

Los minerales fibrosos de la arcilla desde el área fuente (Mioceno) hasta su depósito en lagunas hiperalcalinas, Cuenca del Duero

Pablo del Buey Fernández (1, 2*), María Esther Sanz Montero (2), Juan Pablo Rodríguez Aranda (2), Mónica Sánchez Román (3), Fernando Nieto García (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(3) Department of Earth Sciences. Vrije Universiteit Amsterdam. 1081 HV Amsterdam (The Netherlands)

* corresponding author: pablodelbuey@ucm.es

Palabras Clave: MET, Palygorskita, Lutitas, Margas. **Key Words:** TEM, Palygorskite, Mudstones, Marlstones.

INTRODUCCIÓN

La palygorskita (Plg) es un mineral de la arcilla abundante en los ambientes lagunares, en los cuales pueden coexistir partículas detríticas y autigénicas. A consecuencia de esto, el origen de la Plg en ambientes lacustres puede ser controvertido. Así, la identificación del origen de distintas poblaciones de Plg y sus áreas fuentes, es crucial para elucidar condiciones paleoambientales en sistemas lacustres. La cuenca del Duero presenta facies lacustres que contienen paragénesis minerales ricas en Plg. En relación con la autigénesis de Plg se pueden distinguir dos procesos, neoformación y transformación, este último a partir de minerales de la arcilla (Suárez et al., 1994). Los minerales de la arcilla detríticos en sistemas lacustres actuales suelen presentar rasgos texturales de degradación debido a su depósito en nuevas condiciones hidroquímicas, por ejemplo, valores superiores de pH (Millot, 1970). En el caso de la neoformación de los minerales de la arcilla fibrosos, Plg y sepiolita (Sep), la sobresaturación es el parámetro principal de precipitación, favorecido por altos valores de pH (8-9,5), alta relación Mg+Fe/Si y baja P_{CO_2} entre el agua y el sedimento (Galán y Pozo, 2011). El objetivo de esta investigación es analizar los procesos deposicionales de minerales de la arcilla fibrosos, detríticos y autigénicos, en lagunas hiperalcalinas, así como en margas, dolo-margas y lutitas lacustres de edad Miocena (área fuente). Las lagunas son: Bodón Blanco, Caballo Alba y Las Eras. Se caracterizan por presentar valores de pH entre 9 y 11,3; una alta concentración de CO_3^{2-} y Cl⁻ superior a la de SO_4^{2-} aunque existen ligeras diferencias entre ellas, variando entre composiciones de Na⁺-Cl⁻, Na⁺-Cl⁻- SO_4^{2-} - HCO_3^- frecuentes en Caballo Alba y Las Eras y Na⁺- HCO_3^- también en Bodón Blanco (Cabestrero y Sanz-Montero, 2018) y la concentración de K⁺ en disolución es de un orden de magnitud superior en Las Eras.

MATERIALES Y MÉTODOLÓGÍA

El trabajo se llevó a cabo levantando una columna estratigráfica de 9,5 m de espesor en una cantera de edad Miocena a 1 km hacia el NE de la laguna de Caballo Alba, coordenadas 41°14'58.50"N//4°35'38.33" O. Esta sección estratigráfica está compuesta de margas, dolo-margas y lutitas depositadas en un ambiente lacustre. La mineralogía de estos materiales se analizó mediante difracción de rayos-X con la preparación del agregado orientado para favorecer la identificación de los minerales de la arcilla. También fueron estudiadas las paragénesis de minerales de la arcilla de 26 muestras de sedimento superficial de las 3 lagunas. Las muestras fueron analizadas en un difractómetro BRUKER D8 Advance, radiación Cu K_α ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) y un rango de 2 a 65° 2 θ , con un tamaño de paso de 0.02° 2 θ y un tiempo de 0,5 s/paso. Para cada muestra, se han obtenido 3 difractogramas: secado al aire, solvatación con etilén-glicol y tratamiento térmico a 550° C durante 2 horas. Por último, se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) las partículas de Plg, Sep y esmectitas (Sme), procedentes de las muestras de margas, dolo-margas y lutitas del Mioceno, además del sedimento superficial de las tres lagunas. Para este fin, se emplearon los microscopios JEOL 3000F (300 kV) y JEOL JEM 2100 (200 kV) del CNME de la UCM y Thermo Fisher Talos F200X (200 kV) del CIC de la UGR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las paragénesis de minerales de la arcilla de la columna estratigráfica de los depósitos del Mioceno lacustre muestran diferencias de muro a techo. La paragénesis completa está constituida por: mica (Mca), caolinita (Kln), clorita (Chl), Sep, Plg y Sme. Solo la asociación Mca-Kln-Plg es ubicua en toda la sección estratigráfica. La paragénesis completa sin Sme se reconoce en las margas y las dolo-margas, en cambio, las lutitas del techo de la serie presentan contenidos notables de Sme junto con Mca, Kln y Plg. En relación con las paragénesis de minerales de la arcilla de las 3 lagunas existen diferencias notables. En Caballo Alba, la paragénesis está compuesta por Mca, Kln, Chl, Plg y Sme siendo la abundancia relativa de Sme ($\leq 45\%$) superior a la registrada en las rocas del Mioceno. En Bodón Blanco, la abundancia de Sme es más baja ($\leq 10\%$) y en Las Eras es indetectable. En relación con la abundancia relativa de Sep en las lagunas siempre es inferior al 10% y está irregularmente distribuida.

La cristalografía y las imágenes de MET de Plg, tanto de las rocas lacustres del Mioceno como de los sedimentos actuales de las lagunas, permiten distinguir poblaciones de Plg detríticas y autigénicas. Las características cristalográficas permiten distinguir 4 grupos: Plg ricas en aluminio, ricas en hierro, magnésicas y Plg comunes (mayor contenido de Mg que de ^{VI}Al y presencia de vacancias) o ideales (contenidos similares de ^{VI}Al y Mg). Las composiciones cristalográficas de las Plg detríticas de las 3 lagunas son equivalentes a las de las Plg de las margas miocenas, es decir, fundamentalmente composiciones de comunes a ideales. Además, las Plg detríticas tienen grados de agregación de las fibras más desarrollados que las autigénicas, siendo las primeras agregados de cristales aciculares y con hábito tabular de entre 25 a 80 nm de espesor. El grosor y la morfología recta y estirada de las partículas son coincidentes con las morfologías observadas en las rocas miocenas. Por último, los agregados de cristales aciculares heredados presentes en las lagunas presentan signos de erosión en los bordes de partícula por degradación.

Las Plg autigénicas presentan composiciones más extremas, están enriquecidas en algún catión octaédrico (Al, Mg o Fe) y muy pocas tienen composición común o ideal. Generalmente presentan hábitos aciculares entre 6 a 18 nm de anchura y agregados de cristales aciculares entre 23 a 32 nm. Por su parte, el origen de las Plg alumínicas puede estar ligado a procesos de transformación con Sme. En cambio, las Plg ricas en Fe^{3+} están presentes únicamente en Caballo Alba, donde la autigénesis de Sme es bastante activa respecto a las otras dos lagunas. Estas Sme de composición saponítica, analizadas mediante MET, compiten por el Mg^{2+} con las Plg que, comparativamente se enriquecen en Fe^{3+} $[(Si_7 Al_1) O_{20} (Al_{0.57} Mg_{2.78} Fe_{0.8}) (Ca_{0.21} K_{0.19} Na_{0.72}) (OH)_2 \cdot (OH_2)_4 \cdot 4H_2O]$. Este proceso también se observa en las lutitas a techo de la columna estratigráfica del Mioceno, donde las Plg coexisten con Sme de composición montmorillonítica y en este caso, las Plg no alcanzan composiciones tan extremas en Fe^{3+} . A diferencia del Mioceno, las Chl en los ambientes lacustres alcalinos actuales tienden a disolverse y por efecto del pH básico, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} (Lowston et al., 2005), presumiblemente quedando a disposición de las Plg neoformadas. Akbulut y Kadir, (2003) describieron una paragénesis similar de saponita magnésica y Plg rica en Fe^{3+} en lagos alcalinos turcos del Neógeno.

La composición cristalográfica y descripción textural permiten diferenciar el origen detrítico o autigénico de las Plg y constituyen un buen indicador geoquímico para interpretar el pH y las paragénesis de minerales de arcillas neoformadas en sucesiones lacustres tanto fósiles como actuales. La asociación Plg-Sme determina la concentración de Fe^{3+} en la primera en función de la especie mineralógica de Sme.

REFERENCIAS

- Akbulut, A. & Kadir, S. (2003): The geology and origin of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of the Serinhisar-Acipayam Basin, Denizli, SW Turkey. *Clay Clay Mineral.*, **51**, 279-292.
- Cabestrero, Ó. & Sanz-Montero, M.E. (2018): Brine evolution in two inland evaporative environments: influence of microbial mats in mineral precipitation. *J. Paleolimnol.*, **59**, 2, 139-157.
- Galán, E. & Pozo, M. (2011): Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings. in: "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials." E. Galán & A. Singer, eds. Elsevier, New York, 3, 125-166.
- Lowson, R.T., Josick-Comarmond, M.C., Rajaratnam, G., Brown, P.L. (2005): The kinetics of dissolution of chlorite as a function of pH and at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **69**, 7, 1687-1699. DOI:10.1016/j.gca.2004.09.028
- Millot, G. (1970): *Geology of Clays*. Springer-Verlag, London. 429 p.
- Suárez, M., Robert, M., Elsass, F., Martín-Pozas, J.M. (1994): Evidence of precursor in the neoformation of palygorskite-new data by analytical electron microscopy. *Clay Mineral.*, **29**, 255-264.