

CONDICIONES DE FORMACION DE PALIGORSKITA-SEPIOLITA EN LITOFACIES DOLOMITICAS DE LA CUBETA DE PIEDRABUENA. CAMPO DE CALATRAVA (CIUDAD REAL)

M. Pozo Rodríguez* y J. L. Martín de Vidales*

RESUMEN

Se estudian en este trabajo las características mineralógicas, texturales y químicas de las margas dolomíticas y lutitas verdes, en la cubeta de Piedrabuena (Ciudad Real). Los resultados experimentales obtenidos permiten establecer tres episodios que reflejan un ambiente lacustre somero con cambios climáticos y tectónicos:

a) Episodio inferior (desección). Dolomicritas masivas con rasgos de desecación que se incrementan a techo. Asociación mineralógica: dolomita-filosilicatos (sepiolita-paligorskita-ilita).

b) Episodio medio (expansivo-retractivo). Dolomicritas e intradolomicritas, ocasionalmente conteniendo clastos, con texturas incipientes de dedolomitización. Asociación mineralógica: dolomita-filosilicatos (paligorskita-sepiolita-ilita-esmectita dioctaédrica)-calcita-cuarzo.

c) Episodio superior (endulzamiento). Dolomicritas con calcita resultado de procesos de dedolomitización y finas láminas lutíticas con clastos (cuarzo, cuarcita, mica y carbonatos). Asociación mineralógica: dolomita-calcita-filosilicatos (paligorskita-ilita-esmectita dioctaédrica-caolinita)-cuarzo.

La illita, esmectita dioctaédrica y caolinita, muestran un claro origen detrítico a partir de los materiales que rodean la cubeta (cuarcitas y pizarras paleozoicas), mientras que el origen de la paligorskita y sepiolita se relaciona con procesos de diagénesis temprana. Así, la sepiolita en las dolomicritas se asocia a procesos de desecación, mientras que la paligorskita parece haberse formado tras la alteración de fases precursoras, esmectita dioctaédrica fundamentalmente, tras episodios de aportes. Además, tanto la sepiolita como la paligorskita muestran una clara relación entre su génesis, contenidos en sílice amorfa (hasta un 5,5%) y los procesos de dedolomitización, en un medio con alto contenido en Mg^{2+} (aq.).

Palabras clave: *Paligorskita, Sepiolita, Dolomitización-dedolomitización, Ambiente lacustre, Campo de Calatrava.*

ABSTRACT

Mineralogical, textural and chemical features of two drilling cores that cross over dolomite marls and green clays from Piedrabuena basin (Campo de Calatrava, Central Spain), are studied.

The experimental results let us to establish three stages showing a shallow lacustrine environment with climatic and tectonic changes:

a) Lower stage (drying). Massive dolomicrites with increasing desiccation features at top. Mineralogical association: dolomite-phyllsilicates (sepiolite-palygorskite-illite).

b) Middle stage (expansive-retractive). Dolomicrites and intradolomicrites, sometimes bearing clasts, with early dedolomitization textures. Mineralogical association: dolomite-phyllsilicates (palygorskite-sepiolite-illite-dioctahedral smectite)-calcite-quartz.

c) Upper stage (freshening). Dolomicrites with calcite related to dedolomitization processes and thin clay layers with clasts (quartz, quartzite, mica and carbonates). Mineralogical association: dolomite-calcite-phyllsilicates (palygorskite-illite-dioctahedral smectite-kaolinite)-quartz.

Illite, dioctahedral smectite and kaolinite show a clearly detrital origin from surrounding materials (Palaeozoic quartzites and slates), whilst palygorskite and sepiolite origin is related with early diagenetic processes. So, sepiolite in dolomicrites is associated to desiccation conditions and palygorskite seems have been formed after alteration of precursor phases, dioctahedral smectite mainly, under floods conditions. Moreover, both sepiolite and palygorskite show a relation among their genesis, amorphous silica contents (up to 5.5%), and dedolomitization processes, in a Mg-rich environment.

Key words: *Palygorskite, Sepiolite, Dolomitization-dedolomitization, Lacustrine environment, Campo de Calatrava.*

* Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma. 28049 Madrid.

Introducción

Se aborda en este trabajo el estudio de materiales paligorskíticos relacionados con carbonatos dolomíticos terciarios en la zona noroccidental del Campo de Calatrava (Ciudad Real), concretamente en las inmediaciones de la población manchega de Piedrabuena.

Geológicamente, el Campo de Calatrava se encuentra situado en la zona Centro-Ibérica del Macizo Hespérico, donde afloran materiales paleozoicos de composición cuarcítico-pizarrosa recubiertos discordantemente por sedimentos terciarios y cuaternarios, caracterizándose además por la presencia de manifestaciones volcánicas. Estas últimas, son de carácter puntual y disperso, adquiriendo relevancia durante el Mioceno superior y el Plioceno-Pleistoceno (Ancochea, 1982).

Las cuarcitas y pizarras de edad Ordovícico-Silúrico muestran estructuras de plegamiento con direcciones NW-SE que pasan a NE-SW mediante un gran abombamiento. Estos pliegues, originados en las primeras fases hercínicas, son interferidos por otros posteriores de dirección NE-SW, dando como resultado una estructura de interferencia, que origina domos y cubetas (Bergamín, 1986). Una de estas cubetas corresponde a la zona de Piedrabuena.

Las características estratigráficas de los materiales terciarios y cuaternarios del Campo de Calatrava han sido descritas por Molina (1975); este autor llegó a establecer diversas subcuencas en base a criterios estructurales y de secuencias litológicas en los sedimentos terciarios; en estos últimos, diferenció una «unidad inferior» y otra «superior». La cubeta de Piedrabuena no fue objeto de estudio por Molina (op. cit.); sin embargo, su cartografía parcial, y la elaborada por Machens (1954) permiten establecer en la misma cuatro unidades bien diferenciadas: 1) Cuarcitas, areniscas y pizarras (Paleozoico). 2) Carbonatos de la «unidad superior» (Terciario). 3) Materiales volcánicos (Plio-cuaternario). 4) Materiales detríticos (Cuaternario).

De los resultados obtenidos por Bergamín *et al.* (1983) en el estudio del volcán de Piedrabuena mediante métodos gravimétricos, se deduce que la potencia de materiales terciarios no supera los 50 m, apoyándose directamente sobre materiales paleozoicos y quedando recubiertos por rocas de carácter volcánico hacia el norte y detrítico al sur, ambos de edad cuaternaria.

La escasez de buenos afloramientos de materiales terciarios en esta zona ha propiciado la ausencia de estudios de índole petrológica o mineralógica en los mismos. La disponibilidad de dos sondeos cortando una parte importante de dichos materiales y, muy especialmente, la presencia de niveles de paligorskita prácticamente puros y, por tanto, con un posible interés industrial, nos ha motivado en la realización de este trabajo, con la finalidad de que pueda suponer

un punto de partida para el estudio de los materiales terciarios del Campo de Calatrava.

Si bien ya Martín Pozas *et al.* (1985) citan la presencia de arcillas paligorskíticas en materiales terciarios al sur del Campo de Calatrava (La Alameda, Ciudad Real), no es hasta el trabajo de Pozo *et al.* (1986), cuando se identifica e interpreta genéticamente este mineral en esta zona. Así, estos autores estudiaron una serie de carácter dolomítico en las cercanías de la población de Poblete, a unos 25 km al SE de Piedrabuena, poniendo de manifiesto la relación existente entre la formación de paligorskita y la presencia de esmectita dioctaédrica como fase precursora; además, estos autores elaboraron un modelo en el que los procesos de dedolomitización en un ambiente lacustre con características de «Playa Lake» juegan un papel importante.

Materiales y métodos

Localización y descripción de los materiales estudiados

Los materiales objeto del presente estudio proceden de dos sondeos de testigo continuo efectuados en la población de Piedrabuena (Ciudad Real), cuya ubicación se muestra en la figura 1. Estos sondeos, denominados P.1 y P.2, cortan diez metros de materiales margosos blancos, con intercalaciones lutíticas de tonos verdosos. En cada uno de los sondeos se han diferenciado diversos tramos cuya descripción se relaciona a continuación.

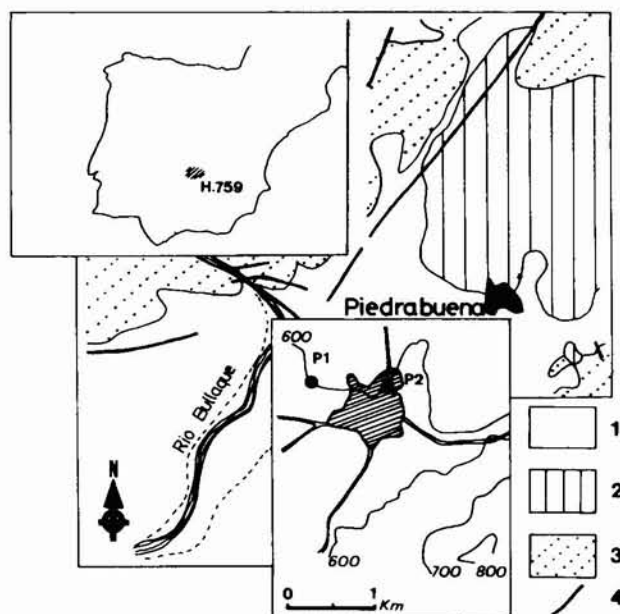


Fig. 1.—Esquema geológico y situación de los sondeos estudiados. 1. Materiales detríticos y carbonatos. 2. Materiales volcánicos. 3. Cuarcitas, areniscas y pizarras. 4. Fracturas.

Sondeo P.1

Adoptando criterios litológicos se han establecido cinco tramos, que de base a techo son los siguientes (figura 2a):

I. Tramo margoso inferior. Constituido por 2,5 metros de margas dolomíticas muy finas, con claros rasgos de desecación (fisuras), y compacidad creciente a techo, donde además muestra cierto lajeado. Este tramo culmina en un nivel grisáceo que engloba cantos lutíticos verdosos subredondeados de tamaños inferiores a 5 mm, e indicios de terrigenos dispersos (P.1.1 a P.1.4).

II. Tramo lutítico inferior. Constituido por 1,8 metros de lutitas verde-amarillentas de aspecto grumoso y céreo, con abundantes rasgos de desecación que se incrementan a techo, en donde adquieren aspecto brechoide. Estos materiales presentan ocasionalmente agregados pulverulentos blancos y cantos duros policristalinos de carbonatos (P.1.5 a P.1.6).

III. Tramo margoso medio. Comprende 1,5 metros de margas dolomíticas crema-grisáceas a beige. La base del tramo muestra un aspecto rugoso debido a la presencia de cantos de carbonato policristalino y lutitas, mientras que a techo estos materiales son más masivos mostrando, ocasionalmente, intercalaciones lutíticas muy finas con laminación difusa (P.1.6/7 a P.1.9).

IV. Tramo lutítico superior. Compuesto por 1,6 metros de materiales lutíticos verde-grisáceos con acusados rasgos de desecación. De forma esporádica se presenta algún canto duro y policristalino de carbonato y óxidos de manganeso dispersos (P.1.10 a P.1.11).

V. Tramo margoso superior. Constituido por 2,6 metros de margas dolomíticas beige a blanco-grisáceas de compacidad variable. Presenta abundantes cantos duros de carbonatos, ocasionalmente policristalinos, que confieren a estos materiales cierto aspecto clástico. (P.1.12 a P.1.14).

Sondeo P.2

Globalmente, presenta rasgos litológicos más monótonos que el sondeo anterior. Se han diferenciado tres tramos que, de base a techo, se describen seguidamente (figura 3a).

I. Tramo dolomítico inferior. Compuesto por 2,5 metros de fangos dolomíticos blancos, muy finos, con grado de compacidad variable e incipientes rasgos de desecación especialmente a techo del tramo (P.2.1 a P.2.4).

II. Tramo lutítico. Comprende 0,8 metros de lutitas beige-verdosas con intercalaciones finas de fangos carbonáticos blancos. En este tramo destaca la presencia puntual de opérculos de gasterópodos y de restos óseos de pequeño tamaño, así como de óxidos de manganeso en dendritas o dispersos (P.2.5).

III. Tramo dolomítico superior. Constituido por 6,6 metros de fangos dolomíticos blancos de compacidad variable y, abundantes rasgos de desecación y removilización especialmente acusados a techo del tramo en donde además se detecta la presencia de terrigenos y cantos duros de carbonatos (P.2.6 a P.2.15).

Metodología experimental

El análisis mineralógico de las muestras se ha realizado mediante difracción de rayos X, tanto para la muestra total pulverizada y homogeneizada a tamaños inferiores a 60 μm , como para la fracción inferior a 2 μm obtenida por dispersión y sedimentación. El estudio y caracterización mineralógica de la fracción arcilla se ha realizado a partir de agregados orientados homoionizados en magnesio mediante tres lavados con disolución 1N de MgCl_2 . El exceso de cloruros se eliminó lavando las muestras tres veces con agua destilada/etanol (v/v). Para la caracterización de fases expandibles, los agregados orientados homoionizados en Mg^{2+} se solvataron en atmósfera saturada de etilenglicol durante 48 horas.

Los difractogramas se han obtenido con un difractómetro Philips 1040, utilizando la radiación K_{α} del cobre y filtro de níquel; las

condiciones de trabajo fueron 20 mA y 40 Kv con una velocidad de barrido de 1° (2θ)/minuto/cm de papel. La semicuantificación de los minerales presentes se ha efectuado utilizando los poderes reflectantes recopilados por Schultz (1964). En los agregados orientados, los poderes reflectantes utilizados fueron: caolinita 2 (a 7 \AA), illita 1 (a 10 \AA) y esmectita 4 (a 17 \AA), propuestos por Barahona (1974). Para la sepiolita 1 (a 12 \AA) y paligorskita 0.7 (a 10.5 \AA), valores propuestos por Van der Marel (1966).

El estudio textural se ha llevado a cabo en lámina delgada mediante embutido en plástico, previa desecación en nitrógeno líquido y desbaste con petróleo. Debido al carácter carbonático de la mayor parte de las muestras, se procedió a la tinción diferencial de calcita y dolomita con rojo de Alizarina S, según la metodología propuesta por Warne (1962).

El estudio de la microfábrica se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) a partir de muestras no disturbadas. Se empleó un equipo Philips MEB 500 con sistema analítico puntual de energías dispersivas EDAX. El estudio morfológico de muestras seleccionadas se llevó a cabo por microscopía electrónica de transmisión utilizando un equipo Philips TEM 300.

Los pH de equilibrio se establecieron mediante agitación de suspensiones 1:1 de roca/agua destilada. Las variaciones de pH con el tiempo se determinaron con un equipo de electrodos selectivos ORION, electrodo de protón y sonda de temperatura. El tiempo máximo necesario para alcanzar el equilibrio fue de 20 días. La capacidad total de cambio se realizó mediante el método $\text{NaAc-NH}_4\text{Ac}$ a $\text{pH}=7$ (Jackson, 1985) y posterior determinación del sodio con el correspondiente electrodo selectivo. La sílice y alúmina amorfos se extrajeron a partir de disoluciones 0,5N de NaOH por ebullición mantenida durante 2,5 minutos (Hasimoto y Jackson, 1960). La sílice se determinó colorimétricamente y el aluminio por espectrofotometría de absorción atómica.

Resultados y discusión

Mineralogía

La distribución mineralógica de la muestra total y de la fracción arcilla se recogen en las figuras 2 y 3 (b y c respectivamente).

Sondeo P.1

Los tramos margosos presentan contenidos importantes en filosilicatos (10-60%) y carbonatos (20-90%). Entre los carbonatos predomina la dolomita (5-75%), con incremento de calcita en el tramo superior. En la fracción arcilla las asociaciones mineralógicas son las siguientes:

Tramo superior: Paligorskita \pm esmectita \pm illita \pm caolinita

Tramo medio: Paligorskita \pm illita

Tramo inferior: Paligorskita — sepiolita \pm illita

La paligorskita es el mineral de la arcilla predominante (figura 4b). En el tramo inferior, donde la sepiolita alcanza valores de hasta el 30%, destaca la escasa nitidez en sus picos diagnóstico (figura 4a). En la figura 4 pueden observarse las variaciones de los contenidos en filosilicatos.

Los tramos lutíticos muestran contenidos en filosilicatos superiores al 85%, con escasos contenidos en cuarzo, calcita y dolomita. En la fracción inferior a 2 μm se diferencian dos asociaciones:

Tramo lutítico superior: Paligorskita \pm illita \pm esmectita

Tramo lutítico inferior: Paligorskita \pm illita

En la figura 6 se recoge el diagrama de difracción de rayos X correspondiente al polvo desorientado de la muestra total del nivel lutítico inferior.

Sondeo P.2

Los tramos carbonáticos muestran predominio de dolomita, con filosilicatos subordinados. En el tramo superior, coincidiendo con un incremento notable en filosilicatos, destaca la presencia de calcita. En la fracción arcilla se diferencian dos asociaciones:

Tramo dolomítico superior: Paligorskita ± illita (techo). Sepiolita — paligorskita — illita — esmectita — caolinita (base)

Tramo dolomítico inferior: Paligorskita — sepiolita

La paligorskita-sepiolita del tramo inferior muestran escasa definición en sus reflexiones d(110) (figura 5a), lo que dificulta su cuantificación. En cualquier caso, se observa un paulatino incremento de paligorskita a techo del tramo. En el tramo superior (figuras 5 c,d,e y f) se observa un claro incremento a techo en el contenido y cristalinidad de la paligorskita.

El tramo lutítico muestra una asociación mineralógica en la fracción arcilla constituida por: esmectita — illita ± caolinita. La esmectita es el mineral predominante (70%), con un índice de Biscaye 0,35, indicativo de su escasa cristalinidad.

Tanto en los tramos dolomíticos como lutíticos de este sondeo, se han identificado bandas de difracción muy anchas entre 5,50 y 2,42 Å con máximos en torno a los 3,70 Å, que son indicativos de la presencia de constituyentes amorfos, fundamentalmente silíceos (Lapaquellerie, 1987).

Un hecho contrastado en todos aquellos niveles que presentaban cantidades suficientes de fases amorfas como para ser identificadas según los criterios establecidos por Lapaquellerie (op. cit.), fue su incremento con la disminución del tamaño de partícula. Esta observación ha sido indicada recientemente por Williams *et al.* (1985). Con el fin de establecer qué tipo o tipos de minerales se encontraban texturalmente relacionados con los constituyentes amorfos, se estudió mediante DRX la fracción inferior a 0,5 µm en aquellas muestras en las que sus contenidos en la fracción inferior a 2 µm, eran significativos. Los resultados experimentales ponen de manifiesto:

— La presencia de bandas de difracción muy anchas entre 5,90 y 2,42 Å, con máximos en torno a 3,70 Å, correspondiente a constituyentes amorfos de carácter silíceo.

— Abundante dolomita caracterizada por su reflexión d(104) a 2,885 Å, correspondiente a una relación Ca-Mg (50:50) (Goldsmith y Graf, 1958).

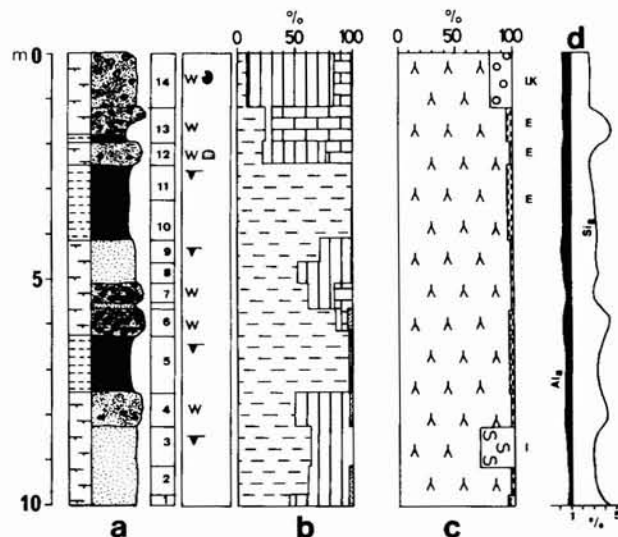


Fig. 2.—Sondeo P.1. a) Columna litológica. b) Mineralogía global. c) Mineralogía de la arcilla (<2 µm). d) Constituyentes amorfos: Al (a), alúmina amorfa; Si (a), sílice amorfa. Los números en la columna indican las muestras estudiadas. I=illita; K=caolinita; E=esmectita.

Estos resultados parecen indicar que, al menos en estos tamaños de partícula, debe existir alguna relación genética entre dolomita y sílice amorfa.

Textura y microfábrica

Sondeo P.1

— Litofacies margosa-dolomítica

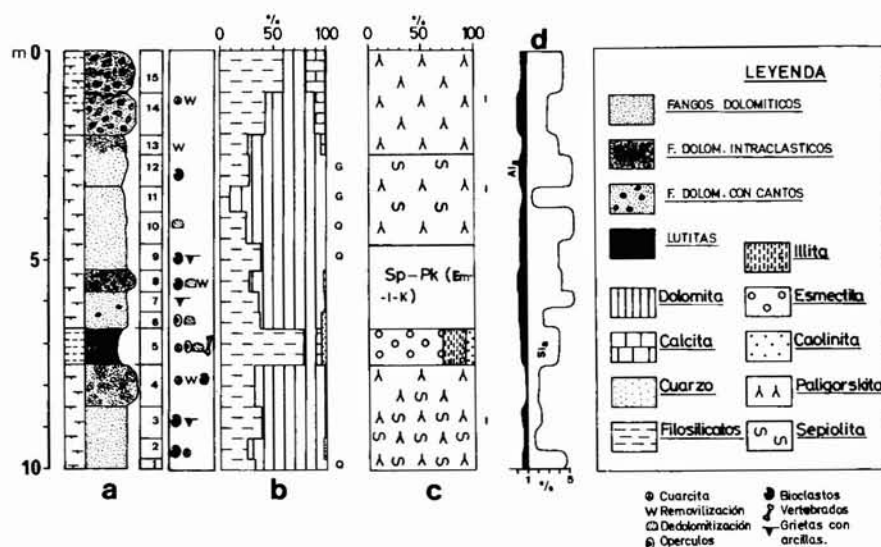


Fig. 3.—Sondeo P.2. a) Columna litológica. Los números indican las muestras estudiadas. b) Mineralogía global (G=geles, Q=cuarzo). c) Mineralogía de la arcilla (<2 µm). d) Constituyentes amorfos: Al (a), alúmina amorfa; Si (a), sílice amorfa.

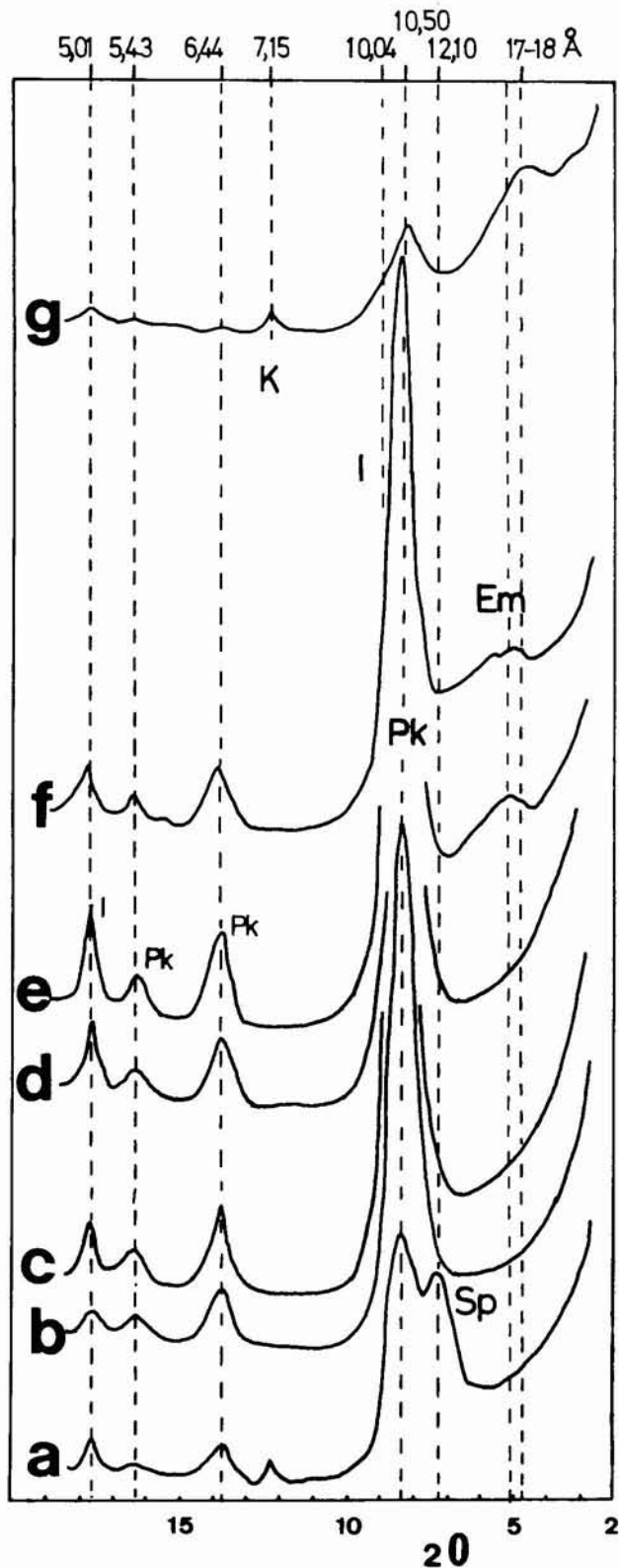


Fig. 4.—Diagramas de difracción de rayos X del sondeo P.1. Muestras orientadas homoionizadas en magnesio y solvatadas en atmósfera saturada de etilén-glicol (fracción <math> < 2 \mu\text{m}</math>). Em.: esmectita; Pk.: paligorskita; Sp.: sepiolita; I.: ilita; K.: caolinita.

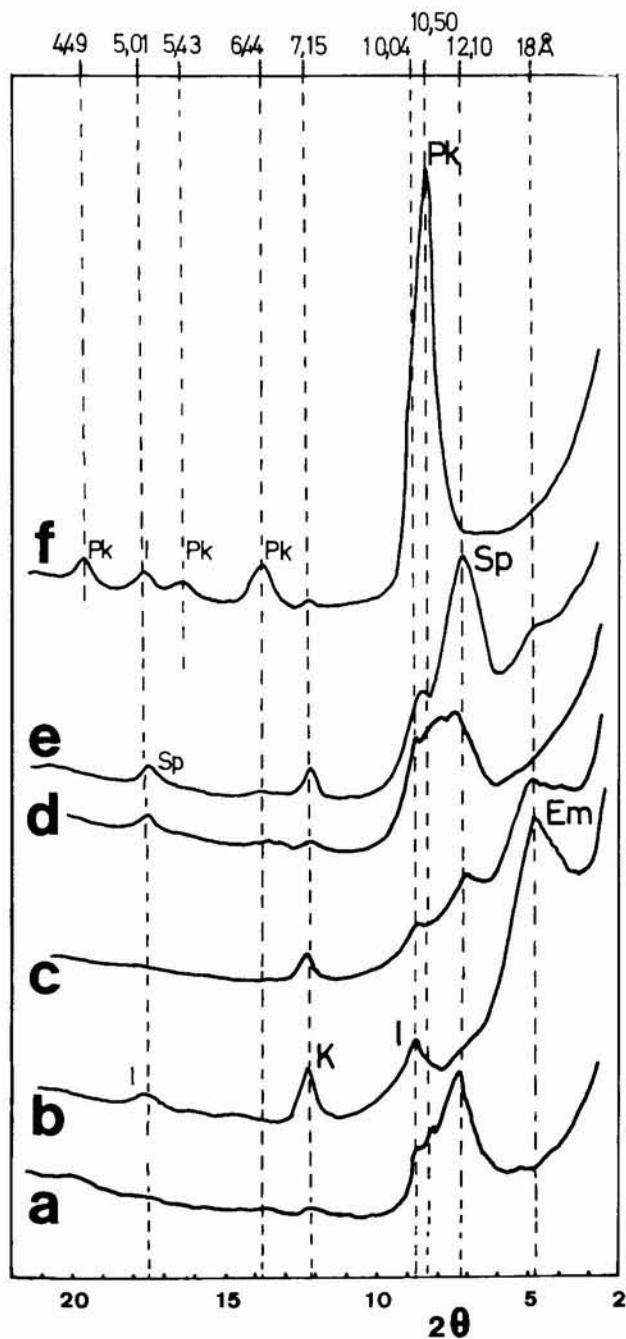


Fig. 5.—Diagramas de difracción de rayos X del sondeo P.2. Muestras orientadas homoionizadas en magnesio y solvatadas en atmósfera saturada de etilén-glicol (fracción <math> < 2 \mu\text{m}</math>). Em.: esmectita; Pk.: paligorskita; Sp.: sepiolita; I.: ilita; K.: caolinita.

El tramo inferior de esta litofacies muestra carácter dolomítico con texturas brechoides de desecación que, en sus niveles basales, contienen arcillas dispersas entremezcladas con la dolomita (Lámina 1-a); de forma paulatina, se observa el desarrollo de cementos arcillosos que rodean morfologías de desecación (Lámina 1-b), que rellenan poros en los niveles suprayacentes (Lámina 1-c). A techo,

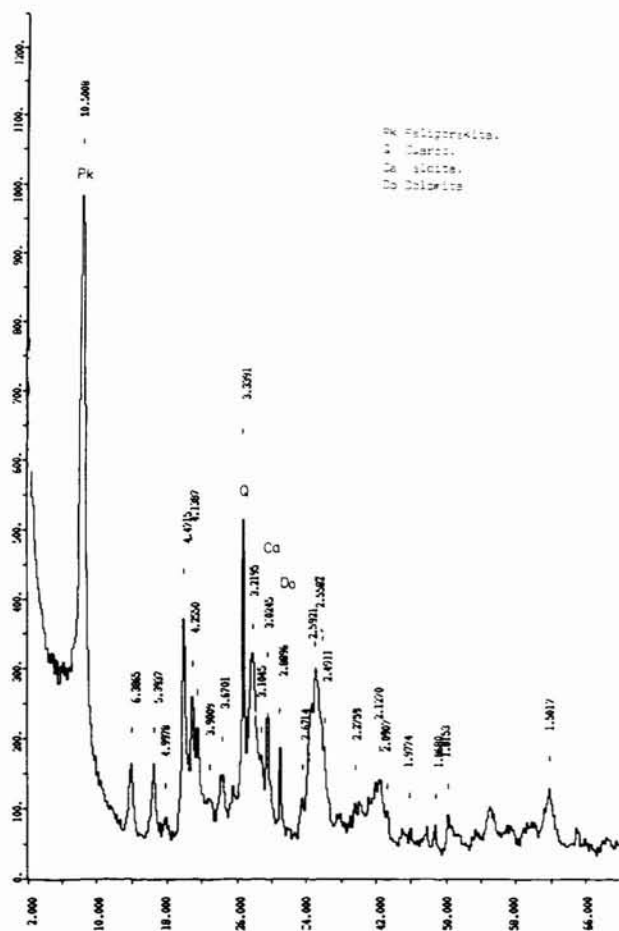


Fig. 6.—Diagrama de difracción de rayos-X (polvo desorientado), característico de la paligorskita de Piedrabuena.

la dolomita muestra caracteres intracrísticos, donde además de agregados dolomíticos removilizados se observa la presencia de litoclastos calcíticos y lutíticos. Los cantos calcíticos presentan morfologías subredondeadas, con mosaicos de recristalización de microesparita a seudoesparita. Los cantos lutíticos, más redondeados, están constituidos por minerales de la arcilla, sílice opalina y cuarzo en proporciones variables, siendo frecuente la presencia de cementos arcillosos alrededor de los mismos (Lámina 1-d). Por otra parte, destaca la presencia de cementos silíceos opalinos rellenando poros y afectando al carbonato.

Las dolomicritas del tramo medio muestran con frecuencia texturas intracrísticas; en los niveles basales del tramo, destaca la presencia de litoclastos calcíticos y lutítico-silíceos subredondeados (Lámina 1-f), que se disponen en esqueleto denso. En la totalidad del tramo se detecta la presencia de cementos arcillosos, tanto alrededor de morfologías subredondeadas y redondeadas, como en fisuras y poros.

Texturalmente, el tramo superior presenta como característica más importante los fenómenos de dedolomitización que afectan a dolomicritas con signos de removilización variables. Habitualmente, las dolomicritas se encuentran afectadas por cementos arcillosos y de sílice opalina que, en ocasiones, se disponen como intercalaciones en el carbonato (Lámina 2-a). De forma dispersa se detectan litoclastos microesparíticos a seudoesparíticos, en ocasiones con estructura interna interrumpida, así como envueltas micríticas vasosas y calcita fibrosa relacionada con procesos retrodiagenéticos (Lámina 2-b).

El estudio por DRX de los litoclastos presentes en los diferentes tramos de la litofacies dolomítica, indica que los cantos carbonáticos están constituidos por calcita y dolomita, siempre con predominio de la primera; destaca además, la presencia de paligorskita en aquellos cantos con porcentajes muy bajos de dolomita. En los cantos lutíticos predomina la paligorskita, con escasos contenidos en dolomita, cuarzo y calcita. Globalmente, los contenidos de cuarzo en esta litofacies son bajos (<5%), con tamaños muy variables, ocasionalmente redondeados, y con frecuentes fenómenos de corrosión.

Los estudios de microfábrica realizados en los materiales dolomíticos que contienen sepiolita y paligorskita, indican el pequeño tamaño de los cristales de dolomita (<2 μm), con morfologías de tipo euhédrico y, ocasionalmente, redondeadas. Tanto las fibras de sepiolita como de paligorskita, se disponen en la porosidad intercrystalina y sobre las superficies de los cristales de dolomita con tamaño medio de la fibra próximo a 1 μm (Lámina 3-a). A medida que se incrementan los contenidos en agregados fibrosos, se observa una considerable disminución de la porosidad, disponiéndose los minerales fibrosos en bandas con desarrollo de fibras que alcanzan de 2 a 3 μm de longitud (Lámina 3-b).

— Litofacies lutítica

Las lutitas muestran rasgos de desecación que originan morfologías subredondeadas alrededor de las cuales se disponen cementos arcillosos y silíceos (Lámina 1-e). Ocasionalmente, se identifican cantos dolomicríticos o intercalaciones finas del carbonato.

El estudio de la microfábrica (MEB) en los niveles lutíticos con elevado contenido en paligorskita, pone de manifiesto importantes aspectos texturales. Así, en el nivel paligorskítico inferior se observa el carácter heterogéneo de la lutita, constituida por morfologías subredondeadas muy compactas englobadas en una matriz más porosa (Lámina 3-c). La observación detallada de estas zonas muestra el desarrollo de morfologías acintadas sobre los cantos (Lámina 3-d), mientras que en las zonas más porosas los agregados arcillosos presentan laminación convoluta y texturas mecánicas de deformación (Lámina 3-e).

Composicionalmente, tanto el material compacto como el poroso es similar al de la paligorskita analizada por EDAX. En todos los casos, la longitud de las fibras de paligorskita es inferior a 5 μm .

En el nivel paligorskítico superior, la lutita muestra claros rasgos de desecación y cierto aspecto laminado. El hecho más destacable en este nivel es la presencia de morfologías esféricas a cilíndricas de tamaños inferiores a 1 μm (Lámina 4-a) que recubren agregados arcillosos, y que en otras zonas se traducen en agregados de paligorskita con fibras de longitudes inferiores a 2 μm que afectan o envuelven a morfologías esféricas de dolomita (Lámina 4-b).

Sondeo P.2

— Litofacies dolomítica

El tramo inferior de esta litofacies está constituido por dolomicritas masivas a intracrísticas (Lámina 2-c) que, ocasionalmente, engloban cantos de sílice opalina con contenidos variables de arcillas y de calcita seudoesparítica. Esta última aumenta a techo del tramo donde se observan además cantos de cuarzo. La arcilla se presenta diseminada en el carbonato o como cemento en poros y fisuras y, frecuentemente, asociada a sílice opalina.

El tramo superior está constituido por dolomicritas con rasgos de desecación variables y fenómenos de dedolomitización. La arcilla se asocia al carbonato como cemento recubriendo bordes de agregados.

A techo, culmina en un nivel con abundantes rasgos de removilización y aportes en los que se detectan litoclastos (Lámina 2-e), y finas intercalaciones arcillosas amarillentas con acumulaciones de

cantos subredondeados carbonáticos (calcíticos y dolomíticos), cuarzo, cuarzo y micas (Lámina 2-f).

Por otra parte, destaca en esta litofacia la presencia de bioclastos, unas veces dispersos y otras con marcada orientación (Lámina 2-d); éstos, son de difícil identificación en el tramo inferior, mientras que en el superior se reconocen restos de ostrácodos y gasterópodos. El contenido de cuarzo en las dolomicritas es inferior al 5%, mostrando tamaños inferiores a 700 μm y frecuentes fenómenos de corrosión.

El estudio por MEB de las dolomicritas con porcentajes significativos de paligorskita y sepiolita, indica una estrecha relación entre estos minerales y la presencia de fases amorfas ligadas a la dolomita. Así, en el tramo dolomítico inferior y niveles basales del superior, se pueden observar abundantes morfologías esferoidales de dolomita de muy pequeño tamaño ($<1 \mu\text{m}$), que en ocasiones se disponen formando cadenas o agregados (Lámina 4-c). Los análisis químicos puntuales (EDAX) de las morfologías esferoidales de dolomita indican la presencia, además de Mg y Ca, de Si e indicios de Al, Mg, K y Fe, confirmando los resultados mineralógicos (DRX), en los que se puso de manifiesto la presencia de fases amorfas.

En el tramo superior, los cristales de dolomita, con morfologías subeuhédricas, presentan tamaños ligeramente superiores ($<2 \mu\text{m}$); en ocasiones, se observan morfologías redondeadas de dolomita

recubiertas por sílice amorfa (Lámina 4-d) que, en otros puntos, muestran el desarrollo incipiente de agregados fibrosos de sepiolita, con tamaños de fibra del orden de 1 μm (Lámina 4-e). A techo, la paligorskita se asocia a materiales donde la dolomita muestra frecuentes fenómenos de disolución; en unos casos, las fibras de paligorskita emergen de los grumos arcillosos incluidos en el carbonato y en otros, los agregados paligorskíticos se presentan dispersos, o intersticiales, con tamaños de fibra del orden de 1 μm (Lámina 4-f).

— Litofacies lutítica

En este tramo, los carbonatos asociados a las lutitas presentan texturas dolomicríticas con rasgos de desecación-removilización y, contenidos en cuarzo y cantos cuarcíticos superiores a los del tramo inferior. La arcilla se presenta diseminada o localmente en fisuras, constatándose también la presencia de cementos silíceos opalinos que afectan al carbonato. De forma dispersa se identifican indicios de circón.

Análisis químicos

Los resultados de los análisis químicos (Tabla 1), indican que los pHs de equilibrio en agua son muy homogéneos en todos los

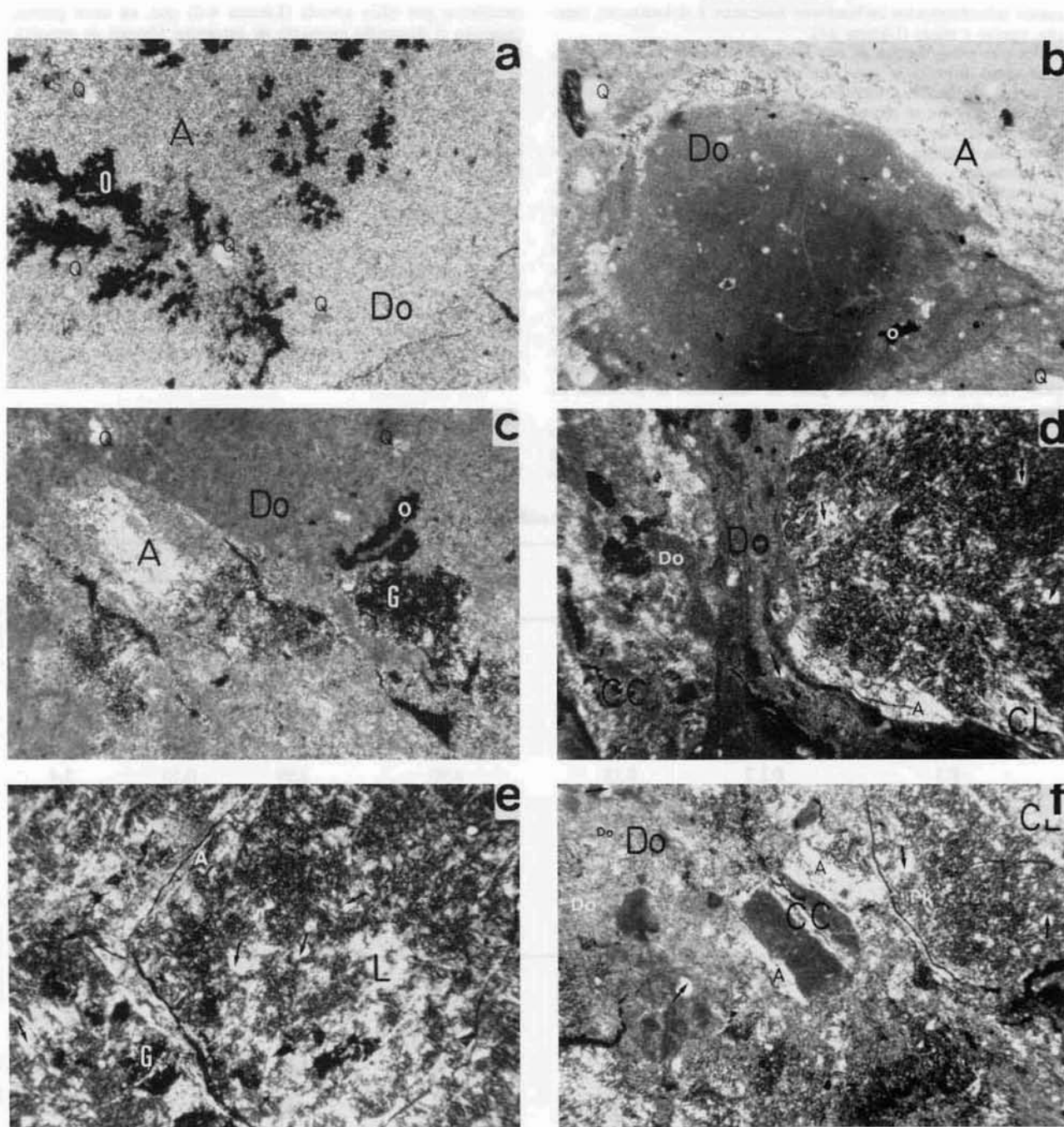
Tabla 1.—Análisis químicos

Sondeo	Muestra	pH (H ₂ O) equil.	CEC (meq/100 gr) muestra total	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
				amorfos, fracción < 2 μm .		
P.1	P.1.1	8,30	8,90	4,15	0,49	8,5
	P.1.2	8,25	12,20	3,16	0,40	7,9
	P.1.3	8,22	12,55	3,19	0,54	5,9
	P.1.4	8,29	13,05	4,23	0,73	5,8
	P.1.5	8,30	23,40	3,38	0,72	4,7
	P.1.6	8,30	26,80	4,73	0,81	5,8
	P.1.7	8,18	8,90	2,99	0,55	5,4
	P.1.8	8,21	12,80	3,40	0,68	5,0
	P.1.9	8,25	20,05	3,33	0,94	3,5
	P.1.10	8,30	23,92	3,24	0,77	4,2
	P.1.11	8,30	24,05	2,88	0,78	3,7
	P.1.12	8,25	6,03	2,65	0,84	3,2
	P.1.13	8,35	5,50	4,57	0,75	6,1
	P.1.14	8,27	4,44	2,58	0,81	3,2
P.2	P.2.1	8,20	16,32	4,74	0,44	10,7
	P.2.2	8,29	2,62	1,78	0,34	10,7
	P.2.3	8,39	8,80	2,35	0,47	5,0
	P.2.4	8,37	7,58	2,15	0,18	11,9
	P.2.5	8,42	21,72	4,09	0,60	6,8
	P.2.6	8,46	7,10	2,66	0,72	3,7
	P.2.7	8,29	6,55	5,53	0,71	7,8
	P.2.8	8,34	4,95	4,39	0,82	5,4
	P.2.9	8,33	8,00	4,18	0,50	8,4
	P.2.10	8,32	7,74	5,45	0,52	10,5
	P.2.11	8,33	2,10	1,63	0,34	4,8
	P.2.12	8,37	7,65	5,55	0,58	9,6
	P.2.13	8,39	7,30	3,93	0,27	12,6
	P.2.14	8,36	16,45	3,11	0,82	3,8
	P.2.15	8,21	17,30	4,65	0,56	8,3

(1) pH en H₂O tras el equilibrio H₂O-Roca durante 45 días.

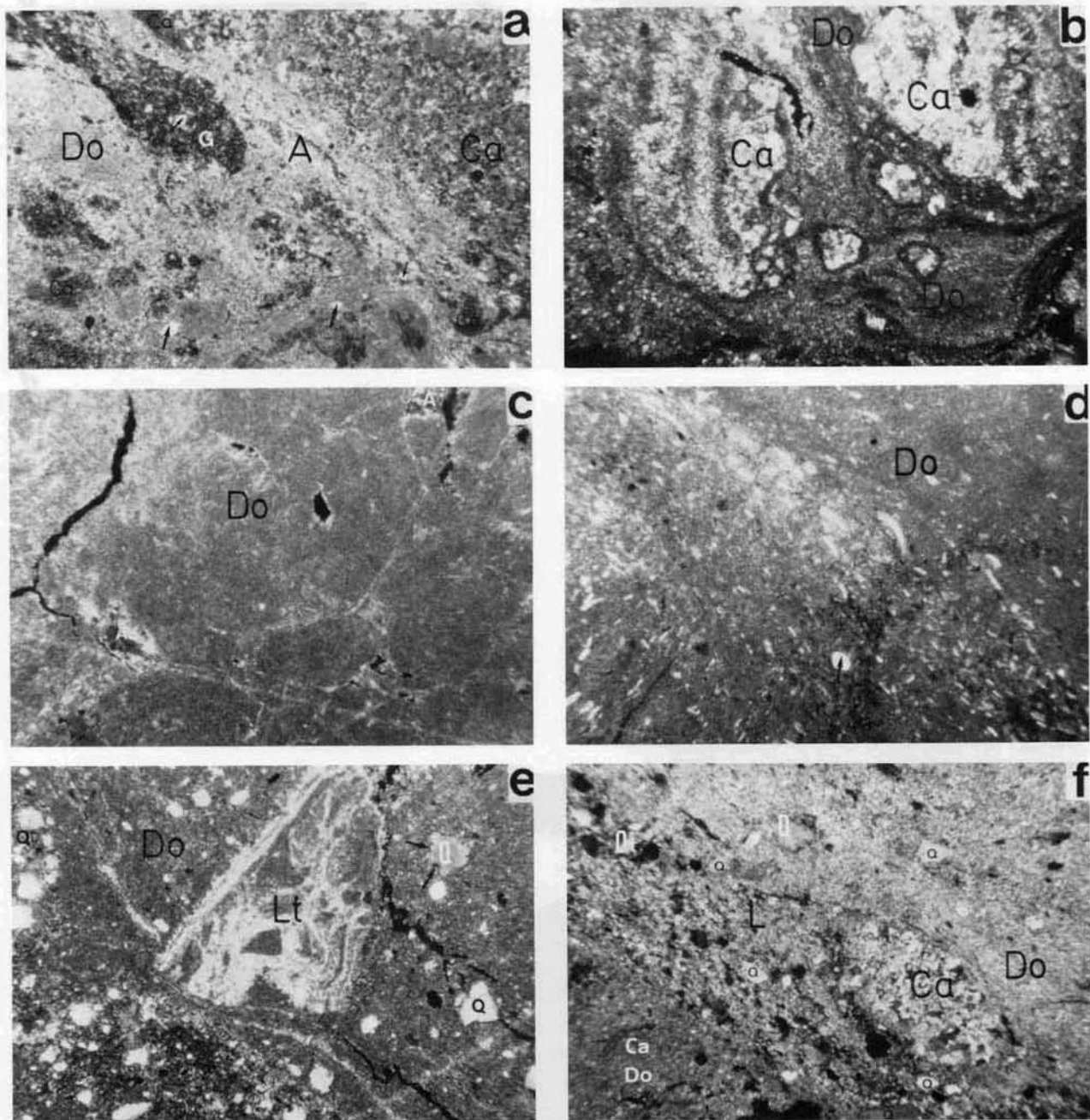
(2) CEC=Capacidad total de cambio de la muestra total expresada en meq/100 gr de muestra.

(3) Relaciones molares SiO₂/Al₂O₃, correspondientes a los %SiO₂ y %Al₂O₃ amorfos extraídos en la fracción < 2 μm .



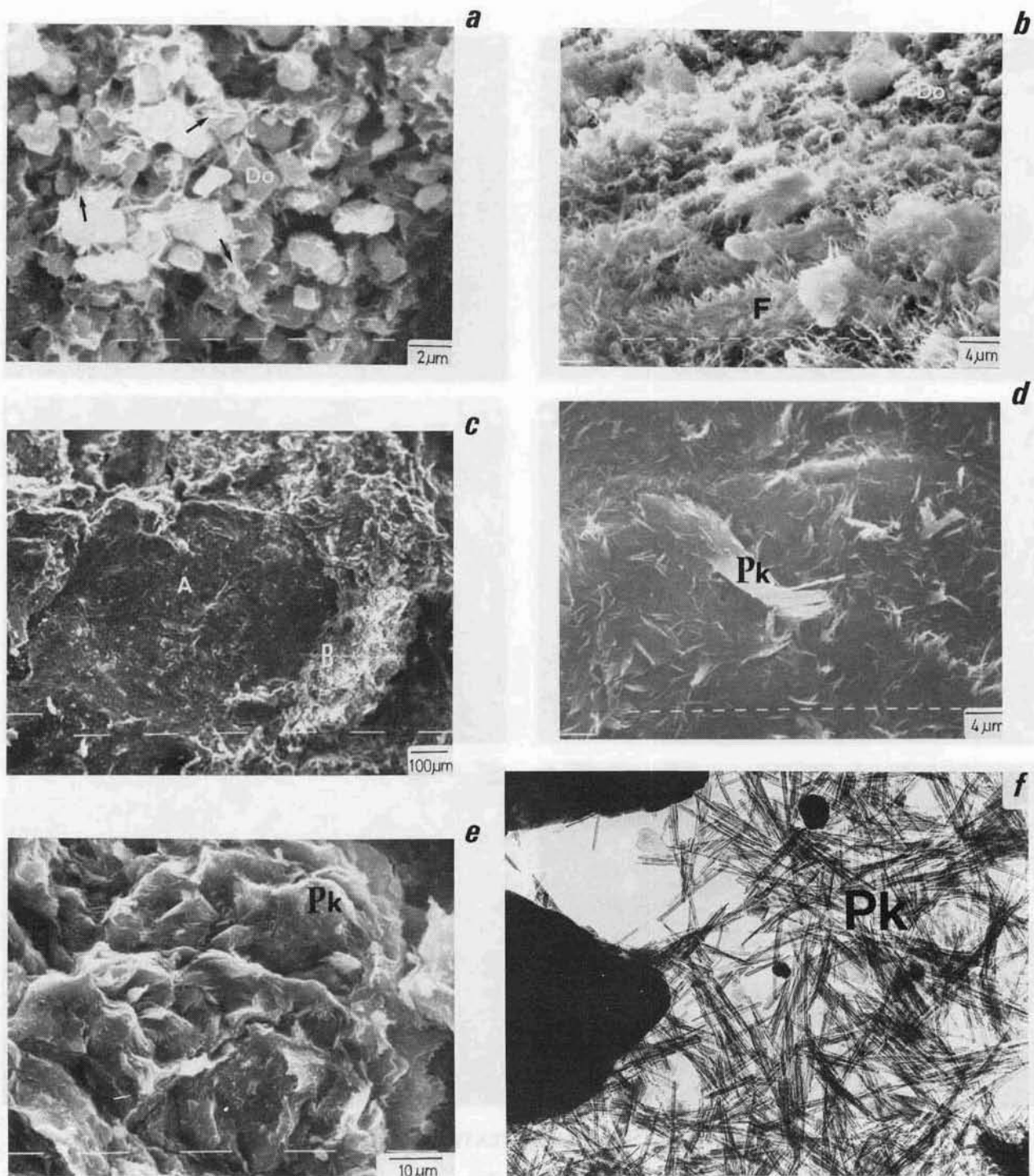
LAMINA I.—TEXTURAS

a) Dolomicrita (Do) conteniendo granos de cuarzo (Q) que muestran fenómenos de corrosión, dendritas de opacos (O) y arcilla dispersa que engloba al carbonato. (N+, *225). b) Detalle de cementos arcillosos (A) envolviendo morfologías de desecación dolomicríticas (Do). Se observan granos dispersos de cuarzo (Q) y opacos (O). (N+, *90). c) Dolomicrita (Do) con cementos arcillosos (A) asociados a sílice amorfa (G). Se observan de forma dispersa opacos con morfologías dendríticas (O) y cuarzo (Q). (N+, *225). d) Dolomicrita intraclástica (Do) con claros signos de removilización, conteniendo cantos carbonáticos (CC) y lutíticos (CL). (N+, *90). e) Lutita paligoriskítica (L) con cementos arcillosos ligados a fisuras de desecación (A). También se observan granos de cuarzo dispersos (flechas) y material geliforme (G). (N+, *225). f) Dolomicrita intraclástica (Do) con litoclastos calcodolomíticos (CC) y lutíticos (CL). Se detecta también la presencia de cementos arcillosos (A) y cuarzoes dispersos (flechas). (N+, *225).



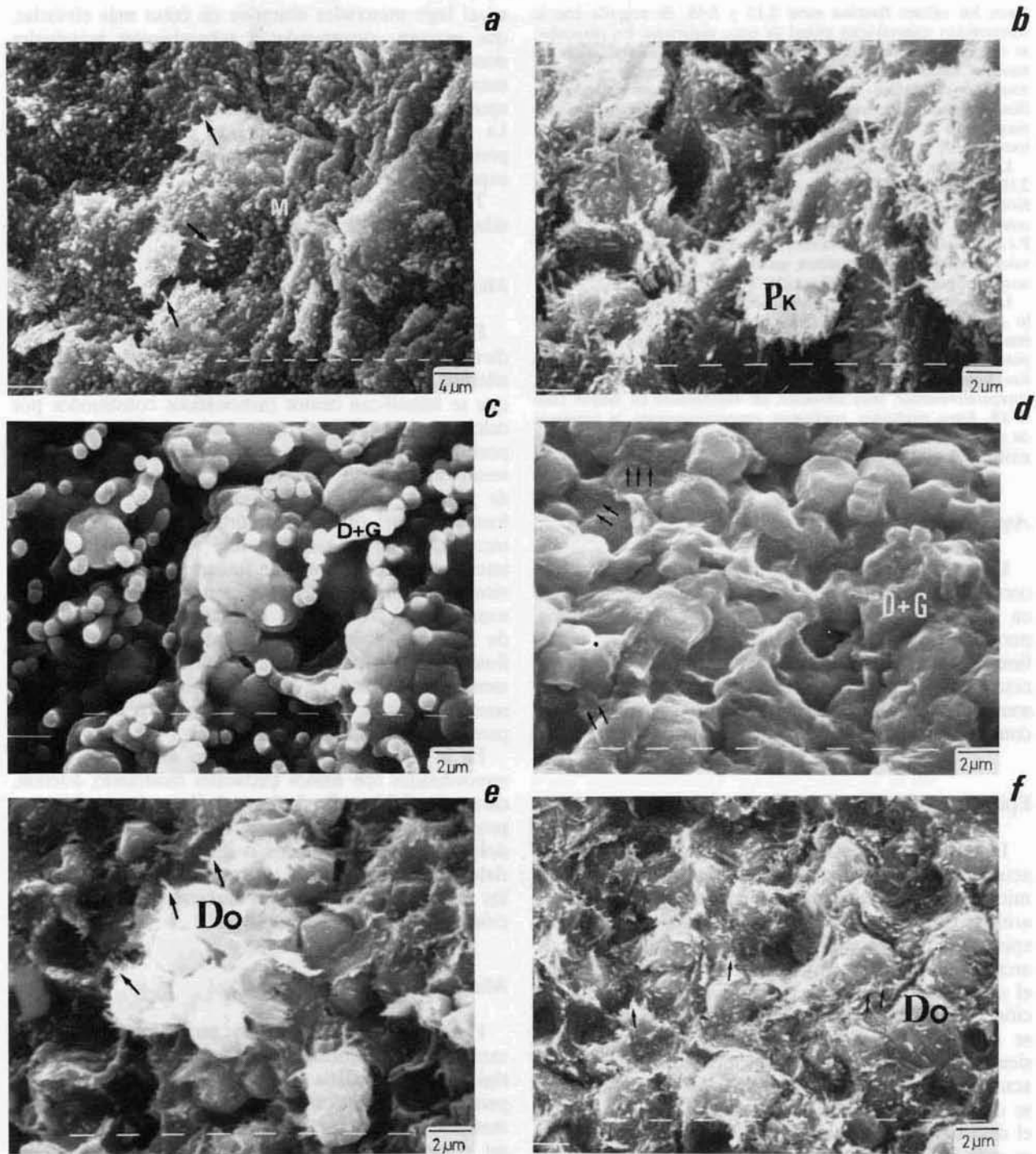
LAMINA 2.—TEXTURAS

a) Textura de dedolomitización en la que se observan dolomicrita (Do), calcita seudoespáritica (Ca) e intercalaciones de cementos arcillosos (A) y opalinos (G) y, de forma dispersa cuarzo (flechas). (N+, *90). b) Textura diagenética en dolomicrita (Do), donde se observan mosaicos seudoespáriticos de calcita (Ca) con relictos dolomicríticos y envueltas vadosas (flechas). (N+, *90). c) Textura intracrística característica de la dolomicrita (Do) y cementos arcillosos (A). (N+, *90). d) Dolomicrita con restos de bioclastos que tienden a disponerse orientados. Indicios de cuarzo (flechas). (N+, *90). e) Litoclasto carbonático con estructura interrumpida (Lt) en nivel dolomicrítico (Do) con abundantes terrígenos (cuarzo (Q) y cuarcita (Qt)) que tienden a acumularse en las intercalaciones lutíticas (A); éstos, muestran frecuentes huellas de corrosión (flechas). (N+, *90). f) Dolomicrita (Do) con evidencias claras de procesos de dedolomitización, mostrando una intercalación lutítica (L) con granos de cuarzo (Q), cuarcita (Qt) y agregados seudoespáriticos redondeados (Ca). (N+, *90).



LAMINA 3.—MICROFABRICA Y MORFOLOGIA

A) Agregados de paligorskita-sepiolita que recubren y ocupan posiciones intercristalinas (flechas) en cristales de dolomita (Do) de pequeño tamaño ($2 \mu\text{m}$). b) Paligorskita-sepiolita (F) con gran densidad de fibras que se disponen con cierto bandeo, englobando cristales de dolomita (Do). c) Aspecto de la microfábrica en el nivel paligorskítico inferior (P.1.5) en el que se observan morfologías compactas y redondeadas (A), englobadas por agregados más porosos (B), que parecen indicar dos generaciones de paligorskita. d) Detalle de (A), donde se aprecia la elevada compactidad y diversidad de tamaños en las fibras de paligorskita (Pk). e) Detalle de (B) mostrando texturas de deformación con laminación convoluta y alta porosidad interlaminación. f) Aspecto morfológico de la paligorskita de Piedrabuena (Pk). (MET, $\times 42.800$).



LAMINA 4.—MICROFABRICA Y MORFOLOGIA

a) Aspecto general de las morfologías esferoidales (M) que caracterizan al nivel paligorskítico superior (P.1.10), en el que se pueden observar incipientes morfologías cilíndricas de paligorskita (flechas). b) Detalle de los agregados paligorskíticos de la muestra anterior. c) Detalle de las morfologías esferoidales constituidas por dolomita y sílice amorfa (Do+G) que se disponen en cadenas o agregados. d) Aspecto general de cristales de dolomita, con fenómenos de disolución variables, envueltos por sílice amorfa (Do+G) que, en algunos puntos, muestran incipiente desarrollo de fibras (flechas). e) Detalle de agregados fibrosos de sepiolita (flechas) envolviendo cristales de dolomita (Do). f) Aspecto general de agregados de paligorskita (flechas) que se disponen intersticialmente entre los cristales de dolomita (Do).

casos; los valores fluctúan entre 8,15 y 8,46, de acuerdo con la composición mineralógica global de estos materiales. En particular, se observa una muy ligera tendencia hacia pHs más alcalinos en aquellos casos en los que los carbonatos (dolomita y calcita) muestran contenidos significativos. Los niveles en los que los filosilicatos son predominantes (>95%) y la paligorskita el filosilicato mayoritario (>90%), los pHs de equilibrio presentan valores en torno a 8,30.

Los valores de la capacidad total de cambio (CEC) varían entre 2,10 y 26,80 meq/100 gr, de acuerdo con el porcentaje y tipo de filosilicatos en la muestra total. En los niveles en los que los contenidos en paligorskita son superiores al 90% (P.1.5, P.1.10 y P.1.11), la CEC muestra valores en torno a 24 meq/100 gr. Este valor es similar a los valores medios de CEC de paligorskitas reseñados por Weaver y Pollard (1973).

Los porcentajes de sílice amorfa en la fracción <2 μm son, por lo general, elevados alcanzando contenidos de hasta el 5,55%; éstos son ligeramente mayores en aquellos niveles en los que los porcentajes en dolomita y minerales fibrosos (fracción <2 μm) son superiores. Por otra parte, los porcentajes en Al_2O_3 son, comparativamente, muy inferiores, no superándose en ningún caso el 1%. Estos resultados, confirman, cuantitativamente, la presencia de constituyentes amorfos fundamentalmente síliceos en la fracción arcilla (<2 μm) de estos materiales (figuras 2d y 3d).

Aspectos sedimentológicos

Los resultados obtenidos permiten establecer una correlación entre los dos sondeos estudiados, teniendo en cuenta criterios mineralógicos y texturales. Estos, permiten establecer tres episodios en los que se manifiestan procesos sedimentarios característicos. Estos procesos reflejan la dinámica de un ambiente lacustre somero sometido a fluctuaciones climáticas o tectónicas, como se deduce de su evolución sedimentológica.

Episodio inferior

El proceso más significativo es el desarrollo de acusados rasgos de desecación en los materiales dolomícriticos, que indican importantes condiciones de aridez. El incremento de estos rasgos a techo del episodio coincide con un paulatino incremento de arcillas neoformadas, que pasan de estar dispersas en el carbonato a cementar poros secundarios en asociación con sílice opalina. Mineralógicamente, esta arcilla se encuentra constituida por paligorskita y sepiolita, siendo esta última, tanto más abundante cuanto más acusados son los rasgos de desecación. Esta asociación se observa también en la serie dolomítica P.2, si bien el desarrollo de los minerales de la arcilla neoformados es más incipiente, resultado puesto de manifiesto por la escasa definición de los diagramas de rayos X y la abundancia de constituyentes amorfos síliceos.

Episodio medio

Este episodio se caracteriza por la presencia de procesos de removilización y de aportes, que introducen

en el lago materiales ubicados en cotas más elevadas, que parecen corresponder a subambientes marginales donde se removilizan cantos desecados que se entremezclan con materiales dolomícriticos o debidos a aportes externos que introducen minerales heredados. La intercalación de dolomícritas con lutitas se interpretaría entonces como el resultado de episodios de expansión-retracción alternantes.

Teniendo en cuenta criterios litológicos, es posible diferenciar en este episodio dos microfacies:

Microfacies dolomítica

En la serie margosa (P.1) las dolomícritas, con diverso grado de retrabajamiento (intradolomícritas), alternan con niveles también dolomícriticos en los que se identifican cantos carbonáticos constituidos por calcita y dolomita, así como cantos lutíticos de composición paligorskítica y sílice amorfa asociada. Estos resultados indican la actuación en zonas marginales de procesos de dedolomitización, con la consiguiente formación de calcita neomórfica, y de un notable incremento de la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en las aguas intersticiales. Los cantos de lutitas paligorskíticas estarían, por tanto, en relación con sedimentos lutíticos sometidos a procesos de desecación en un ambiente de llanuras de fangos (mud flat), probablemente influidos por los procesos de dedolomitización anteriormente comentados. La identificación en algunos cantos seudoesparíticos de cementos arcillosos intersticiales parecen apoyar tal origen.

En la serie dolomítica (P.2), los niveles con cantos removilizados son menos frecuentes mostrando, además, carácter calcítico. En la base de la serie se observan procesos de dedolomitización incipiente en los niveles dolomícriticos intercalados o depositados sobre materiales lutíticos; a techo, y conforme se incrementan los rasgos de desecación, las texturas de dedolomitización desaparecen paulatinamente.

Microfacies lutítica

Los niveles lutíticos de la serie dolomítica (P.2) muestran una asociación de minerales de la arcilla típicamente heredada (esmeclita-ilita-caolinita), lo que permite establecer un carácter de aporte para estos materiales. Además, el incremento en cuarzo y cuarcita, así como el aspecto removilizado de la dolomícrita englobada confirman este origen, lo que se interpretaría entonces como el resultado de una fase expansiva del lago.

En la serie margosa (P.1), sin embargo, las lutitas intercaladas entre las dolomícritas muestran una composición muy diferente con predominio de paligorskita, indicios de ilita y, ocasionalmente, esmeclitas con escaso grado de ordenamiento. Pese a su composición,

existen claras evidencias que indican que estos niveles fueron el resultado de la decantación de materiales de aporte.

A techo, estos niveles lutíticos muestran abundantes signos de removilización y desecación, lo que puede interpretarse como consecuencia de una etapa reactiva rápida, como atestigua la presencia de varias generaciones de paligorskita, identificadas en los estudios de microfábrica y confirmadas petrográficamente.

De lo reseñado anteriormente para este episodio medio, se deduce que la acción de los procesos retrodiagenéticos (dedolomitización) ha sido más intensa en la serie margosa que en la dolomítica, lo que corrobora la asociación de minerales de la arcilla en una y otra serie.

Si como se ha establecido previamente, se asume que el origen de los niveles lutíticos es debido a aportes, es posible establecer una secuencia de formación de paligorskita que dependerá no sólo de la disponibilidad de fases silico-alumínicas heredadas, sino también del enriquecimiento en magnesio en las soluciones intersticiales, como resultado de los procesos de dedolomitización. Desde su estado inicial al final, la secuencia quedaría establecida como sigue:

(Esmectita-ilita-caolinita)→Paligorskita-(ilita-esmectita)→Paligorskita-(ilita).

Episodio superior

El incremento notable en calcita, debido a procesos de dedolomitización y a la inclusión de cantos calcáreos, indican un cambio brusco de las condiciones sedimentológicas bajo las que se han originado los niveles de este episodio. Estas pueden interpretarse como una etapa de progresivo endulzamiento del medio por entrada de aguas meteóricas, en relación con aportes de nuevos materiales. La implantación de rasgos progresivamente más marginales a techo de este episodio, indica una fase reactiva importante del ambiente lacustre, que permite inferir una modificación sustancial de las condiciones climáticas y actividad tectónica en el área considerada.

En consecuencia, y desde un punto de vista sedimentológico, los materiales estudiados guardan gran similitud con los descritos por diversos autores (McLean *et al.*, 1972; Trauth, 1977; Martín Pozas *et al.*, 1983; Pozo *et al.*, 1985a) en ambientes lacustres someros en los que son frecuentes las alternancias de materiales dolomíticos y lutíticos con elevados contenidos en sepiolita y paligorskita.

El hecho de que la paligorskita se encuentre asociada a materiales dolomíticos ha sido frecuentemente reseñado en la bibliografía (Callen, 1984). Si bien en ambientes lacustres existe una falta de modelos adecuados que justifique la génesis de dolomita, tanto el modelo Coorong (Borch *et al.*, 1975) como el de

«bombeo evaporítico» (Hsu y Siegenthaler, 1969) han adquirido cierta relevancia. En nuestro caso, el origen de la dolomita, según se ha contrastado petrográficamente, debe interpretarse como el resultado de un proceso de dolomitización temprana similar al descrito por Wolfbauer y Surdam (1974), mediante bombeo evaporítico. Este mecanismo fue ya demostrado por Pozo *et al.* (1986) para litofacies similares próximas a la localidad de Poblete, a unos 25 km al SE de la zona aquí estudiada. Inicialmente, el carbonato habría sido una calcita (LMC) de carácter micrítico depositada en un ambiente lacustre somero de aguas dulces moderadamente alcalinas (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) donde tendría lugar el desarrollo de abundante fauna lacustre (ostrácodos y gasterópodos), hecho contrastado por la presencia de bioclastos en la serie dolomítica y en el techo de la margosa. El paso a condiciones de mayor aridez (etapa seca) da lugar al predominio de la evaporación sobre la pluviosidad, lo que se traduciría en un período de retracción de la línea de costa lacustre, que dado su carácter somero dejaría expuestas grandes superficies de fangos carbonáticos (mud flat), donde el bombeo evaporítico de aguas intersticiales alcalinas con relaciones ($\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+} > 7$) (Muller y Fostner, 1975), propiciaría la dolomitización de los fangos micríticos precursores (Surdam y Stanley, 1979). La ausencia de yeso o sus pseudomorfo en los materiales estudiados indica una escasa o nula participación de los sulfatos, lo que habría favorecido la dolomitización (Baker y Kastner, 1981).

La alternancia de dolomicritas con rasgos de emergencia (desecación y retrabajamiento) en diverso grado, niveles dolomíticos con cantos y lutitas, se interpretaría como el resultado de sucesivas fases de expansión y retracción del lago bajo una dinámica lacustre similar a la reseñada por Smoot (1983) en materiales dolomíticos de la formación Wilkins Peak (U.S.A.). Según este modelo, durante los períodos expansivos del lago, se depositarían los materiales texturalmente más finos (lutitas) como resultado del desbordamiento de charcas periféricas, o también de materiales distales de llanura de inundación (Sheet Floods) en períodos húmedos con sedimentación de carbonatos sometidos a procesos de dolomitización en etapas de mayor aridez. Características sedimentológicas similares a las reseñadas han sido descritas para ambientes lacustres pluviales (Wells, 1983) y complejos de tipo «Playa Lake» (Eugster y Hardie, 1975). La ausencia de materiales salinos en los sondeos estudiados, parece indicar que el ambiente de sedimentación sería similar al mencionado en primer lugar.

Por otra parte, la acción de aguas meteóricas sobre los materiales dolomíticos durante los períodos de mayor humedad, darían lugar a la inestabilización de la dolomita, liberación de Mg^{2+} al medio y la consiguiente formación de calcita (LMC) neomórfica (Smoot, 1978). Este hecho adquiere especial relevancia

en el episodio superior diferenciado en este trabajo, que se interpreta como un cambio paleoclimático hacia condiciones de menor confinamiento. Estos procesos de dedolomitización y la existencia de sílice amorfa (silicificación) en los materiales dolomíticos indica, de acuerdo con Chafetz (1982), procesos de alteración superficial en relación con episodios retrodiagenéticos.

Sintetizando, es posible afirmar que las series litológicas estudiadas se ubican en un subambiente de llanura de fangos (Mud Flat) correspondiente a un complejo lacustre pluvial con estaciones alternantes de humedad y aridez. La diferencia más acusada entre las dos series litológicas estudiadas estriba en el mayor contenido en arcillas neoformadas, paligorskita especialmente, en el sondeo P.1, que se relaciona con una mayor actuación de los procesos retrodiagenéticos; estas condiciones parecen venir motivadas principalmente por la entrada de aportes que introducen minerales heredados. En el sondeo P.2, la frecuente presencia de bioclastos a lo largo de toda la serie litológica, así como el carácter incipiente de los minerales neoformados (sepiolita y paligorskita), parece relacionarse mejor con una menor actuación de los procesos de dedolomitización, lo que justificaría el carácter heredado de los minerales de la arcilla en sus niveles lutíticos. Destaca a este respecto, como a techo, donde existen evidencias claras de importantes procesos de dedolomitización, predomina la paligorskita con excelente cristalinidad, similar a las observadas en el sondeo P.1. De forma global, es posible establecer una clara relación entre sepiolita y materiales sometidos a desecación durante períodos de aridez importantes, y paligorskita con niveles sometidos a desecación tras la entrada de minerales heredados durante períodos de mayor humedad (aportes).

Consideraciones genéticas

Los resultados obtenidos en el estudio de la mineralogía de arcillas indican la presencia de dos tipos de asociaciones de origen diferente; así, se interpretan como minerales heredados la illita, esmectita y caolinita, correspondiendo el área madre a los materiales paleozoicos que bordean la cubeta de Piedrabuena. El segundo tipo de asociación, correspondiente a sepiolita y paligorskita, son el resultado de procesos diagenéticos, con diferencias significativas en lo que se refiere a sus mecanismos de formación.

La formación de sepiolita en etapas de aridez acusada sería de tipo intrasedimentaria, similar a la descrita por Pozo (1987) en microfacies similares de la Cuenca del Duero. Las condiciones físico-químicas para la formación de sepiolita han sido simuladas, experimentalmente, por diversos autores (Siffert y Wey, 1962; Wollast *et al.*, 1968; La Iglesia, 1978); éstos,

coinciden en señalar que en condiciones de presión y temperatura normales se requiere una alcalinidad alta con $\text{pH} > 8$ y actividades de sílice y magnesio suficientes como para superar su producto de solubilidad. Además, es imprescindible la ausencia de aluminio en solución o en fases reactivas en las mencionadas condiciones físico-químicas (Starkey y Blackmon, 1979). Estas condiciones justifican que la sepiolita identificada se encuentre asociada especialmente a materiales dolomíticos, estando ausente en los niveles o cantos lutíticos. Por otra parte, la génesis de sepiolita reseñada en ambientes continentales se ha interpretado habitualmente como debida a precipitación directa a partir de las soluciones. Los resultados obtenidos en este trabajo parecen indicar, sin embargo, que la sepiolita se forma utilizando un soporte de sílice amorfa en un medio con elevado contenido en magnesio en solución; posiblemente, este mecanismo tendría lugar a partir de un silicato magnésico amorfo hidratado como precursor (complejo magnésico de Williams *et al.*, 1985) que, en etapas de desecación y, por tanto, polimerización favorecida, originaría la sepiolita. Esta hipótesis parece quedar confirmada por los estudios químicos, mineralógicos, texturales y de microfábrica que indican la presencia de sílice amorfa asociada a dolomita frecuentemente esferoidal y de muy pequeño tamaño ($< 1 \mu\text{m}$); esta característica ha sido recientemente descrita en litofacies similares de Libia por Amiri-Garrousi (1988).

En los materiales estudiados, la paligorskita es el mineral de la arcilla predominante, encontrándose asociada a dos tipos litológicos:

a) Dolomicritas afectadas por procesos retrodiagenéticos de dedolomitización. En estos niveles, se observa una íntima relación entre la intensidad del proceso y el ordenamiento de la paligorskita.

b) Lutitas de composición paligorskítica, con evidencias claras de haber sido aportes, como indica la presencia de minerales de la arcilla heredados y terrígenos. En estos niveles destaca el excelente orden de la paligorskita como indica su diagrama de polvo desorientado (fig. 6) y morfología estudiada por microscopía electrónica de transmisión (L—3.f).

De las diversas hipótesis que se han establecido hasta la actualidad y, de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, interpretamos la génesis de paligorskita como resultado de un proceso de disolución-precipitación a expensas de fases sílico-alumínicas y en especial de esmectitas dioctaédricas (El-Prince *et al.*, 1979; Velde, 1985; Martín de Vidales *et al.*, 1987a), donde la presencia de sílice opalina parece jugar un papel importante para la formación de este mineral. En este sentido, (Wilding *et al.*, 1977) indican que la sílice opalina puede presentar en su composición diversos elementos entre los que se encuentran magnesio y aluminio, que pueden llegar a alcanzar hasta 1,48% y 3,22%, respectivamente. Esta relación entre

silice y paligorskita ha sido reseñada recientemente por Pozo *et al.* (1985b) y Martín de Vidales *et al.* (1988) en materiales carbonáticos en la zona central de la Cuenca de Madrid. Estos últimos, ponen de manifiesto también que, de acuerdo con el carácter di o trioctaédrico de la esmectita precursora, se propicia la formación de paligorskita o sepiolita, respectivamente. En un sentido similar, Galán y Castillo (1984) indican que, en uno de los cuatro tipos generales de depósitos de paligorskita y sepiolita representado por la pequeña cuenca tectónica de Torrejón (Cáceres), la paligorskita parece haberse formado mediante un mecanismo de disolución-precipitación a partir de clorita de origen metamórfico.

Singer (1979, 1984) es contrario a la hipótesis de un origen diagenético de la paligorskita a partir de la «transformación» (s.s) de esmectita, aduciendo que este mecanismo requeriría una energía lo suficientemente elevada como para permitir la rotura de enlaces Si-O-Si suficientes que, tras la inversión de los tetraedros, se adquiriese la estructura de la paligorskita. Los correspondientes cálculos termoquímicos indican que, ciertamente, esta «transformación» no puede producirse en las condiciones geoquímicas normales por las que se rigen los sedimentos continentales. Esta conclusión, únicamente imposibilita una transformación estrictamente al estado sólido, no impidiendo una solubilización parcial de esmectita dioctaédrica en medios con elevada alcalinidad y alta actividad de Mg^{2+} (aq.), y posterior formación de paligorskita (Martín de Vidales *et al.*, 1987a y b). Por otra parte, en ambientes como el estudiado, con condiciones de alcalinidad importantes, la precipitación directa de paligorskita se encontraría inhibida, ya que el aluminio se coordinaría tetraédricamente en lugar de hacerlo octaédricamente como requiere el mineral (De Kimpe *et al.*, 1961), a menos que el aluminio octaédricamente coordinado fuese «heredado» directamente a partir de la estructura esmectítica precursora (Martín de Vidales y Tazaki, en preparación).

Diversos autores han puesto de manifiesto que existen evidencias termoquímicas que indican que la paligorskita es estable con respecto a la esmectita dioctaédrica en medios con elevada actividad de magnesio y silice en solución, así como $pH > 8$ (Weaver, 1984). Estas condiciones confirman la interrelación entre esmectita y paligorskita en episodios diagenéticos tempranos, observados por Pozo *et al.* (1986) en materiales similares del Campo de Calatrava.

En este contexto, destacan los recientes resultados obtenidos por Tazaki *et al.* (1986, 1987), en el estudio de sedimentos marinos ricos en montmorillonita y paligorskita, donde muestran mediante diversas técnicas (EDX, SIMS y HRTEM) cómo la paligorskita se desarrolla a partir de la esmectita. Sus estudios realizados por microscopía electrónica de alta resolución indican que la formación de paligorskita se inicia por

crecimiento radial de fibras cortas sobre las superficies de la esmectita, sugiriendo la posibilidad de un crecimiento inducido. Por otra parte, los espaciados a 4.0-4.1 Å son característicos de los estadios iniciales (esmectita), transicionales y finales (paligorskita).

La composición mineralógica de los materiales estudiados, donde destaca la presencia de paligorskita, esmectita, dolomita y calcita, sus características químicas, relaciones texturales y de microfábrica, sugieren una relación genética que parece ajustarse a la propuesta por Weaver y Beck (1977):



Estos autores no indican en qué condiciones se favorece esta reacción que, en nuestro caso, interpretamos como el resultado de procesos de dedolomitización con formación de calcita de bajo contenido en magnesio (LMC) con liberación de Mg^{2+} (aq); en estas condiciones, de acuerdo con los mecanismos anteriormente propuestos, se formaría paligorskita a expensas del precursor esmectítico.

Los resultados obtenidos en los estudios de textura y microfábrica parecen confirmar la formación de paligorskita con posterioridad a la dolomita, especialmente tras la entrada de aportes que introducen minerales heredados, así como su dependencia de la dedolomitización en áreas marginales, con el consiguiente incremento de la relación Mg/Ca.

La fuente de los constituyentes que aportan los elementos necesarios para la génesis de sepiolita y paligorskita se ubicaría en los materiales paleozoicos (cuarcítico-pizarrosos) que bordean la cubeta de Piedrabuena, conforme con el modelo propuesto por Pozo *et al.* (1986), en zonas próximas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto «Ambientes sedimentarios y diagenéticos de rocas silíceas» subvencionado por la C.I.C.I.T. (PB 87-0264). Se agradece al Dr. J. A. Medina su colaboración en la realización de las fotos de MEB.

Referencias

- Amiri-Garroussi, K. (1988). Eocene spheroidal dolomite from the Western Sirte Basin, Libya. *Sedimentology*, 35, 577-585.
- Ancochea, E. (1983). *Evolución temporal y espacial del volcanismo reciente de España Central*. Tesis doctoral 203/83. Editorial de la Universidad Complutense. Madrid. 255 pp.
- Baker, P. A. y Kastner, M. (1981). Constrains on the formation of sedimentary dolomite. *Science*, 213, 214-216.
- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis doctoral. Universidad de Granada. Secretaría de Publicaciones. 309 p.

- Bergamín, J. F. (1986). Prospección gravimétrica del Campo de Calatrava (Ciudad Real). *Rev. Mat. Proc. Geol.*, 4, 185-202.
- Bergamín, J. F.; Carbo, A.; Santa Teresa, I. y Cadavid, S. (1983). Geometría en profundidad del afloramiento volcánico de Piedrabuena (Ciudad Real) en base a datos gravimétricos. *Studia Geológica Salmanticensis*, 27, 225-236 pp.
- Borch, C. Van der; Lock, D. E. y Schwebel, D. (1975). Ground-water formation of dolomite in the Coorong Region of South Australia. *Geology*, 3, 283-285.
- Callen, R. A. (1984). Clays of the palygorskite-sepiolite group: Depositional environment, age and distribution. En: *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. (A. Singer y E. Galán, eds.). *Developments in Sedimentology*, 37, 1-37. Elsevier.
- Chafetz, H. S. (1972). Surface diagenesis of limestones. *J. Sed. Petrol.*, 42, 325-329.
- DeKimpe, R. C.; Gastuche, M. C. y Brindley, G. W. (1961). Ionic coordination in aluminosilicic gels in relation to clay mineral formation. *Amer. Miner.*, 46, 1370-1381.
- El Prince, A. M.; Mashhady, A. S. y Aba-Husayn, M. M. (1979). The occurrence of pedogenic palygorskite (attapulgit) in Saudi Arabia. *Soil Sci.*, 128, 211-218.
- Eugster, H. P. y Hardie, L. A. (1975). Sedimentation in an playa-lake complex: the Wilkins Peak Member of the Green River Formation of Wyoming. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 86, 319-334.
- Galán, E. y Castillo, A. (1984). Sepiolite-Palygorskite in Spanish Tertiary Basins: Genetical Patterns in Continental Environments. En: *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. (A. Singer y E. Galán, eds.). *Developments in Sedimentology*, 37, 87-124. Elsevier.
- Goldsmith, J. L. y Graf, D. L. (1958). Relations between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *Amer. Miner.*, 43, 84-101.
- Hasimoto, I. y Jackson, M. L. (1960). Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Proc. 7th Conf. Clays and Clay Miner.* London, Pergamon Press, Oxford. 102-113.
- Hsu, K. S. y Siegentheler, C. (1969). Preliminary experiments on hydrodynamic movements induced by evaporation and their bearing on dolomite problem. *Sedimentology*, 12, 11-25.
- Jackson, M. L. (1985). *Soil Chemical Analysis-Advanced Course*. 2nd edition, 11th printing. Published by author. Madison, Wis. 53705. USA.
- La Iglesia, A. (1978). Síntesis de sepiolita a temperatura ambiente por precipitación homogénea. *Bol. Geol. Min.*, 89, 258-265.
- Lapaquellerie, Y. (1987). Utilisation de la diffractométrie X pour la détermination des constituants amorphes dans les sédiments marins (silice biogène et cendres volcaniques). *Clay Miner.*, 22, 457-463.
- Machens, E. (1954). *Stratigraphie und tektonik der südöstlichen Iberischen Meseta im Bereich des oberen Guadiana*. Unveröff. Diss. Math. Naturwiss. fak. Univ. Münster, 1735.
- Martín de Vidales, J. L.; Jiménez, R. y Guerra, A. (1987a). Pedogenic significance of palygorskite in paleosols developed on terraces of the river Tajo (Spain). En: *Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface*, 535-548. (R. Rodríguez Clemente y Y. Tardy, eds.). C.S.I.C. Madrid.
- Martín de Vidales, J. L.; Galván, J.; Arregui, M. y Jiménez, R. (1987b). Origen de palygorskita. Un modelo paleoedafodiagenético. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 10-1, 44-45.
- Martín de Vidales, J. L.; Pozo, M.; Medina, J. A. y Leguey, S. (1988). Formación de sepiolita-palygorskita en litofacies lutítico-carbonáticas en el sector de Borox-Esquivias (Cuenca de Madrid). *Estudios Geol.*, 44, 7-18.
- McLean, S. A.; Allen, B. L. y Craig, J. R. (1972). The occurrence of sepiolite and attapulgit on the southern High Plains. *Clays and Clay Miner.*, 20, 143-149.
- Martín Pozas, J. M.; Martín Vivaldi, J. M. y Sánchez Camazano, M. (1983). El yacimiento de Sepiolita-Paligorskita de Sacramento, Segovia. *Bol. Geol. Min.*, 94, 113-120.
- Martín Pozas, J. M.; Martín Vivaldi, J. M. y Navarrete, J. (1985). Occurrence of fibrous minerals in the Tertiary of La Alameda, Ciudad Real, Spain. *Miner. et Petr. Acta*, 29-A, 349.
- Molina, E. (1975). Estudio del Terciario superior y del Cuaternario del Campo de Calatrava (Ciudad Real). *Trabajos Neógen-Cuatern.*, 3, 1-106.
- Muller, G. y Fostner, U. (1975). Recent dolomite formation in non-marine environment. *IX Int. Congress of Sedimentology*, Niza, 101-106.
- Pozo, M.; Caramés, M.; Doval, M. y Rodas, M. (1985a). Distribución y evolución de los minerales de la arcilla en ambientes sedimentarios de las Facies Cuesta (Sector Centro-Meridional de la Cuenca del Duero). *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 8, 247-255.
- Pozo, M.; Medina, J. A. y Leguey, S. (1985b). Mineralogénesis de palygorskita en la zona central de la Cuenca de Madrid. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 8, 271-283.
- Pozo, M.; Martín de Vidales, J. L.; Medina, J. A. y Leguey, S. (1986). Evolución de minerales de la arcilla de tipo esmectita-palygorskita en materiales carbonáticos del Campo de Calatrava (Ciudad Real). *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 9, 31-42.
- 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. Universidad Autónoma de Madrid. 536 p. (Inédita).
- Schultz, L. G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geological Survey Prof. Paper*, 391-C, 31 p.
- Siffert, B. y Wey, R. (1962). Shynthese d'une sepiolite a temperature ordinaire. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 254, 1460-1462.
- Singer, A. (1979). Palygorskite in sediments: detrital, diagenetic or neofomed. A critical review. *Geol. Rund.*, 68, 996-1008.
- Singer, A. (1984). Pedogenic Palygorskite in the Arid Environment. En: *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. (A. Singer y E. Galán, eds.). *Developments in Sedimentology*, 37, 169-177. Elsevier.
- Smoot, J. P. (1978). Origin of the carbonate sediments in the Wilkins Peak Member of the lacustrine Green River Formation (Eocene), Wyoming, U.S.A. En: *Modern and Ancient Lake Sediments*. (A. Matter and M. E. Tucker editors). Int. Assoc. Sed., Special Publication nº 2, 109-127.
- Smoot, J. P. (1983). Depositional subenvironments in an arid Closed Basin; the Wilkins Peak Member of the Green River Formation (Eocene), Wyoming, U.S.A. *Sedimentology*, 30, 801-827.
- Starkey, H. C. y Blackmon, P. D. (1979). Clay mineralogy of pleistocene Lake Tecopa, Inio Country, California. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, 1061. 34 pp.
- Surdam, R. C. y Stanley, K. O. (1979). Lacustrine sedimentation during the culminating phase of Eocene Lake Gosiute, Wyoming. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 90, 93-110.
- Tazaki, K.; Fyfe, W. S. y Ross, G. (1986). Palygorskite formed on montmorillonite in North Pacific Deep-sea sediments. *Clay Science*, 6, 197-216.
- Tazaki, K.; Fyfe, W. S.; Tswi, M. y Katayama, K. (1987).

- TEM observations of the smectite-to-palygorskite transition in Deep Pacific Sediments. *Appl. Clay Science*, 2, 233-240.
- Trauth, N. (1977). Argiles évaporitiques dans les sédimentation carbonates et épicontinentale tertiaire. Bassin de Paris, Morroiron et Salinelles (France), Ibel Ghassoul (Marroc). *Sciences Geol. Mem.*, 49, 1-195.
- Van der Marel, H. W. (1966). Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 12, 96-138.
- Velde, B. (1985). *Clay Minerals. A Physico-Chemical Explanation of their Occurrence*. Developments in Sedimentology, 40, 427 p. Elsevier.
- Warne, S. (1962). A quick field or laboratory staining scheme for the differentiation of the major carbonate minerals. *J. Sed. Petrol.*, 32, 29-38.
- Weaver, C. E. y Pollard, L. D. (1973). *The Chemistry of Clay Minerals*. Developments in Sedimentology, 15, 213 p. Elsevier. Amsterdam.
- Weaver, C. E. y Beck, K. C. (1977). Miocene of the S.E. United States: A model for chemical sedimentation in a perimarine environment. *Sedimentary Geol.*, 17, 1-234.
- Weaver, C. E. (1984). Origin and Geologic Implications of the Palygorskite Deposits of the S.E. United States. En: *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. (A. Singer y E. Galán, eds.). Developments in Sedimentology, 37, 39-58. Elsevier.
- Wells, N. A. (1983). Carbonate deposition, physical limnology and environmentally controlled chert formation in Paleocene-Eocene Lake Flagstaff, Central Utah. *Geology*, 34, 263-296.
- Wilding, L. P.; Smeck, N. E. y Drees, L. R. (1977). Silica in Soils: Quartz, Cristobalite, Trydimite and Opal. En: *Minerals in Soil Environments*, 471-552. (J. B. Dixon y S. B. Weed, eds.). Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin. U.S.A.
- Williams, L. A.; Parks, G. A. y Crerar, D. A. (1985). Silica diagenesis. I. Solubility Controls. *J. Sed. Petrol.*, 50, 301-311.
- Wolfbauer, C. A. y Surdam, R. C. (1974). Origin of non-marine dolomite in Eocene Lake Gosiute, Green River Formation Basin, Wyoming. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 85, 1733-1740.
- Wollast, T. R.; Mackenzie, F. T. y Bricker, D. P. (1968). Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth-surface conditions. *Amer. Miner.*, 53, 1645-1661.

Recibido el 1 de marzo de 1989
 Aceptado el 23 de junio de 1989