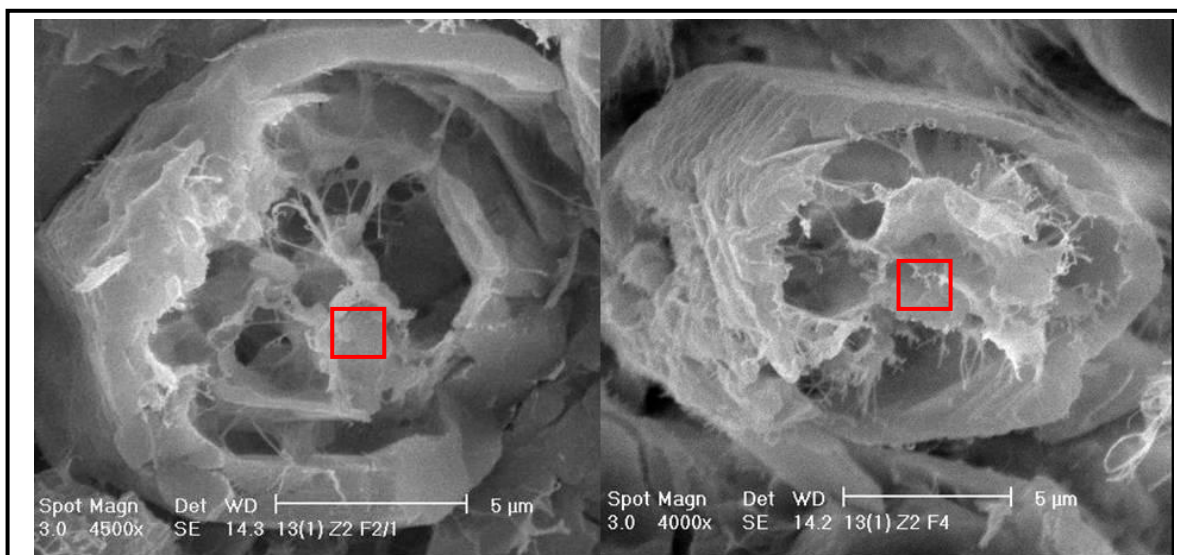
El nivel de sepiolita es el más homogéneo de todos. Presenta numerosos huecos y grietas de micras a milímetros (Fotografía 5.2). La textura de la sepiolita es diferente con respecto al anterior: más densa y con indicios de procesos de disolución más evidentes que en la sepiolita encontrada en los otros niveles. Los escasos granos dolomíticos observados se encuentran en zonas de grieta y únicamente de manera residual, lo que parece indicar que la diagénesis ha sido más completa.

En la matriz sepiolítica aparecen morfologías arcillosas muy similares a cristales detríticos y con un tamaño similar, resultado de la alteración de materiales detríticos o materiales detríticos que actúan como substrato para el crecimiento de las fibras de sepiolita (Ver Fotografía 4.90). Finalmente, es posible apreciar un número importante de poros submilimétricos que indican la formación de un sistema poroso secundario que sugiere la importancia que han tenido los procesos de disolución posteriores a la mineralización de sepiolita.

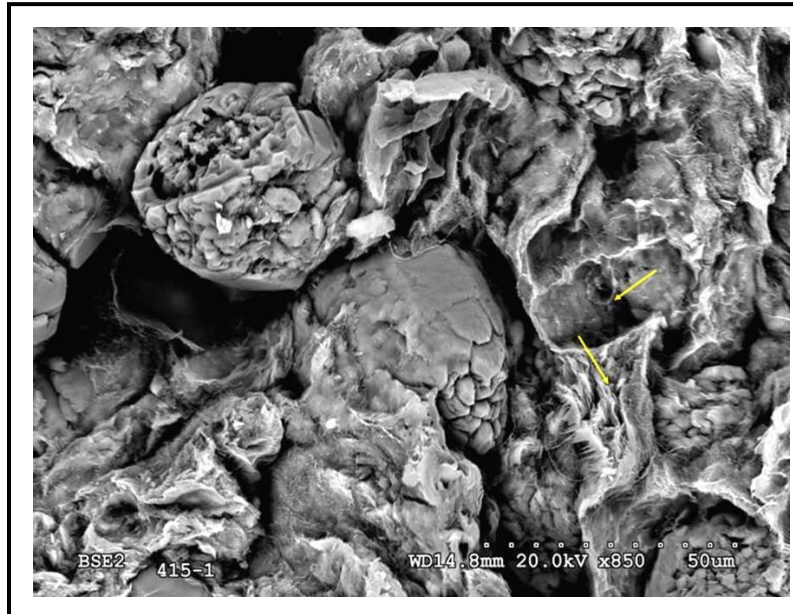
Se aprecian también en la matriz sepiolítica estructuras glomerulares de tamaño aproximado de 50 μm , similares a granos de dolomita, lo que induce a considerar una clara relación entre ambos minerales, siendo ésta la precursora de la sepiolita. Podría indicar que el carbonato, actuase no sólo como fuente de magnesio en la formación de la sepiolita, sino como soporte de la misma para su crecimiento (Fotografías 5.3, 5.4, y 5.5) proceso que, a mayor escala, se puede detectar en la interfase entre la lutita superior y el nivel de sepiolita. En esta interfase los granos de dolomita son muy abundantes y de tamaño muy homogéneo (aproximadamente 60 μm) con alteración tanto en el interior del grano como en los bordes.



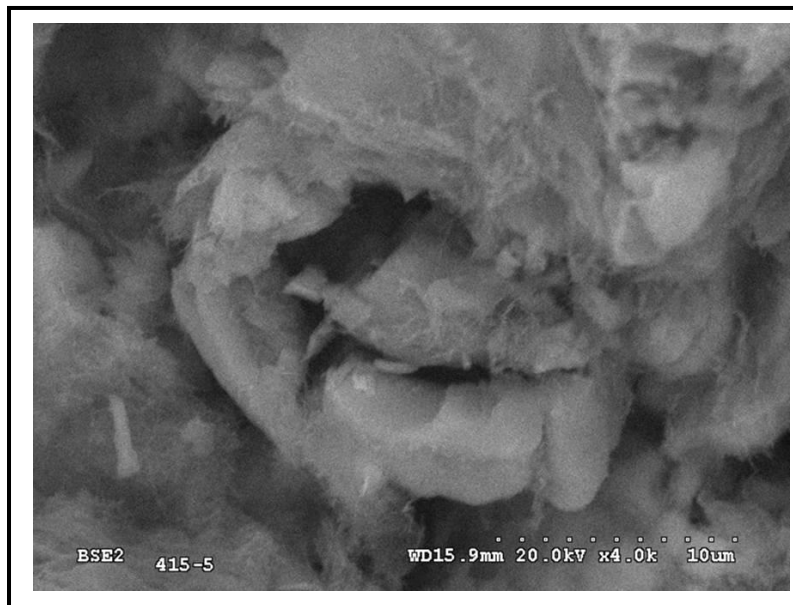
Fotografía 5.2. Superficie pulida de la muestra 17(3). Se resaltan con azul de metileno los poros.



Fotografía 5.3. Crecimientos de láminas y fibras de arcilla en el interior de biomorfos. Observación realizada por SEM.



Fotografía 5.4. Crecimiento de fibras de sepiolita entre biomorfos con rasgos de disolución. Observación realizada por SEM.



Fotografía 5.5. Crecimiento de fibras de sepiolita en el interior de un biomorfo. Observación realizada por SEM.

En las zonas donde se forma la sepiolita pueden observarse distintas estructuras secuenciales relativas a etapas sucesivas de la alteración en la dolomita. La primera etapa correspondería a los granos redondeados del mineral alterado en los bordes, aglutinando arcilla, que adoptaría la morfología de la dolomita. La última fase sería la desaparición del carbonato o la coexistencia de un núcleo de dolomita como base del crecimiento de sepiolita.

En zonas próximas a huecos o grietas el proceso sería algo distinto: las dolomitas presentes, al no encontrar una matriz arcillosa, no actuarían como soporte sino que sufrirían procesos de alteración debido al paso de fluidos por zonas permeables y el crecimiento de la sepiolita se produciría en el borde de las oquedades.

Un parámetro a tener en cuenta es el índice de cristalinidad de la sepiolita: en este nivel alcanza mayor valor que en el inferior, lo que induce a considerar un mayor tiempo para la formación o unas condiciones más estables durante la génesis.

Al contrario de lo que ocurre en el tramo inferior del sondeo, parece que en el tramo superior el proceso se encuentra en un estado de evolución más avanzado en el que se observan los productos finales de la génesis de la sepiolita y donde las especies reaccionantes aparecen sólo como relictos. Esto explicaría por qué aparece escasa dolomita asociada a la sepiolita cuando en el nivel inferior es evidente la relación entre ambos minerales.

Si se considera que la tasa de sedimentación durante el periodo lacustre que dio lugar al nivel de sepiolita en el tramo inferior fuese la misma que la que hubo durante el lapso que originó el nivel del tramo superior, y atendiendo a que la potencia de ambos niveles es similar ($\approx 4/5$ m), se llega a que las condiciones paleoambientales de dichos periodos fueron muy diferentes. En el nivel inferior la alta heterogeneidad litológica da idea de continuos cambios en las condiciones ambientales y en el quimismo de la fase acuosa. En el nivel del tramo superior, la homogeneidad mineral es manifiesta, signo inequívoco de unas condiciones ambientales muy estables. Esto permitiría que la formación de la sepiolita se llevase a cabo en una situación idónea generando un depósito mineral muy rico y con un índice de cristalinidad elevado.

El muro del primer nivel sepiolítico lo conforma una lutita cuya composición es similar a la del primer nivel detrítico y que, de igual forma, presenta evidencias de un ambiente reductor expresado en su color, si bien la existencia de alguna pátina anaranjada en el contacto con la sepiolita puede deberse a breves periodos de exposición oxidante que originen el cambio de elementos ferromagnesianos.

En la interfase entre la sepiolita y la lutita se forma sepiolita en grietas originadas por la retracción de las arcillas de la lutita, lo que se asocia con la exclusión de minerales detríticos que quedarían en ésta. Este hecho puede provocar un aumento

de la permeabilidad de la capa en la zona permitiendo un mayor flujo de agua que aceleraría los procesos diagenéticos que favorecen la formación de sepiolita.

Las frecuentes estructuras nodulares asociadas a grietas de desecación son el resultado de variaciones en el nivel de la lámina de agua originando la formación de grumos y estructuras nodulares. El contenido en minerales detríticos en el resto del nivel es similar a los casos anteriores y los filosilicatos continúan siendo dioctaédricos. El índice de cristalinidad del cuarzo también se sitúa en valores similares a los de los otros niveles lutíticos.

La caolinita está presente en este nivel siendo un indicador de la escasa alteración de la lutita y del contenido en dolomita, donde este mineral es casi inexistente al igual que ocurría en el nivel del tramo superior, siendo incluso menor su contenido.

La secuencia siguiente es texturalmente muy similar al nivel descrito antes, es decir, se trata de un nivel mineralizado, situado entre dos niveles detríticos (lutitas). Las interfases entre estos niveles (al igual que ocurría en el caso precedente) acumulan mayor contenido en elementos detríticos siendo, por tanto, zonas más permeables y reactivas debido a la posible existencia de un flujo de agua.

La lutita de la interfase inferior presenta también un importante contenido en arcillas de carácter trioctaédrico aunque al ir descendiendo en el sondeo este predominio se invierte, siendo de nuevo las arcillas aluminicas las predominantes.

V.4. Análisis químicos y estudios isotópicos.

Los análisis químicos de muestras sepiolíticas con distinta paragénesis mineral proporcionan información de los ambientes genéticos; así, la sepiolita correspondiente a la muestra 17(3) situada en el primer nivel mineralizado del tramo superior presentaría la siguiente fórmula estructural:

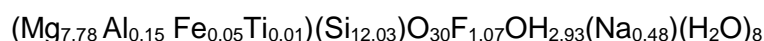


Aparece asociada a itrio, cinc, rubidio, plomo, yodo y bromo, estos últimos elementos se asocian a ambientes lacustres donde se concentran las aguas y precipitan las sales pero, al contrario, el itrio y el rubidio suelen asociarse a ambientes

más detríticos y pueden provenir de la degradación de ilitas por procesos diagenéticos. Por lo tanto, la formación de la sepiolita en este nivel se produjo en un ambiente con alta concentración salina, donde se degradaron los filosilicatos detríticos. Algo similar está descrito en las aguas del valle del Ganges (India) que drena zonas áridas de este país al Norte y al Oeste (Jacks et al., 2005) y se relaciona este enriquecimiento con la alcalinidad residual y una elevada evapotranspiración, donde el proceso más favorecido es la precipitación de calcita con control de la dolomita, que genera sepiolita y paligorskita. El grado de transformación de los minerales de la arcilla es importante y crucial el papel de la materia orgánica (Kotelnikov y Zinchuk, 2008). Las condiciones áridas se controlan por la acumulación de sedimentos carbonatados, sobre todo calcita y dolomita y la formación de compuestos halogenados, junto a clorita y sepiolita. Algo similar ocurre también en Tejas (USA), relacionado con los procesos de formación de calcretas (Zhou y Chafetz, 2009).

La muestra 28 (2) contiene exclusivamente sepiolita y dolomita (34%) lo que se traduce en elevadas concentraciones de calcio y magnesio. Además, contiene elementos traza como escandio, estroncio, estaño, lantano y cerio, que precipitan habitualmente con los carbonatos por lo que es lógico encontrarlos en esta muestra. Por esta misma razón el contenido en calcio es mayor que en el caso anterior. El alto contenido en flúor vuelve a indicar un ambiente acuoso enriquecido en sales debido a procesos evaporíticos intensos.

Por último, la sepiolita de la muestra 28 (4) aparece asociada a sílex y se ha aislado con suficiente pureza para calcular su fórmula estructural:



El dato más destacable es el alto contenido en flúor, incluso mayor que en la muestra 28 (2) lo que confirma unas altas concentraciones de sales debido, probablemente, a procesos de evapoconcentración. Los elementos traza específicamente asociados a esta muestra son uranio, vanadio y cromo, lo que indica una clara influencia de materiales detríticos ya que algunos elementos de transición como Cr, V, Co, Cu, Zn y Nb están asociados con este tipo de minerales. Sin embargo, es especialmente llamativo el elevado contenido en flúor de esta muestra (1,58%) hecho que no concuerda con un origen detrítico sino, más bien, con un ambiente de precipitación química con alto contenido en sales. La explicación se asocia a posibles cambios medioambientales en la cuenca: 1) en una primera etapa con un régimen de

aportes fluviales donde predomina el material detrítico y 2) una etapa posterior en la que imperase un régimen lacustre que se fue desecando y desarrollando una salmuera con altas concentraciones de halógenos minoritarios en otros ambientes.

En cuanto a los estudios isotópicos realizados sobre granos aislados de dolomita todas estas muestras presentan valores negativos tanto de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ lo que demuestra el enriquecimiento en el isótopo ligero de dichos elementos.

Son muchos y muy variados los factores que influyen en la firma isotópica de una muestra. Entre ellos se pueden destacar algunos como el tiempo de residencia de las aguas, la influencia de bacterias u otros microorganismos en su génesis, la existencia de vegetación y el tipo de la misma, la presencia de sales o de materia orgánica y la evapoconcentración y mezcla con otro tipo de aguas (Wacey *et al.*, 2007). Debido a este gran abanico de posibilidades, la interpretación de los datos isotópicos resulta compleja.

En ambientes áridos con suelos pobres y con escasa cubierta vegetal (como se puede suponer son las condiciones del medio estudiado), donde los periodos de desecación son abundantes, las aguas residuales se enriquecen en el isótopo pesado por evaporación del agua más "ligera". Cuando el tiempo de residencia de las aguas en una cuenca sedimentaria va siendo mayor, ésta se va enriqueciendo progresivamente en el isótopo más pesado. Si, por el contrario, los aportes de agua son frecuentes, el isótopo predominante es el ^{16}O ya que, según Spiker (1980), las aguas de origen meteórico, normalmente, contienen CO_2 con el isótopo ligero. La justificación es que los ligeros rompen más fácilmente su enlace que los equivalentes de isótopos pesados. Por tanto, los isótopos ligeros reaccionan más rápido y se concentran en los productos, provocando que los reactivos residuales se enriquezcan en el pesado. Además, entre las diferentes especies del mismo elemento, cuanto más denso es el material más tiende a enriquecerse en el isótopo pesado. En el caso del agua se tendría:

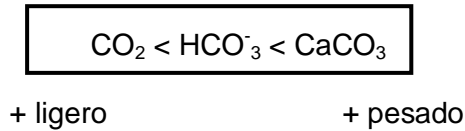
$$\boxed{\delta^{18}\text{O}_s > \delta^{18}\text{O}_L > \delta^{18}\text{O}_v}$$

+ pesado + ligero

En procesos de evaporación predomina la influencia del CO_2 atmosférico frente al aportado por la respiración de las plantas; en los acuíferos y suelos se incrementa y por tanto, el $\delta^{13}\text{C}$ inorgánico disuelto en las aguas estaría relativamente enriquecido comparado con áreas de mayor vegetación.

Por otro lado, durante las reacciones de equilibrio, el isótopo pesado, por lo general, se acumula preferentemente en las especies o compuestos con mayor densidad (Kendall *et al.*, 1998), así el carbonato se enriquece en $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ respecto al C de origen orgánico:

$\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$



Con estas consideraciones cabría esperar unos valores relativamente altos de los isótopos estudiados, y sin embargo aparecen valores negativos tanto para el $\delta^{18}\text{O}$ como para el $\delta^{13}\text{C}$.

Resulta lógico pensar que en la formación de los carbonatos han influido además otros factores que los exclusivamente evaporíticos. En la Figura 5.12 puede observarse la variación en el $\delta^{13}\text{C}$ en función de la fuente de C, y en la Figura 5.13 la representación de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ frente al contenido en dolomita de las muestras. Puede apreciarse que existe una clara correlación lineal entre los contenidos en $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ y el contenido en magnesio.

La muestra 27 (3) no se ha incluido en la correlación lineal ya que presenta una firma isotópica distinta como puede apreciarse en la gráfica, debido a que se trata de una lutita detrítica, no un material lacustre y por tanto, la dolomita que contiene no se ha formado en el mismo medio que el resto de las muestras. Este hecho puede observarse tanto en el $\delta^{18}\text{O}$ como en el $\delta^{13}\text{C}$, si bien en el primer caso, la diferencia es mucho más notable.

En el caso de los isótopos de ^{18}O , este valor disminuye al aumentar el contenido en dolomita. Existe una buena correlación entre ambos, con un coeficiente R^2 de 0,80. El efecto contrario ocurre en el caso de los isótopos de $\delta^{13}\text{C}$: el valor crece al aumentar el contenido en dolomita, existiendo también una buena correlación entre ambos valores ($R^2 = 0,7$). A pesar de ello, este aumento es poco importante manteniéndose todos los valores entre -7 y -8, por lo que la tendencia es menos significativa que la relativa al isótopo de oxígeno.

Un aumento en el contenido de dolomita indica un mayor tiempo de residencia de las aguas en el lago y por tanto, un lapso temporal superior para precipitar los

carbonatos, así se explicaría el enriquecimiento progresivo del isótopo pesado del carbono, pero sería el efecto contrario al esperado para el caso del isótopo de oxígeno. Posiblemente sea una conjunción de factores los que influyan en la firma isotópica y el papel de la materia orgánica puede ser uno de ellos.

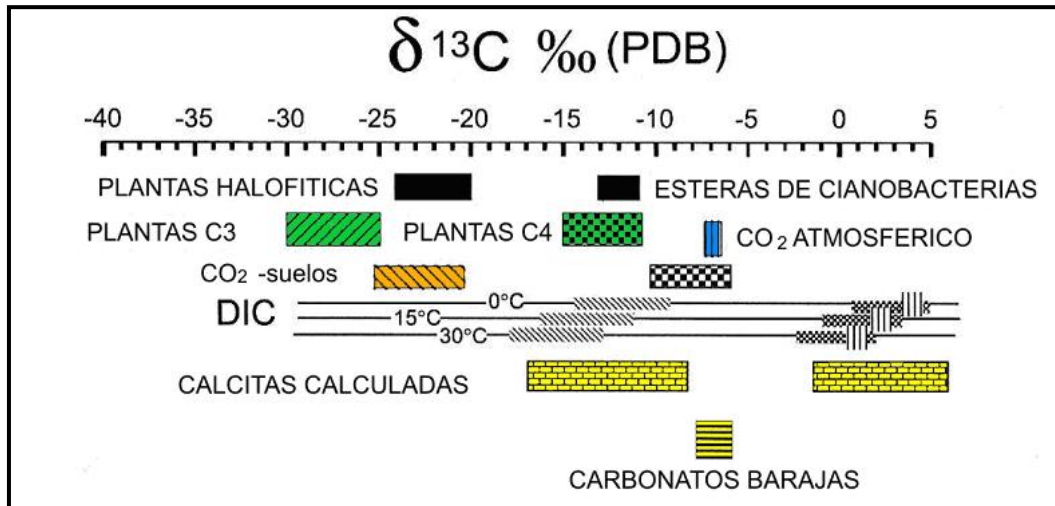


Figura 5.12. Fuentes de Carbono: Plantas C3 y C4 (Deines, 1980); plantas talofíticas y esteras de cianobacterias; CO₂ (valores preindustriales de -6.5‰; valores actuales -8‰; Friedli et al., 1986), y CO₂-suelos (aproximadamente 4.5‰ más pesado que la biomasa vegetal (Cerling, 1984). Los cálculos isotópicos para el DIC (Carbono Inorgánico Disuelto) y las calcitas asumen un enriquecimiento en calcita-bicarbonato del 1‰ (independientemente de la temperatura) y para calcita-CO₂ se usó la ecuación de Romanek et al. (1992) para temperaturas de 0°C, 15°C y 30°C. Modificado de Valero-Garcés et al. (2000).

Las moléculas que contienen isótopos pesados son más estables que las formadas por ligeros. Los procesos biológicos son generalmente unidireccionales y los organismos usan con preferencia, especies isotópicamente ligeras debido al menor coste en energía asociado a la ruptura de enlaces en estas moléculas, dando lugar a un fraccionamiento significativo entre el sustrato (más pesado) y el producto obtenido por procesos biológicos (más ligero). Por tanto, las vías habituales de fijación de carbono autotrófico discriminan contra el carbono pesado ¹²C (Riding y Awramik, 2000).

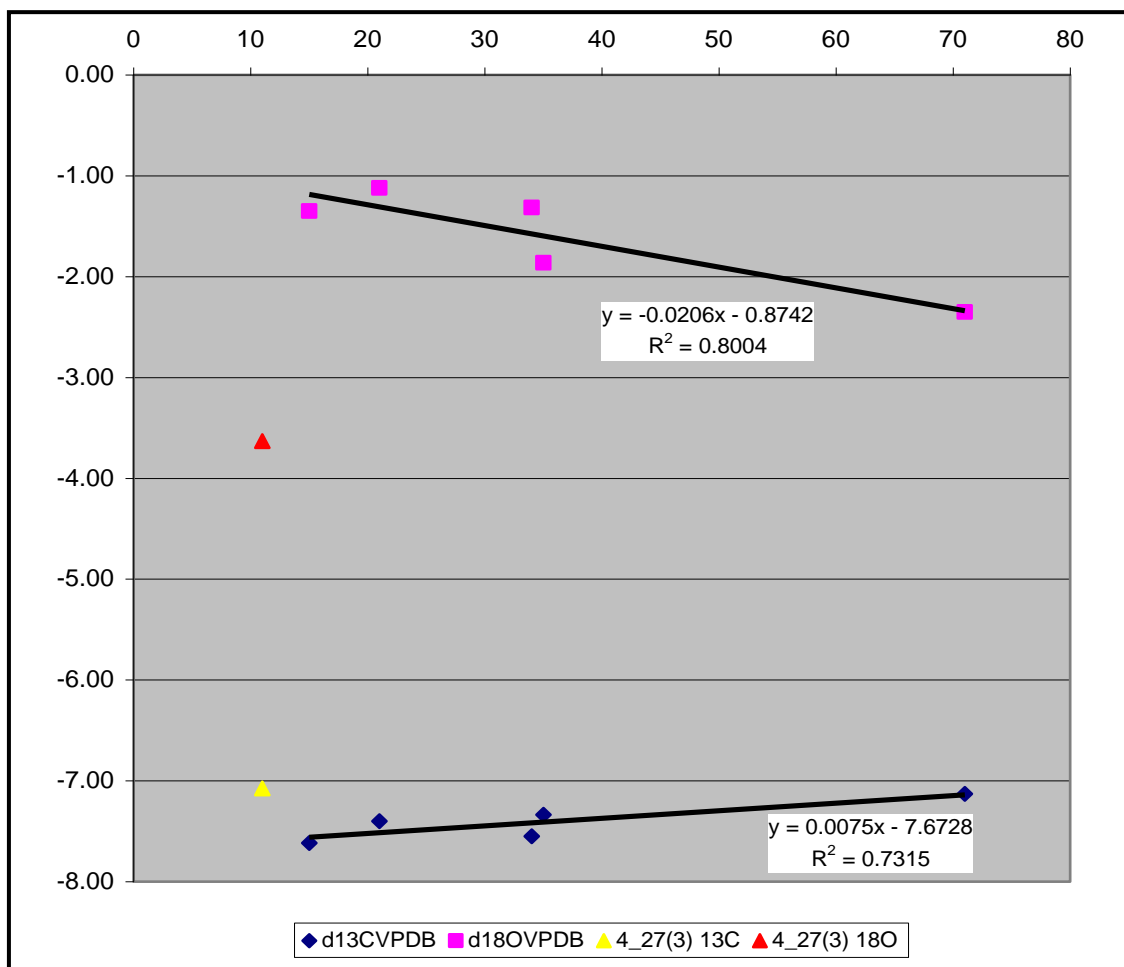


Figura 5.13 Relación entre el contenido en dolomita y los isótopos ^{13}C y ^{18}O en las muestras del tramo inferior.

La cinética del fraccionamiento isotópico o de los procesos con intervención biológica varía en magnitud dependiendo de las tasas de reacción, concentración de los productos y reactantes, condiciones ambientales y de las especies orgánicas (Kendall *et al.*, 1998). Depósitos lacustres de edad Pliocena situados en la orilla oriental del río Nilo, en Egipto, indican regímenes lacustres que se modifican con frecuencia y a los que se atribuye un origen autigénico en clima árido o semiárido, considerando la formación de una parte de los componentes carbonatados, contemporáneos de la biogénesis (Tateo *et al.*, 2000).

Una posible fuente de carbonato diagenético se sitúa en ambientes ricos en sulfato con la consiguiente reducción de éstos. Las bacterias sulfatoreductoras oxidarían el sulfato a H_2S y la materia orgánica a HCO_3^- , y este ión induciría la precipitación de calcita con valores bajos de $\delta^{13}\text{C}$ (Kelts, 1988; Komor, 1994). Las calcitas podrían sufrir procesos de dolomitización posteriores. La presencia de altas concentraciones de sales reduce la tasa de evaporación y afecta a los procesos de

fraccionamiento isotópico porque el factor termodinámico es función, no sólo de la temperatura, sino también de la salinidad y composición (Gat, 1980; Gonfiantini, 1986). La menor evaporación provocaría en las aguas residuales una disminución en el isótopo pesado y los valores isotópicos serían más negativos.

Si la formación de carbonatos está condicionada por la existencia de microorganismos que favorecen la precipitación de calcita y ésta, luego se dolomitiza, el mineral resultante, la dolomita, estaría enriquecido en el isótopo ligero. Por tanto, a mayor cantidad de dolomita, menor cantidad de isótopo pesado, lo que explicaría la disminución del $\delta^{18}\text{O}$ en la Figura 5.13. La dolomita también podría haber precipitado directamente en presencia de actividad bacteriana (Sánchez-Román *et al.*, 2008; Saadoni *et al.*, 2010) o la dolomitización podría haberse completado convirtiendo calcitas en rocas magnésicas.

El ligero aumento ocurrido en el $\delta^{13}\text{C}$ al crecer el contenido en magnesio se debe al incremento en el tiempo de residencia de las aguas en el lago.

En la Figura 5.14 se representa la relación entre la firma isotópica de los carbonatos frente al contenido en sepiolita de las muestras en las que está presente. La tendencia de los isótopos es contraria a la que presentan los carbonatos. Al aumentar la concentración en sepiolita de las muestras también crece el contenido en el isótopo pesado del oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) y el del isótopo ligero del C ($\delta^{12}\text{C}$). Las correlaciones nuevamente son estadísticamente significativas con valores de $R^2 = 0,9367$, para el oxígeno y $R^2 = 0,8118$, para el carbono.

Comparando las Figuras 5.13 y 5.14 se encuentra otra evidencia de la relación entre sepiolita y dolomita, al considerar que el magnesio necesario para la formación de la sepiolita proviene de la disolución de dolomita. La formación de la primera llevaría asociada la disolución de la segunda. Los compuestos isotópicamente más pesados son más estables que los formados con los ligeros, por lo que las dolomitas enriquecidas en el isótopo ligero serían las primeras en disolverse.

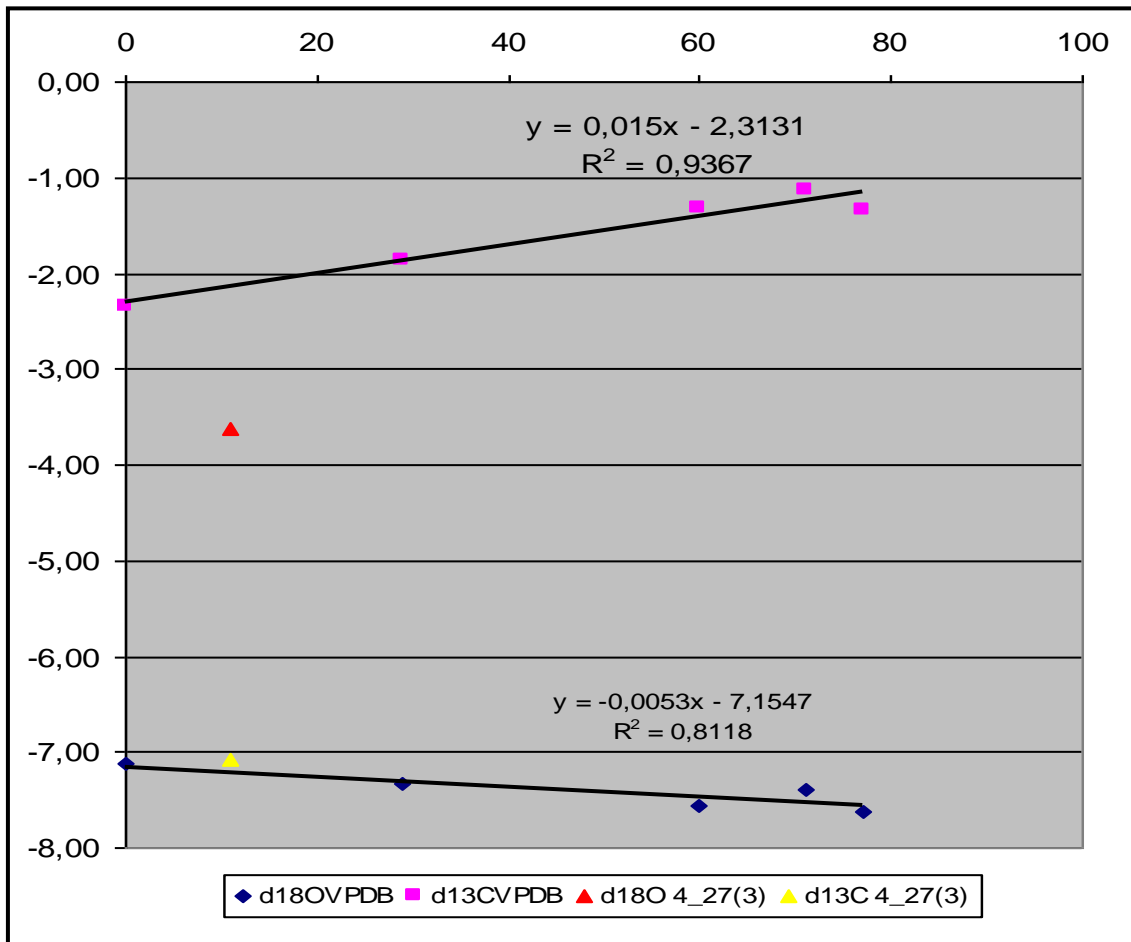


Figura 5.14. Relación entre el contenido en sepiolita y los isótopos ^{13}C y ^{18}O en las muestras del tramo inferior.

En resumen, a mayor cantidad de sepiolita, menor cantidad de dolomita. Se disolvería más dolomita isotópicamente ligera que pesada y por tanto, se produciría un aumento en la relación isotópica hacia valores más positivos.

El proceso que representaría la Figura 5.14 sería el contrario al de la Figura 5.13 en relación a la dolomita.

Todos estos datos apuntan hacia la existencia de un ambiente de charcas más o menos profundas, que debido a las condiciones de semiaridez sufrirían ciclos de encharcamiento y desecación periódicos (Figura 5.15).

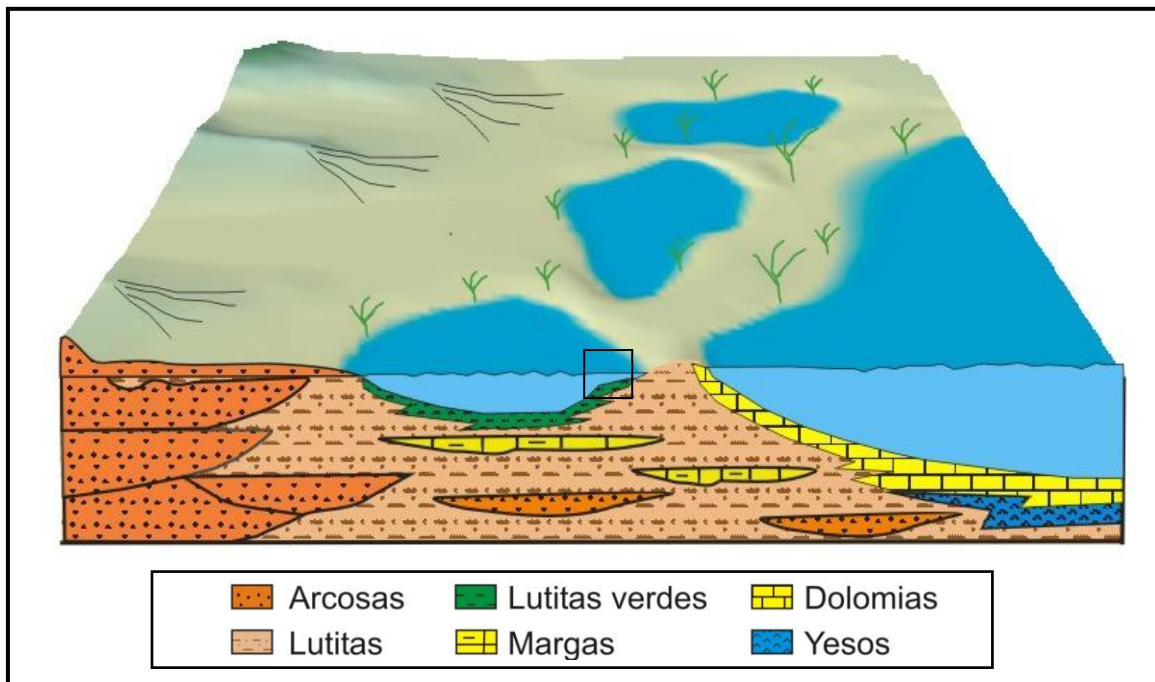


Figura 5.15. Representación del ambiente de deposición de los sedimentos. En el recuadro se señala la zona donde ocurrirían las reacciones.

Las transformaciones descritas tendrían lugar en las zonas intermedias de las charcas (zonas vadosas) donde se producirían las mayores variaciones de la lámina de agua (Figura 5.15), que darían lugar a ciclos de humectación/desecación del sedimento arcilloso depositado, formándose grietas de desecación, o suelos poligonales donde precipitarían los carbonatos y estructuras nodulares (grumos de arcilla). Debido a estas variaciones periódicas de la lámina de agua los fenómenos de oxidación - reducción serían de gran entidad y generarían los tonos verdes de estos sedimentos.

En el periodo húmedo, el nivel del agua se elevaría disolviendo las sales precipitadas en la base (yesos) que se lavarían y se removilizarían hacia niveles superiores. Con la llegada del ciclo árido se produciría la precipitación de estas sales en grietas e intersticios (Figura 5.17).

En una etapa tardía las bacterias sulfatorreductoras actuarían reduciendo los sulfatos y oxidando la materia orgánica a carbonatos que precipitarían en las grietas, en un sistema abierto con aporte de materia orgánica (soluble o de fácil oxidación), procesos de disolución/precipitación y transporte de sales solubles. La sepiolita aparecería en periodos con poca tasa de sedimentación durante un gran número de

ciclos en los que se produciría la disolución de los carbonatos y la acumulación de la sepiolita.

El proceso que tendría lugar a microescala se representa en la Figura 5.18.

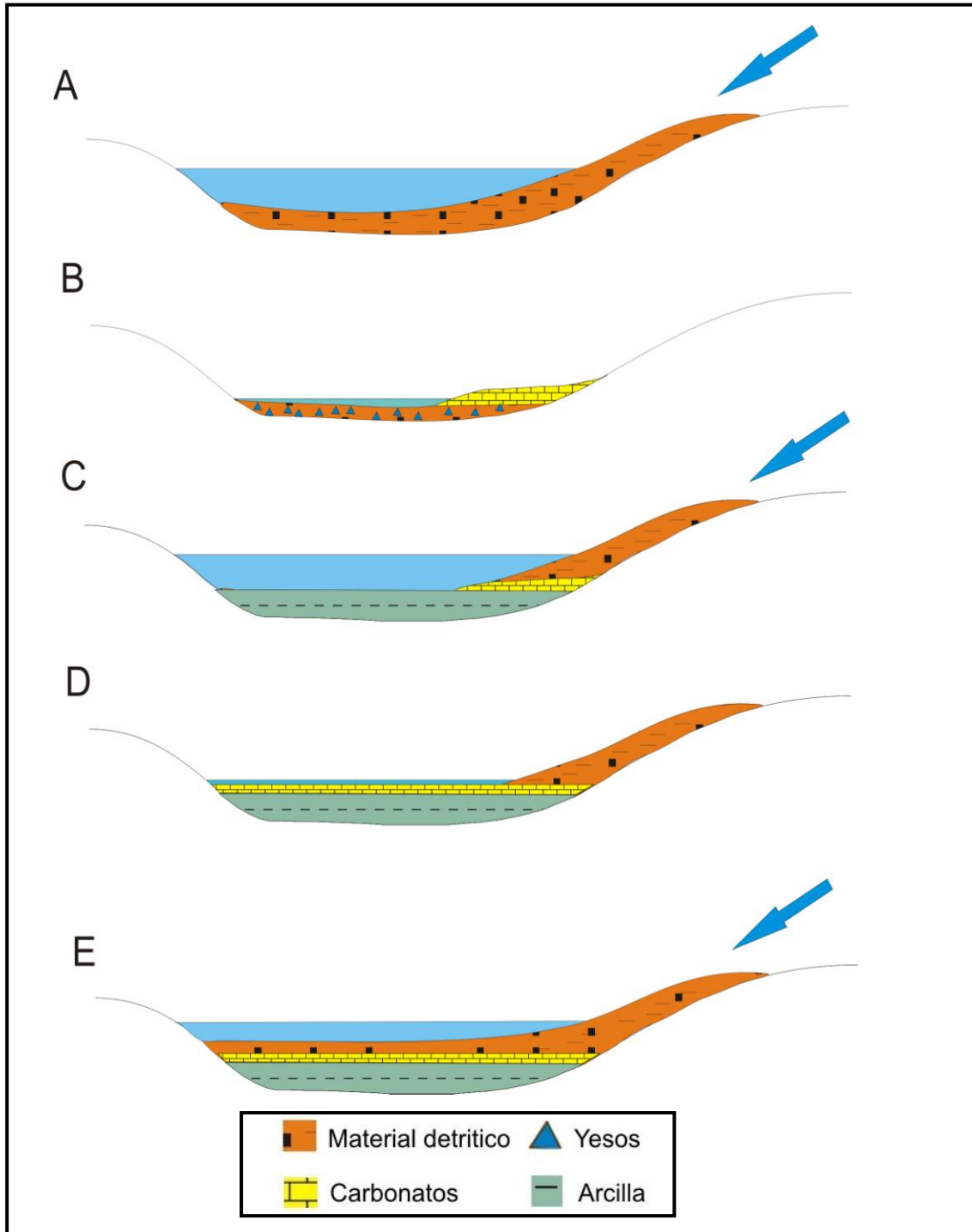


Figura 5.16. Esquema de la sedimentación en charcas. A) Relleno de la cubeta con material detrítico. B) Periodo de desecación. Precipitación de yesos y carbonatos. C) Nueva etapa húmeda y nuevos aportes detríticos, disolución y removilización de yesos. D) Etapa de desecación. Precipitación bacteriana de dolomita. E) Repetición del ciclo.

En un primer momento se rellenarían las depresiones con material proveniente de la zona central del complejo (Figuras 5.15 y 5.16). Se depositarían sedimentos detríticos con una progradación de tamaño. La llegada de un periodo más seco daría lugar a la evaporación del agua y la precipitación química de las sales. La repetición de estos ciclos húmedos/secos transformaría el material original, la precipitación de carbonatos y la edafización del sedimento (Figura 5.16).

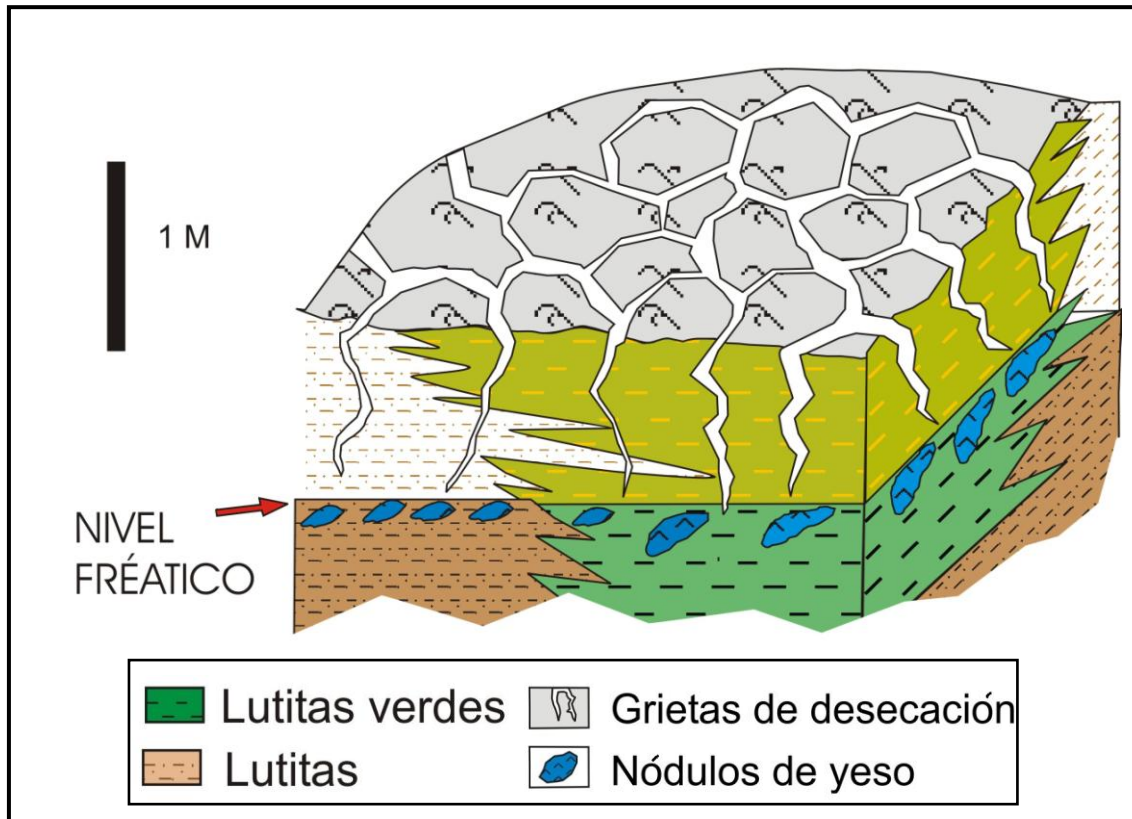


Figura 5.17. Esquema de formación de un paleosuelo.

Para plantear una hipótesis sobre el proceso descrito se ha realizado un modelo muy sencillo con el software PHREEQC (Pakhurst y Appelo, 1999). En él se representan tres especies minerales originarias en equilibrio (cuarzo, dolomita y calcita) a las que se somete a 4 etapas diferentes. La simulación se ha llevado a cabo a 25°C utilizando unas condiciones iniciales para el agua de pH = 8 y una concentración de $\text{Mg-Ca-Na-SO}_4^{2-}\text{-HCO}_3^- = 0.05 \text{ M}$, similar a la que presenta los caudales del sistema Tajo/Jarama (Álvarez Cobelas *et al.*, 1987), aumentando la concentración de magnesio debido a que los datos apuntan a unas concentraciones mayores que las actuales. El gráfico correspondiente a esta simulación se muestra en la Figura 5.19.

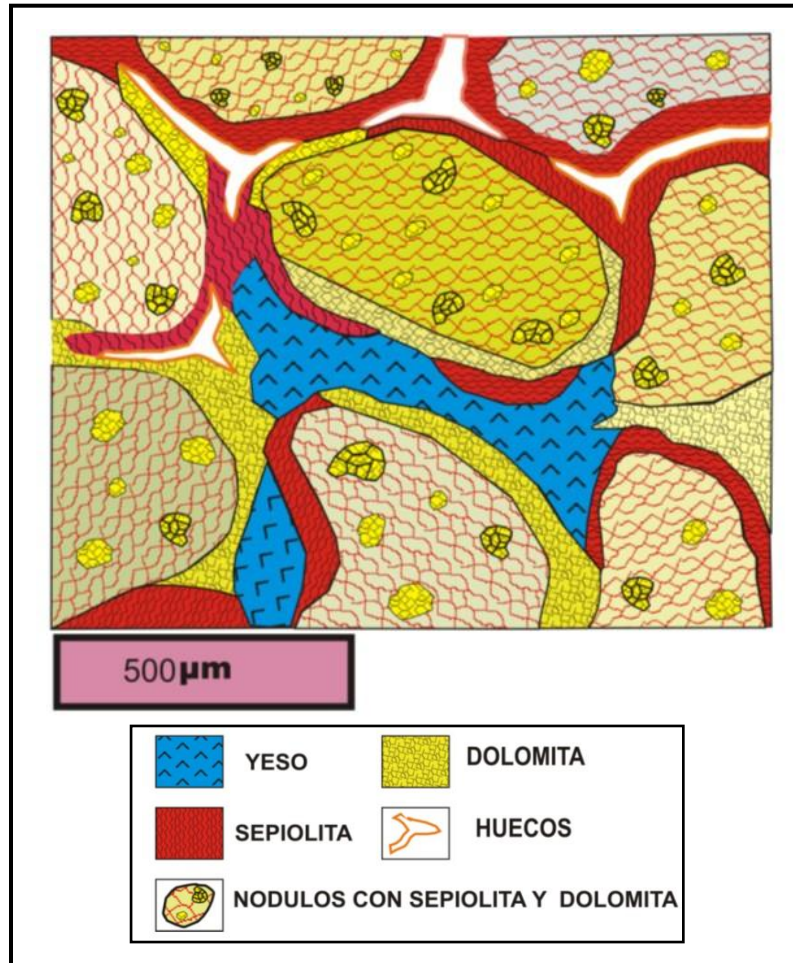


Figura 5.18. Representación de la formación de sepiolita.

En esta simulación se parte de una disolución a pH = 8 y temperatura de 25°C. Las especies reactivas son cuarzo, calcita y dolomita. La simulación consta de cuatro pasos:

- Paso 1. Reducción de sulfato: Al reducirse el sulfato por la acción de bacterias sulfatorreductoras, se produce un aumento de pH hasta valores próximos a 12 y la precipitación instantánea de la dolomita, causada por la inhibición de la formación del par ion CaSO_4 . Como la actividad del agua decrece, la concentración de Mg^{2+} induce la formación de dolomita y sepiolita y facilita la disolución de la calcita.
- Paso 2. Oxidación de materia orgánica: La oxidación de la materia orgánica acidifica el medio hasta pH próximo a 9 y el proceso de precipitación de dolomita prosigue.

- Paso 3. Evapoconcentración: Suponiendo la evaporación del 95% del agua del sistema, cesaría la precipitación de dolomita y comenzaría la de sepiolita. El pH descendería a valores similares a los originarios.
- Paso 4. Oxidoprecipitación: La oxidación iría acompañada de la precipitación de yeso (si éste no hubiese sido lavado o reemplazado por dolomita) y la disminución de pH hasta valores ácidos (5,5).

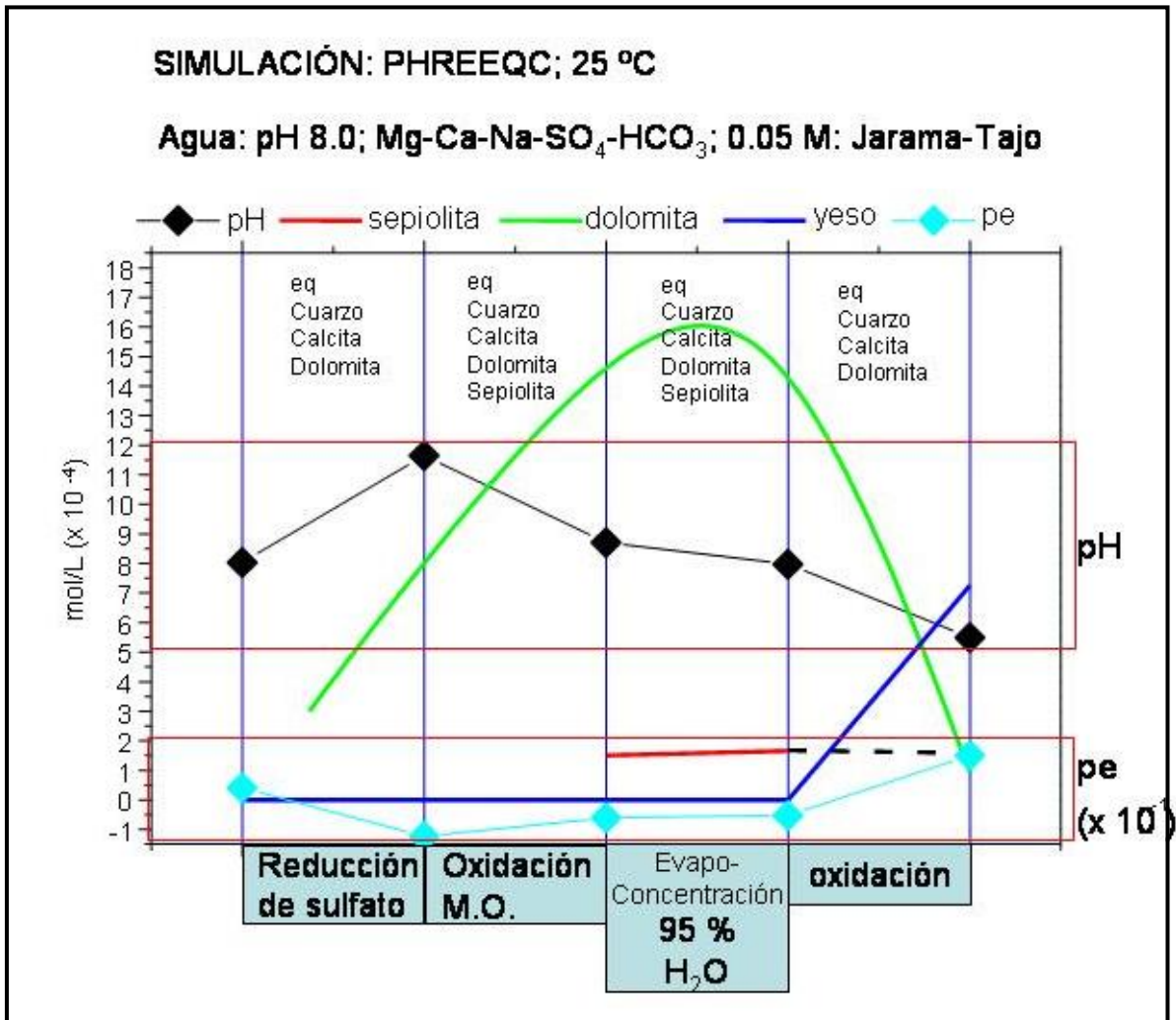


Figura 5.19. Simulación del proceso de formación de sepiolita.

Las concentraciones de sepiolita que se forman son muy escasas en cada ciclo pero su reiteración daría lugar a la acumulación de este mineral en capas de espesores importantes como los presentes en el sondeo estudiado.

Estos cálculos confirman la posibilidad termodinámica de la formación de sepiolita y dolomita, pero no tienen en cuenta los efectos catalíticos o cinéticos debidos a las reacciones biogeoquímicas (Douglas, 2005).

En resumen, se podría decir que en este yacimiento, la formación de sepiolita se asocia a ambientes de charcas con frecuentes y numerosos ciclos de humectación-desecación que dan lugar al desarrollo de paleosuelos. Los minerales precursores serían esmectitas e illitas.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

VI. Conclusiones

Las secuencias estudiadas en la zona de Barajas son propias de climas semiáridos y zonas con alternancia de ambientes fluviolacustres donde se suceden periodos de inundación con periodos de retracción de lagos someros en ambientes palustres.

Los principales materiales encontrados son: sepiolita, dolomita, lutitas y yesos con presencia en ocasiones de chert y paligorskita.

En el sondeo estudiado pueden apreciarse seis niveles: tres de carácter detrítico y otros tres de carácter lacustre alternantes.

Todos los niveles lutíticos presentan tonos verdes y grises (a excepción del techo del sondeo donde aparecen lutitas y margas marrones) lo que indican la existencia de charcas o zonas pantanosas con ambientes reductores.

Existe una semejanza en las secuencias que se caracteriza de techo a muro por la presencia de lutitas que dan paso a mineralizaciones de sepiolita y se cierran con un episodio margoso.

Los materiales precursores de la sepiolita son principalmente: dolomita y minerales detríticos de la arcilla.

La dolomita es el único carbonato presente en el sondeo tanto como mineral principal como accesorio. Aparece con distintas morfologías:

- Agregados policristalinos micríticos
- Agregados cristalinos pseudo hexagonales
- Biomorfos

El componente silicatado de la sepiolita lo aporta la reactividad de los minerales de la arcilla. Estos minerales son principalmente esmectitas di- y tri-octaédricas e illita.

El mejor desarrollo de las fibras de sepiolita coincide con las zonas donde el proceso de disolución de la dolomita es más acusado, hasta el punto de conservar entre los agregados fibrosos, restos de dolomita disuelta y grandes huecos con la morfología de los granos y restos que tapizan los granos de dolomita.

La sepiolita originada en los nódulos arcillosos se relaciona con procesos de diagénesis de esmectitas mientras que la cristalizada en los canales de desecación se vincularía con la disolución de la dolomita. El proceso de génesis de sepiolita es similar en ambos casos y las diferencias de desarrollo observadas se deben, fundamentalmente, a la porosidad intergranular y/o a la solubilidad de las partículas reactantes. Tanto dolomita como esmectita se disolverían aportando el magnesio necesario para la formación de sepiolita. Esto es compatible con la mineralogía de los materiales sepiolíticos estudiados, en los que predomina esmectita dioctaédrica y dolomita, sin que se observen mezclas con esmectitas magnésicas o con calcita en presencia de sepiolita. Ese incremento de la solubilidad y reactividad podría estar relacionado con la actividad biológica.

Los procesos diagenéticos que se contemplan para la formación de sepiolita son:

- 1) Esmectita-Al (ilita) + Dolomita \rightarrow Esmectita-Mg \rightarrow Sepiolita + Ilita
- 2) Esmectita-Mg + SiO₂ \rightarrow Sepiolita

La transformación de esmectita magnésica a sepiolita se vería favorecida por la existencia de ciclos de humectación/desecación con acumulación de sepiolita regulada por las condiciones ambientales o hasta que se agotasen los reactivos (reactivo limitante).

La formación de esmectita magnésica o paligorskita estaría regulada por las condiciones ambientales: ambientes salino/alcalinos desarrollarían esmectita magnésica mientras que la paligorskita se relacionaría con la formación de suelos y horizontes ricos en aluminio, en periodos de exposición subaérea más prolongados que los precisos para la precipitación de sepiolita vinculada a zonas lacustres con aporte continuo de material.

Los niveles de sepiolita más puros se encuentran en el tramo superior. En este tramo los minerales precursores, dolomita y esmectita, han sido agotados como reactivos y sólo aparecen como relictos.

Si se considera que la tasa de sedimentación durante el periodo lacustre que dio lugar al nivel de sepiolita en el tramo inferior fuese la misma que la que hubo

durante el lapso que originó el nivel del tramo superior, y atendiendo a que la potencia de ambos niveles es similar ($\approx 4/5$ m), se llega a que las condiciones paleoambientales de dichos periodos fueron muy diferentes. En el nivel inferior la alta heterogeneidad litológica da idea de continuos cambios en las condiciones ambientales y en el quimismo de la fase acuosa. En el nivel del tramo superior, la homogeneidad mineral es manifiesta, signo inequívoco de unas condiciones ambientales muy estables. Esto permitiría que la formación de la sepiolita se llevase a cabo en una situación idónea dando lugar a un depósito mineral muy rico.

Las dos anomalías mineralógicas encontradas en el tramo intermedio del sondeo (la existencia de paligorskita y la predominancia de arcillas magnésicas sobre arcillas alumínicas) probablemente estén relacionadas de manera directa. La sepiolita se formaría a partir de un filosilicato trioctaédrico. Al formarse la sepiolita a partir de este filosilicato precursor, las arcillas que quedarían serían dioctaédricas (de ahí la predominancia de éstas en todo el yacimiento). Sin embargo la paligorskita, podría formarse a partir de un filosilicato de carácter alumínico. La arcilla que no hubiese reaccionado (trioctaédrica) quedaría entonces como filosilicato predominante en el medio.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

VII. BIBLIOGRAFÍA.

Akbulut A. y Kadir S. (2003). The geology and origin of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of the Serinhisar-Acipayam basin, Denizli, SW Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 51 (3), 279-292.

Alberdi M.T., hoyos M., Junco, F., López, N., Morales, J., Sese, C. y Soria M.D. (1984). Biostratigraphy and sedimentary evolution of continental Neogene in the Madrid Area. *Paleobiologie Continentale, Montpellier XIV*, 2, 47-68.

Alberdi M.T., Hoyos M., Mazo A., Morales J., Sese C., y Soria D. (1985). Biostratigrafía, paleoecología y biogeografía del Terciario de la Provincia de Madrid. En: *Geología y Paleontología del Terciario Continental de la Provincia de Madrid*. (Alberdi M.T., ed.) C.S.I.C., Madrid, 99-105.

Alçıçek, H. (2009). Late Miocene nonmarine sedimentation and formation of magnesites in the Acıgöl Basin, southwestern Anatolia, Turkey, *Sedimentary Geology* 219 (2009) 115–135.

Alonso A.M., Calvo J.P. y García del Cura M.A. (1986). Sedimentología y Petrología de los abanicos aluviales y facies adyacentes en el Neógeno de Paracuellos de Jarama (Madrid). *Estudios Geol.*, 42, 79-101.

Alonso-Zarza, A.M., Calvo J.P., Silva, P.G. y Torres, T. (2004). Cuenca del Tajo. En: Vera, J.A. (Ed.), *Geología de España*. SGE-IGME, 556-561.

Alonso Zarza, A. M. y Martín-Pérez, A. (2008): Dolomite in caves: Recent dolomite formation in oxic, non-sulfate environments. Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology*, v. 205, p. 160-164.

Álvarez, A. (1984). Sepiolite: Properties and Uses en Paligorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses. *Developments in Sedimentology*. A. Singer y E. Galán (eds). Elsevier, 235-247.

Álvarez, A., Castillo, A., Pérez Castell, R., Santarén, J. y Sastre, J.L. (1985). New trends in the use of sepiolite. *Int. Clay Conf. Denver, Proceeds. Abstr.* 7-7. Denver (Colorado), USA.

Álvarez Cobelas, M., Rubio, A., Arauzo, M., Alarcón and P. y Alario, V. (1987). Morfometría y composición química de una laguna de gravera. *Limnética* 3, 91-95.

Álvaro M., Capote, R. y Vegas R. (1979). Un modelo de evolución geotécnica para la cadena Celtibérica. *Acta Geológica Hispánica* 14, 172-181.

Alzueta, C., Ortiz, L. T., Rebole, A., Rodríguez, M. L., Centeno, C. y Trevino, J. (2002). Effects of removal of mucilage and enzyme or sepiolite supplement on the nutrient digestibility and metabolizable energy of a diet containing linseed in broiler chickens. *Animal Feed Science and Technology*, 97 (3-4), 169-181.

Aparicio, A., Sánchez Cela, V. y Cacho, L. E. (1987). Petrology and geochemistry of rocks of the Cabo Ortegal Complex (NW Spain). *Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza*, 42, 131-62.

Apollaro, C., Accornero, M., Marini, L., Barca, D. y De Rosa, R. (2009). The impact of dolomite and plagioclase weathering on the chemistry of shallow groundwaters circulating in a granodiorite-dominated catchment of the Sila Massif (Calabria, Southern Italy), *Applied Geochemistry* 24, 957–979.

Arakel, A.V. (1986). Evolution of calcrete in paleodrainges of the Lake Napperby area, Central Australia. *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology* 54, 283-303.

Aramendia, M. A., Borau V., Corredor, J.I., Jimenez C. Marinas, J.M., Ruiz, J.R. y Urbano, F.J. (2000). Characterization of the structure and catalytic activity of Pt/Sepiolite Catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, 469-475.

Arauzo Pérez, M., González López, J.M. y López Aguayo, F. (1989). Primeros datos sobre la mineralogía y génesis del yacimiento de sepiolita de Mara (prov. de Zaragoza). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 12, 329-340.

Arauzo Pérez, M., González López, J.M. y López Aguayo, F. (1991). Caracterización mineralógica, química y evolución geoquímica de los materiales terciarios del área del río Perejiles (Cuenca de Calatayud). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 14, 211-221.

Armenteros, I., Acosta, J.M y Blanco J.A. (1989). Sedimentología y mineralogía de las facies Fluvio Lacustres Miocenas en el sector central de la Depresión del Duero (este de Valladolid. XII Congr. Esp. Sedimentología, Comun. 11-13.

Armenteros, I., Bustillo, M. A. y Blanco, J. A. (1995). Pedogenic and ground water processes in a closed Miocene Basin (Northern Spain). *Sedimentary Geol.*

Armenteros, I. (2010), Diagenesis of carbonates in continental settings. *Developments in Sedimentology*, 62, 37-52.

Arp, G., Reimer, A. y Reitner, J. (2003). Microbialite Formation in Seawater of Increased Alkalinity, Satonda Crater Lake, Indonesia. *Journal of Sedimentary Research* 73, 105-127.

Arribas, M.E., Díaz, M., López, N. y Portero, J. (1983). El abanico aluvial Paleógeno de Beleña de Sorbe (Cuenca del Tajo): Facies, Relaciones espaciales y evolución. X Congreso Nacional de Sedimentología, 134-139.

Arribas, M. E. (1984). Facies and sequences in lacustrine carbonates: Paleogene of NE sector of the Tertiary Tajo Basin (Spain). 5ème Congrès Européen de Sédimentologie (Marseille). 22-29.

Arribas, M. E. y Bustillo. M.A. (1985). Modelos de silicificación en los carbonatos lacustres-palustres del Paleógeno del borde NE de la Cuenca del Tajo. *Boletín Geológico y Minero*, 325-343.

Baltuille J.M., Rey, J., Vega, J., Zapardiel A.M. y Marchán C. (2002). Inventario Nacional de Arcillas Especiales (Palygorskita/Attapulgita, Sepiolita, Bentonita). Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Recursos Minerales, 3, 1-38.

Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis doctoral, Univ. Granada, 49, 398 pág.

Bea, F., Carnicero, A, Gonzalo, J.C., López Plaza, M. y Rodríguez Alonso, M.D. (Eds). (1987). *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*. Editorial Rueda, Madrid, 24-39.

Belzunce, M.J., Mendioroz, S. y Haber, J. (1998). Modification of sepiolite by treatment with fluorides: structural and textural changes. *Clays and Clay Minerals*. 46 (6), 603-614.

Bigham, .M., Jaynes, W.F. y Allen, B.L. (1980). Pedogenic degradation of sepiolite and palygorskite on Texas High Plains. *Soil Science Society of American Journal*, 44, 159-67.

Birnbaum, S.J. y Wireman J.W. (1984). Bacterial sulfate reduction and pH: implications for early diagenesis. *Chemical Geology*, 43, 143:151.

Birsoy R. (2002). Formation of Sepiolite-Palygorskite and related minerals from Solution. *Clays and Clay Minerals*, 50 (6), 736-745.

- Blanco J.A., Fernández Macarro B. y Vicente Civantos A. (1992). Un paleosuelo de la Unidad Intermedia Miocena de la Cuenca de Madrid: El yacimiento de sepiolita de Parla, III Congr. Latinoamericano de Geología, Simposios, 1, 206-215.
- Bontognali, R.R.T., Vasconcellos, C., Whartman, Bernasconi, S.M., Dupraz, C., Strohmenger, C.J. y McKenzie, J.A. (2010). Dolomite formation within microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates). *Sedimentology* 57, 824-844.
- Bouza, P.J., Simón, M., Aguilar, J., del Valle, H. y Rostagno, M. (2007). Fibrous-clay mineral formation and soil evolution in Aridisols of northeastern Patagonia, Argentina, *Geoderma* 139, 38 – 50.
- Bozkaya, Ö. y Yalçın, H. (1993). Hekimhan yöresi sepiyolit-paligorskite grubu kil mineralleri: Mineraloji, jeokimya ve oluşum. En: VI National Clay Symposium, Proceedings, Bogaziçi University, Istanbul, Turkey, 111-126.
- Brauner, K. y Preisinger A. (1956). Struktur und entstehung des sepioliths. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 6, 120-140.
- Brell J.M., Doval M. y Carames M. (1985). Clay Minerals Distribution in the evaporitic Miocene Sediments of the Tajo Basin, Spain. *Miner. Petro. Acta*, 29-A, 267-276.
- Brindley G.W. y Pedro, G. (1972). Report of the AIPEA Nomenclature Committee. *AIPEA Newsletter*, 4, 3-4.
- Brochant A.S.M. (1802). *Traite de Mineralogie*. Crapalet. Paris, 1, 490páginas.
- Brookins, D.G. 1987. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag. Berlin. 176pp.
- Brown, G., (1984), Associated minerals., En: Brindley, G.W. and Brown, G., editors, *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification: Mineralogical Society Monograph*, v. 5. Mineralogical Society, London, 1-125.
- Bustillo, M.A., Arribas, M.E. y Bustillo, M. (2002), Dolomitization and silicification in low-energy lacustrine carbonates (Paleogene, Madrid Basin, Spain): *Sedimentary Geology*, 151, 107-126.
- Bustillo, M.A. y Alonso-Zarza, A.M. (2007). Overlapping of pedogenesis and meteoric diagenesis in distal alluvial and shallow lacustrine deposits in the Madrid Mioceno Basin, Spain. *Sedimentary Geology*. 198, 255–271.

Caballero, E., Reyes, E., Delgado, A., Huertas, F. Y Linares, J. (1992). The formation of bentonite: mass balance effects. *Applied Clay Science* 6 (4), 265-276.

Callen, R. A. (1984). Clays of the palygorskite-sepiolite group: depositional environment, age, and distribution. En Singer A., y Galán, E. (eds.), Elsevier, New York, *Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses: Developments in Sedimentology*, v. 37, 1-38

Calvo J.P., Ordóñez S., Hoyos M. y García del Cura M.A. (1984). Caracterización sedimentológica de la unidad intermedia del Mioceno en la zona sur de Madrid. *Rev. Mat. Proc. Geol.*, 2, 145-76.

Calvo J.P., Alonso, A. y García del Cura, M.A. (1986). Depositional sedimentary controls on sepiolite occurrence in Paracuellos de Jarama, Madrid basin, *Geogaceta*, 1, 25-28.

Calvo J.P., Alonso A.M. y García del Cura (1989). Models of Miocene marginal lacustrine sedimentation in response to varied depositional regimes and source areas in the Madrid basin (Central Spain). *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology* 70, 199-214.

Calvo J.P., Daama, R., Morales, J., López-Martínez, N., Agustí, J., Anna-don, P., Armenteros, I., Cabrera, L., Civis, J., Corrochano, A., Díaz-Molina, M., Elizaga E., Hoyos M., Martín-Suarez, E., Martínez, J., Moissenet, E., Muñoz A., Pérez-García, A., Pérez-González, A., Portero J.M., Robles, F., Santisteban C., Torres T., Van der Meulen A.J., Vera J.A. y Mein P.(1993). Up-to-date Spanish continental Neogene synthesis and paleoclimatic interpretation. *Rev. Soc. Geol. España*, 6, 29-40.

Cañaveras, J. C., Sánchez-Moral, S., Ordoñez, S. y Calvo, J. P. (2003). Paleokarst profiles at the top of the intermediate Miocene Unit of the Madrid basin. *Estudios Geológicos (Madrid, Spain)*, 59 (1-4), 53-66.

Castanier, S., Métayer-Levrel, G.L. y Perthuisot, J.P. (1999). Ca-carbonates precipitation and limestone genesis –the microbiogeologist point of view-. *Sed. Geol.* 126, 9-23.

Castell, R.P., Santarén, J. y Álvarez, A. (1987). Improvements in FRC processability by using micronized sepiolite. *EUROCLAYS'87. Soc. Esp. Arcillas, Proceeds.*, 163-166. Sevilla, España.

Cavalcante, F., Belviso, F., Bentivenga, M., Fiore, S. y Prosser, G. (2011). Occurrence of palygorskite and sepiolite in upper Paleocene–middle Eocene marine deep sediments of the Lagonegro Basin (Southern Apennines - Italy): Paleoenvironmental and provenance inferences, *Sedimentary Geology* 233, 42–52.

Cerling, T.E. (1984). The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 71, 229-240.

Chahi, A., Duplay, J. y Lucas, J. (1993). Analyses of palygorkite and associated clays from the Jbel Rhassoul (Morocco): Chemical characteristics and origin of formation. *Clays and Clay Minerals*, 41, 401-411.

Christ, C.L., Hostetler, P.B. y Siebert, R.M. (1973). Studies in the system MgO-SiO₂-CO₂-H₂O: III. *American Journal of Science*, 273, 65-83.

Çinar, M., Can, M.F., Sabah, E., KaraGüzel, C. y Çelik, M.S. (2009). Rheological properties of sepiolite ground in acid and alkaline media, *Applied Clay Science* 42, 422 – 426.

Corrochano, A., Armenteros, I., Pérez, C., Sánchez de la Vega, A. y San Dimas, L.F. (1991). Distribución de arcillas en la Unidad de Cuestas (Neógeno de la Cuenca del Duero). *Geogaceta*, 10, 22-24.

Cronsted A. (1758). In: J.D. Dana. *A system of Mineralogy*, 6th ed., 1892. John Wiley and Sons, 696.

Cuevas, J., Pelayo, M., Rivas, P., y Leguey, S. (1993). Characterization on Mg-clays from the Neogene of the Madrid Basin and their potential as backfilling and sealing material in high level radioactive waste disposal. *Applied Clay Science*, 7, 383 - 406.

Cuevas, J., Medina, A.A., Casas, J., Martín Rubí, J.A., Torres, M.R., Álvarez, A. y Leguey, S. (1995). Heulandita asociada a esmectitas-Mg en el yacimiento de Sepiolita de Vicálvaro (Cuenca Neógena de Madrid). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 18, 143-155.

Cuevas, J., de La Villa, R., Ramírez, S., Petit, S., Meunier, A. y Leguey, S. (2003). Chemistry of Mg smectites in lacustrine sediments from the Vicálvaro sepiolite deposit, Madrid Neogene Basin (Spain). *Clays and Clay Minerals*, 51 (4), 457-472.

Cuevas, J., Barrenechea, J.F., García-Romero, E., Leguey, S. y Luque, J. (2010). Field trip guide and abstracts of the sepiolite symposium. 2010 SEA-CSSJ-CMS trilateral meeting on clays. 65 páginas.

Darder, M., Aranda, P. y Ruiz-Hitzky, E. (2007). Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials Advanced. *Materials*, 19, 1309–1319.

- Darragi, F. y Tardy, Y. (1987). Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity silica and magnesium concentrations in alkaline lakes. *Chemical Geol.* 63, 59-72.
- Deines, P. (1980). The isotopic composition of reduced organic carbon, En *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 1. The Terrestrial Environment (Eds. P.Fitz and J.Ch. Fontes), Elsevier, 329-406.
- Douglas, S. (2005). Mineralogical footprints of microbial life, *American Journal of Science*, 305, 503–525.
- Ece, Ö. I. y Çoban, F. (1990). Origin and significance of the sepiolite beds and nodules in the Miocene lacustrine basin, Eskişehir, Turkey. En: *International Earth Sciences Congress on Aegean Regions Proceedings I*, (M.Y. Savaşçin y A.H. Eronat, eds.), 234-245.
- Esteban Cubillo, A., Pina, Zapardiel, R., Moya, J.S., Barba, M.F. y Pecharromán, C. (2008). The role of magnesium on the stability of crystalline sepiolite structure, *ournal of the European Ceramic Society* 28, 1763–1768
- Esteoule-Choux, J. (1984). Palygorkite in Tertiary deposits of the Armorican Massif. En: *Palygorskite-Sepiolite, occurrences, Genesis and Uses* (A. Singer y E. Galán, eds). *Development in Sedimentology*, 37, 75 - 84, Elsevier, Amsterdam.
- Fersman A.E. (1908). Materialien zur Untersuchung der Zeolithe Russlands. I. Leonhardtit und Laumontit aus der Umgebung von Simferopol (Krim). *Trav. du Musée. Géol. Pierre le Grand pr. l'Acad Imp. de Science St. Pétersburg*, 2, 103-150 (abstr. in *Z Kristallogr.* 50, 75-76).
- Fersman A. (1913). Research on magnesian silicates. *Mémoires de l'Academie des Sciences de St. Petesburg*, 32, 321-430.
- Friedli, H., Lotscher, H., Oeschger, H. ay Stauffer, B. (1986). Ice core record of the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio of the atmospheric CO_2 in the past two centuries. *Nature*, 324, 237-238.
- Füchtbauer, H. y Goldschmidt, M. (1955) beziehungen zwischen Calciumgehalt und Bildungsbedingungen der Dolomite. *Geol. Rundsch.*, 55: 29-40.
- Führ Dal´Bó, P.F., Basilici, G., Angelica, R.S. y Bernardes Laderia, F.S, (2009). Paleoclimatic interpretations from pedogenic calcretes in a Maastrichtian semi-arid eolian sand-sheet palaeoenvironment: Mari´lia Formation (Bauru Basin, southeastern Brazil), *Cretaceous Research* 30 (2009) 659–675

- Furquim, S.A.C., Barbeiro, L., Graham, R.C., Pereira de Queiroz, J., Pacheco R., y Furian, S. (2010a). Neof ormation of micas in soils surrounding an alkaline-saline lake of Pantanal wetland, Brazil. *Geoderma* 158, 331–342.
- Furquim, S.A.C., Graham, R.C., Barbiero L., Queiroz Neto, J.P. y Vidal-Torrado, P. (2010b). Soil mineral genesis and distribution in a saline lake landscape of the Pantanal Wetland, Brazil. *Geoderma*, 154, 518–528.
- Galán, E. y Ferrero, A. (1982). Palygorskite-Sepiolite clays of Lebrija, Southern Spain. *Clays and Clay Minerals*, 30, 191-199.
- Galán, E. y Castillo, A. (1984). Sepiolite-Palygorskite in Spanish Tertiary Basins: Genetical patterns in continental environments. In: *Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Use* (A. Singer y E. Galán, eds). *Developments in sedimentology*, 37, Elsevier, 87-124.
- Galán, E., Álvarez, A. y Estéban, M.A. (1986). Characterization and technical properties of a Mg-rich bentonite. *Applied Clay Science*, 1, 295-309.
- Galan, E. (1996) Properties and Applications of Sepiolite-Palygorskite clays. *Clay Minerals*, 31, 443-453.
- Gallada, W., Essghaier, M., Essefi, E. y Montacer, M. (2010) Pleistocene calcretes from eastern Tunisia: The stratigraphy, the microstructure and the environmental significance, *Journal of African Earth Sciences* 58, 445–456
- García del Cura M.A., Ordoñez S. y López Aguayo, F. (1979). Estudio petrológico de la Unidad Salina de la Cuenca del Tajo. *Estudios Geológicos*, 35, 325-339.
- García del Cura, M.A., Ordoñez, S. y Calvo, J.P. (1986). La unidad Salina (Mioceno) en el área de Madrid. Características petrológicas y mineralógicas, *Bol. Soc. Esp. Min.*, 9, 329 - 338.
- García del Cura, M.A., Calvo, J.P., Ordoñez, S., Jones, B.F., and Cañaveras, J.C. (2001) Petrographic and geochemical evidence for the formation of primary, bacterially induced lacustrine dolomite: La Roda “white earth” (Pliocene, central Spain): *Sedimentology*, 48, 897-915.
- García-Romero, E. y Suárez, M. (2010). On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals*. 58, 1-20.
- Garrels, R. M. y Mackenzie, F. T. (1967). Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. *Advances in Chemistry Series* 67, 222-242.

- Gat, J.R. (1980). Isotope hydrology of very saline lakes. En : *Hypersaline Brines and Evaporitic Environments* (Ed. A. Nissenbaum), Dev. Sed., 28, 1-7.
- Gençoğlu, H., Irkeç, T. y Çokyaman, S. (1993). Eskişehir-Sivrihisar area. Pp 25-127 en : *Utilization of Sepiolite and Mg-Bearing Clays in Turkey*. ITIT proyect No. 90-1-5.
- Gehring, A.U, Fry, I.V., Luster, J. y Sposito, G. (1994). Vanadium in sepiolite: a redox-indicator for an ancient closed brine system in the Madrid Basin, central Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (16), 3345-3351.
- Gibbons, W. y Moreno, T. (2002). *The Geology of Spain*. The Geological Society. London. 649 páginas.
- Glocker E.F. (1847). Synopsis, halle, p. 190. In: J.D. Dana, *A System of Mineralogy*, 5th ed., 1868, Trubner y Co., London, 456 páginas.
- Gómez-Avilés, A., Darder, M., Aranda, P. y Ruiz-Hitzky E. (2007). Functionalized Carbon-Silicates from Caramel-Sepiolite Nanocomposites. *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (6), 923.
- Gonfiantini, R. (1986). Environmental Isotopes in lake studies. En: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry Vol.2. The Terrestrial Environment, B* (Eds. P. Fritz y J.Ch. Fontes). 113-168. Elsevier.
- González Casado, J.M., Casquet, C., Caballero, J.M., Galindo, C., Quillez, E., Tornos, F. (1993): Analisis dela fracturacion asociada a las alteraciones hidrotermales de tipo Greisen y Epispisenita en la Sierra de Guadarrama. *Geogaceta*, 13: 53-56
- González García, F. y Peiró, A. (1985). Constitución y propiedades de las arcillas sedimentarias de Lebrija. *An. R. Soc. Esp. Fís. Quím.*, 52, 339-346.
- González, J. C., Molina-Sabio, M. y Rodríguez-Reinoso, F. (2001). Sepiolite-based adsorbents as humidity controller. *Applied Clay Science*, 20 (3), 111-118.
- González Lodeiro, F., Pesquera, C., Benito I., Mendioroz, S y Pajares J.A. (1989). Caracterización estructural y textural de una palygorskita de Sacramenia, Segovia. *Boletín Geologico Mineralogía*, 100 (1), 86-93.
- Grim, R.E. (1968). *Clay Mineralogy* 2nd. Edition, McGraw Hill, 596 páginas.

- Gunnarsson I., Arnórsson, S. y Jakobsson, S. (2005). Precipitation of poorly crystalline antigorite under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (11), 2813–2828.
- Harben, P. W. y Kuzvart, M. (1996). Clays: Attapulgitic and Sepiolite. En: "Industrial minerals. A Global Geology". Industrial Minerals Information Ltd., London, UK, 129-142.
- Hardey, L. W. y Eugster, H.P. (1970). The evolution of closed-basin brines. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap* 3, 273-290.
- Hay R.J. (1801). *Traite de Mineralogie*. New edition in 1968. Culture et Civilisation. Bruxelles, Paris vol. 4, 443.
- Hay R.J. y Stoessel (1984). Sepiolite of the Amboseli basin of Kenia: a new interpretation. En: "Paligorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses". Singer, A. y Galán, E. (eds.), *Developments in Sedimentology*, Elsevier, 37, 125-136. New York, USA.
- Hay, R.L., Pexton, R.E., Teague, T.T. y Kyse, T.K. (1986). Spring-related carbonate rocks, Mg clays, and associated minerals in pliocene deposits of the Amargosa desert, Nevada and California. *Geological Society of America Bulletin* 97, 1488-503.
- Hay, R.L., Goldman, S.G., Matthews, J.C., Lander, R.H., Duffin, M.E. y Kyser, T.K. (1991). Clay mineral diagenesis in Core KM-3 of Searles lake, California. *Clays and Clay Minerals* 39, 84-96.
- Hay R.L., Hughes R.E., Kyser T.K., Glass H.D. y Liu J. (1995). Magnesium-Rich Clays of Meerschaum Mines in the Amboseli Basin, Tanzania and Kenya. *Clays and Clay Minerals*, 43 (4), 455-466.
- Hay, R.L. y Kyser, T.K. (2001). Chemical sedimentology and paleoenvironmental history of lake Olduvai, a Pliocene lake in the northern Tanzania, *Geological Society of America Bulletin*, 113, 1505-1521.
- Hibino, T., Atsumu, T., Atsushi, Y. y Ryohe, O. (1995). Model calculation of sepiolite surface areas. *Clays and Clay Minerals*, 43 (4), 391-396.
- Hover, V.C. y Ashley, G.M. (2003). Geochemical signatures of paleodepositional and diagenetic environments: a STEM/AEM study of authigenic clay minerals from an arid rift basin, Olduvai Gorge, Tanzania. *Clays and Clay Minerals*, 51, 231-251.

Huang, Y., Li, Z., Li, S., Shi, Z., Yin, L. y Hsia, Y. (2007). Mössbauer investigations of palygorskite from Xuyi, China. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 260, 657 – 662.

Huertas, F., Linares, J. y Martín Vivaldi, J.L. (1971). Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas. I. Cuenca del Tajo.- *Bol. Geol. y Min.* 82, 534-542.

Huertas, F., Linares, J. y Martín Vivaldi, J.L. (1974). Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas II. Cuencas del Guadalquivir, Ebro y Depresión de Granada. III Consideraciones genéticas. *Estudios geológicos*, 30, 359-366

Hüseyin Bağ, A. Rehber y Mustafa Lale. (2000). Reconcentration of some trace elements with microorganism immobilized on sepiolite. *J. Ins.Sci. Techn. Balikesir University*, 2 (2), 2nd AACD Special Issue.

Ibarrola E., Villaseca C., Vialette Y., Fuster J.M., Navidad, M., Peinado M. y Casquet C. (1987). Dating of Hercynian Granites in the Sierra de Guadarrama (Spanish Central System). En: *Geología de los Granitoides y Rocas asociadas al Macizo Hespérico* (F. Bea et al. Eds). Rueda, Madrid, España, 377-383.

Isik Veli Uz, I., Austin, G.S. y Eren Isik, C. (2010). Characterization and utilization of nodular sepiolite (meerschaum) from Eskisehir (Turkey). *Applied Clay Science* 49, 29 – 32.

Isphording, W.C. (1984). The cáliz of Yucatán. Mexico: A contrast in genesis, 59-73. En: *Palygorkite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses* (A. Singer y E. Galán, eds.). *Developments in Sedimentology*, 37, Elsevier, Amsterdam.

ITGE (1990). Estudio para el aprovechamiento industrial de las arcillas del Neógeno en la Depresión del Guadalquivir. Instituto Tecnológico Geominero de España (Informe inédito nº 11318).

Jacks, G., Bhattacharya, P., Chaudhary, V. y Singh, K.P. (2005). Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India, *Applied Geochemistry* 20, 221 – 228.

Jones, B.F. (1986). Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *U.S. Geological Survey Bulletin* 97, 1488-1503.

Jones, B.F. y Galán, E. (1988). Sepiolite and palygorskite. In *Hydrous Phyllosilicates*, S.W. Bailey, ed. *Review in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, 19, 631-674.

- Jones, B.F. y Conko, K.M. (2010). The natural geochemistry of sepiolite: A review. En: Cuevas, J., Barrenechea, J.F., García-Romero, E., Leguey, AS. y Luque, J. Field trip guide and abstracts of the sepiolite symposium. 2010 SEA-CSSJ-CMS trilateral meeting on clays. 65 páginas.
- Junco, F. y Calvo, J.P. (1983). Cuenca de Madrid. En: Geología de España. Libro homenaje a J. Ríos, T. II. IGME, Madrid, 534-542.
- Kadir, S. y Baş, H. (1995) Mineralogy of Koyunağali (Mihaliççik-Eskişehir) sepiolite occurrences deposits. En: VII National Clay Symposium Proceedings, Hacetepe University, Ankara, 88-105.
- Kendall, C. y McDonnel, J.J. (1998). Isotope Tracers in Catchment Hydrology. En "Fundamentals of Isotope Geochemistry" Chapter 2. Elsevier Science B.V., 51-86.
- Kelts, K. (1998). Environments of deposition of lacustrine petroleum source rocks: an introduction. En: Lacustrine Petroleum Source Rocks (Eds. A.J. Fleet, K.Kelts y M.R. Talbot), Geol. Soc. London. Spec. Publ., 40, 3-26.
- Khadkikar A., Chamyal M.S. y Ramesh, R. (2000). The character and genesis of calcrete in Late Quaternary alluvial deposits, Gujarat, western India, and its bearing on the interpretation of ancient climates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 162, 239–261.
- Khoury, H.H., Eberl, D.D., y Jones, B.F. (1982). Origin of magnesium clays from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals* 30. 327-36.
- Kirwan R. (1794). *Elements of Mineralogy*, 2nd ed., 234 páginas.
- Komor, S.C. (1994). Bottom-sediment chemistry in Devils Lake, northeastern North Dakota. En: *Sedimentology and Geochemistry of Modern and Ancient Saline Lakes* (Ed. R.W. Renault and W. Last), Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ., 50, 21-32.
- Kotelnikov, D.D. y Zinchuk, N.N. (2008). Comparative analysis of clay mineral evolution under the conditions of humid and arid lithogenesis. *Russian Geology and Geophysics* 49, 727 – 737.
- Leguey, S., Martín de Vidales, J. y Casas, J. (1984). Diagenetic paligorskite in marginal continental detrital deposits located in the south of the Tertiary Duero Basin (Segovia, Spain). En *Paligorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology*. A.Singer y E. Galán (Eds.), Elsevier, Amsterdam.

Leguey, S., Pozo, M. y Medina, J.A. (1985). Polygenesis of sepiolite and palygorskite in a Fluvio-lacustrine Environment in the Neogen Basin of Madrid. *Miner. Petrogr. Acta* 29-A, 287-301.

Leguey S. y Doval M. (1987). Guidebook of excursion 6. Euroclay Meeting 87, Sevilla, 139-79.

Leguey S., Pozo M., y Medina J.A. (1989). Paleosuelos de sepiolita en el neógeno de la Cuenca de Madrid. *Estudios Geológicos*, 45, 279-91.

Leguey, S., Martín Rubí, J.A., Casas, J. Marta, J., Cuevas, J., Álvarez, A. y Medina J.A. (1995). Diagenetic evolution and mineral fabric in sepiolitic materials from the Vicálvaro deposit (Madrid Basin). En: G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick y R.A. Eggleton (Editors), *Clays: Controlling the Environment*. Proc. 10th I. Clay Conf. Adelaide, Australia, 1993. CSIRO Publishing, Melbourne, Australia, 383-392.

Leguey S., Ruiz de León, D., Ruiz, A.I. y Cuevas J. (2010). The role of biomineralization in the origin of sepiolite and dolomite. *American Journal of Science*, 310, 165-193.

Lomoschitz, A., Calvo, J. y Ordóñez, S. (1985). Sedimentología de las facies detríticas de la Unidad Intermedia del Mioceno del Sur y Este de Madrid, *Est. Geol.*, 41, 343-358.

López Ruiz, J., Aparicio, A. y García Cacho, L. (1975), El metamorfismo de la Sierra de Guadarrama. Sistema Central español. *Mem. Inst. Geol. Min.* 86.

Mañueco, C., Granados, M., Quero, S., Mena, P., Marín, F.J., Yañez, G., Becerril, M., López Alonso, A., Cuarta, L., Regueiro, M., Céspedes, L., Rincón, J.M., Hernández, M.S., de Aza, S., Criado, E., Martínez, R., Valle, F.J. y Fernández Navarro, J.M. (2001). Las porcelanas del Buen Retiro. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 40, 221-223.

Martín de Vidales, J.L., Pozo, M., Medina, J.A. y Leguey, S. (1988). Formación de sepiolita-palygorskita en litofacies lutítico-carboníticas en el sector de Borox-Esquivias (cuenca de Madrid). *Estudios Geol.*, 44, 7-18.

Martín Escorza C. (1976a). Actividad tectónica durante el Mioceno de las fracturas del basamento de la Fosa del Tajo. *Estudios Geológicos*, 32, 509-522.

Martín Escorza C. (1976b). Un ejemplo de actividad tectónica durante el Mioceno del basamento fracturado de la Fosa del Tajo. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Geol.)* 74, 159-169.

Martín Pozas, J.M., Martín Vivaldi, J.M. y Sánchez Camazano, M. (1983). El yacimiento de sepiolita-paligorskita de Sacramenia. *Boletín Geológico y Minero*, 94(2), 113 - 120.

Martín Rubí, J.A., Casas, J., Cuevas, J., Medina, J.A., Álvarez, R., Marta, J. y Leguey, S. (1993). Geoquímica del Yacimiento de Sepiolita de Vicálvaro (Madrid). V Congreso nacional de Geoquímica. Soria, 24 - 26.

Mayayo, M.J., Bauluz, B. y González, J.M. (1995). Composición mineralógica y geoquímica de los depósitos miocenos de la Cuenca de Calatayud en el sector de Mara (Zaragoza). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 18 (2), 72 - 73.

Mayhew, E.J., Mayhew, J.D. y Collins, M. (1979). Bentonites and special clays. AIME preprint 79 - 81.

Mejías A.G., Ordoñez S., Calvo J.P. y García del Cura M.A. (1982). Sedimentos de flujo gravitacional yesíferos y facies asociados en la Cuenca Neógena de Madrid, España. V Congreso Latino-Americano de Geología, Buenos Aires, Argentina, 2, 311 - 328.

Mejías A.G., Ordoñez S. y Calvo J.P. (1983). Nuevas aportaciones al conocimiento geológico de la Cuenca de Madrid. *Rev. Mat. y Proc. Geol.*, 1, 163 - 191.

Millot, G. (1964). *Geologie des argiles*. Masson, Paris, 499 páginas.

Mizutani, Fukushima, Okada, & Kamigaito (1991) T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito. Hydrothermal synthesis of sepiolite. *Clay Minerals*, 26 (1991), pp. 441–445

Morales J., Capitán J., Calvo J.P. y Sesé C. (1992). new site of vertebrate fossils from the upper Miocene in the southern of Madrid (Cº Batallones, Torrejón de Velasco). *Geogaceta*, 12, 77 - 80.

Munsell, (1975). *Munsell soil color charts*. Macbeth a Division of Kollmorgen Corporation 2441 North Calvert Street Baltimore, Maryland.

Murata, K.J. y Norman II, M.B. (1976). An index of crystallinity for quartz. *American Journal of Science*, 276, 1120-1130.

Murray, H. (2002). *Industrial Clays Case Study*. Mining, Minerals and Sustainable Development project of the International Institute for Environment and Development (IIED).

Murray H.H. (2007). Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. *Developments in clay science*, 2, Elsevier, Amsterdam, 180 páginas.

Myriam, M., Suárez, M. y Martín-Pozas, J.M. (1998). Structural and Textural Modifications of Palygorskite and Sepiolite Under Acid Treatment. *Clays and Clay Minerals*, 46 (3), 225 - 231.

Odom, I.E. (1992). Hectorite: deposits, properties and use. En "Proceeds, 10th Industrial Minerals Int. Congress". Griffiths, J.B. ed. *Metal Bull.*, 105-111. San Francisco (California), USA.

O'Driscoll, M. (1988). Bentonite: Overcapacity in need of markets. *Industrial Minerals*, July, 250, 43 - 67. London, UK.

Ordoñez, S., Mendiña, J. y García del Cura. A. (1982.). El sulfato sódico natural en España, *Tecniterrae*, 46, 16 - 33.

Ordoñez, S., Calvo, J.P., García del Cura, M.A., Alonso Zarza y Hoyos, M. (1991). Sedimentology of sodium sulphate and special clays from de Tertiary Madrid Basin (Spain). *Spec. Publ. Int. Ass. Sediments*, 13, 39 - 55.

Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)--A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 pp

Pérez Rodríguez, J.L., Maqueda, C. y Carretero, M.I. (1989). Effect on some clay minerals on the growing of sulphate-reducing bacteria in anaerobic reactors. *Applied Clay Science*, 4, 449 - 459.

Pérez del Villar, L., Delgado, A., Reyes, E., pelayo, M., Fernández Soler, J.M., Cózar, J.S., Tsige, M. y Quejido, A.J. (2005). Thermochemically induced transformations in Al-smectites: A Spanish natural analogue of the bentonite barrier behavior in a radwaste disposal, *Applied Geochemistry* 20 , 2252 – 2282.

Plaziat, J.C.y Freytet, P. (1978). Le Pseudo-microkarst: Un aspect particulier des paleopédogénèses développées sur le dépôts calcaires lacustres dans le Tertiaire du Languedoc. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 286, 1661-1664.

Portero J.M. y Aznar J.M. (1984). Evolución morfotectónica y sedimentación terciarias en el Sistema Central y Cuencas limítrofes (Duero y Tajo). *I Congreso Español de Geología*. 3, 253-263.

Post, J.L. y Crawford, S. (2007). Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. *Applied Clay Science* 36, 232 – 244.

Potter, P., Maynard, B y Huff, W.D. (2009). Steps in the History of mudstone investigations-A timeline, 1556 through 2007. *Earth Sciences History*, 1, 84-107.

Pozo, M., Medina, J.A. y Leguey S. (1985). Mineralogénesis de palygorskita en la zona central de la Cuenca de Madrid. *Bo. Soc. Esp. Mineralogía*, 8, 271-283.

Pozo M., Martín de Vidales J.L., Vigil R., Medina J.A. y Leguey S. (1987). Neofonnación de esmectitas magnésicas relacionadas con procesos de paleovertisolización en sedimentos fluvio-lacustres de la "Unidad Intermedia del Mioceno" en la Cuenca de Madrid. *Acta Geol. Hispánica*, 21, 63-71.

Pozo, M. (1987). *Mineralogía y Sedimentología de la Facies de las Cuestas en la zona central de la Cuenca del Duero: Génesis de sepiolita y palygorskita*. Tesis Doctoral. Univ. Autónoma de Madrid, 536 pp.

Pozo, M. y Casas, J. (1995). Distribución y caracterización de litofacies en el yacimiento de arcillas magnésicas de Esquivias (Neógeno de la Cuenca de Madrid), *Boletín Geológico y Minero*, 106, 265-282.

Pozo, M. y Casas, J. (1999). Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals*. 34, 395-418.

Pozo, M., Casas, J., Martín de Vidales, J. L. Medina, J.A., y Martín Rubí, J.A. (1999). Características texturales y composicionales en depósitos de arcillas magnésicas de la Cuenca de Madrid. I) Kerolitas (sector de Esquivias y Pinto). *Boletín geológico y Minero*, 110 (1). 77-102.

Preisinger, A. (1959) X-ray study of the structure of sepiolite. *CCM*, 6, 61-67.

Primo V. (2001). DRXWin 2.2.56

Pueyo-Mur, J.J. y De la Peña, J.A. (1991). Los lagos salinos españoles. Sedimentología, hidroquímica y diagénesis. En: *Génesis de formaciones evaporíticas. Modelos Andinos e Ibéricos* (Ed. J.J. Pueyo), 163-192.

Ramírez S., Garralón A., Cuevas J., Martín J.A., Casas J., Álvarez A. y Leguey S. (1996). Características químicas y propiedades de superficie en secuencias-tipo de materiales

esmectíticos en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Madrid). Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 19, 53-70.

Ranjun, Z. (1984). Sepiolite clay deposits in south China. En "Paligorskite-Sepiolite. Occurrences Genesis and Uses". Singer A. and Galán, E., eds. Developments in Sedimentology, Elsevier, 37, 251-252. New York, USA.

Rautureau, M. y Tchoubar, C. (1976) Structural analysis of sepiolite by selected area electron diffraction-relations with physico-chemical properties. Clays and Clay Minerals, 24, 43-49.

Retallack, G.J. (1988). Field recognition of paleosols, en E. Reinhardt y N. Sigelo (Eds.), Paleosols and weathering through Geologic time. Principles and Applications, U.S. geological Society of America. Special Paper, 216, Virginia, 1-20.

Riding, R.E. y Awwramik, S.M. (2000). Microbial Sediments. Springer-Verlag, Berlin, 331 páginas.

Robertson, R.H.S. (1957). Sepiolite: A versatile raw material. Chem Ind., 1492-1495.

Rockworks, Rockware Inc. ©2004-2012

Romanek, C.S., Grossman, E.L. y Morse, J.W. (1992). Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperatura and precipitation rate. Geochim. Cosmochim. Acta, 5, 419-430.

Ruiz de León D., Cuevas J., Fernández R., Sánchez L. y Leguey S. (2003). Efectos de la molienda en la caracterización mineralógica de materiales sepiolíticos y esmectíticos. Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 26, 155-165.

Ruiz-Hitzky E., J. Mater. Chem. (2001), Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite, 11, 86-91

Ruiz-Hitzky, E., Leguey, S. y Álvarez, A. (2007). Sepiolita: materia prima y materiales avanzados. Análisis madri+d. <http://www.madrimasd.org>

Ruiz-Hitzky, E. (2010).Sepiolite a singular clay for advanced applications. Field Trip Guide and Abstracts of the Sepiolite Symposium 2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting On Clays. J. Cuevas, J. F. Barrenechea, E. García-Romero, S. Leguey, and J. Luque (Eds.), 45-49

Sabah, E., Turan, M. y Çelik, M.S. (2002). Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites. Water Research, 36 (16), 3957 - 3964.

Sadooni, F. N.; Howari, F. y El-Saiy, A. (2010). Microbial dolomites from carbonate-evaporite sediments of the coastal Sabkha of Abu Dhabi and their exploration implications. *Journal of Petroleum Geology*, 33(4), 289-298.

Sanchez del Rio, M., Martinetto, P., Reyes-Valerio, C., Dooryhée, E. y Suárez., M. (2006), Synthesis and Acid-Resistance of the Maya Blue Pigment., *Archaeometry* 48, 115-130.

Sánchez-Roman, M., Vasconcelos, C., Schmid, T., Dittrich, M., McKenzie, J.A., Zenobi, R. y Rivanadeyra, M.A. (2008). Aerobic microbial dolomite at the nanometer scale: implications for the geological record. *Geology* 36, 879-882.

Sanz, M.E., Alonso Zarza, A.M., Calvo. J.P.(1995): Carbonate pond deposits related to semi-arid alluvial systems: examples from the Tertiary Madrid Basin, Spain, *Sedimentology*, 42, 391-349 .

Sanz, M.E., Alonso Zarza, A.M. y Calvo J.P. (1995). Carbonate pond deposits related to semi-arid alluvial systems: examples from the Tertiary Madrid Basin, Spain. *Sedimentology* 43, 437-452.

Sanz-Montero, M.E. Rodríguez Aranda, J.P. y García del Cura, M.A. (2008). Dolomite–silica stromatolites in Miocene lacustrine deposits from the Duero Basin, Spain: the role of organotemplates in the precipitation of dolomite. *Sedimentology*, 55, 729–750.

Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation the mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierce Shale, U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 391C, 46 páginas.

Shaihk, N.A. y Wik N.G. (1986). Clay minerals-modern society. Nordic Society of Clay Research. Uppsala. Sweden, 56 páginas.

Shoval, S. (2004) Clay sedimentation along the southeastern Neo-Tethys margin during the oceanic convergence stage, *Applied Clay Science* 24, 287– 298.

Singer, A. y Galán, E. (Eds.) (1984). Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses. *Developments in Sedimentology*, 37, Elsevier, Amsterdam, 352 páginas.

Singer, A. y Norrish, K. (1974). Pedogenic palygorskite occurrences in Australia. *American Mineralogist*, 59, 508-517.

Singer, A., Stahr K. y Zarei M. (1998). Characteristics and origin of sepiolite (Meerschaum) from Central Somalia. *Clay Minerals* 33, 349-362.

Sopeña A. (1980). Mapas geológicos del borde del sistema central. Cuad. Geol. Ibérica, 6: 73-95

Spiker, E.C. (1980). The behaviour of carbon 14 and 13 in estuarine water: effects of in situ carbon dioxide production and atmospheric exchange. Radiocarbon, 22 (3), 647-654.

Stoessel, R.K. (1988). ^{25}C and 1 atm. dissolution experiments of sepiolite and kerolite. Geochim. et Cosmochim. Acta, 52, 365 - 374.

Suárez, M. (2010). Structure and composition of sepiolite. Field trip guide and abstracts of the sepiolite symposium. 51 - 54.

Suárez, M. y García-Romero E. (2011). Advances in the crystal chemistry of sepiolite and paligorskite in "Developments in Paligorskite-Sepiolite research, a new outlook in these nanomaterials", Emilio Galán y Arieh Singer. Developments in Clay Science 3, 33 - 65.

Surdam, R.C. y Stanley K.O. (1979). Lacustrine sedimentation during the culminating phase of Eocene Lake Gosiute, Wyoming. Bull. Geol. Soc. Am, 90, 93 - 110.

Tateo, F., Sabbadin, R. y Morandi, N. (2000). Palygorskite and sepiolite occurrence in Pliocene lake deposits along the River Nile: evidence of an arid climate. Journal of African Earth Sciences. 31 (314), 633 - 645.

Tong-Xiang Fan, Suk-Kwun Chow, Di Zhang, (2009). Biomorphic mineralization: From biology to materials. Progress in Materials Science, Vol. 54, No. 5. (July 2009), pp. 542-659,

Torres Ruiz, J., Lopez-Galindo, A., Gonzalez Lopez, J.M. y Delgado, A., 1994, Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits: Genetic considerations based on trace elements and isotopes: Chemical Geology v. 112, p. 221-245

Torres-Ruiz, J., López-Galindo A., González-López, y Delgado, A. (1994). Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits: Genetic considerations based on trace elements and isotopes. Chemical Geology, 112, 221-245.

Trauth, N. (1977). Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. Bassins de Paris, de Mormoiron et de Salkinelles (France). Ibel Ghassouk (Maroc). Sci. Geol., Strasbourg, Mem. 49: 203 páginas.

UNE 22-161—92. Cuantificación del contenido de sepiolita. AENOR 1992

Valero-Garcés, B.L., González-Sampériz, P., Delgado-Huertas, A., Navas, A., Machín, J. y Kelts, K. (2000). Late glacial and Lata Holocene environmental and vegetational change in Salada Mediana, Central Ebro Basin, Spain. *Quaternary International* 73 / 74: 29-46.65.pdf

Valyashko, M.G. (1972). Scientific works in the field of geochemistry and the genesis of salts deposits in the URSS, *Geology of saline deposits. Proceedings of the Hannover Symposium, 1968, Unesco, Paris, 289 - 311.*

Van Lith, Y., Warthmann, R., Vasconcelos, C. y Mckenzie J. (2003a). Microbial fossilization in carbonate sediments: a result of the bacterial surface involvement in dolomite precipitation. *Sedimentology*, 50, 237 - 245.

Van Lith, Y., Warthmann, R., Vasconcelos, C. y Mckenzie J.A. (2003b). Sulphate-reducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite formation. *Geobiology*, 1, 71 - 79.

Vaniman, D.T., Ebinger, M.H., Bish, D.L. y Chipera S.J. (1992). Precipitation of calcite, dolomite, sepiolita and silica from evaporated carbonate and tuffaceous waters of southern Nevada, USA. *Water-Rock Interaction. Kharaka & Maest (eds.). Balkema, Róterdam, 45 - 53.*

Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S., Grujic, D. y Tien, A.J. (1995). Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature*, 377, 220 - 222.

Vasconcelos, C. y Mckenzie, J.A. (1997). Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagénesis under anoxic conditions (Lagoa Vermela, Rio de Janeiro, Brazil). *J. Ed. Res.* 67, 378 - 390.

Vegas, R., Vázquez, T. y Marcos, A. (1986). Tectónica alpina y morfogénesis en el Sistema Central español: modelo de deformación intracontinental distribuida, *Geogaceta*, 1, 24 - 25.

Velde, B. (1985). *Clay Minerals, a Physico-Chemical Explanation of their Occurrences. Developments in Sedimentology*, 40. Elsevier, Amsterdam, 225 - 256.

Vivar, V. y Pozo, M. (2008). Condicionantes sedimentológicos, mineralógicos y geoquímicas en la formación de sepiolita, palygorskita y esmectita trioctaédrica en depósitos palustres carbonáticos de la cuenca del Duero, España. *Geotemas* 10, 961 - 964.

Viseras C, López-Galindo A (1999). Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. *Appl. Clay Sci.* 14: 69-82.

Wacey, D., Wright, D.T. y Boyce, A.J. (2007). A stable isotope study of microbial dolomite formation in the Coorong Region, South Australia: *Chemical Geology*, 244, 155 – 174.

Wang, Q.K., Matsuura, T., Feng, C.Y., Weir, M.R., Detellier, C., Rutadinka, E. y Van Mao, R.L. (2001). The sepiolite membrane for ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 184 (2). 153 - 163.

Warthmann, R., Van Lith, Y., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A. y Karpoff, A.M. (2000). Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic cultura experiments. *Geology*, 28, 1091 - 1094.

Watanabe, Y. Banno, K. y Sugiura, M. (2000). Calcined sepiolite-supported Pt/Fe catalyst, *Applied Clay Science*, 16 (1-2), 59 - 71.

Watts N.L. (1980). Quaternary pedogenic calcretes from Kalahari (South Africa): Mineralogy, genesis and diagenesis. *Sedimentology*, 27, 661 - 686.

Weaver, C.E. y Beck, K.C. (1977). Miocene of the S.E. United States: A model for chemical sedimentation in a peri-marine environment. *Sedimentary Geology*, 17, 1 - 234.

Werner 1788; citado en: Heivilin, Fred G. ; Murray, Haydn H. (1994). Clays – Hormites: Palygorskite (Attapulgit) and Sepiolite. In: *Industrial Minerals and Rocks – 6th Edition Chapter 23 - Part 2 – Commodities and Uses*. 6 pág.

Wolfbauer, C.A. y Surdam, R.C. (1974). Origin of no marine dolomite in Eocene Lake Giosute, Green River Basin, Wyoming. *Geological Society of America Bulletin*, 85, 1733 - 1740.

Wollast, R., MacKenzie, F.T. y Bricker, O.P. (1968). Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth-surface conditions. *American Mineralogical*, 53, 1645 - 1662.

Wright, D. (1999). The role of sulphate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region, South Australia. *Sedimentary Geology*, 126, 147 - 157.

Wright, D. T. and Wacey, D. 2005. Dolomite precipitation in experiments using sulphate reducing bacterial populations in simulated lake and pore waters from distal ephemeral lakes, Coorong region, South Australia. *Sedimentology*. 52, 987 – 1008.

Yalçın, H. y Bozkaya, Ö. (1995a) Kangal-Çetinkaya alt baseni (SivasBaseni) gölsel paligorkitlerinin mineralojisi ve jeokimyasi. En: *VII National Clay Symposium Proceedings*, Hacettepe University, Ankara, 19 - 32.

Yalçın, H. y Bozkaya, Ö. (1995b) Sepiolite-Paligorkite from Hekimhan region (Turkey). *Clays and Clay Minerals*, 43, 705 - 717.

Yan, J., Munnecke, A., Steuber, T., Carlson, E.H. y Xiao, Y. (2005), Marine sepiolite in middle Permian carbonates of south China: implications for secular variation of Phanerozoic Seawater Chemistry: *Journal of Sedimentary Research*, 75, 328 - 338.

Yang, Z y Xu, J. (1987). Diagenetic transformation of early Permian sepiolite and its relationship with coal metamorphism. An example in Pingle Depression and its vicinity, South China. *Geochemistry*, 6, 65 - 75.

Yeniyol, M. (1992). Yenidoğan (Sivrihisar) sepiolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration of Turkey (MTA)*, 114, 71 - 84.

Yeniyol, M. y Öztunali, E. (1985). The mineralogy and the genesis of the Yunak sepiolite. En *II Turkish National Clay Symposium Proceedings*, Hacettepe University, Ankara, Turkey, 171 - 187.

Zaaboub N., Abdeljaouad S. y López-Galindo A. (2005). Origin of fibrous clays in Tunisian Paleogene continental deposits. *Journal of African Earth Sciences* 43, 491 – 504.

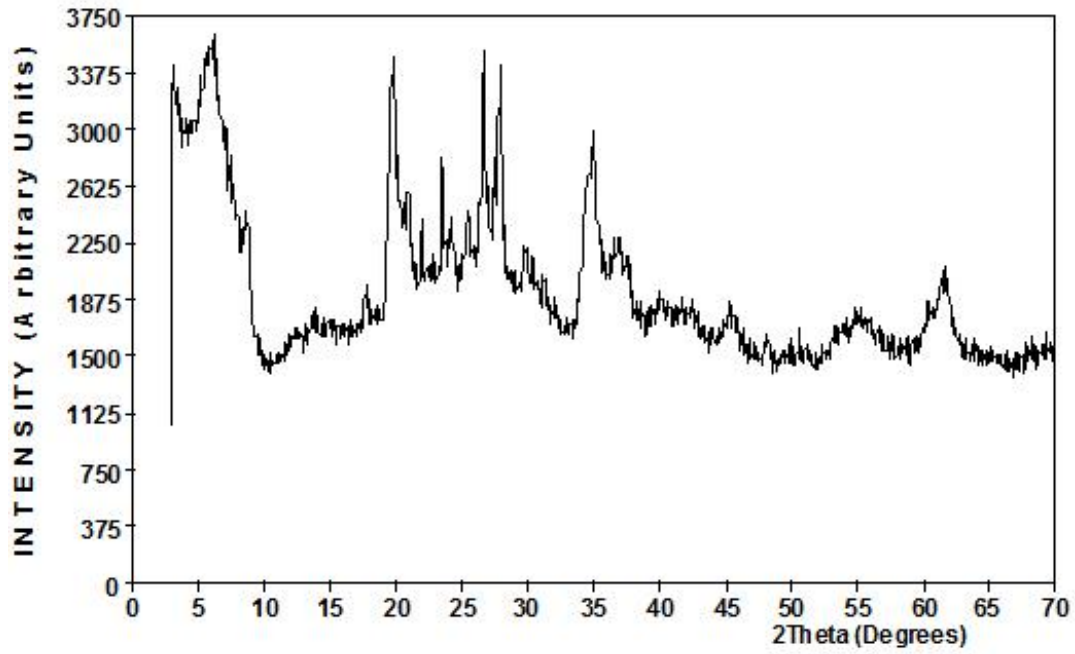
Zhang, R., Qiu, C., Peng, C., Day G. y Yang, Z. (1985). The characteristics of magnesium-rich clay in Liling area, Hunan province and a discussion on its genesis. *Bull. Yichang Inst. Geol. Mineral Resources, CAGS*, 9, 237 - 178.

Zhou, J. y Chafetz, H.S. (2009). Biogenic caliches in Texas: The role of organisms and effect of climate, *Sedimentary Geology*, 222, 207 – 225.

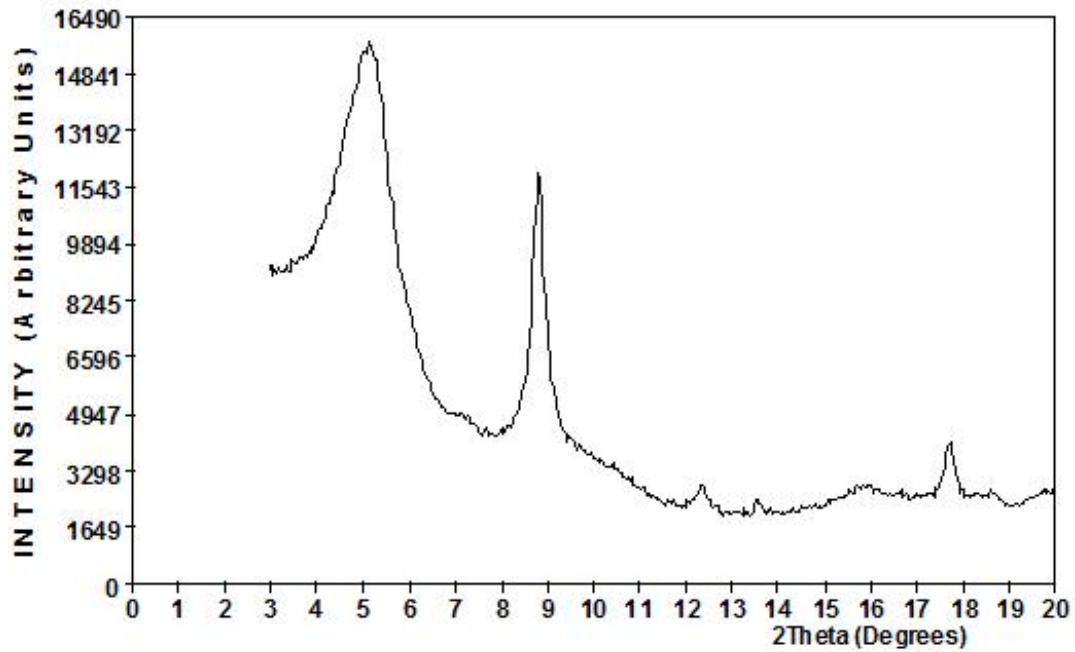
ANEXO

FICHAS DE MUESTRAS

11(1)

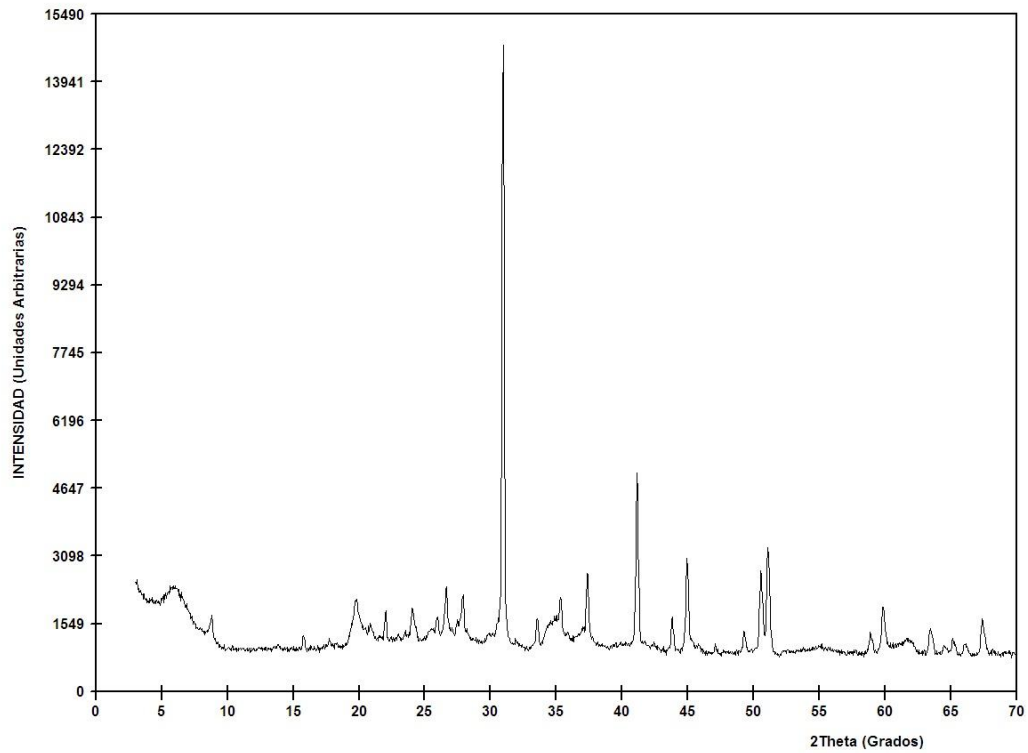


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL



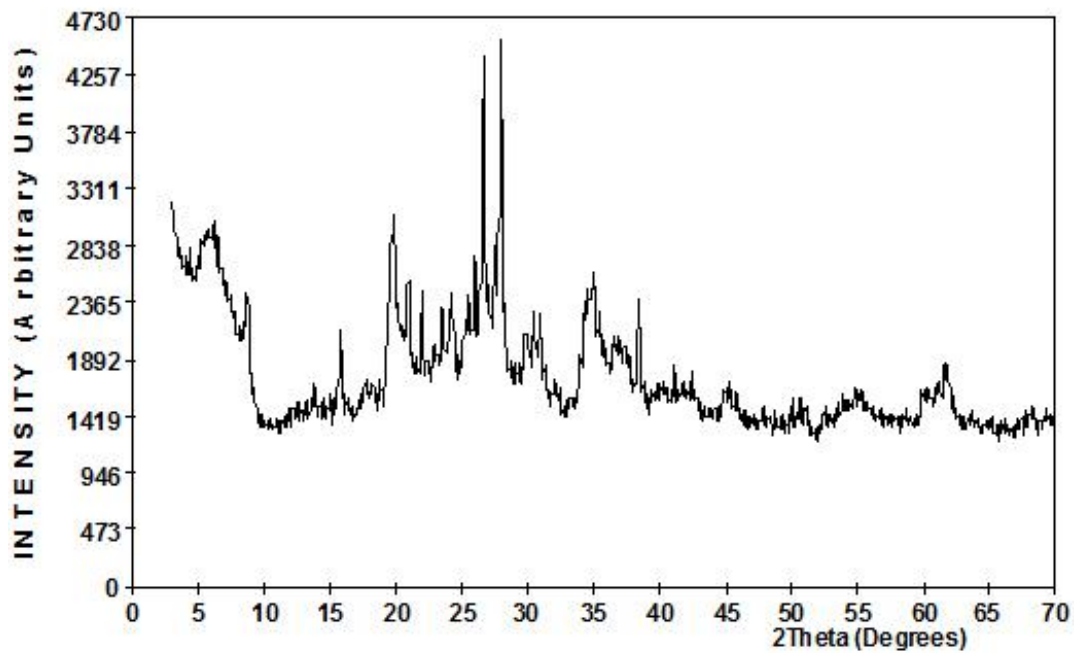
Mineralogía	Sepiolita	1
	Esmectita	44
	Ilita	47
	Caolinita	2
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	2
	Feldespató sódico	3
	Feldespató potásico	1
	Otros	-

11(2)



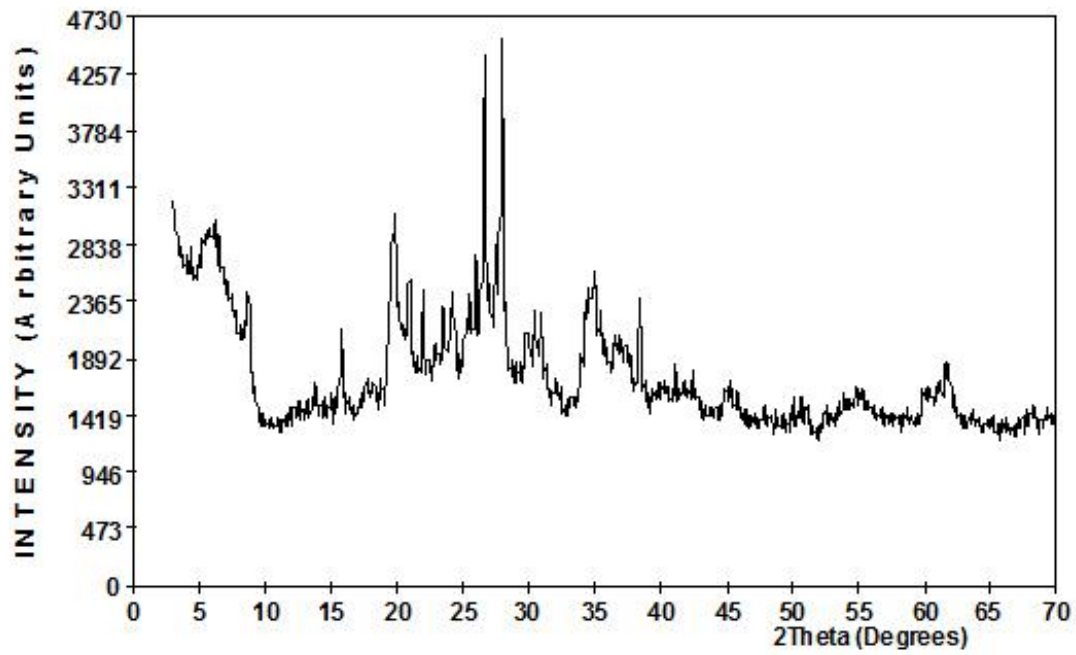
Mineralogía	Sepiolita	-
	Esmectita	36
	Ilita	33
	Caolinita	2
	Paligorskita	
	Dolomita	24
	Cuarzo	2
	Feldespato sódico	1
	Feldespato potásico	1
	Otros	Analcima 1

12(1)



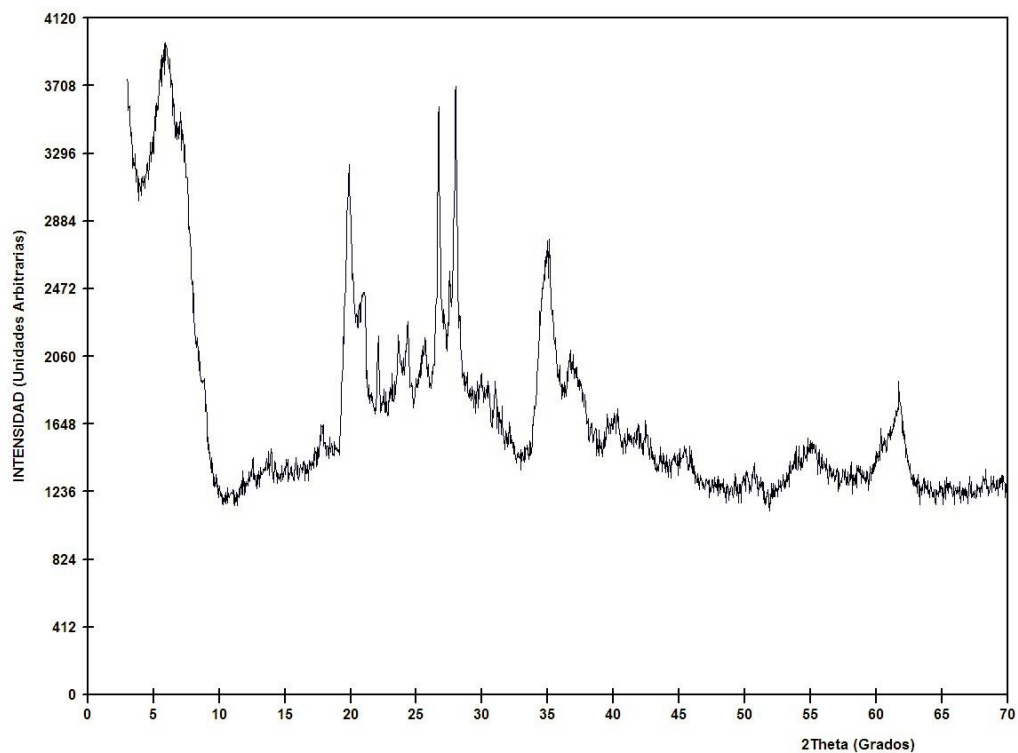
Mineralogía	Sepiolita	5
	Esmectita	59
	Ilita	16
	Caolinita	1
	Paligorskita	-
	Dolomita	1
	Cuarzo	6
	Feldespató sódico	9
	Feldespató potásico	3
	Otros	Analcima 1

12(2)



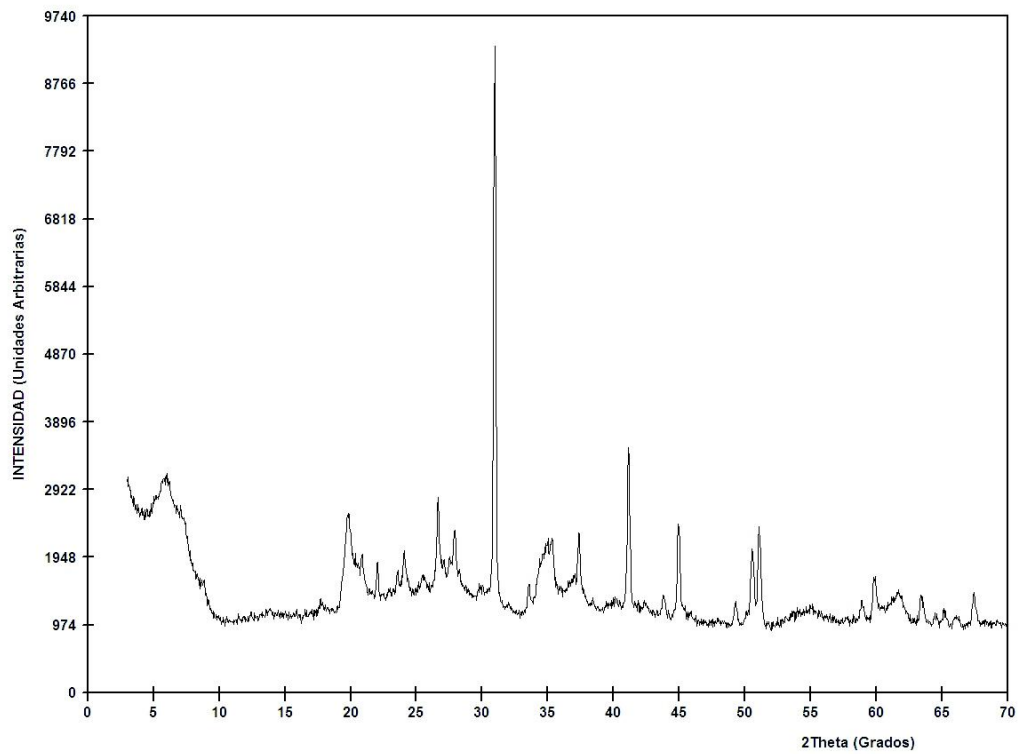
Mineralogía	Sepiolita	6
	Esmectita	58
	Ilita	16
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	5
	Cuarzo	6
	Feldespato sódico	5
	Feldespato potásico	3
	Otros	Analcima 1

13(1)



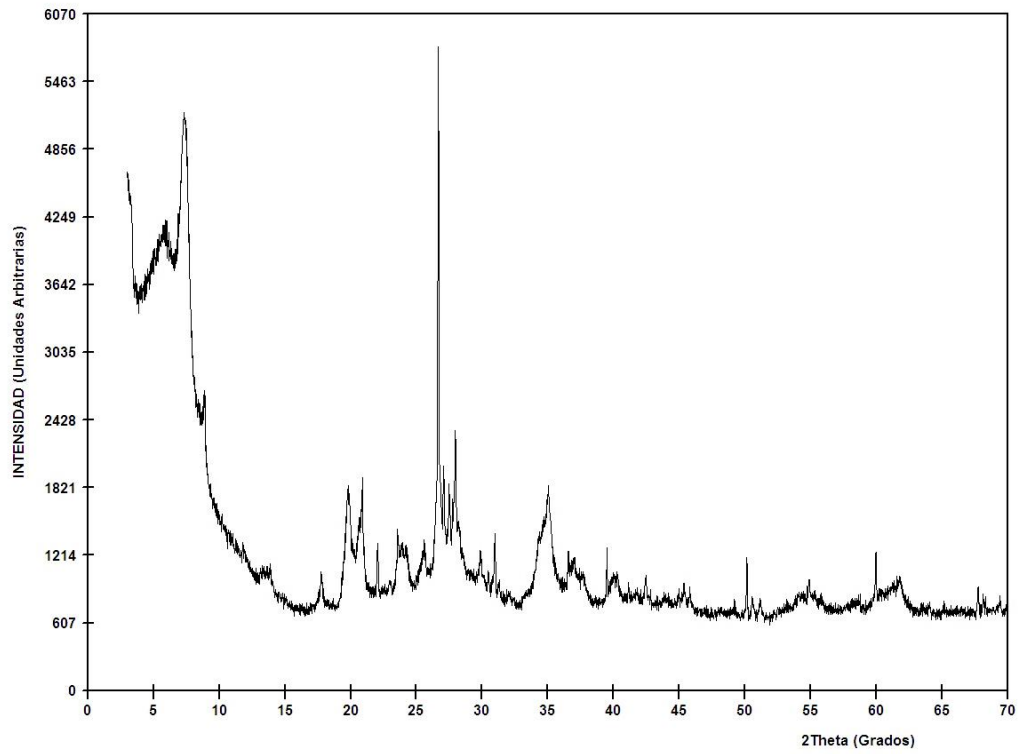
Mineralogía	Sepiolita	11
	Esmectita	60
	Ilita	18
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	5
	Cuarzo	3
	Feldespató sódico	5
	Feldespató potásico	2
	Otros	-

13(2)



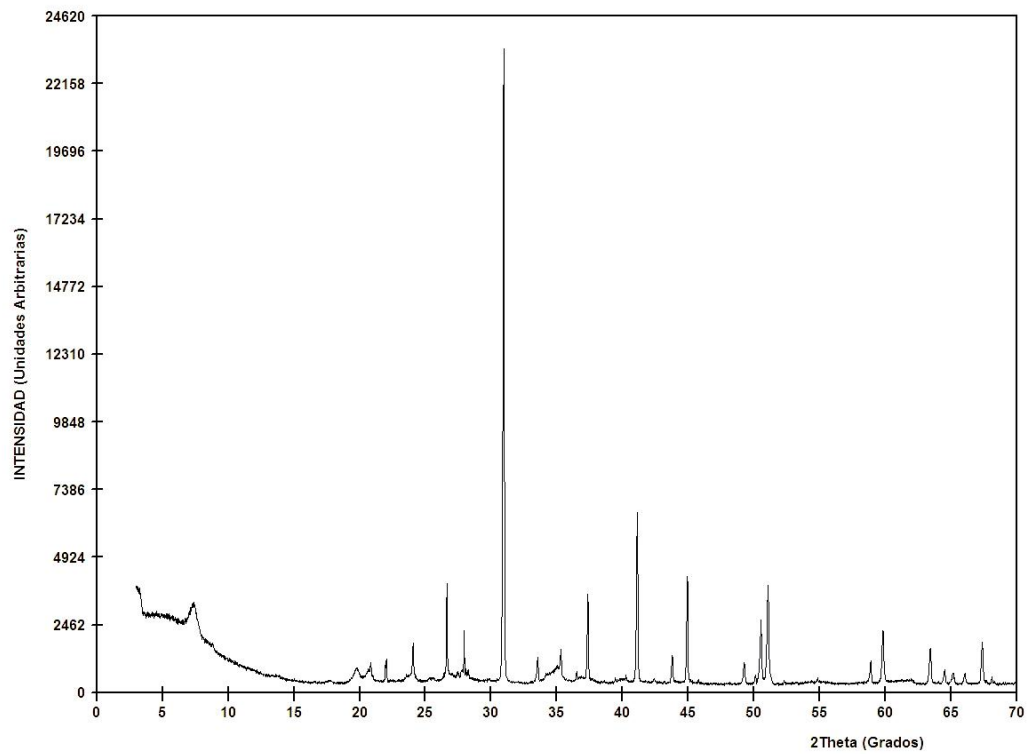
Mineralogía	Sepiolita	16
	Esmectita	48
	Ilita	10
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	17
	Cuarzo	4
	Feldespato sódico	4
	Feldespato potásico	1
	Otros	-

14(1)

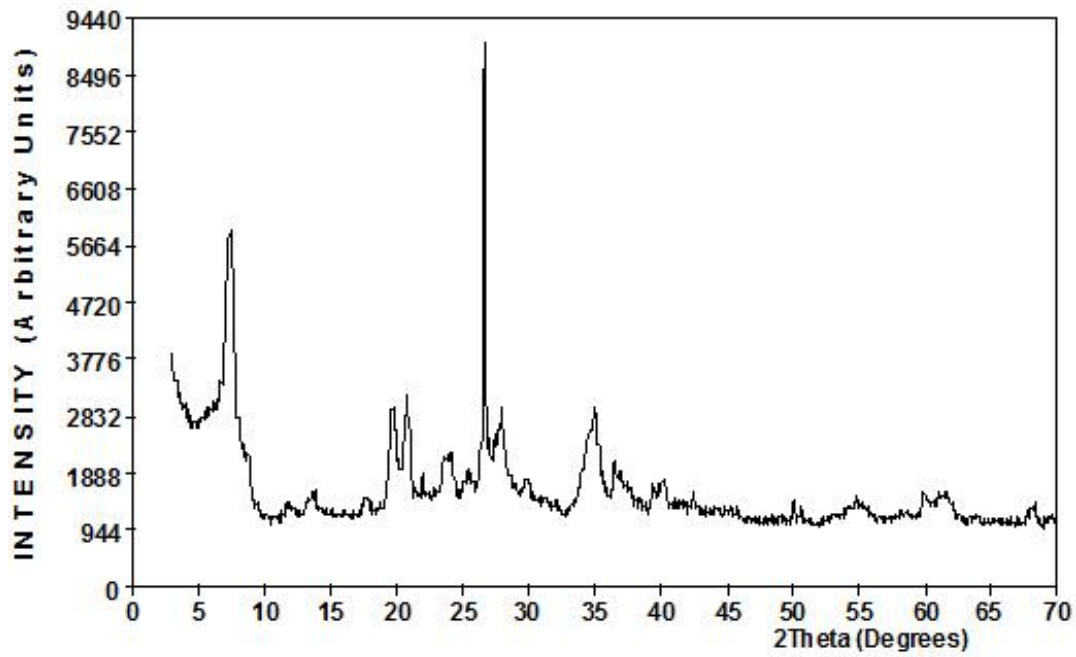


Mineralogía	Sepiolita	41
	Esmectita	40
	Ilita	12
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	1
	Cuarzo	4
	Feldespató sódico	2
	Feldespató potásico	-
	Otros	-

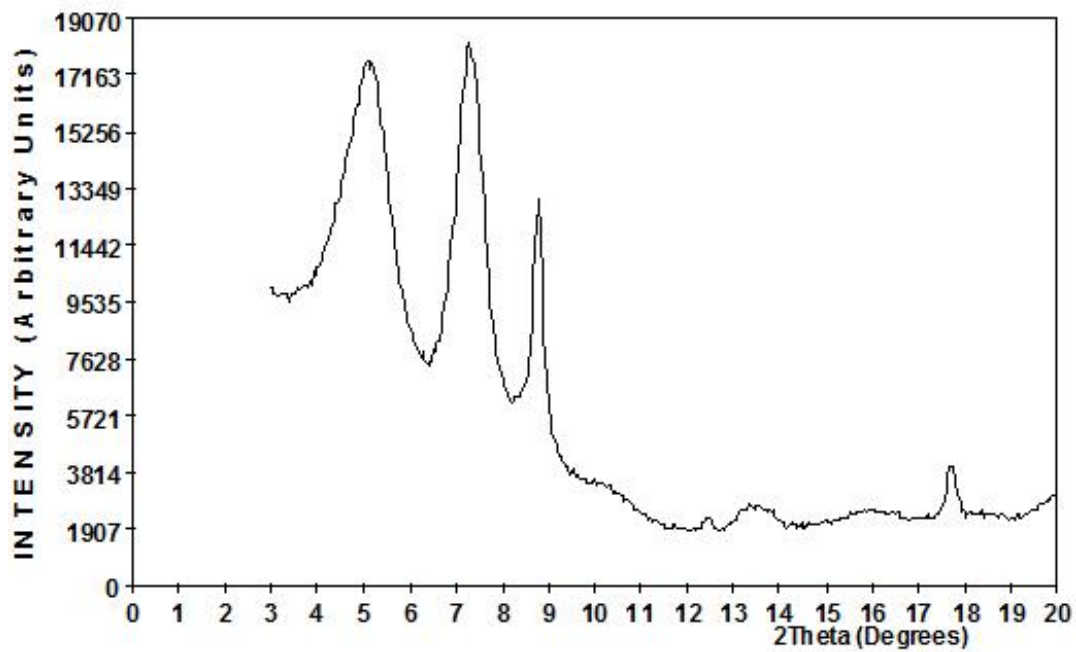
14(2)



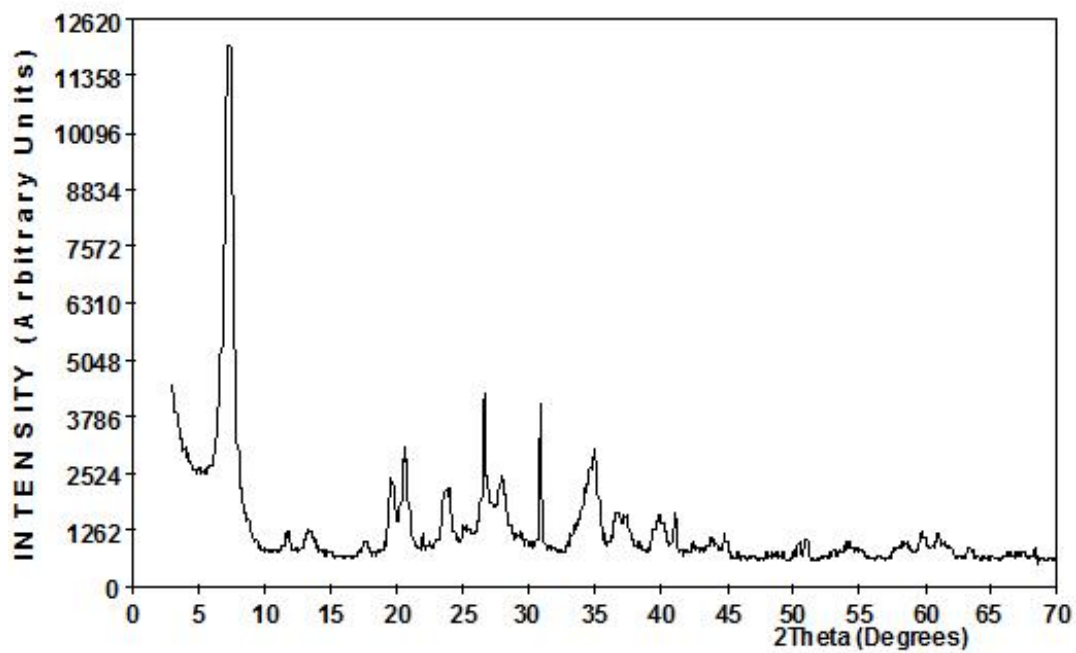
Mineralogía	Sepiolita	32
	Esmectita	18
	Ilita	2
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	44
	Cuarzo	3
	Feldespató sódico	1
	Feldespató potásico	-
	Otros	-



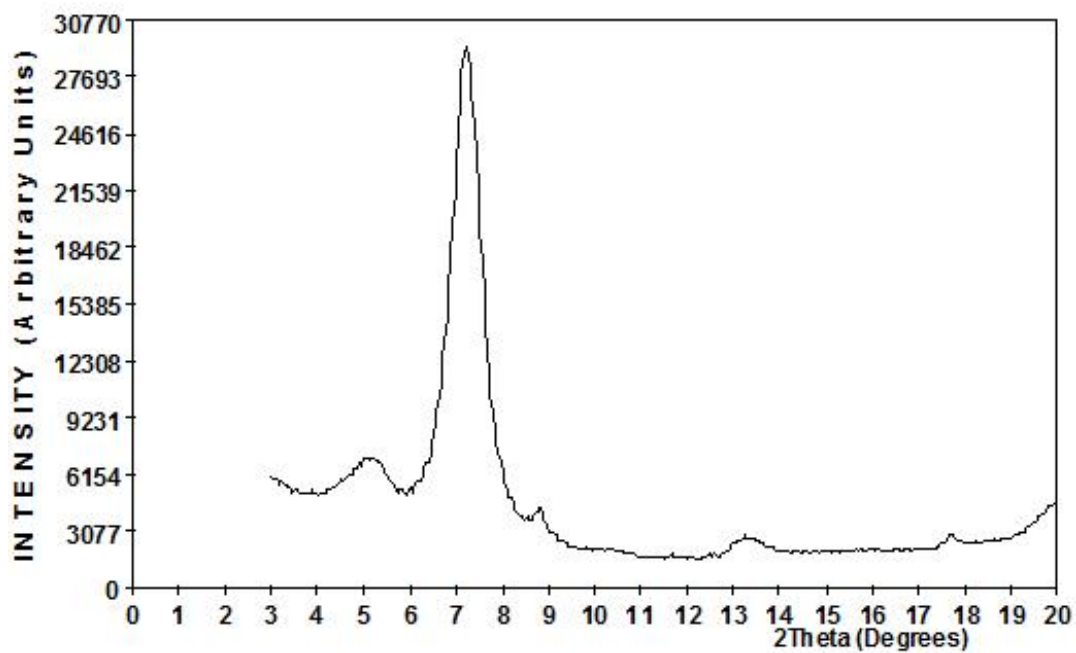
ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL



Mineralogía	Sepiolita	34
	Esmectita	31
	Ilita	16
	Caolinita	1
	Paligorskita	-
	Dolomita	10
	Cuarzo	4
	Feldespato sódico	2
	Feldespato potásico	3
	Otros	-

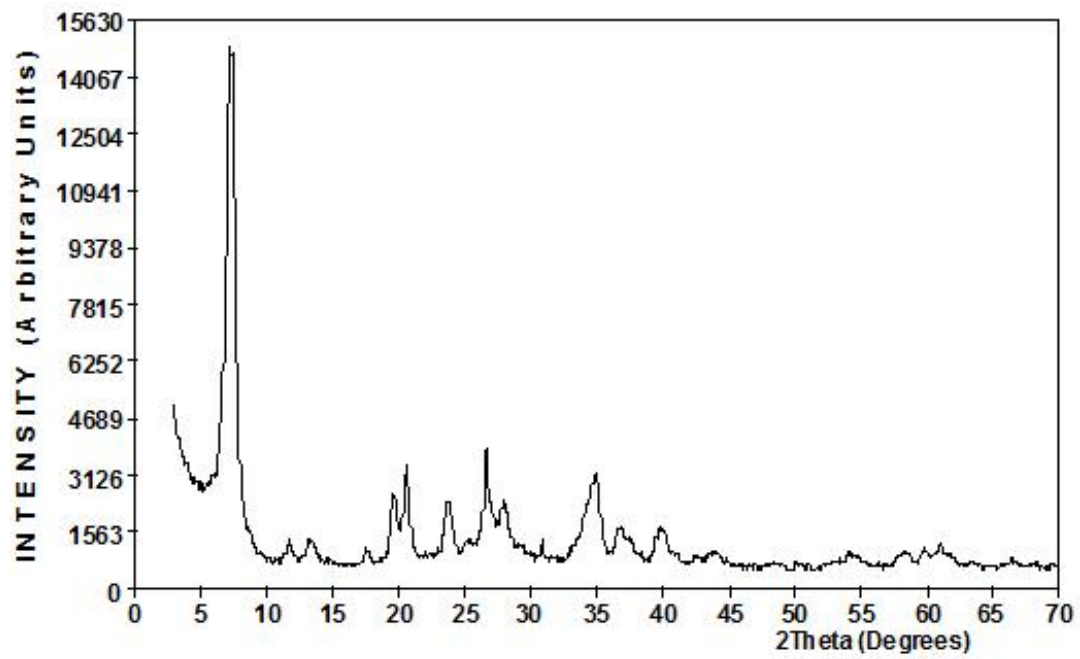


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL



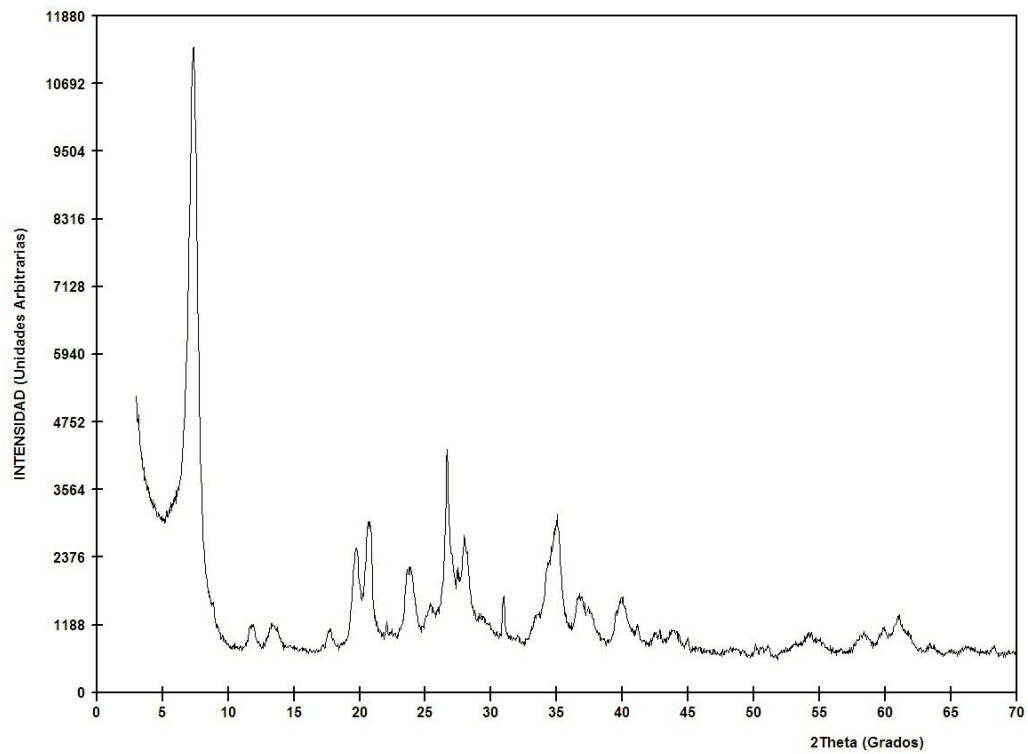
Mineralogía	Sepiolita	84
	Esmectita	-
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	6
	Cuarzo	6
	Feldespato sódico	4
	Feldespato potásico	-
	Otros	-

17(3)



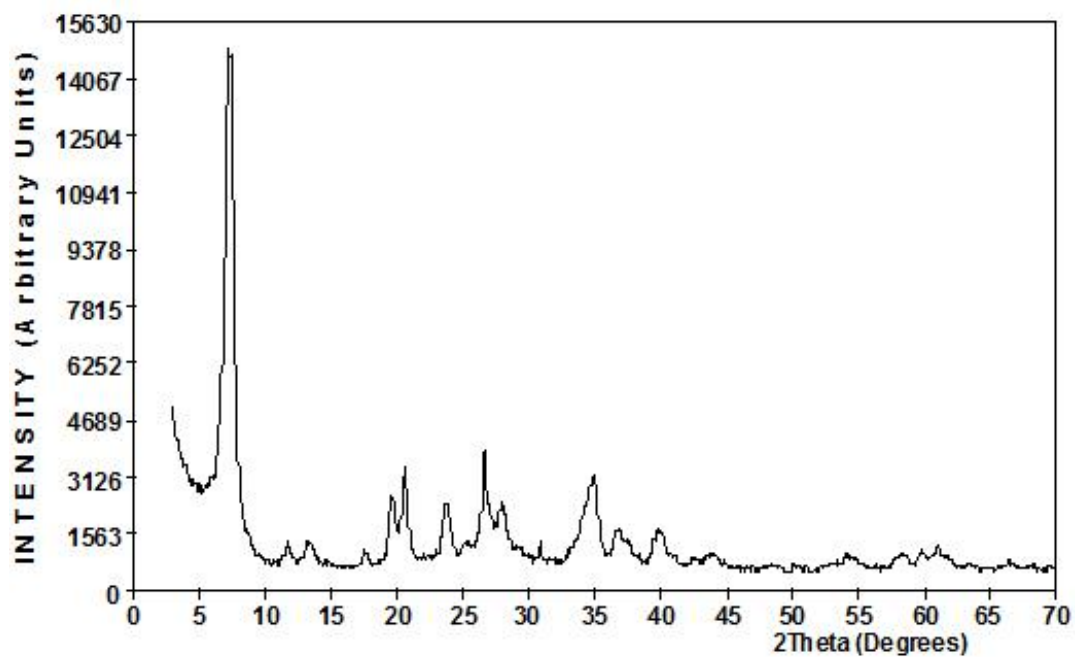
Mineralogía	Sepiolita	97
	Esmectita	-
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	1
	Cuarzo	1
	Feldespató sódico	1
	Feldespató potásico	-
	Otros	-

17(4)



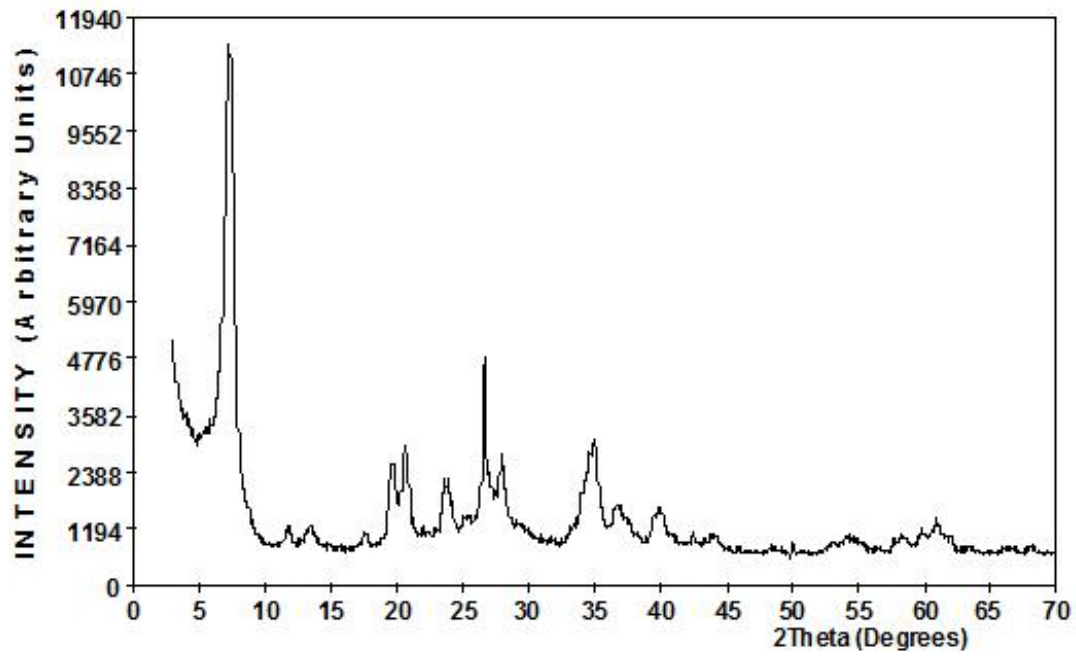
Mineralogía	Sepiolita	88
	Esmectita	-
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	2
	Cuarzo	6
	Feldespato sódico	2
	Feldespato potásico	2
	Otros	-

17(5)



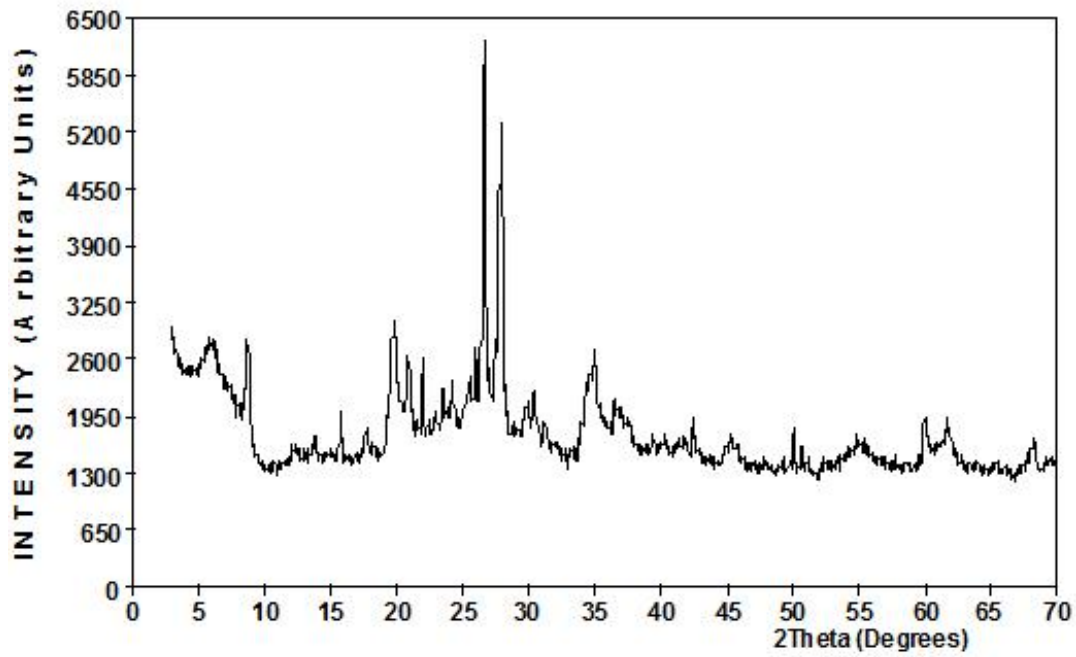
Mineralogía	Sepiolita	72
	Esmectita	21
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	1
	Cuarzo	5
	Feldespató sódico	1
	Feldespató potásico	-
	Otros	-

18(1)

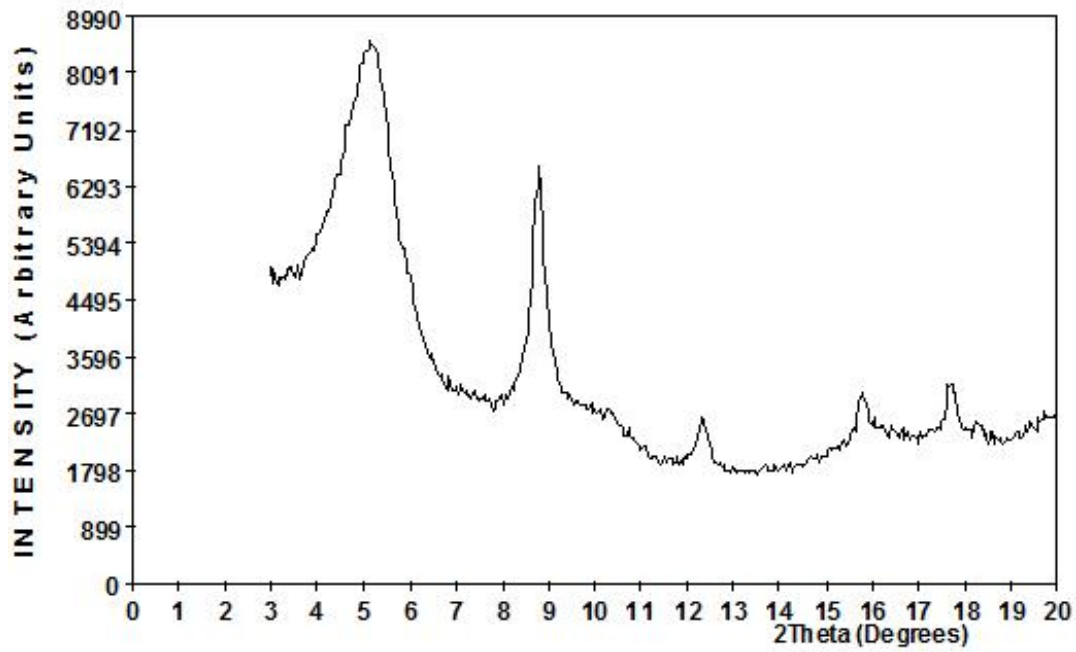


Mineralogía	Sepiolita	96
	Esmectita	1
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	1
	Feldespató sódico	1
	Feldespató potásico	1
	Otros	-

18(2)

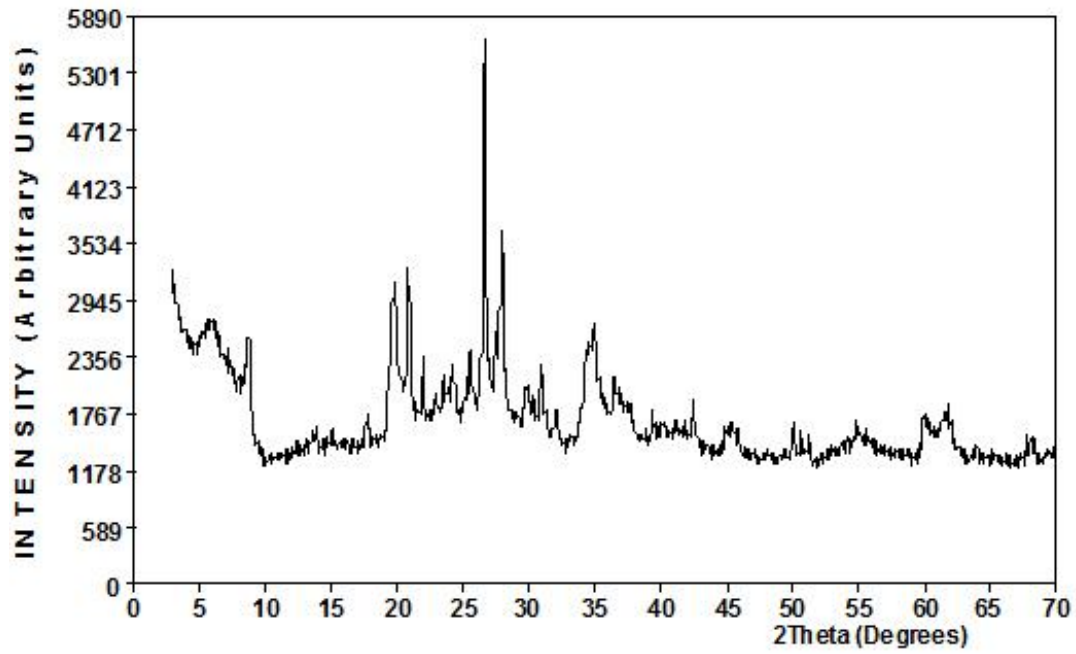


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL



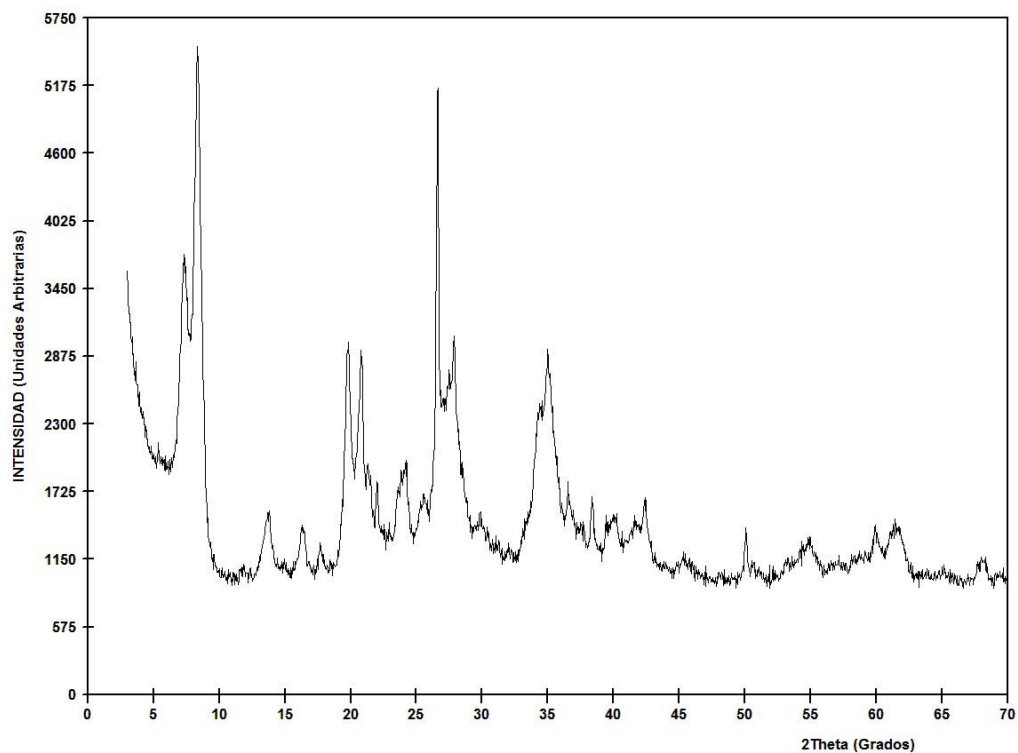
Mineralogía	Sepiolita	5
	Esmectita	37
	Ilita	37
	Caolinita	5
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	9
	Feldespato sódico	6
	Feldespato potásico	1
	Otros	-

25 (1)



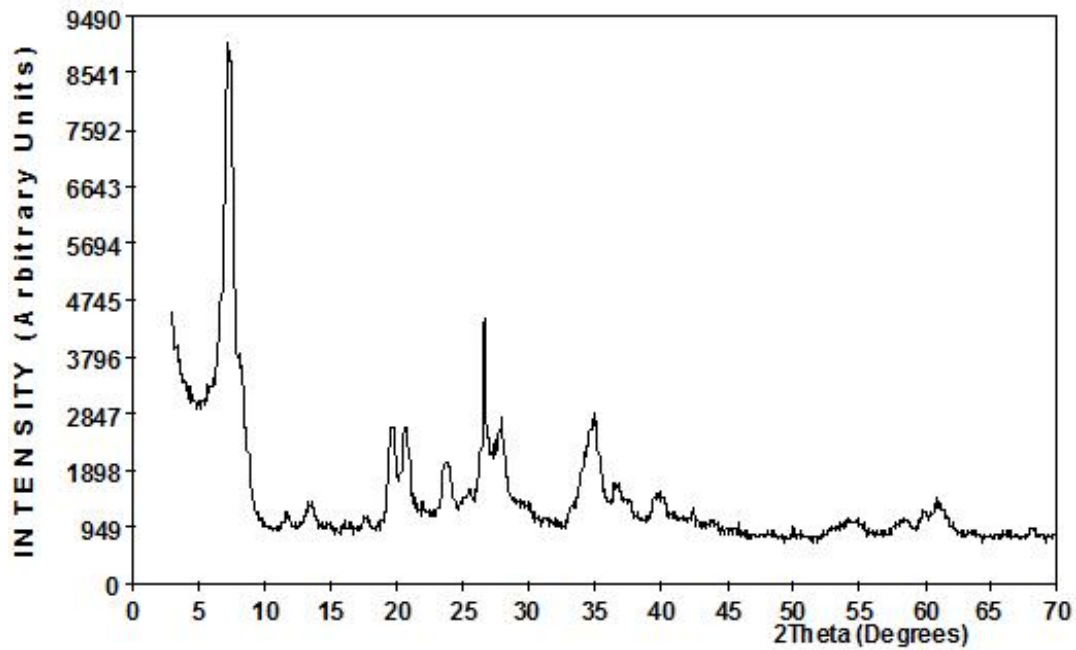
Mineralogía	Sepiolita	5
	Esmectita	46
	Ilita	32
	Caolinita	1
	Paligorskita	-
	Dolomita	1
	Cuarzo	6
	Feldespato sódico	6
	Feldespato potásico	3
	Otros	-

25(2)

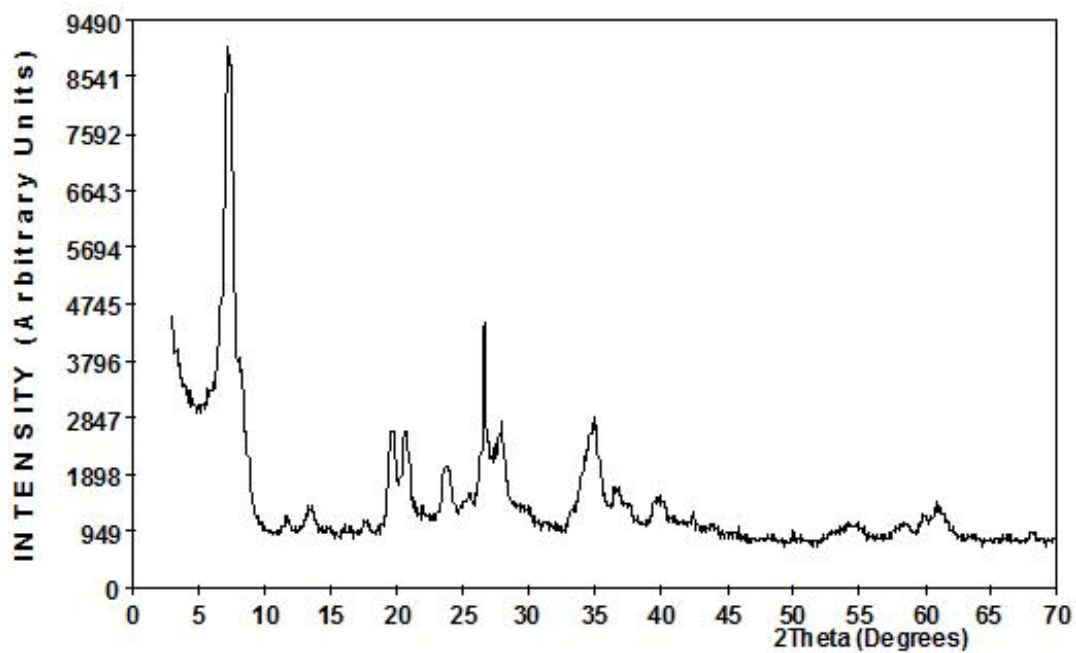


Mineralogía	Sepiolita	27
	Esmectita	2
	Ilita	1
	Caolinita	-
	Paligorskita	57
	Dolomita	-
	Cuarzo	5
	Feldespato sódico	6
	Feldespato potásico	2
	Otros	-

25(3)

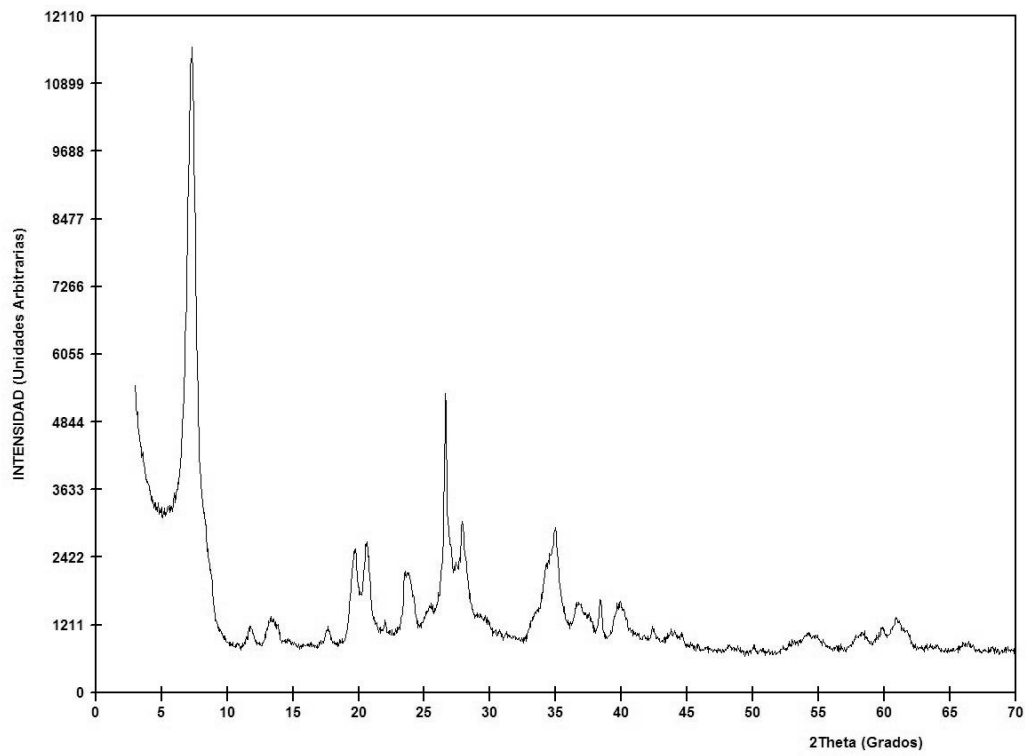


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL



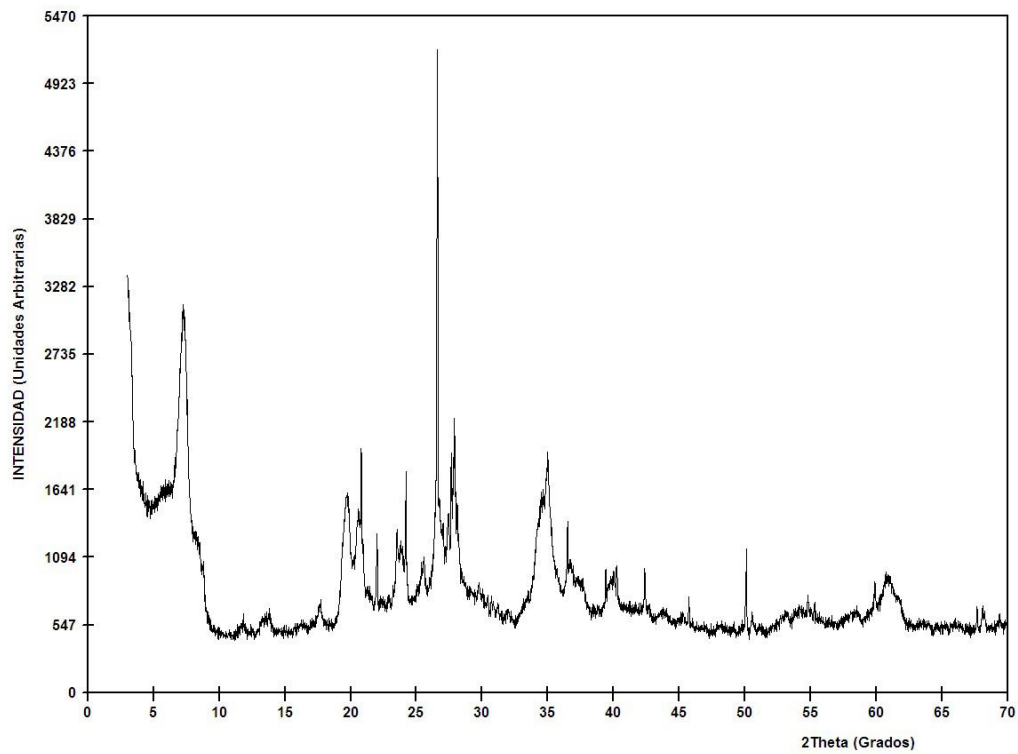
Mineralogía	Sepiolita	66
	Esmectita	14
	Ilita	4
	Caolinita	-
	Paligorskita	1
	Dolomita	-
	Cuarzo	11
	Feldespato sódico	3
	Feldespato potásico	1
	Otros	-

25(4)



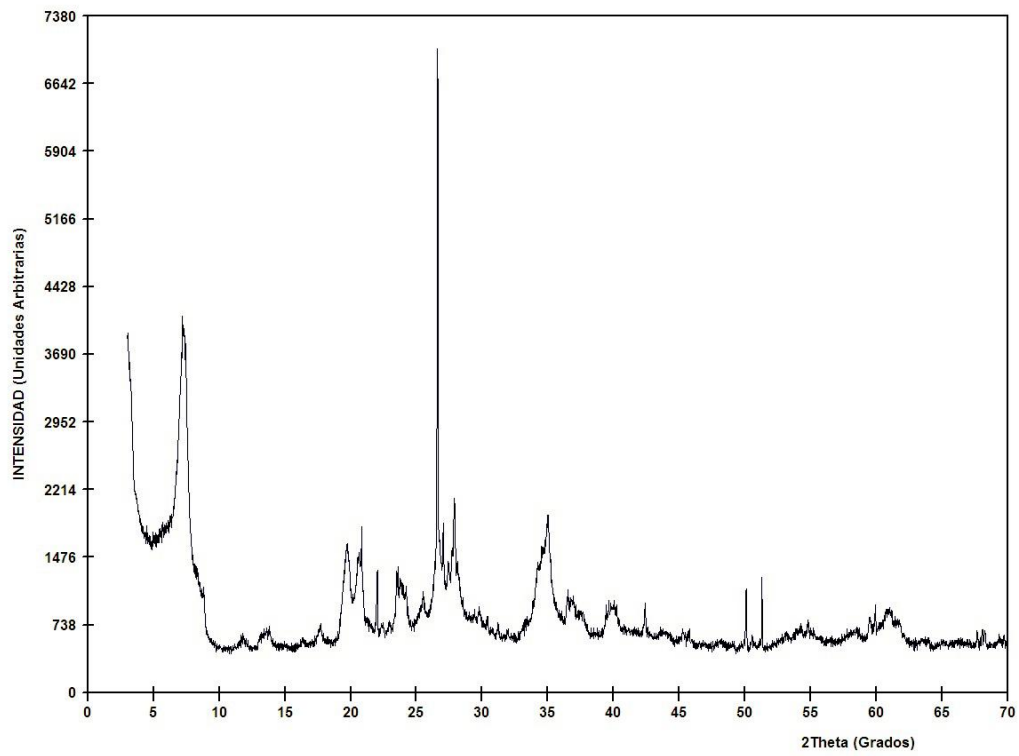
Mineralogía	Sepiolita	72
	Esmectita	9
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	8
	Feldespato sódico	11
	Feldespato potásico	-
	Otros	-

26(1)



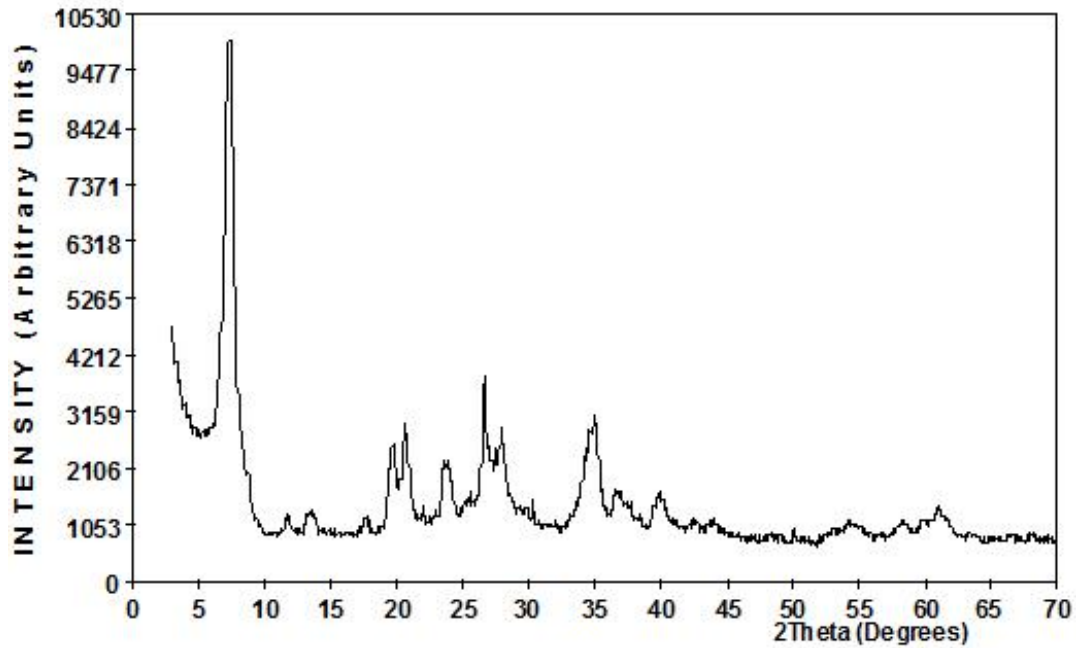
Mineralogía	Sepiolita	71
	Esmectita	14
	Ilita	5
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	7
	Feldespato sódico	2
	Feldespato potásico	1
	Otros	-

26(2)

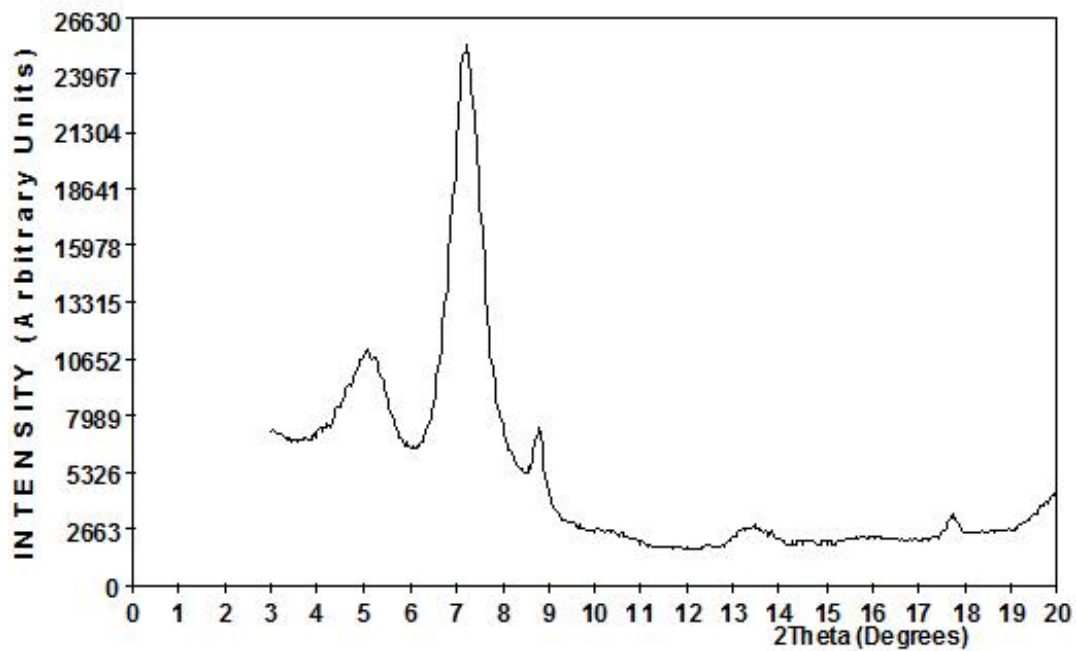


Mineralogía	Sepiolita	61
	Esmectita	20
	Ilita	11
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	6
	Feldespato sódico	2
	Feldespato potásico	-
	Otros	-

26(3)

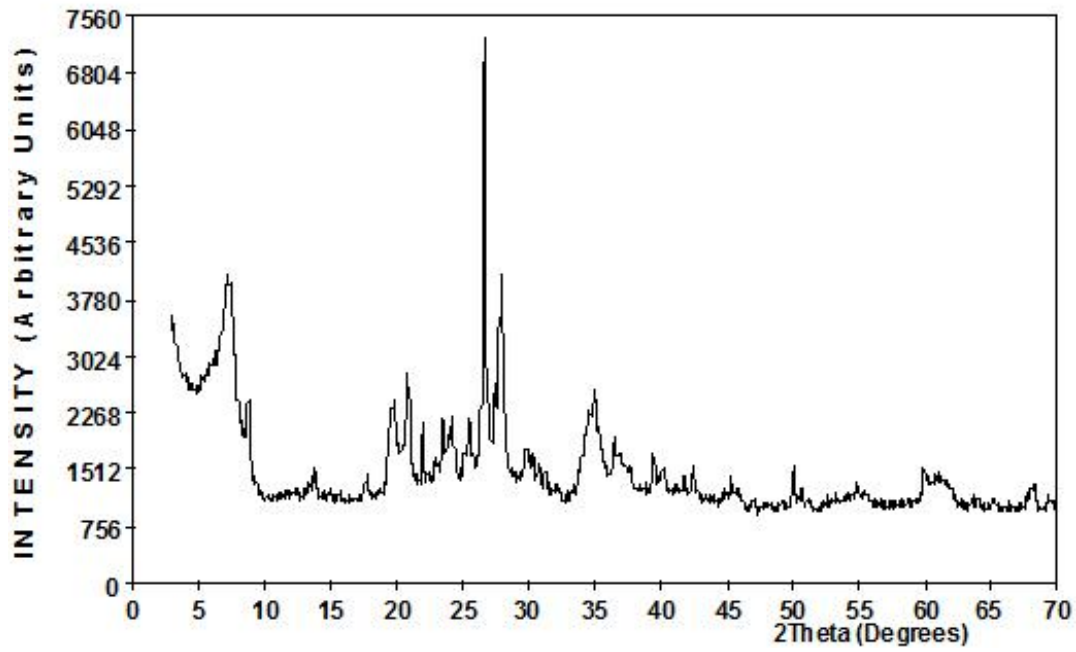


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL

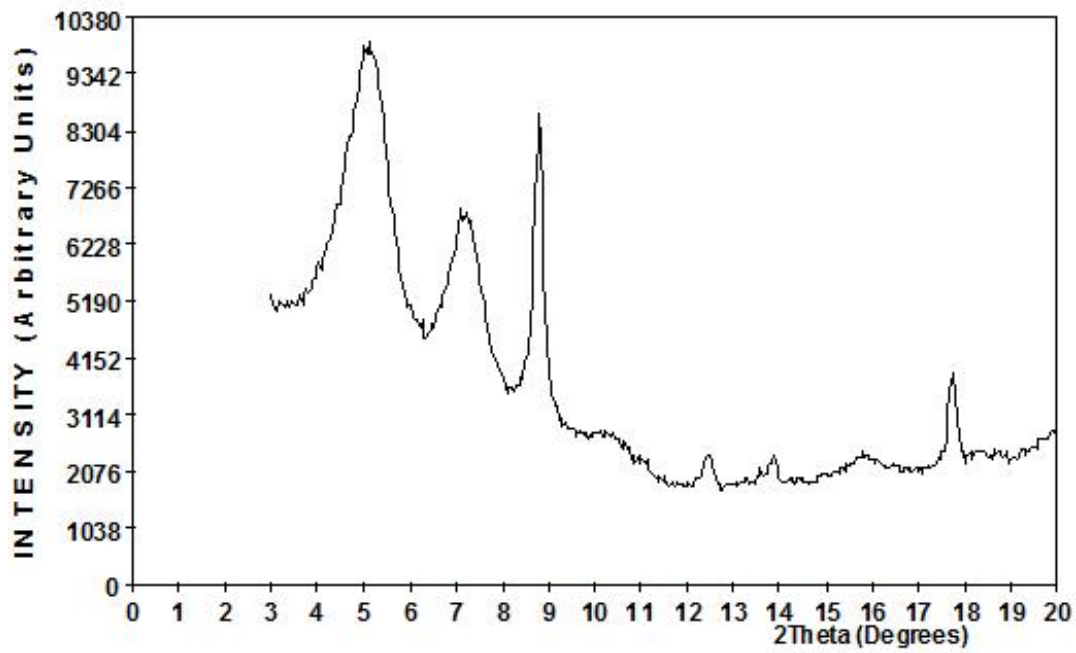


Mineralogía	Sepiolita	62
	Esmectita	21
	Ilita	2
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	10
	Feldespató sódico	2
	Feldespató potásico	3
	Otros	-

27(1)

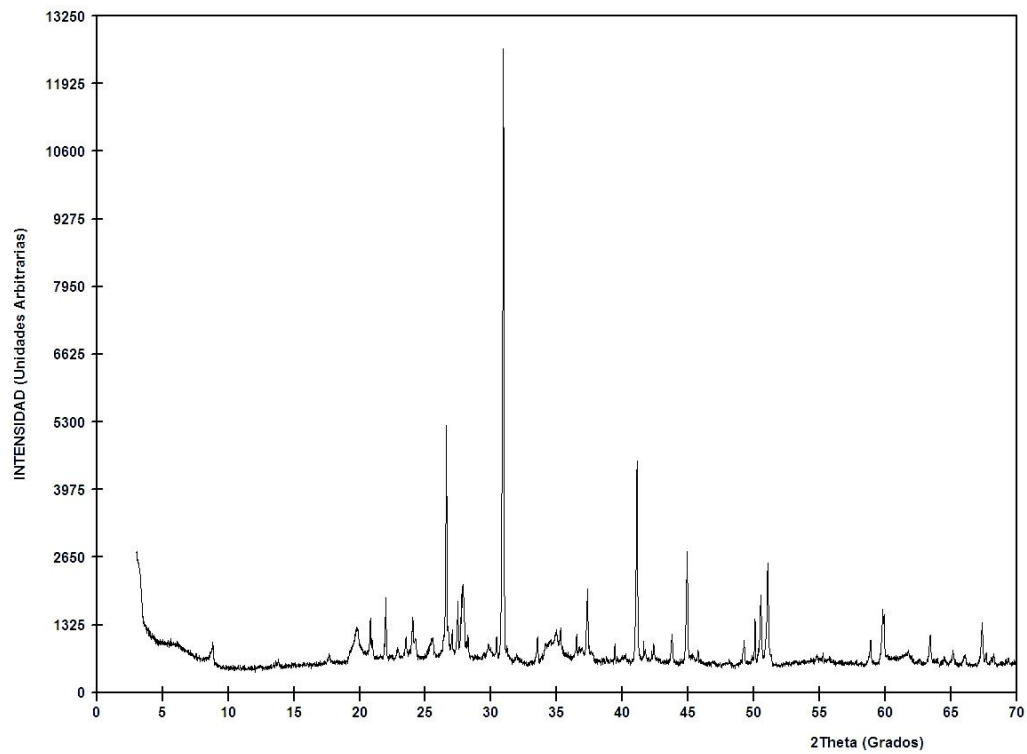


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL



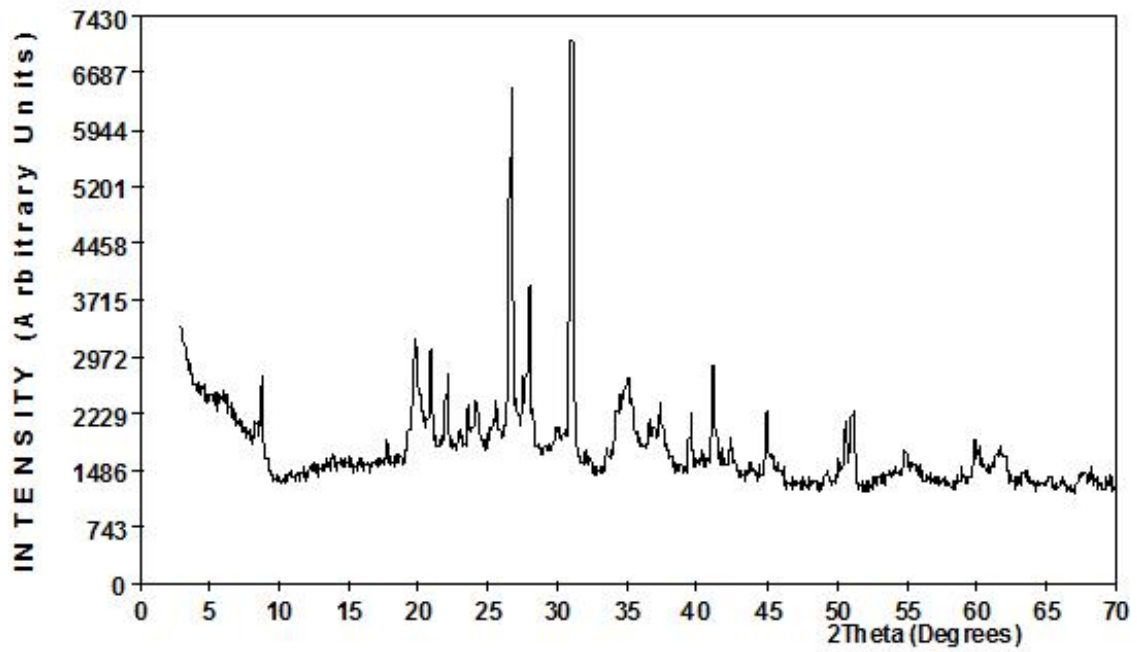
Mineralogía		
	Sepiolita	39
	Esmectita	22
	Ilita	21
	Caolinita	1
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	11
	Feldespato sódico	4
	Feldespato potásico	2
	Otros	-

27(2)

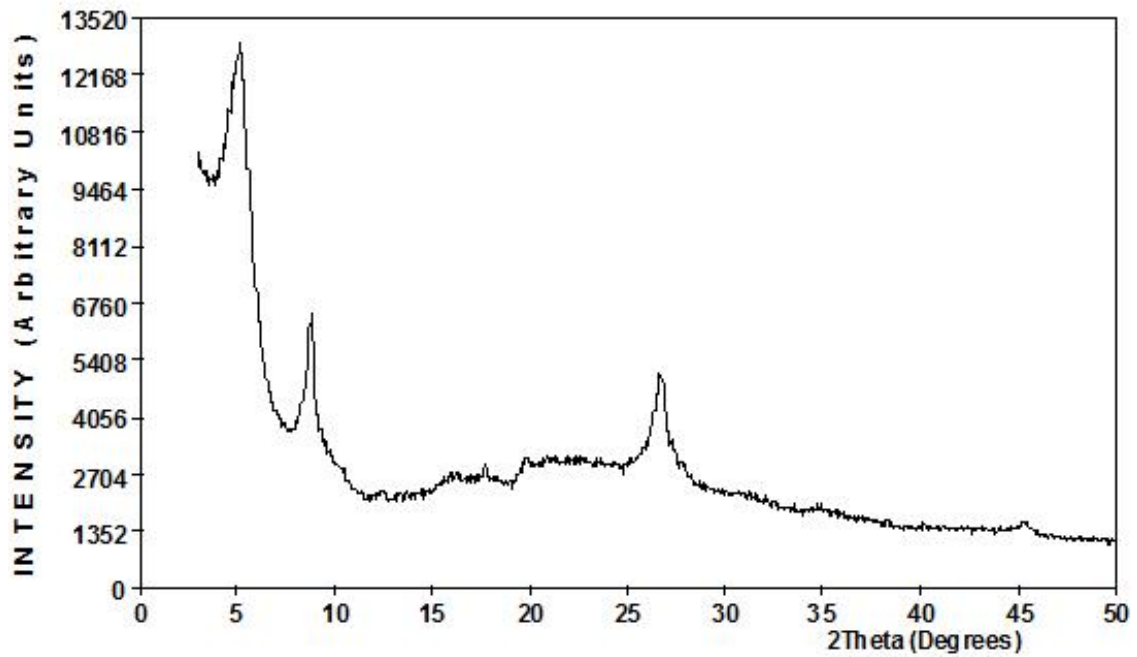


Mineralogía	Sepiolita	-
	Esmectita	39
	Ilita	30
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	22
	Cuarzo	5
	Feldespato sódico	4
	Feldespato potásico	1
	Otros	-

27(3)

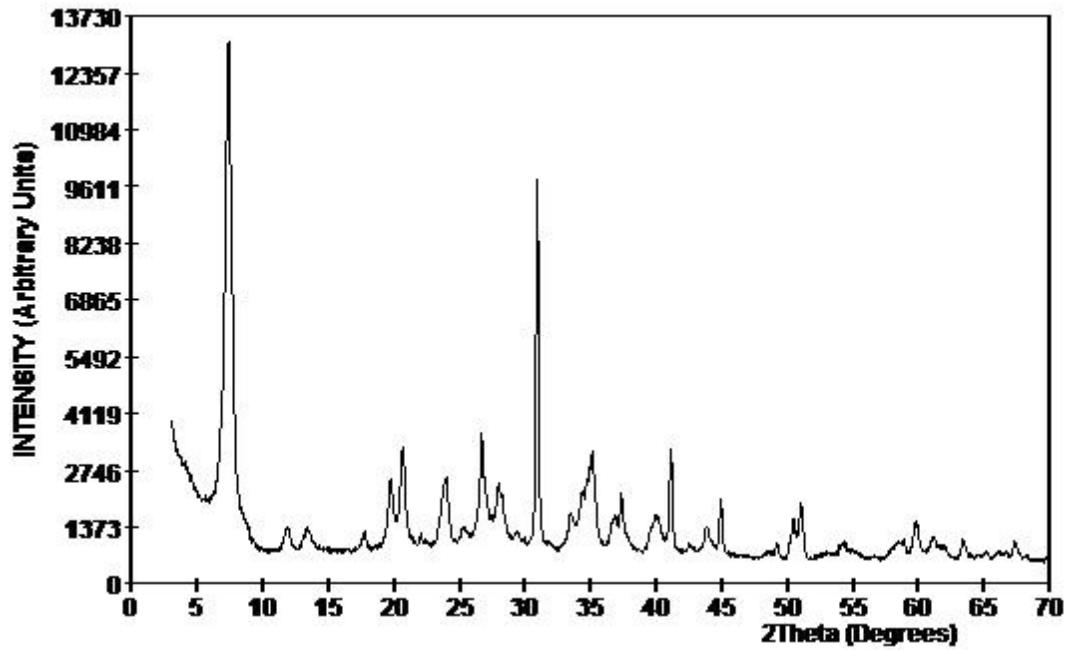


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL

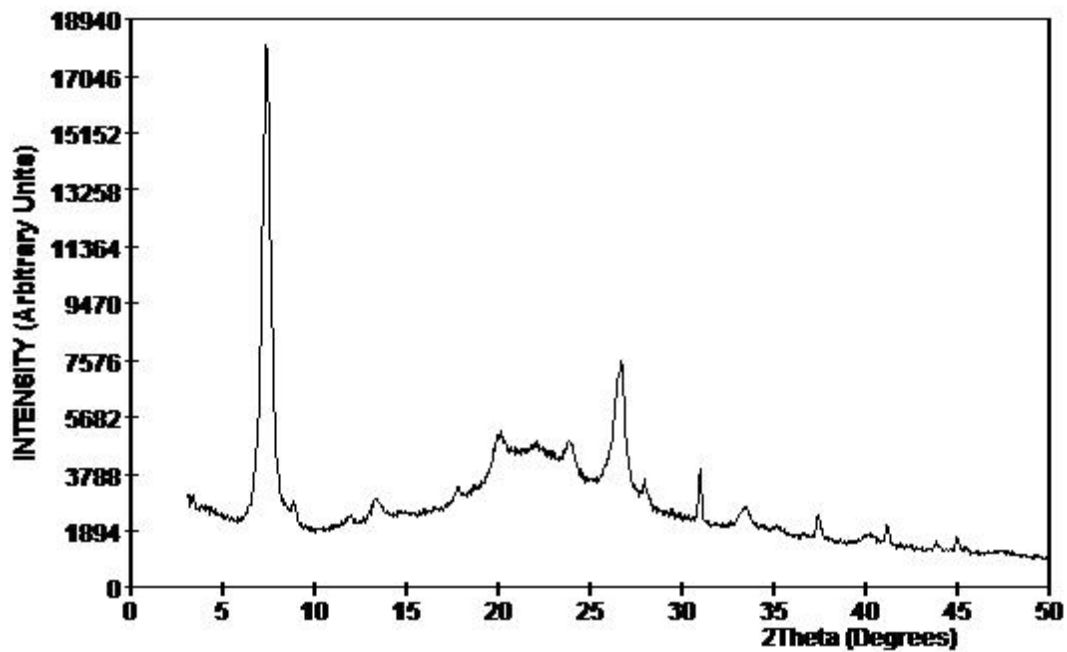


Mineralogía	Sepiolita	11
	Esmectita	35
	Ilita	27
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	11
	Cuarzo	6
	Feldespato sódico	6
	Feldespato potásico	3
	Otros	1

28 (1)

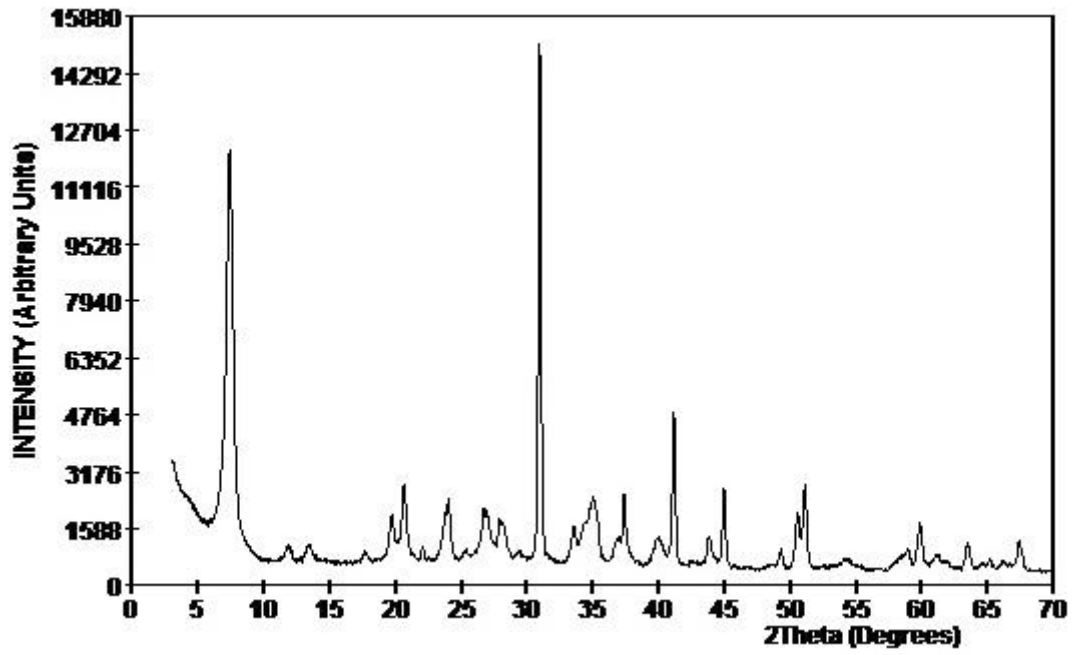


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL

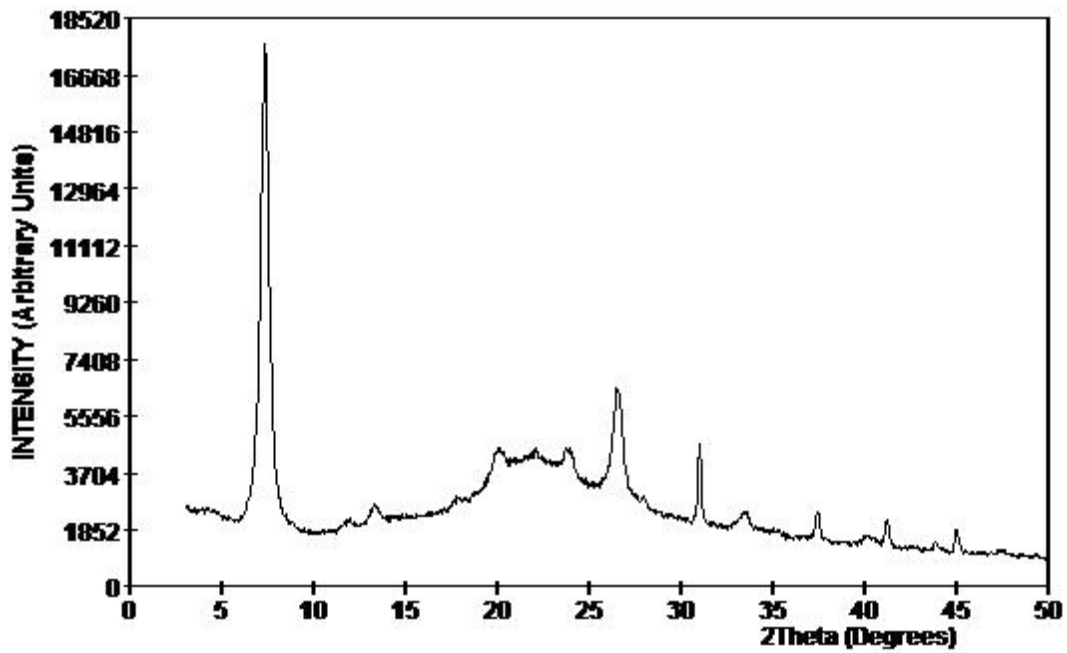


Mineralogía	Sepiolita	70
	Esmectita	-
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	21
	Cuarzo	3
	Feldespato sódico	4
	Feldespato potásico	2
	Otros	-

28(2)

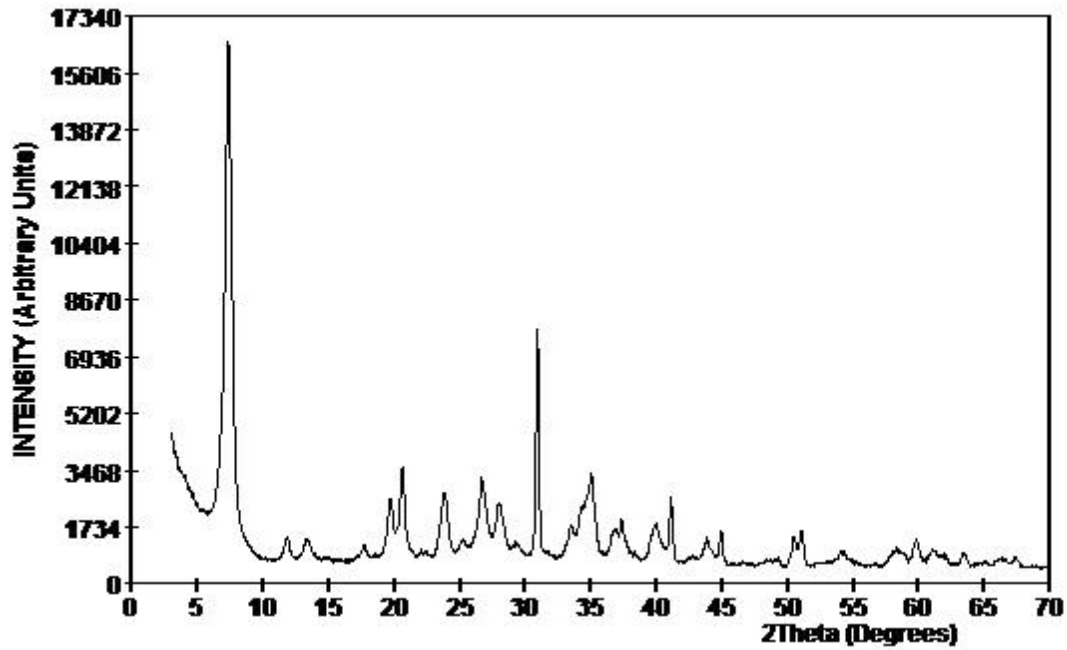


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL

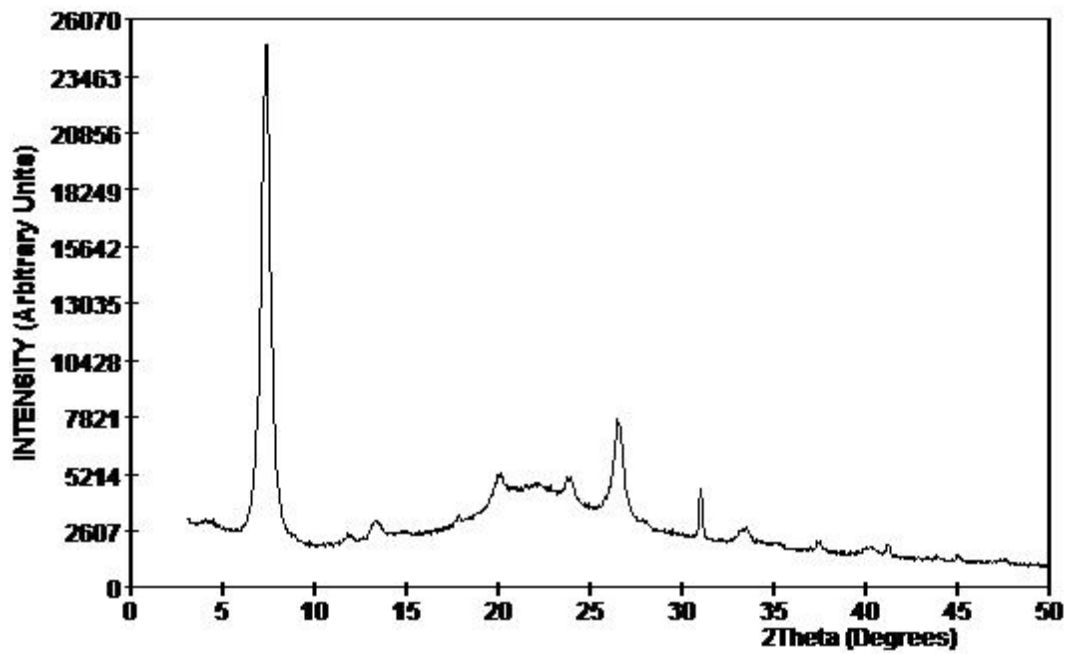


Mineralogía	Sepiolita	60
	Esmectita	-
	Ilita	-
	Caolinita	
	Paligorskita	
	Dolomita	34
	Cuarzo	1
	Feldespato sódico	4
	Feldespato potásico	1
	Otros	-

28(3)

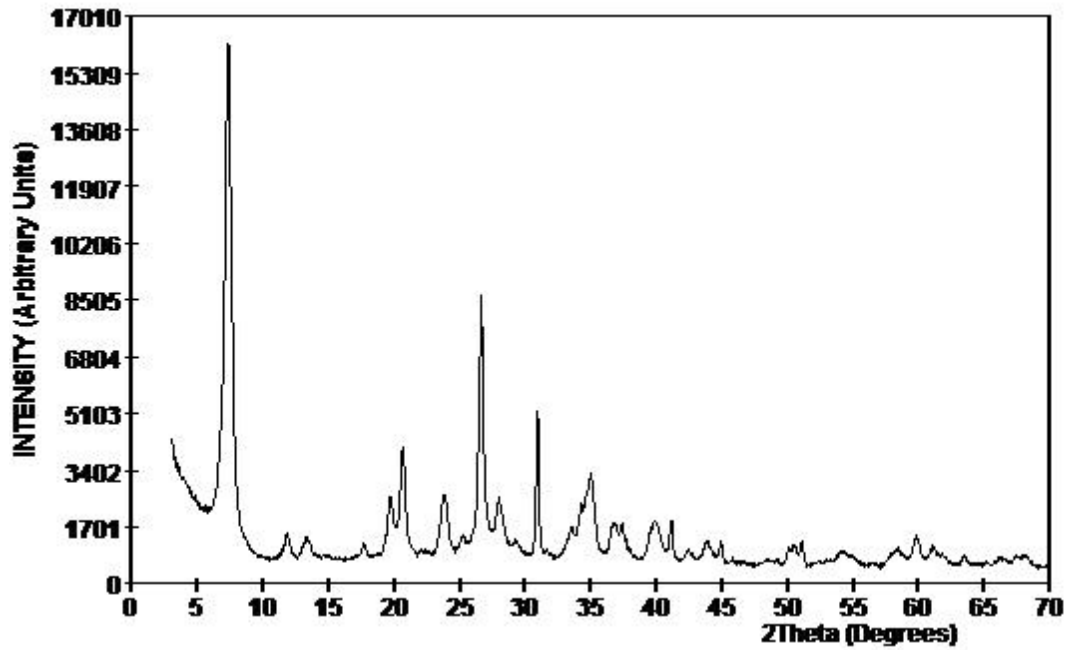


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL

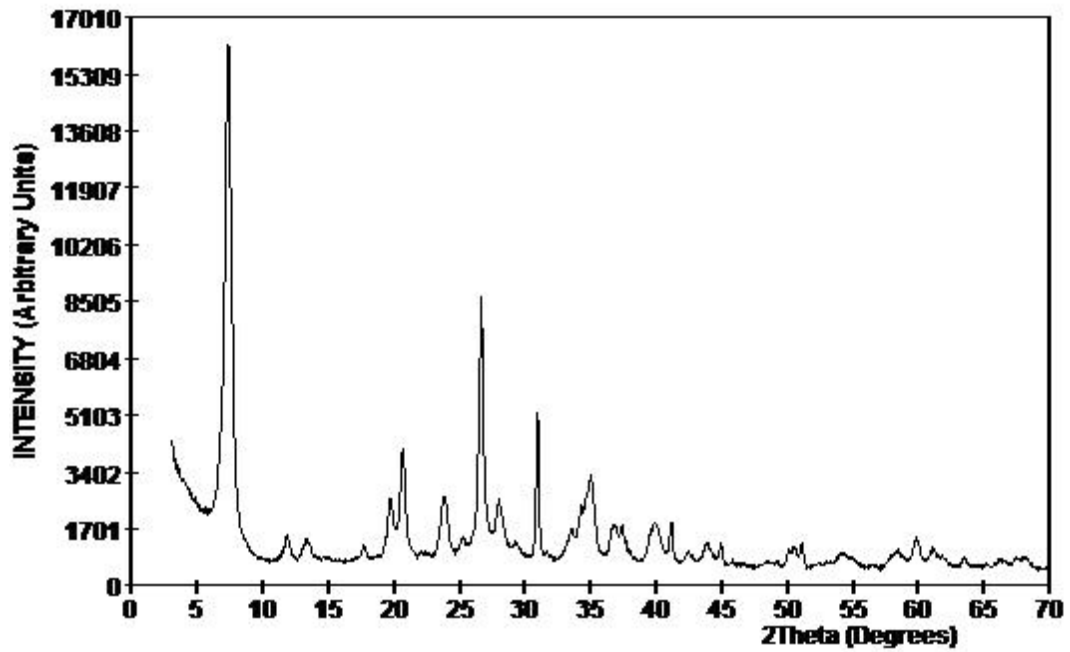


Mineralogía	Sepiolita	78
	Esmectita	5
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	15
	Cuarzo	2
	Feldespato sódico	-
	Feldespato potásico	-
	Otros	-

28(4)

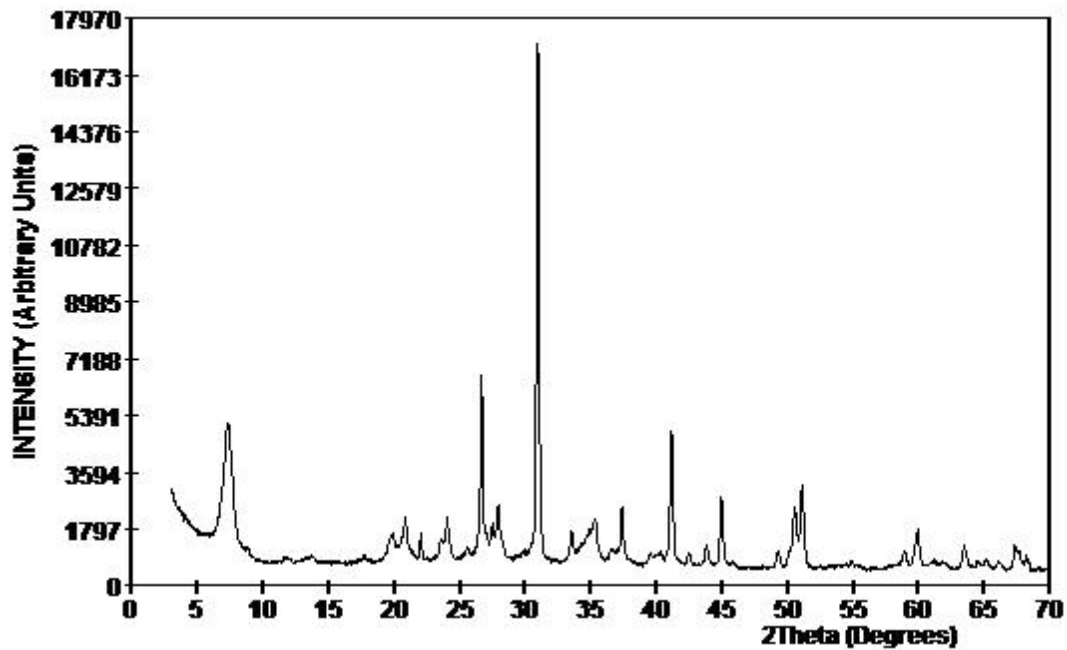


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL

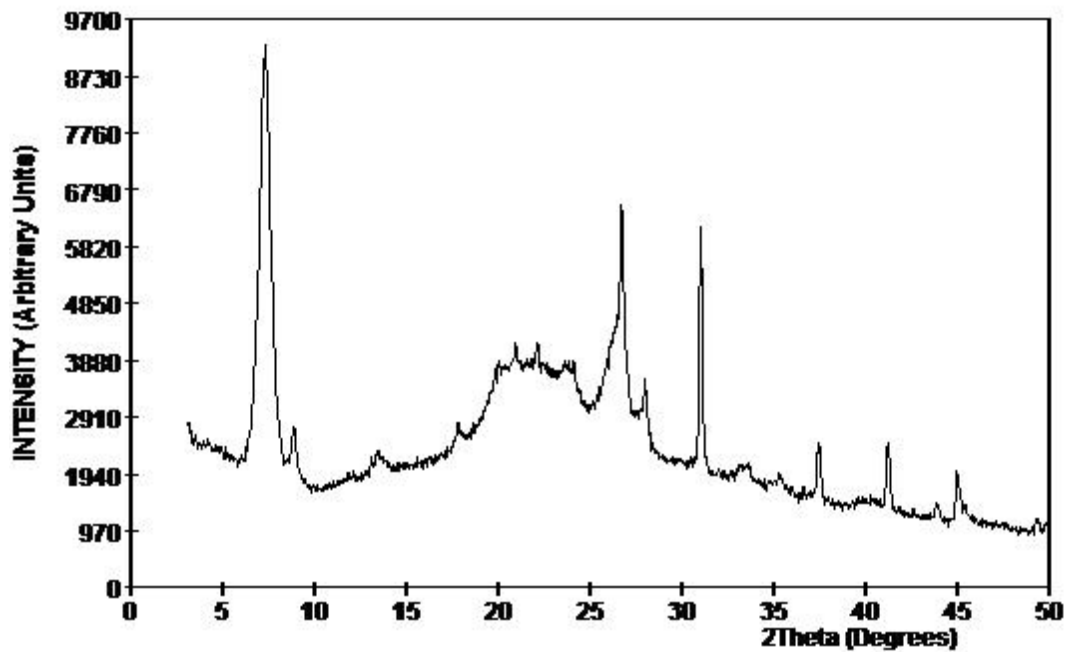


Mineralogía	Sepiolita	71
	Esmectita	-
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	8
	Cuarzo	17
	Feldespato sódico	2
	Feldespato potásico	2
	Otros	-

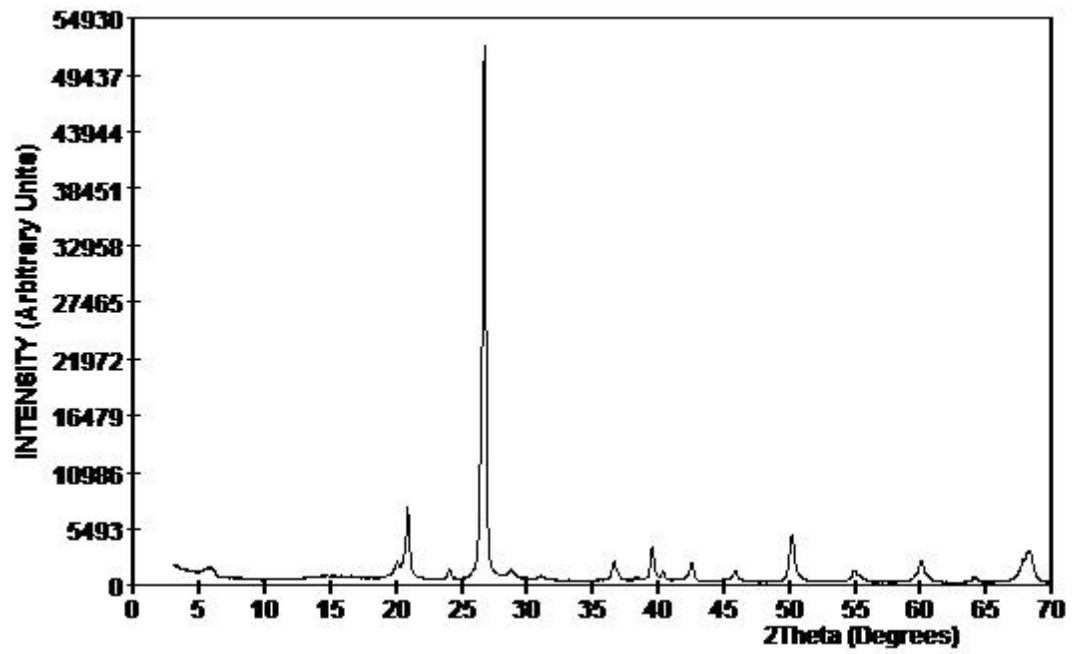
28(5)



ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL

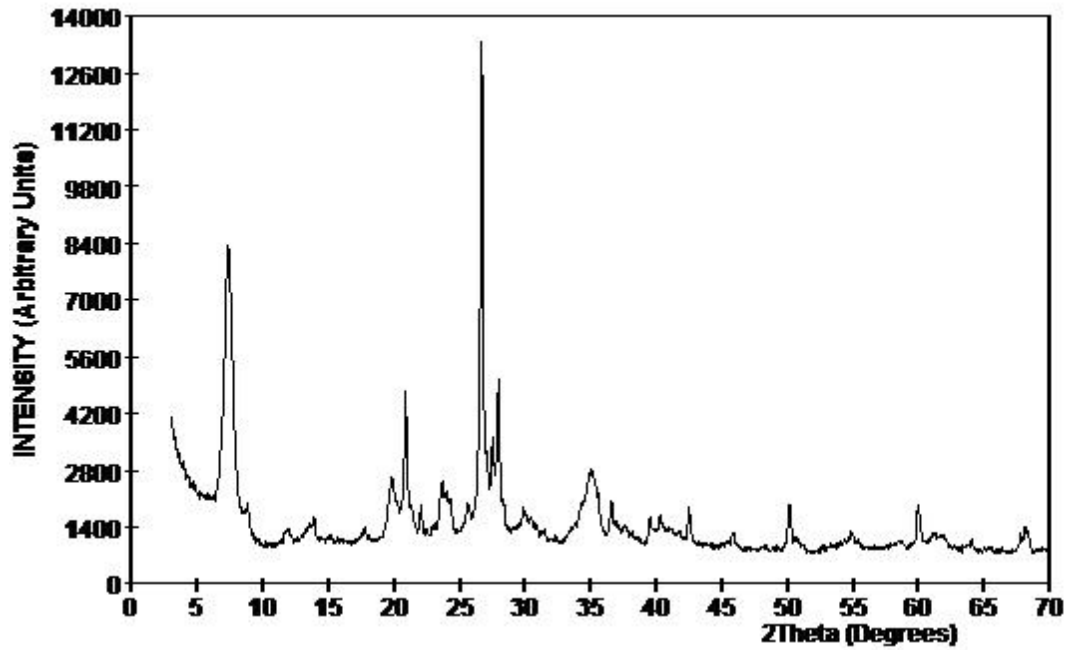


Mineralogía	Sepiolita	30
	Esmectita	-
	Ilita	18
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	35
	Cuarzo	6
	Feldespato sódico	8
	Feldespato potásico	3
	Otros	-

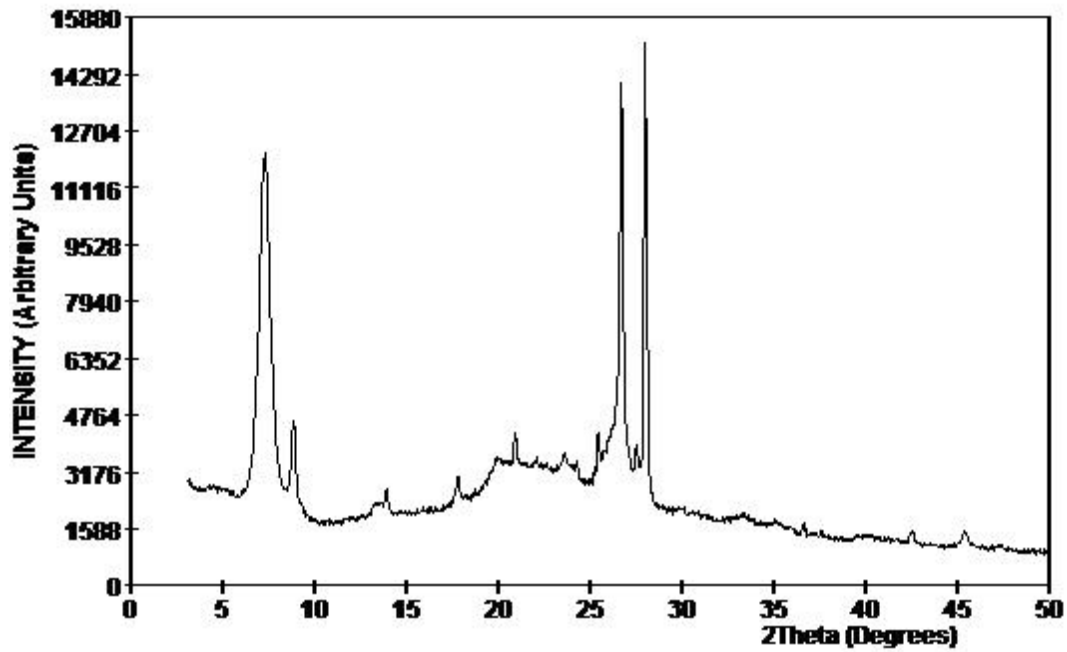


Mineralogía	Sepiolita	5
	Esmectita	-
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	95
	Feldespató sódico	-
	Feldespató potásico	-
	Otros	-

30(1)

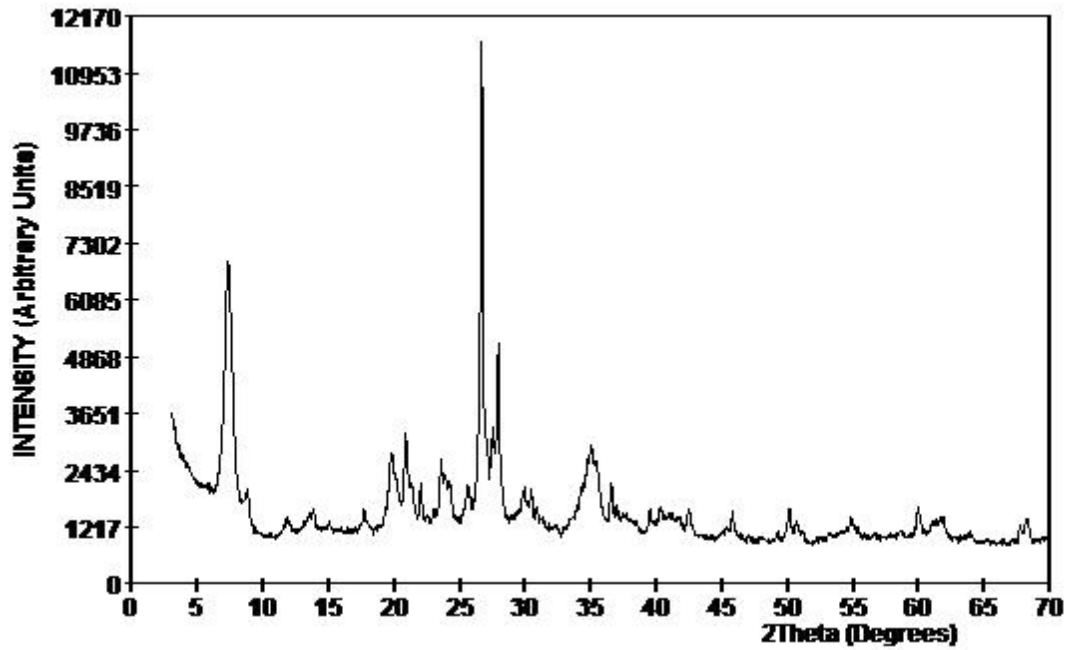


ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL

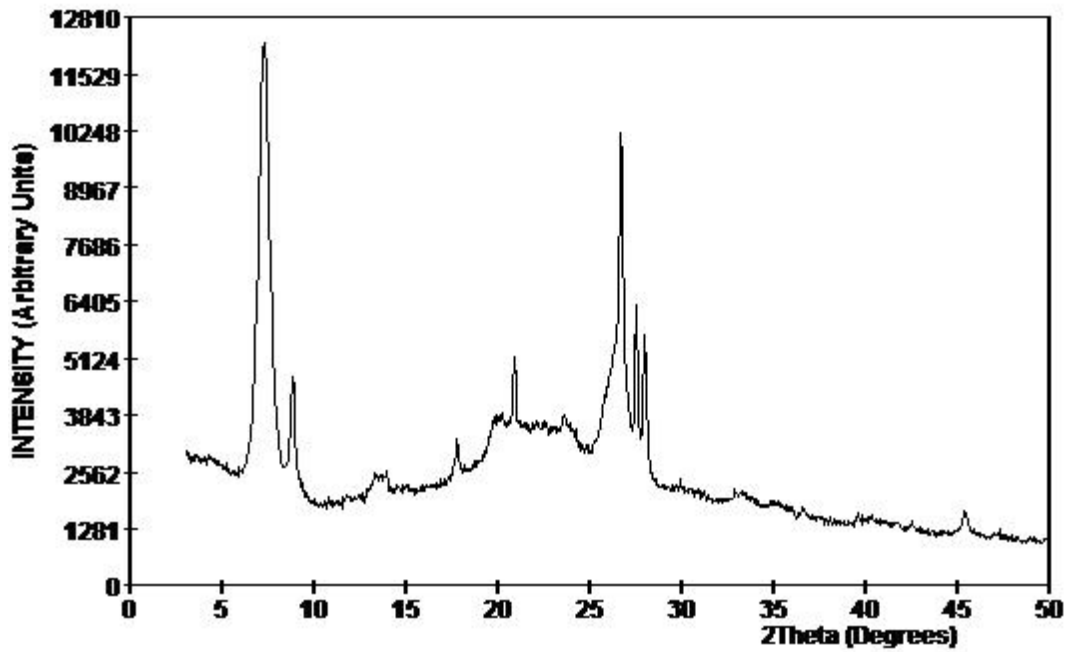


Mineralogía	Sepiolita	24
	Esmectita	-
	Ilita	54
	Caolinita	
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	9
	Feldespato sódico	6
	Feldespato potásico	7
	Otros	-

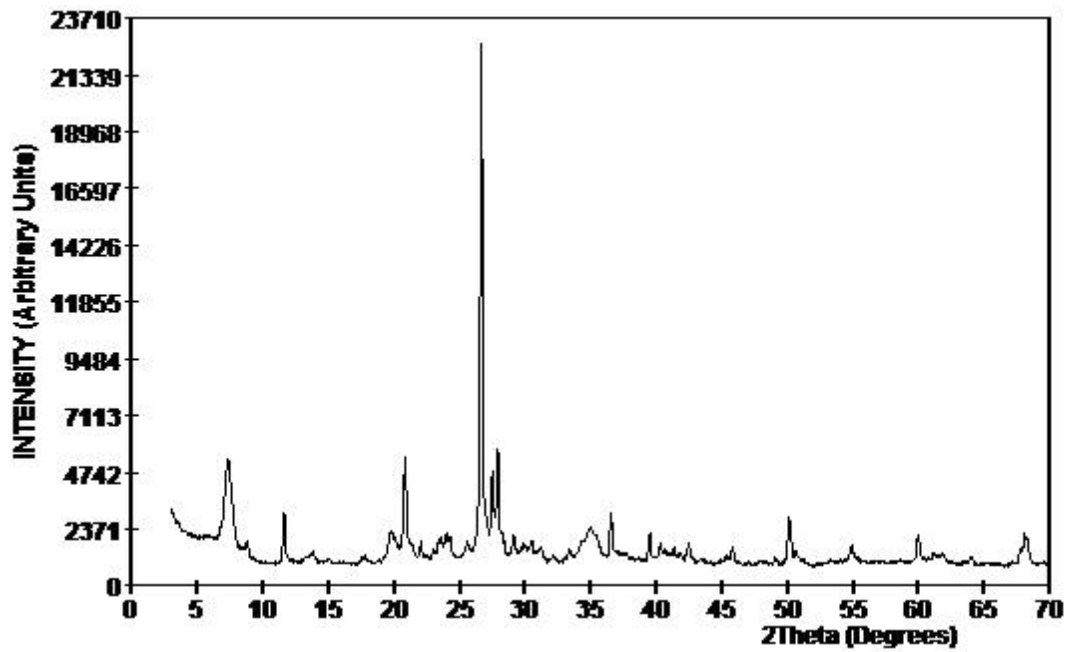
30(2)



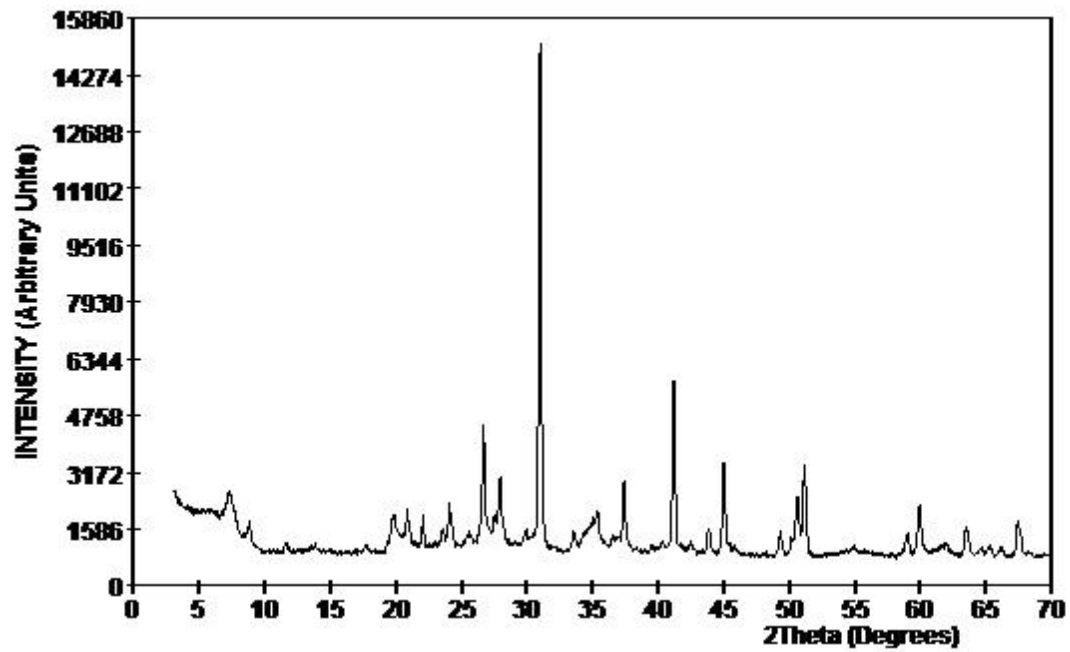
ORIENTADO SOLVATADO CON ETILENGLICOL



Mineralogía	Sepiolita	23
	Esmectita	-
	Ilita	56
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	10
	Feldespato sódico	5
	Feldespato potásico	6
	Otros	-

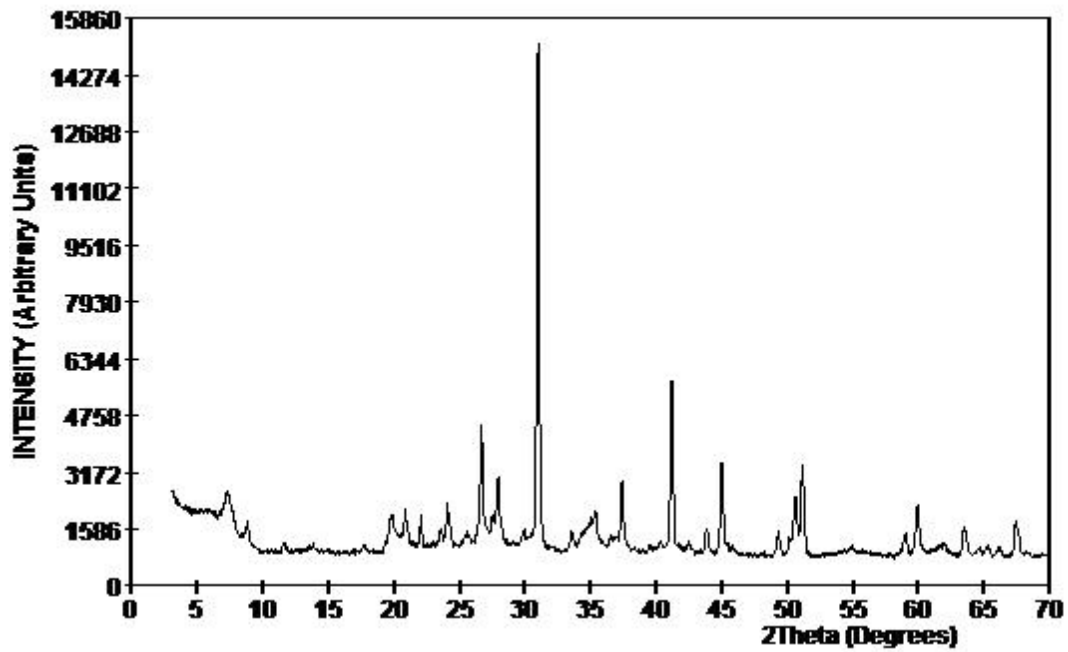


Mineralogía	Sepiolita	29
	Esmectita	22
	Ilita	10
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	-
	Cuarzo	24
	Feldespató sódico	7
	Feldespató potásico	6
	Otros	2 Yeso

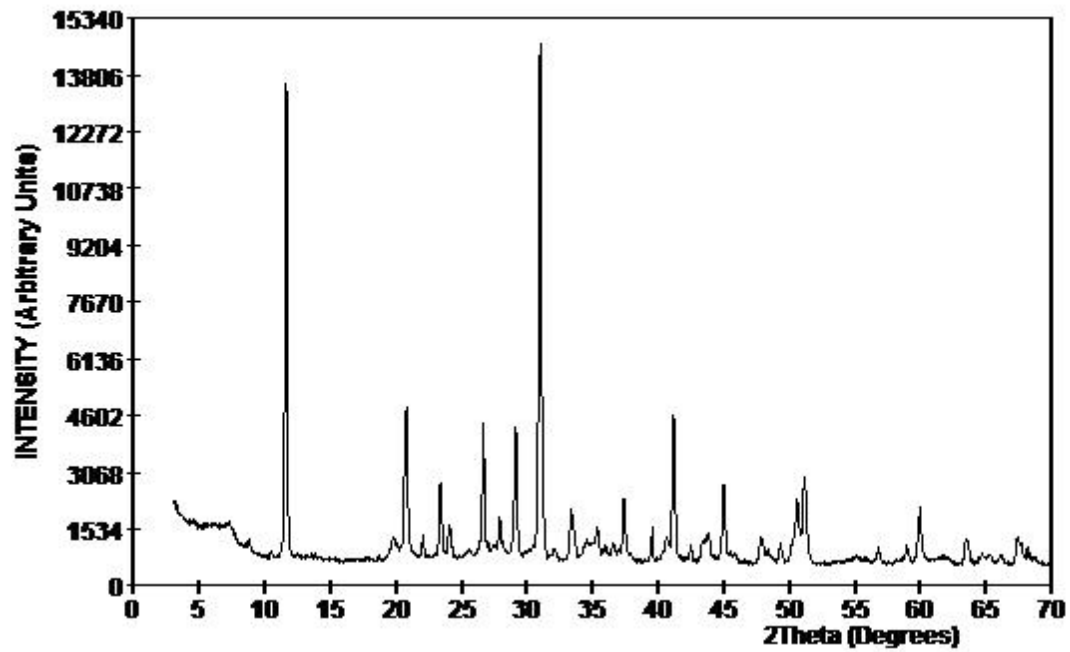


Mineralogía	Sepiolita	36
	Esmectita	11
	Ilita	4
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	32
	Cuarzo	7
	Feldespato sódico	7
	Feldespato potásico	3
	Otros	-

33

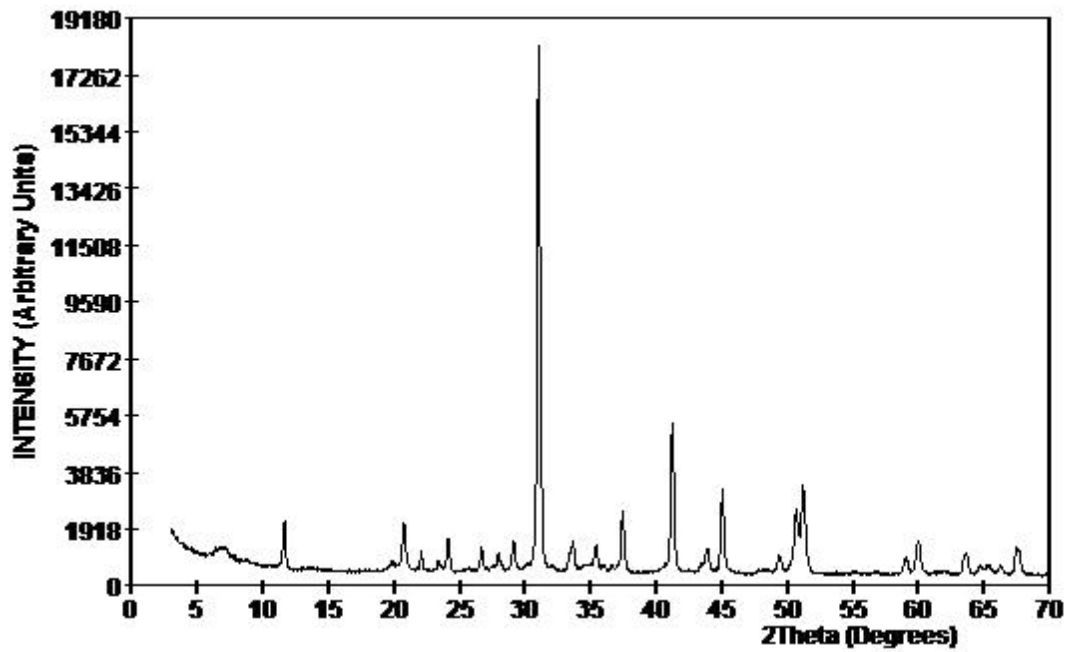


Mineralogía	Sepiolita	18
	Esmectita	34
	Ilita	6
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	28
	Cuarzo	7
	Feldespató sódico	4
	Feldespató potásico	3
	Otros	-



Mineralogía	Sepiolita	6
	Esmectita	21
	Ilita	4
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	37
	Cuarzo	6
	Feldespató sódico	1
	Feldespató potásico	-
	Otros	25 Yeso

35



Mineralogía	Sepiolita	5
	Esmectita	18
	Ilita	-
	Caolinita	-
	Paligorskita	-
	Dolomita	72
	Cuarzo	1
	Feldespató sódico	1
	Feldespató potásico	-
	Otros	Yeso 3