

Prav. T.  
23/87



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
Departamento de Mineralogía y Petrología



\*

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra  
CSIC - Universidad de Granada

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
Facultad de Ciencias  
Fecha ..... 29-6-98 .....  
ENTRADA NUM. ..... 2205 .....

DEPÓSITOS TERCIARIOS DE PALIGORSKITA EN  
CUENCAS CIRCUM-MEDITERRÁNEAS  
(MARUECOS, ESPAÑA, TÚNEZ).  
MINERALOGÍA, GEOQUÍMICA Y GÉNESIS

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
N.º Documento 613449929  
N.º Copia 15417579

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
24 JUN. 1998  
COMISION DE DOCTORADO

Memoria que, para optar al grado de Doctor, presenta

Aziza Ben Aboud  
Granada, Junio 1998

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
COMISION DE DOCTORADO

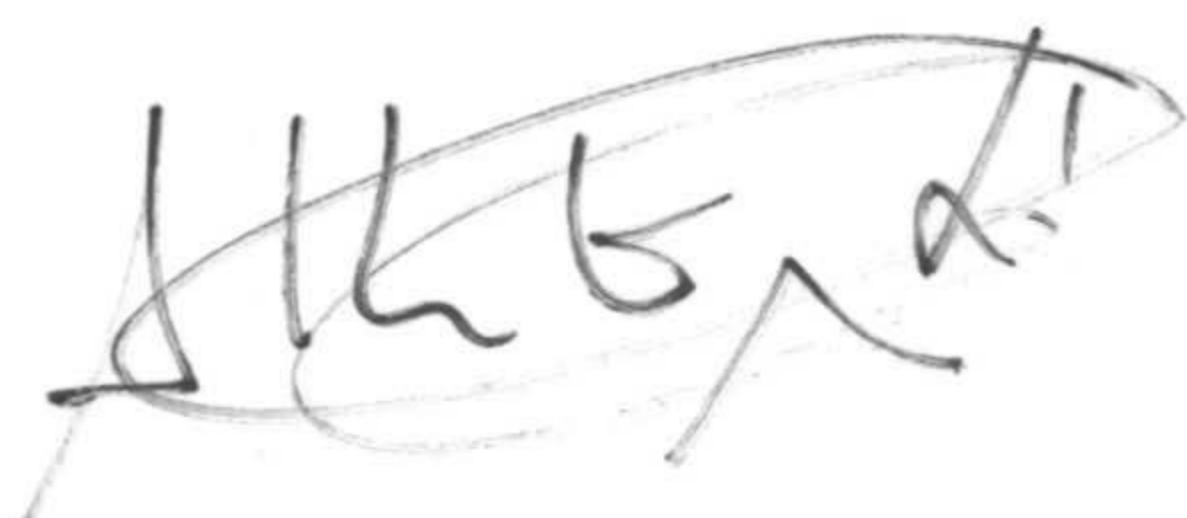


Alberto López Galindo, Colaborador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, adscrito al Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra,

CERTIFICA:

Que el trabajo titulado "*Depósitos terciarios de paligorskita en cuencas circum-mediterráneas (Marruecos, España, Túnez). Mineralogía, geoquímica y génesis*", que presenta D<sup>a</sup> Aziza Ben Aboud para optar al grado de Doctor, ha sido realizada en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada y en el Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, bajo mi dirección.

En Granada, a veintidós de junio de mil novecientos noventa y ocho.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alberto López Galindo', written in a cursive style.

Alberto López Galindo



Los estudios llevado a cabo en esta tesis doctoral se inscriben en el cuadro de los proyectos AMB93-0794 (CICYT), PB95-1271-C02-01 (DGES) y el Grupo RNM-0179 (Junta de Andalucía). Paralelamente, se dispone de proyectos de cooperación entre España y Marruecos (Ministerio de Asuntos Exteriores) y entre España y Túnez (Subdirección General de Cooperación con Países Arabes y Mediterráneos, CSIC).



*A mis padres y a mi hermano*



## RESUMEN

Las paligorskitas estudiadas en este trabajo aparecen en sedimentos terciarios continentales acumulados en ambientes lacustres o de inundación fluvial bajo un clima árido o semi-árido. Los materiales se localizan en las cuencas del Tajo y Ebro (España), en el flanco norte et sur del Alto Atlas Occidental (zona de Imin'Tanout y cuenca de Erguita), en el Alto Atlas Central (cuenca de Ouarzazate) y zona marginal meridional del Alto Atlas (Toundout) (Marruecos), en Túnez meridional (Bou-Loufa y Jebel Hamri) y, finalmente, en Túnez central (Jebel Rhéouis y Jebel Lessouda). Las arcillas paligorskíticas se han estudiado mediante difracción de rayos X, análisis químicos, análisis granulométrico y microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

Las fases minerales identificadas son, esencialmente, filosilicatos, carbonatos y cuarzo. Las arcillas presentes son illita, interstratificados illita-esmectita, esmectita aluminica, esmectita magnésica, caolinita y clorita. Ocasionalmente aparecen zeolitas (clinoptilolita), sulfatos (yeso y celestina), fosfatos (apatito) y ópalo.

El estudio mineralógico ha permitido agrupar los diferentes depósitos en cuatro tipos:

- El grupo más rico en filosilicatos incluye a los depósitos de Turón, Torrejón y Aït Ben Hadou, acumulados durante el Mio-Plioceno.
- El grupo más rico en carbonatos está formado por los depósitos de Bou-Loufa y Toundout, el primero de edad Eocena, en tanto que el segundo es del Mio-Plioceno.
- Un grupo de composición intermedia, que incluye a Gabasa, Jebel Rhéouis y Jebel Lessouda, todos ellos de edad comprendida entre el Eoceno y el Oligoceno.
- El grupo que contiene más minerales detríticos está constituido por los depósitos de Ida Ou Gaïlal, Imin'Tanout y Jebel Hamri, de edad igualmente Eoceno-Oligoceno

A excepción del afloramiento de Toundout, existe cierta analogía composicional y temporal entre todos estos depósitos. No obstante, se debe destacar que, en Marruecos, y durante el Mio-Plioceno, los depósitos de paligorskita se han formado bajo condiciones de sedimentación diferentes, una carbonatada y otra filosilicatada.

Las correlaciones entre las distintas variables geoquímicas y mineralógicas ponen de manifiesto que existe una clara relación bastante estrecha entre el contenido en tierras raras y elementos de transición y el porcentaje medido de filosilicatos de carácter detríticos. Las cantidades de los elementos citados en la estructura de la paligorskita son intermedias entre el contenido presente en las fases claramente neoformadas y las de carácter detrítico. Estos datos geoquímicos, junto con los elevados contenidos de hierro y aluminio presentes en la capa octaédrica de la paligorskita, parecen apoyar la hipótesis de que la genesis de este mineral fibroso está en clara relación con mecanismos de transformación estructural de un precursor aluminosilicatado, que debe tener una naturaleza ilítica y/o esmectítica.

**Palabras claves:** Paligorskita, Marruecos, España, Túnez, Terciario, lacustre, génesis.



## RÉSUMÉ

Les palygorskites qui font l'objet de cette étude apparaissent dans des sédiments tertiaires continentaux qui se sont accumulés dans un environnement lacustre ou fluvio-lacustre sous un climat aride à semi-aride. Les matériaux sont localisés dans les bassins du Tajo et de l'Ebre (Espagne), dans les flancs Nord et Sud du Haut Atlas Occidental (région d'Imin'Tanout et bassin d'Erguïta), dans le Haut Atlas Central (bassin de Ouarzazate) et zone marginale méridionale du Haut Atlas Central (Toundout) (Maroc), comme ils appartiennent à la Tunisie Méridionale (Bou-Loufa et Jebel Hamri) et finalement, à la Tunisie Centrale (Jebel Rhéouis et Jebel Lessouda). Les argiles palygorskites sont étudiés par diffraction des rayons X, analyses chimiques, analyses granulométriques et microscopie électronique (balayage et transmission).

Les phases minéralogiques identifiées sont essentiellement, les phyllosilicates, les carbonates et le quartz. Les argiles présentes sont illite, interstratifiés illite-smectite, Al-smectite, Mg-smectite, kaolinite et chlorite. Occasionnellement, il apparaît des zéolites (clinoptilolite), des sulfates (gypse et célestine), des phosphates (apatite) et de l'opale.

L'étude minéralogique a permis d'agrouper les différents dépôts en quatre types:

- ♦ Le groupe le plus riche en phyllosilicates comprend les dépôts de Turón, Torrejón et Aït Ben Hadou, accumulés durant le Mio-Pliocène.
- ♦ Le groupe le plus carbonaté est formé par les dépôts de Bou-Loufa et Toundout, le premier est d'âge Éocène alors que le deuxième est du Mio-Pliocène.
- ♦ Le groupe de composition intermédiaire qui comprend les dépôts de Gabasa, Jebel Rhéouis et Jebel Lessouda qui sont tous d'âge compris entre Éocène-Oligocène.
- ♦ Le groupe le plus détritique est constitué par les dépôts d'Ida Ou Gaïlal, Imin'Tanout et Jebel Hamri qui datent également de l'Éocène-Oligocène.

A l'exception de l'affleurement de Toundout, il existe une certaine analogie compositionnelle et temporelle entre tous ces dépôts. Toutefois, il faut signaler qu'au Maroc, et durant le Mio-Pliocène, les dépôts de palygorskite se sont formés sous des conditions de sédimentation différentes, une carbonatée et l'autre riche en phyllosilicates.

Les corrélations entre les différentes variables géochimiques et minéralogiques ont mis en évidence qu'il existe une relation nette et assez étroite entre le contenu en terres rares et éléments traces de transition et le pourcentage mesuré des phyllosilicates de caractère détritique. Les quantités de ces éléments dans la structure de la palygorskite sont intermédiaire entre le contenu présent dans les phases clairement néoformées et celles de caractère détritique. Ces données géochimiques avec les contenus élevés en fer et aluminium présents dans la couche octaédrique de la palygorskite, nous amènent à appuyer l'hypothèse que la genèse de ce minéral fibreux est en relation avec les mécanismes de transformation structurale d'un précurseur aluminosilicaté, qui doit être de nature illitique et/ou smectitique.

**Mots clés:** Palygorskite, Maroc, Espagne, Tunisie, Tertiaire, lacustre, genèse.



## INDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>I.1. ALGUNAS GENERALIDADES SOBRE LAS ARCILLAS</b>	3
I.1.1. Consideraciones sobre la estructura de las arcillas	3
I.1.2. Consideraciones sobre la composición octaédrica de las arcillas	4
I.1.3. Formación de las arcillas	4
I.1.3.1. Alteración química – hidrolisis	5
I.1.3.2. Alteración hidrotermal	6
<b>I.2. LAS ARCILLAS FIBROSAS: PALIGORSKITA Y SEPIOLITA</b>	6
I.2.1. Definición e historia	6
I.2.1.1. La paligorskita	6
I.2.1.2. La sepiolita	7
I.2.2. Las variedades morfológicas y estructurales	7
I.2.2.1. La paligorskita	7
I.2.2.2. La sepiolita	7
I.2.3. La estructura de las arcillas fibrosas	7
I.2.4. La composición química de las arcillas fibrosas	9
I.2.4.1. Paso de una estructura laminar a una estructura fibrosa	9
I.2.4.2. Composición octaédrica de las arcillas fibrosas	10
I.2.5. Paragénesis mineral y campo de estabilidad de las arcillas fibrosas	11
I.2.6. Las arcillas fibrosas hidrotermales	12
I.2.6.1. Ambiente marino	12
I.2.6.2. Ambiente continental	13
I.2.7. Las arcillas fibrosas sedimentarias	14
I.2.7.1. Ambiente marino propiamente dicho	14
I.2.7.2. Ambiente peri-marino	15
I.2.7.3. Ambiente continental	16
<b>I.3. LOS PRINCIPALES YACIMIENTOS DE PALIGORSKITA Y SEPIOLITA EN EL MUNDO</b>	22
I.3.1. Introducción	22
I.3.2. La paligorskita del desfiladero de Meigs-Attapulugus-Quincy (Georgia-Florida, USA)	22
I.3.3. La paligorskita y sepiolita de la Península de Yucatán (México)	23
I.3.4. La paligorskita de Australia	23
I.3.5. La paligorskita de la India	23
I.3.6. La paligorskita de Senegal	24



I.3.7. La paligorskita de Rusia	24
I.3.8. La sepiolita de Estados Unidos	24
I.3.9. La sepiolita de Turquía	25
I.3.10. La sepiolita de China	25
I.3.11. Los yacimientos de sepiolita y de paligorskita en España	25
I.3.11.1. El yacimiento de sepiolita de Vallecas-Vicálvaro	26
I.3.11.2. Otros yacimientos de sepiolita y de paligorskita españoles	26
<b>I.4. DISTRIBUCION EN EL ESPACIO Y EN EL TIEMPO DE LAS ARCILLAS FIBROSAS</b>	27
<b>I.5. ALGUNAS APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS ARCILLAS FIBROSAS</b>	28
<b>II. OBJETIVOS</b>	31
<b>III. METODOLOGIA</b>	35
<b>III.1. SELECCION DE LAS SECUENCIAS Y MUESTREO</b>	37
<b>III.2. TÉCNICAS DE LABORATORIO</b>	37
III.2.1. Estudio mineralógico por difracción de rayos X	37
III.2.1.1. Preparación de las muestras	37
III.2.1.2. Análisis mineralógico cualitativo	39
III.2.1.3. Análisis mineralógico semi-cuantitativo	40
III.2.1.4. El problema de la cuantificación en muestras con paligorskita y/o sepiolita	41
III.2.2. Análisis químicos	42
III.2.2.1. Análisis químicos de elementos mayores	42
III.2.2.2. Análisis químicos de elementos traza y tierras raras	43
III.2.3. Microscopía electrónica	44
III.2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión con unidad de barrido (TEM-STEM)	44
III.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	45
III.2.4. Granulometría – análisis del tamaño de partícula	45
<b>IV. CONTEXTO GEOLÓGICO</b>	47
<b>IV.1. LOS DEPÓSITOS MARROQUÍES</b>	47
IV.1.1. El Alto Atlas Occidental. Zonas Norte y Sur del Atlas	49
IV.1.2. El Alto Atlas Central	51
IV.1.2.1. La cuenca de Ouarzazate	51
IV.1.2.2. La zona marginal meridional	53
<b>IV.2. LOS YACIMIENTOS ESPAÑOLES</b>	55
IV.2.1. La cuenca del Tajo	56
IV.2.1.1. La zona occidental: Zona de Torrejon	56
IV.2.1.2. El borde sur: Zona de Turón	59
IV.2.2. La cuenca del Ebro	61
<b>IV.3. LOS DEPÓSITOS TUNECINOS</b>	64
IV.3.1. Túnez meridional	64



IV.3.2. Túnez central	65
<b>V. RESULTADOS</b>	71
<b>V.1. LOS CORTES DEL ALTO ATLAS OCCIDENTAL</b>	73
V.1.1. Zona sur-atlásica (cuenca de Erguita): Corte de Ida Ou Gaïlal	74
V.1.1.1. Localización geográfica y geológica	74
V.1.1.2. Descripción litológica	74
V.1.1.3. Resultados mineralógicos	75
V.1.1.4. Resultados geoquímicos	77
V.1.1.5. Resultados de los microanálisis	78
V.1.1.6. Micromorfología	78
V.1.1.7. Granulometría	81
V.1.2. Zona nor-atlásica (región de Imin'Tanout): Corte de Imin'Tanout	83
V.1.2.1. Localización geográfica y geológica	83
V.1.2.2. Descripción litológica	83
V.1.2.3. Resultados mineralógicos	83
V.1.2.4. Resultados geoquímicos	86
V.1.2.5. Resultados de los microanálisis	87
V.1.2.6. Micromorfología	89
V.1.2.7. Granulometría	91
<b>V.2. LOS CORTES DEL ALTO ATLAS CENTRAL</b>	95
V.2.1. La cuenca de Ouarzazate: Corte de Aït Ben Hadou	95
V.2.1.1. Localización geográfica y geológica	95
V.2.1.2. Descripción litológica	95
V.2.1.3. Resultados mineralógicos	95
V.2.1.4. Resultados geoquímicos	97
V.2.1.5. Resultados de los microanálisis	99
V.2.1.6. Micromorfología	100
V.2.1.7. Granulometría	100
V.2.2. La zona marginal meridional del Alto Atlas central:	
Corte de Toundout	105
V.2.2.1. Localización geográfica y geológica	105
V.2.2.2. Descripción litológica	105
V.2.2.3. Resultados mineralógicos	105
V.2.2.4. Resultados geoquímicos	107
V.2.2.5. Resultados de los microanálisis	109
V.2.2.6. Micromorfología	110
V.2.2.7. Granulometría	113
<b>V.3. LOS CORTES DE LA CUENCA DEL TAJO</b>	115
V.3.1. La zona occidental: Zona de Torrejón	115
V.3.1.1. Localización geográfica y geológica	115
V.3.1.2. Descripción litológica	115
V.3.1.3. Resultados mineralógicos	115
V.3.1.4. Resultados geoquímicos	116
V.3.1.5. Resultados de los microanálisis	117
V.3.1.6. Micromorfología	118



V.3.1.7. Granulometría	118
V.3.2. El borde sur: Zona de Turón	121
V.3.2.1. Localización geográfica y geológica del sondeo	121
V.3.2.2. Descripción litológica del sondeo	121
V.3.2.3. Resultados mineralógicos	121
V.3.2.4. Resultados geoquímicos	123
V.3.2.5. Resultados de los microanálisis	125
V.3.2.6. Micromorfología	126
V.3.2.7. Granulometría	126
<b>V.4. LA CUENCA DEL EBRO</b>	129
V.4.1. El corte de Gabasa	129
V.4.1.1. Localización geográfica y geológica	129
V.4.1.2. Descripción litológica	129
V.4.1.3. Resultados mineralógicos	130
V.4.1.4. Resultados geoquímicos	131
V.4.1.5. Resultados de los microanálisis	134
V.4.1.6. Micromorfología	134
V.4.1.7. Granulometría	135
<b>V.5. LOS CORTES DE TÚNEZ MERIDIONAL: LA ZONA ORIENTAL DE LA CADENA NORD DES CHOTTS</b>	137
V.5.1. El corte de Chebket Bou-Loufa	137
V.5.1.1. Localización geográfica y geológica	137
V.5.1.2. Descripción litológica	137
V.5.1.3. Resultados mineralógicos	137
V.5.1.4. Resultados geoquímicos	139
V.5.1.5. Resultados de los microanálisis	140
V.5.1.6. Micromorfología	141
V.5.1.7. Granulometría	143
V.5.2. El corte de Jebel Hamri	145
V.5.2.1. Localización geográfica y geológica	145
V.5.2.2. Descripción litológica	145
V.5.2.3. Resultados mineralógicos	145
V.5.2.4. Resultados geoquímicos	147
V.5.2.5. Resultados de los microanálisis	148
V.5.2.6. Micromorfología	149
V.5.2.7. Granulometría	151
<b>V.6. LOS CORTES DE TÚNEZ CENTRAL</b>	153
V.6.1. El corte de Jebel Rhéouis	153
V.6.1.1. Localización geográfica y geológica	153
V.6.1.2. Descripción litológica	153
V.6.1.3. Resultados mineralógicos	153
V.6.1.4. Resultados geoquímicos	155
V.6.1.5. Resultados de los microanálisis	156
V.6.1.6. Micromorfología	157
V.6.1.7. Granulometría	158



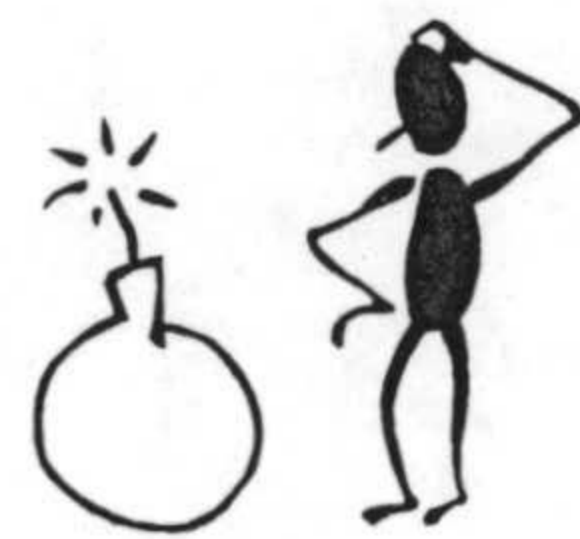
V.6.2. El corte de Jebel Lessouda	161
V.6.2.1. Localización geográfica y geológica	161
V.6.2.2. Descripción litológica	161
V.6.2.3. Resultados mineralógicos	161
V.6.2.4. Resultados geoquímicos	163
V.6.2.5. Resultados de los microanálisis	164
V.6.2.6. Micromorfología	165
V.6.2.7. Granulometría	166
<b>VI. DISCUSIÓN</b>	<b>169</b>
<b>VI.1. INTRODUCCIÓN. PROBLEMÁTICA DE LA PALIGORSKITA:     SUS DIFERENTES ORÍGENES</b>	<b>171</b>
<b>VI.2. SÍNTESIS DE LA MINÉRALOGÍA</b>	<b>172</b>
VI.2.1. Los depósitos de Marruecos	173
VI.2.1.1. Mineralogía total	173
VI.2.1.2. Mineralogía de las arcillas	176
VI.2.2. Los depósitos de España	177
VI.2.2.1. Mineralogía total	177
VI.2.2.2. Mineralogía de las arcillas	179
VI.2.3. Los depósitos de Túnez	180
VI.2.3.1. Mineralogía total	180
VI.2.3.2. Mineralogía de las arcillas	182
VI.2.4. Recapitulación	184
<b>VI.3. GEOQUÍMICA DE LOS DEPÓSITOS MARROQUÍES, ESPAÑOLES     Y TUNECINOS</b>	<b>185</b>
VI.3.1. Los depósitos de Marruecos	186
VI.3.2. Los depósitos de España	191
VI.3.3. Los depósitos de Túnez	195
VI.3.4. Implicaciones genéticas derivadas del contenido en elementos traza y tierras raras	198
<b>VI.4. MICROCOMPOSICIÓN</b>	<b>200</b>
VI.4.1. Los depósitos de Marruecos	201
VI.4.2. Los depósitos de España	203
VI.4.3. Los depósitos de Túnez	203
VI.4.4. Recapitulación relativa a la composición octaédrica de las paligorskitas	207
<b>VI.5. GRANULOMETRÍA Y MORFOLOGÍA</b>	<b>210</b>
VI.5.1. Los depósitos de Marruecos	210
VI.5.2. Los depósitos de España	212
VI.5.3. Los depósitos de Túnez	213
<b>VII. CONSIDERACIONES FINALES</b>	<b>215</b>
<b>VIII. REFERENCIAS</b>	<b>223</b>







# I. INTRODUCCIÓN





1910





## I. INTRODUCCION

### I.1. ALGUNAS GENERALIDADES SOBRE LAS ARCILLAS

#### I.1.1. Consideraciones sobre la estructura de las arcillas

Los minerales de la arcilla son silicatos de tamaño inferior a  $2 \mu\text{m}$ , y se incluyen en el grupo denominado “filosilicatos”. Están constituidos por apilamientos de capas, a su vez formadas por las llamadas “capa tetraédrica”, “capa octaédrica” e “intercapa”. La estructura simplificada es la siguiente (Fig. I.1):

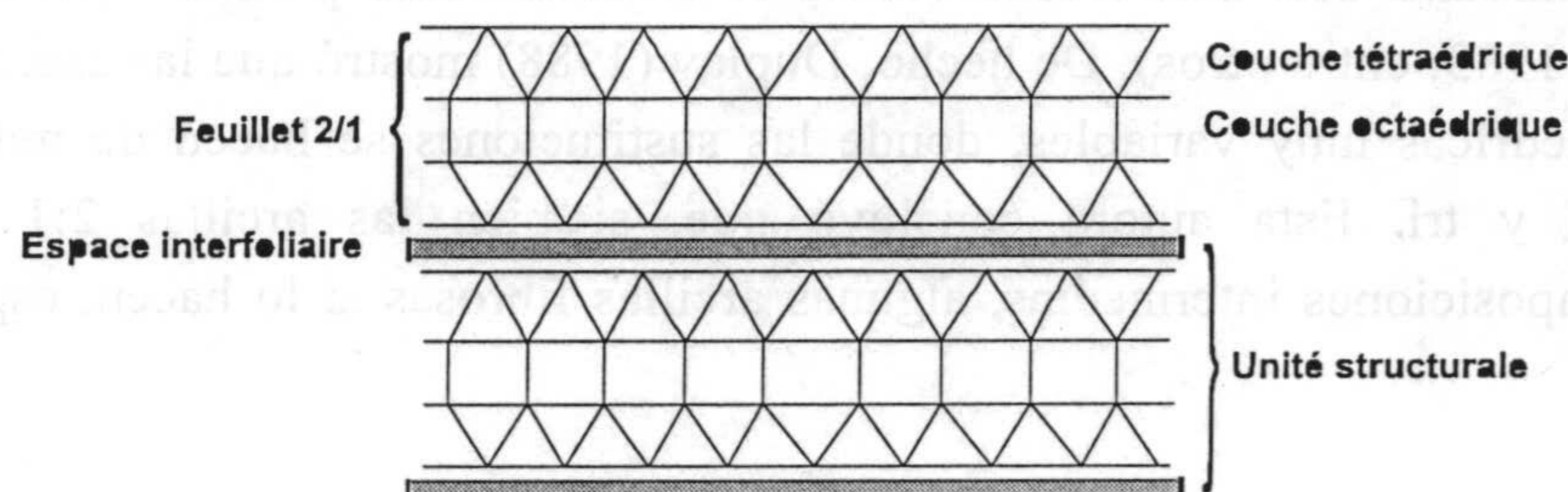


Figura I. 1. Estructura de una arcilla

Según el número de capas octaédricas y tetraédricas, se distinguen tres grupos principales de minerales: (1) minerales tipo 1:1, con una capa tetraédrica y una capa octaédrica (T-O); (2) minerales tipo 2:1, con una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas (T-O-T); y (3) minerales tipo 2:1:1, con una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas, y una intercapa formada por una capa de coordinación octaédrica (T-O-T-O).

El armazón de las arcillas está constituido por átomos de oxígeno, que dan lugar a cavidades tetraédricas y octaédricas. El centro de las primeras está ocupado esencialmente por átomos de Si y/o Al, en tanto que el de las segundas se ocupa por varios tipos de cationes, entre los que destacan el  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Li}^{+}$ , siendo todos ellos sustituibles entre sí.

La celdilla unidad de las arcillas contiene 6 cavidades octaédricas. Dado que la carga de esta celdilla es eléctricamente neutra, todas las cavidades octaédricas no están siempre ocupadas. Según Winchell (1925), la suma de las cargas catiónicas en la capa octaédrica es igual a 6 para media celdilla, si bien, en realidad está comprendida entre 5 y 7 en las arcillas 2:1. La suma de cargas en la capa octaédrica depende de la naturaleza del catión y, por tanto, de su valencia. El número de cationes que ocupan los huecos debe respetar el límite de cargas. Así, Nagelschmidt (1938) concluyó que media celdilla contiene dos átomos trivalentes o tres átomos divalentes. Sobre esta base, Stevens (1946) clasificó los filosilicatos en dos categorías: dioctaédricos y trioctaédricos.

En realidad, en las arcillas existen sustituciones de átomos divalentes por trivalentes, y viceversa. Las arcillas de tipo 1:1 permiten muy pocas sustituciones de Al o de Si, mientras que las de tipo 2:1, con excepción de la pirofilita, exhiben frecuentes sustituciones, tanto en la capa



octaédrica como en la tetraédrica. Como han mostrado Foster (1960) y Weaver y Pollard (1975), entre otros, estas sustituciones se encuadran dentro de ciertos límites.

### I.1.2. Consideraciones sobre la composición octaédrica de las arcillas

Las variaciones de composición química en la capa octaédrica han sido puestos en evidencia por Weaver y Pollard (*op.cit.*). Estos autores explican que la composición química usual de las arcillas 2:1 define dos campos bien diferenciados, separados por una zona de composición intermedia. El primero está representado por las arcillas trioctaédricas magnésicas, en tanto que el segundo lo constituyen las arcillas dioctaédricas alumínicas o férricas. A partir de los análisis puntuales obtenidos con microscopía electrónica, varios autores han puesto de manifiesto que las composiciones intermedias son más frecuentes de lo anteriormente pensado (cf. Duplay, 1982; Paquet *et al.*, 1982, 1983; entre otros). De hecho, Duplay (1988) mostró que las esmectitas exhiben composiciones octaédricas muy variables, donde las sustituciones se hacen de manera continua entre los polos di y tri. Esta autora concluyó que, si bien las arcillas 2:1 no presentan frecuentemente composiciones intermedias, algunas arcillas fibrosas sí lo hacen, especialmente la paligorskita.

### I.1.3. Formación de las arcillas

Los minerales de la arcilla aparecen esencialmente en la parte más externa de la corteza terrestre, como consecuencia de la interacción de la litosfera con la atmósfera, la hidrosfera y la biosfera. Los procesos edáficos y los procesos de meteorización producen la mayor parte de las arcillas, normalmente a partir de otros silicatos (tectosilicatos, inosilicatos, filosilicatos, vidrios, etc) que son inestables en las condiciones superficiales. Se pueden formar, igualmente, por precipitación a partir de soluciones iónicas o por cristalización a partir de materiales amorfos coloidales.

Según Millot (1964), los mecanismos principales para la formación de las arcillas son:

**Herencia mecánica o detritismo:** Es uno de los mayores fenómenos del ciclo de las arcillas en la hidrosfera. Así, los minerales arcillosos se conservan prácticamente intactos debido a su estabilidad en el nuevo ambiente. Este mecanismo da lugar a una parte considerable de los suelos y de los sedimentos, disminuyendo su importancia cuando el medio receptor de las partículas es capaz de degradarlas o reorganizarlas para originar otros minerales nuevos. Es el caso de suelos evolucionados y de medios sedimentarios de carácter químico claro.

**Transformación:** Los minerales de las arcillas, debido a su inestabilidad, son modificados por procesos de agradación y/o degradación, según las condiciones ambientales.

Estas transformaciones representan un estadio intermedio que modifica la materia heredada. Puede producirse durante la meteorización, la sedimentación, la diagénesis o el metamorfismo. Las transformaciones por degradación, o transformación negativa, conllevan pérdida de sustancias; sin embargo, las transformaciones por agradación, o positiva, representan una ganancia de sustancia (Lucas, 1962). Las primeras son muy numerosas, particularmente en ambientes con lixiviado, y son



características de alteraciones continentales y subacuáticas (halmirolisis). Durante la diagénesis, a veces las soluciones percolantes producen un lixiviado capaz de degradar los minerales de la arcilla.

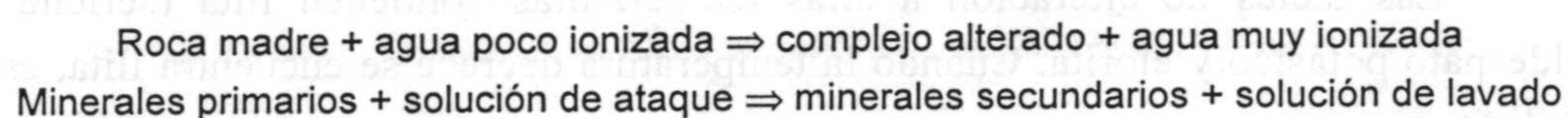
Las agradaciones se suelen producir en ambientes confinados, o cargado de iones, y se caracteriza por la entrada de elementos suplementarios en la red de los minerales arcillosos.

**Neoformación:** Las arcillas neoformadas o autigénicas suelen originarse a partir de soluciones, apareciendo tanto en las alteraciones superficiales, como en la sedimentación y diagénesis. En los ambientes con buena lixiviación, ácidos, hay formación de caolinita, mientras que en los alcalinos, mal drenados, y ricos en cationes, suelen aparecer minerales tipo 2:1 y 2:1:1. Un ejemplo típico de arcillas neoformadas es el caso de la sepiolita y paligorskita, al que nos referiremos más adelante.

Debido a su interés, ampliamos algunos de los procesos implicados en los mecanismos de transformación.

#### *1.1.3.1. Alteración química-hidrolisis.*

Durante el ciclo de alteración, transporte y sedimentación de las arcillas, éstas sufren cambios que responden a su adecuación a los distintos ambientes en que se van encontrando, llegando a producirse incluso cambios de especie mineral (Velde, 1992). Durante la interacción roca-atmósfera, los aluminosilicatos formados a altas presiones y temperaturas (feldespatos, anfíboles, piroxenos, micas, olivinos y vidrios volcánicos) se vuelven inestables. La relación agua / roca aumenta, lo que conlleva una hidrolisis según la reacción fundamental siguiente::



El complejo alterado tiende a evolucionar con el tiempo, favoreciendo la formación de suelos que constituyen la transición natural entre la roca madre y la atmósfera, siendo las arcillas el componente principal de la mayor parte de éstos. Durante la hidrolisis, la sustracción de elementos afecta en primer lugar a los iones más móviles, como el Na, K, Ca, Mg y Sr; a continuación se ven implicados los elementos de transición (Mn, Ni, Cu, Co, Fe), y finalmente la Si. El Al es el elemento menos móvil durante estos procesos de hidrólisis.

Según Jackson (1965) y Millot (1967), la hidrólisis de una mica muestra las siguientes etapas:

- a) lavado de los cationes intercapa (K, Na)
- b) migración de algunos cationes octaédricos (Mg, Fe) hacia la intercapa para equilibrar los huecos
- c) migración hacia la capa octaédrica y, posteriormente, hacia la intercapa, de algunos cationes tetraédricos (Si, Al, Fe) (Fig. I.2).

Durante los procesos de alteración, el efecto mayor que ocurre es la disolución.



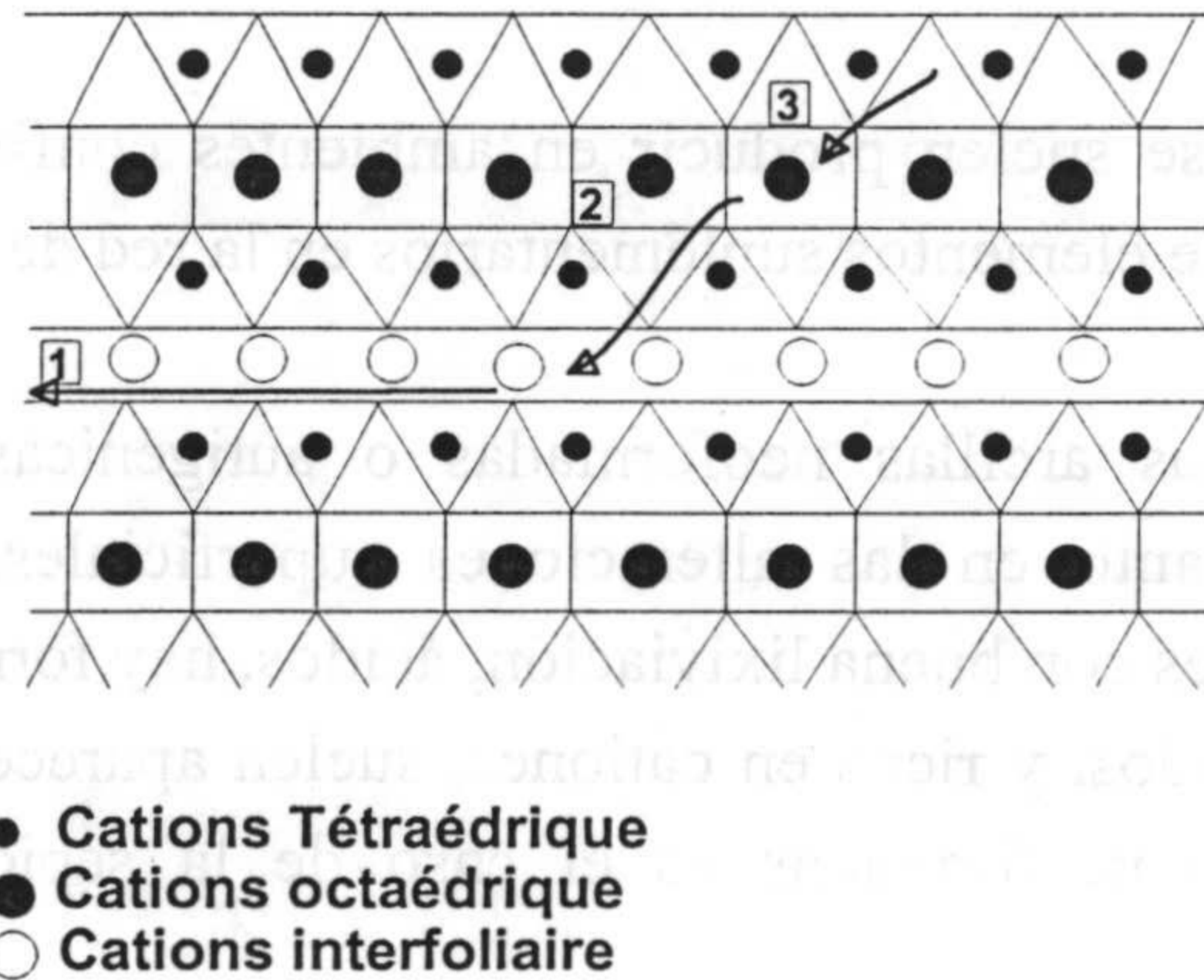


Figura I.2. Representación esquemática de la sustracción iónica durante la hidrólisis de una mica bajo condiciones húmedas templadas (Millot, 1967). 1. Lavado de los iones en la intercapa. 2. Migración de iones octaédricos a la intercapa. 3. Migración de iones tetraédricos a la capa octaédrica.

### I.1.3.2. Alteración hidrotermal.

Algunas arcillas son producidas por alteración hidrotermal durante la interacción de rocas cristalinas con grandes cantidades de agua caliente, generalmente con una temperatura superior a 70°C. Este fenómeno tiene lugar esencialmente durante las etapas finales de una intrusión magmática profunda, dependiendo el tipo de arcilla formado de la relación roca/agua y del contenido iónico de la solución.

Las facies de alteración a altas temperaturas contienen ilita (sericita o mica), feldespato potásico y clorita. Cuando la temperatura decrece se encuentra ilita, esmectita y caolinita.

## I.2. LAS ARCILLAS FIBROSAS: PALIGORSKITA Y SEPIOLITA

### I.2.1. Definición e historia

La paligorskita y la sepiolita son denominadas “arcillas especiales” debido a sus peculiares características derivadas de su estructura y/o textura. Recientemente, el término se aplica igualmente a otras arcillas raras, como la hectorita, o poco abundantes, como la halloisita y bentonitas blancas (Clarke, 1985).

#### I.2.1.1. La paligorskita

La paligorskita, o attapulgita, es un mineral alumino-magnésico conocido desde antiguo (Brongniart, 1807; Von Ssftschenkoy, 1862; Humbert y Shaw, 1941). El nombre deriva de la localidad de Palygorsk, cerca del río Popovka, en Rusia.



### I.2.1.2. La sepiolita

La sepiolita es un silicato magnésico, que apenas contiene aluminio. Conocida desde antiguo bajo el nombre de “espuma de mar” o *Meerschaum* (Werner, 1788; Glocker, 1847), el término deriva del griego *sepia*, como consecuencia de su analogía con la ligereza y porosidad del esqueleto de este cefalópodo. Anteriormente, Cronsted (1758) describió la *Keffekill Tartarorum* al referirse, con toda propabilidad, a la sepiolita; y Brochant (1802) nombró a los silicatos magnésicos blancos con los términos de *meerschaum*, espuma de mar y *talcume plasticum*.

## I.2.2. Las variedades morfológicas y estructurales

### I.2.2.1. La paligorskita

Fersman (1913) aplicó el nombre de paligorskita a los silicatos fibrosos constitutivos de la serie isomorfa entre un polo alumínico (paramontmorillonita) y otro magnésico (sepiolita). Trabajos posteriores han mostrado que esta serie continua no existe. El término attapulgita fue utilizado por vez primera por Jacques Lapparent (1935), para referirse a un mineral arcilloso de Attapulgis (Georgia) y Mormoiron (France). En los Estados Unidos se refieren a la mezcla de estas arcillas y esmectitas como “fuller's earth”, si bien este término representa un nombre comercial, que no implica ni composición mineral ni origen determinado.

El término “attapulgita” ha sido más utilizado que el de “paligorskita”, debido a que las arcillas attapulgíticas de Estados Unidos fueron bastante comercializadas. Sin embargo, el término correcto es paligorskita, dado que es anterior (Bailey *et al.*, 1971). Otros términos utilizados han sido pilolita (Heddle, 1879; Friedel, 1907; Fersman, 1913) y lassalita (Friedel, 1901). Entre sus variedades se pueden citar la paligorskita manganífera y ferro-manganífera (Semenov, 1969), la yofortierita (Perrault *et al.*, 1975) y la taperssuatsiaita (Karup-Moller y Petersen, 1984).

### I.2.2.2. La sepiolita

Fersman (1908, 1913) distinguió dos variedades de sepiolita:  $\alpha$ -sepiolita o parasepiolita y la  $\beta$ -sepiolita, según que la morfología fuese fibrosa o laminar, respectivamente. Efremov (1939) describió las variedades  $\gamma$  y  $\epsilon$ , en base a las diferentes relaciones  $MgO : SiO_2 : H_2O$ . No obstante, algunas de estas descripciones son erróneas, y según Jones y Galán (1988) no se han observado nunca morfologías laminares en la sepiolita. Diversas variedades descritas son el xylotilo (Hermann, 1845; Glocker, 1847; Caillere *et al.*, 1948), la gunnbjarnita (Boggild, 1951), la sepiolita ferrífera (Strunz, 1957), la falcondoita (Springer, 1976), la loughlinita (Fahey *et al.*, 1960; Bield *et al.*, 1962), la sepiolita alumínica (Roger *et al.*, 1956; Firman, 1966), la sepiolita manganífera (Caillère y Henin, 1963; Semenov, 1969) y la sepiolita ferro-manganífera (Semenov, 1969).

## I.2.3. La estructura de las arcillas fibrosas

Estos minerales se diferencian del resto de las arcillas por la existencia de una discontinuidad en la capa octaédrica debida a la inversión de la dirección de los tetraedros, que



efectúan una rotación alrededor de los enlaces Si-O-Si, dando lugar a una estructura en fibras (figura I.3).

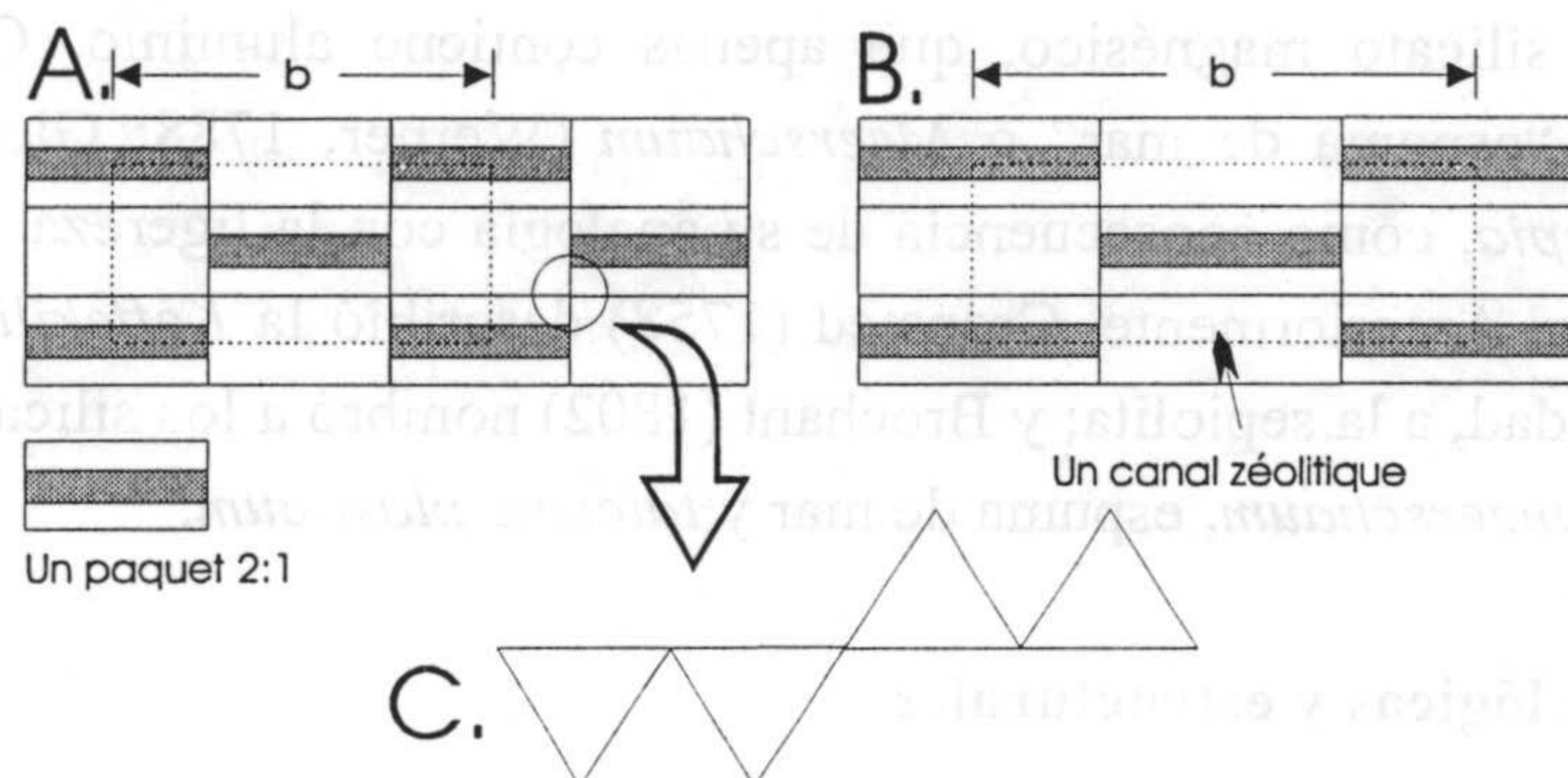


Figura I. 3. Diagrama esquemático de la estructura de las arcillas fibrosas. A. Paligorskita con  $b=18\text{Å}$ ; B. Sepiolit con  $b=27\text{ Å}$ ; C. Detalle que muestra la continuidad de las capas tetraédricas, mientras que las octaédricas (en gris) son discontinuas.

La frecuencia de esta inversión constituye la diferencia entre las estructuras de la paligorskita y la sepiolita: cada 5 posiciones octaédricas para la primera (Bradley, 1940) y cada 9 (Nagy y Bradley, 1955) ú 8 (Brauner y Preisinger, 1956) para la segunda (Fig. I.4). Este hecho tiene como consecuencia la aparición de fibras y canales zeolíticos según la dirección X (eje cristalográfico  $a$ ), con unas dimensiones de 3.7 Å según Z y de 6.4 Å (ó 10.6 Å) según Y para la paligorskita y la sepiolita, respectivamente. La coordinación de los cationes octaédricos y la carga laminar se compensan con oxígenos laterales, (OH) y H<sub>2</sub>O estructural (agua de coordinación ó agua de cristalización), junto a cationes de cambio no siempre presentes. En los canales zeolíticos existe igualmente una cantidad variable de agua libre o zeolítica. La capa octaédrica es esencialmente trioctaédrica (Mg) en la sepiolita y di-trioctaédrica (Al, Mg, Fe) en la paligorskita..

Las primeras tentativas de interpretación de la estructura cristalina de la sepiolita corresponden a Migeon (1936), Longchambon y Migeon (1936), Longchambon (1937), Lapparent (1938), Bradley (1940) y Caillère (1951), completados con posterioridad por Nagy y Bradley (1955) y Brauner y Preisinger (1956). Este mineral pertenece al grupo espacial Pnan, presentando unas dimensiones de la celdilla unidad según Bailey (1980) de  $a = 5.28\text{ Å}$ ,  $b = 26,95\text{ Å}$ ,  $c = 13.37\text{ Å}$ ,  $\beta = 90^\circ$ .

La paligorskita exhibe una mayor diversidad estructural que la sepiolita. De hecho, se han determinado dos celdillas rómbicas y dos monoclinicas:

- rómbica: Pnmb (Preisinger, 1963), Pn (Christ *et al.*, 1969)
- monoclinicas: A2/m (Bradley, 1940; Drits y Sokolova, 1971); P2/a (Zvyagin *et al.*, 1963; Gard y Follet, 1968; Christ *et al.*, 1969).

Zoltai (1981) ha descrito estas estructuras como biopiriboles (bio=biotita, pir=piroxeno, iboles=anfíboles). Sin embargo, Jones y Galán (1988) consideran que estos minerales son verdaderos filosilicatos, con características estructurales especiales, dado que su génesis y propiedades son más próximas a éstos que a otros biopiriboles.



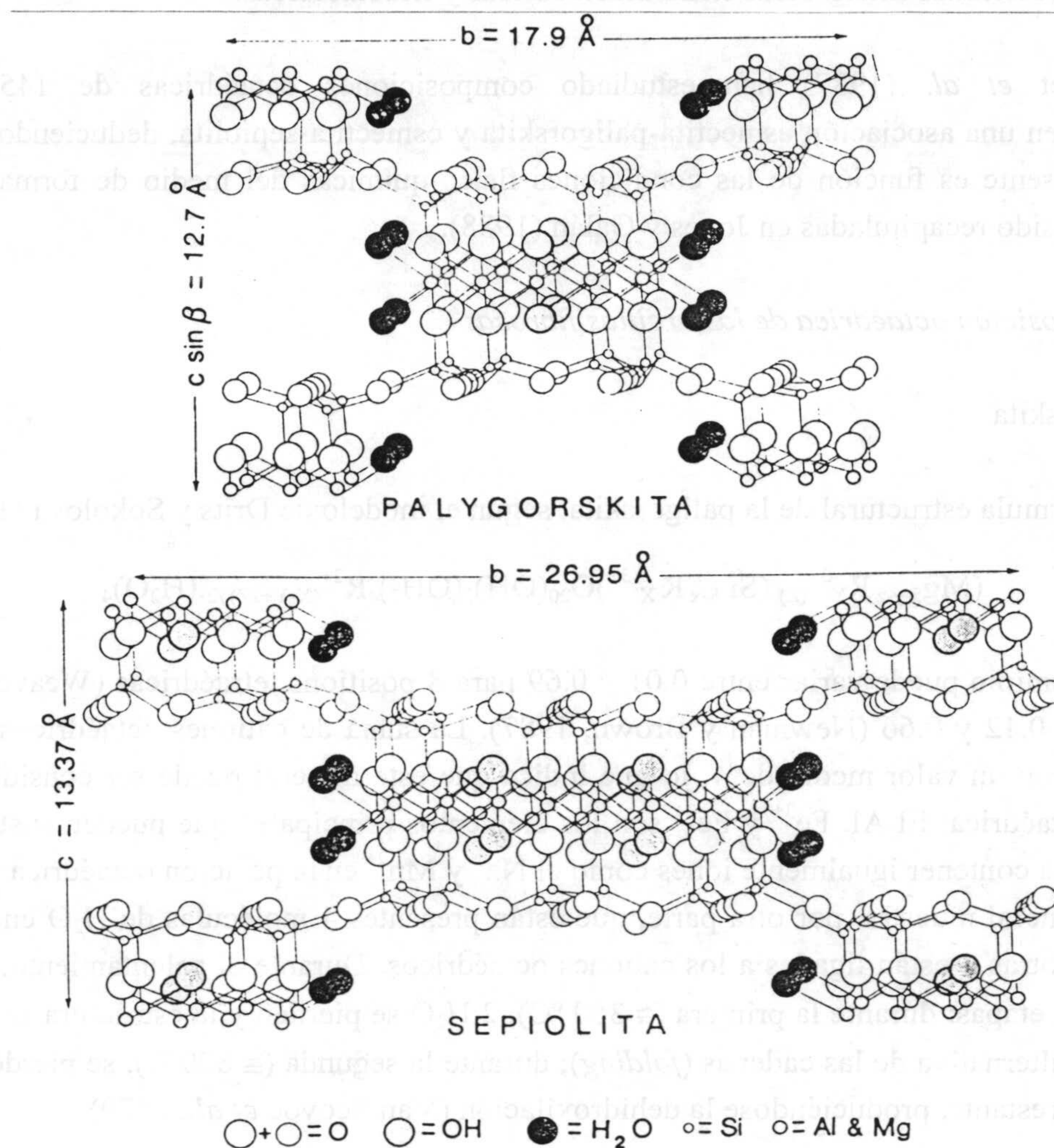


Figura I.4. Estructura de la palygorskita (Bradley, 1940) y de la sepiolita (Brauner y Preisinger, 1956).

#### I.2.4. La composición química de las arcillas fibrosas

##### I.2.4.1. Paso de una estructura laminar a una estructura fibrosa

Según Martín-Vivaldi y Cano (1956), el paso de una estructura laminar a otra fibrosa es debido a la proporción de huecos vacantes en la capa octaédrica: cuando es grande o pequeña, la estructura es laminar; en los casos intermedios, la estructura es fibrosa. Si una proporción importante de cationes Al es sustituida por Mg, de radio iónico menor, el octaedro de coordinación tiene tendencia a disminuir su tamaño, y el déficit de carga aumenta. La diferencia de tamaño entre el tetraedro y el octaedro provoca tensiones y una rotación del tetraedro hasta una inversión total del mismo cada 5 posiciones. Así se origina la estructura de la palygorskita (Weaver y Pollard, 1973).



En el caso de sustituciones más importantes de Mg, la inversión ocurre cada 8 ó 9 posiciones, y se obtiene la estructura de la sepiolita. Gracias a esta inversión, se absorben las tensiones y son posibles composiciones intermedias entre dioctaédricas y trioctaédricas.

Paquet *et al.* (1987) han estudiado composiciones octaédricas de 145 partículas individuales, en una asociación esmectita-paligorskita y esmectita-sepiolita, deduciendo que el tipo de arcilla presente es función de las condiciones físico-químicas del medio de formación, cuyas variables han sido recapituladas en Jones y Galán (1988).

#### 1.2.4.2. Composición octaédrica de las arcillas fibrosas

##### A) La paligorskita

La fórmula estructural de la paligorskita, según el modelo de Drits y Sokolova (1971), es la siguiente:



El aluminio puede variar entre 0.01 y 0.69 para 8 positions tetraédricas (Weaver y Pollard, 1973) o entre 0.12 y 0.66 (Newman y Brown, 1987). La suma de cationes octaédricos varía entre 3.76 y 4.64, con un valor medio de 4, lo que indica que este mineral puede ser considerado como una fase dioctaédrica. El Al, Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup> son los elementos principales que pueden sustituir al Mg. La paligorskita contener igualmente iones como el Na<sup>+</sup> y Mn<sup>2+</sup> en la posición octaédrica. La fórmula estructural general muestra, por otra parte, que están presentes 4 moléculas de H<sub>2</sub>O en los canales zeolíticos, y otras 4 están ligadas a los cationes octaédricos. Durante el calentamiento, ésta última se pierde en 2 etapas: durante la primera (≅ 350 °C), 2 H<sub>2</sub>O se pierden y la estructura se contrae por una rotación alternativa de las cadenas (*folding*); durante la segunda (≅ 800°C), se pierde el agua de coordinación restante, produciéndose la dehidroxilación (Van Scoyoc *et al.*, 1979).

##### B) La sepiolita

La fórmula estructural de la sepiolita, según el modelo de Brauner y Preisinger (1956), es la siguiente:



Las proporciones tetraédricas varían desde (Si<sub>11.96</sub> Al<sub>0.04</sub>) hasta (Si<sub>11.23</sub> Fe<sup>3+</sup><sub>0.53</sub> Al<sub>0.24</sub>) para 12 posiciones. La suma total de cationes octaédricos oscila entre 7.01 y 8.01 (Newman y Brown, 1987). El catión predominante es el Mg, con pequeñas cantidades de Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Ni. La sepiolita puede contener más agua zeolítica que la paligorskita, pero, en proporción, menos agua de coordinación en los extremos de las cadenas. Como en el caso precedente, durante el calentamiento se pierde el agua de coordinación en dos etapas, contrayéndose la estructura cuando se ha perdido la mitad de la misma (Serna *et al.*, 1975).

Los primeros análisis químicos de sepiolita fueron efectuados por Wiegand, antes de 1784, en muestras turcas de Eskisehir. Más tarde, Klaproth (1794) realizó una mejor caracterización química de las mismas.



Diversos autores (Martín-Vivaldi y Cano Ruiz, 1955; Mackenzie, 1966; Martín Vivaldi y Fenoll, 1970) han comparado la composición octaédrica de filosilicatos y arcillas fibrosas, concluyendo que éstas últimas parecen ser intermedios entre los polos dioctaédrico y trioctaédrico, con la paligorskita cerca del primero y la sepiolita del segundo (*cf.* Paquet *et al.*, 1987). Esto ha conducido ciertos autores (Martín-Vivaldi y Cano Ruiz, 1955; Weaver y Pollard, 1973) a sugerir que el paso entre las arcillas 2:1 dioctaédricas y trioctaédricas es una arcilla fibrosa, cuya estructura permite sustituciones octaédricas más importantes. La figura I.5 ilustra esta idea..

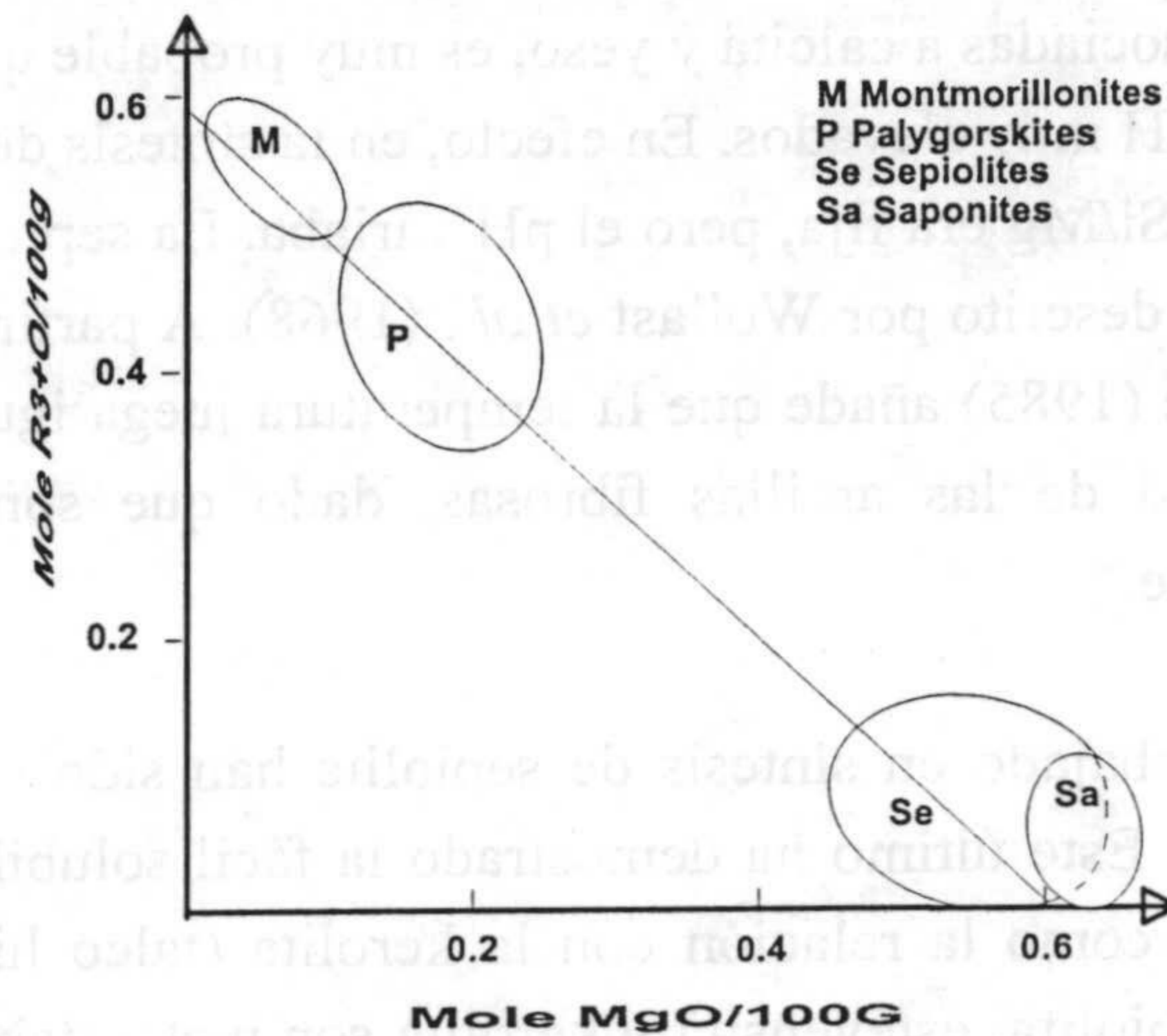


Figura I. 5. Reparto del magnesio y de cationes  $R^{3+}$  en la paligorskita, sepiolita y esmectitas trioctaédricas (Martín-Vivaldi y Cano-Ruiz, 1955).

Duplay (1988) ha explicado igualmente que la paligorskita presenta variaciones composicionales mucho más grandes que los revelados por los análisis químicos convencionales.

### I.2.5. Paragénesis mineral y campo de estabilidad de las arcillas fibrosas

La composición de la paligorskita y de la sepiolita sugiere condiciones químicas bastante especiales, por lo que diversos minerales de la arcilla comunes no aparecen asociados a aquellas. En general, la asociación más frecuente es con esmectitas di y trioctaédricas (Trauth, 1977). Sin embargo, pueden aparecer igualmente con caolinita, serpentina, zeolitas alcalinas, carbonatos, sulfatos, haluros, y especialmente con sílice amorfa o chert. A veces, la estevensita y el talco están asociados a la sepiolita en sedimentos muy ricos en Mg y pobres en Al, donde no es necesario ningún material sólido como fuente de un elemento determinado. En efecto, Velde (1985) ha indicado que el Li es el precursor necesario para la cristalización de la estevensita.

Las litologías más frecuentes que aparecen en las asociaciones paligorskita-sepiolita son las calizas, margas, fosfatos y sales. En el caso de arcillas fibrosas formadas en fondos marinos o en cuencas de agua poco profunda se puede encontrar una gran cantidad de material detrítico (Trauth, 1977; Church y Velde, 1979).

Velde (1985) ha recapitulado distintos trabajos sobre paragénesis con arcillas fibrosas en cuencas evaporíticas cerradas. Señala que, según Millot (1964), existe una gradación de borde a centro de la cuenca, aumentando la cantidad de Mg y disminuyendo la de Al, en los minerales



presentes, encontrando, en consecuencia, las siguientes fases: caolinita, esmectita con poca illita y clorita, esmectita y paligorskita, paligorskita y sepiolita y, finalmente, sepiolita. Recoge, igualmente, los ejemplos citados por Fontes *et al.* (1967) y Galán y Ferrero (1982).

Hardie y Eugster (1970) han sugerido que, teniendo en cuenta los cambios en la composición química del agua como función de la salinidad y del pH, esencialmente son tres los tipos posibles de secuencias en cuencas evaporíticas cerradas: “calcita, sepiolita, yeso, sales alcalinas”, “calcita, yeso, sales alcalinas” y “calcita, sepiolita, sales”. Puesto que la sepiolita y la paligorskita aparecen frecuente asociadas a calcita y yeso, es muy probable que el pH inicial se sitúe en torno a 8, siendo inestables a pH muy elevados. En efecto, en la síntesis de sepiolita realizada por Siffert y Wey (1962), la relación Si/Mg era fija, pero el pH variaba. La sepiolita precipitaba a partir de un pH de 8.5, como en el caso descrito por Wollast *et al.*, (1968). A partir de un pH superior a 9, aparecen esmectita y talco. Velde (1985) añade que la temperatura juega igualmente un importante papel, afectando a la estabilidad de las arcillas fibrosas, dado que son muy sensibles a las condiciones químicas del ambiente.

Otros autores que han trabajado en síntesis de sepiolita han sido Christ *et al.* (1973), La Iglesia (1978) y Stoessell (1988). Este último ha demostrado la fácil solubilidad de la sepiolita en función del medio y del pH, así como la relación con la kerolita (talco hidratado). Según Jones (1986) y Stoessell (*op. cit.*), la sepiolita, estevensita y kerolita son metaestables en relación al talco en concentraciones de sílice superiores a 1µg/l.

Con respecto a la paligorskita, la adición de Al al sistema, a partir de arcillas precursoras presentes en el medio o a partir de soluciones, complica la situación. En su estudio sobre calcretas mediterráneas, Paquet (1983) indicó que la estabilidad de la paligorskita depende de tres variables: pH, actividad de la sílice y actividad del magnesio. Señaló, igualmente, que en regiones con climas áridos o semiáridos, con estaciones secas marcadas, se tiene un ambiente evaporítico con pH elevado, entre 9 y 11, que originan un medio hiperalcalino con concentraciones muy elevadas de Si y Mg, favorables para la estabilidad de la paligorskita y, eventualmente, la sepiolita.

## **I.2.6. Las arcillas fibrosas hidrotermales**

### **I.2.6.1. Ambiente marino**

Se han propuesto varias hipótesis para explicar la presencia de paligorskita o sepiolita en los sedimentos marinos asociados a actividad volcánica y/o hidrotermal: alteración de vidrios volcánicos, precipitación a partir de fluidos hidrotermales, o bien alteración de vidrios o esmectitas por fluidos (Hathaway y Sachs, 1965; Siever y Kastner, 1967; Bonatti y Joensuu, 1968; Sabatier, 1969; Hoffert *et al.*, 1975).

Los procesos de alteración submarina del basalto a bajas temperaturas conducen a un aumento del contenido en K y en Fe de la roca, y a una expulsión de Ca, Na, Al, Si y Mg. Estos elementos son necesarios para la formación de arcillas fibrosas y zeolitas, proceso que se puede favorecer, además, por la adición de sílice biogénica (Velde, 1985). Es probable, pues, que la



paligorskita sea un producto de alteración submarina del basalto. Sin embargo, una alteración hidrotermal de los basaltos a alta temperatura, conduce a lo contrario: pérdida de Ca, Fe, K y retención de Mg. El taco rico en Fe es el mineral que reemplaza a la paligorskita y sepiolita en los fenómenos hidrotermales de alta temperatura. .

Aparte de la idea propuesta por Bowles *et al.*, (1971), quienes excluyen todo origen detrítico para la paligorskita y la sepiolita del océano Atlántico, otros autores han propuesto que la mayor parte de estos minerales en este ambiente parecen formarse a partir de una reacción directa del agua marina y soluciones hidrotermales ricas en Mg, provenientes de fisuras, sin intervención de esmectitas o vidrios precursores (Kossowskaya *et al.*, 1975; Lomova, 1975; Gorbunova, 1979).

El océano Pacífico ofrece pocas evidencias en este sentido. Church y Velde (1979) constatan que la composición isotópica del oxígeno de la paligorskita es bastante más ligera que la de los minerales formados en equilibrio con el agua marina, lo que les ha conducido a sugerir un origen hidrotermal, proponiendo que parte de la paligorskita deriva de material terrígeno. Desprairies (1981) atribuye este mineral a una alteración hidrotermal de esmectita férrica y/o vidrio volcánico, a través de fluidos hidrotermales con una relación muy elevada de Mg/Ca.

Otros ejemplos en los océanos Atlántico, Pacífico e Indico son citados por Lancelot (1973), Venkatarathnam (1974), Gieskes *et al.* (1975), Singer (1979) y Karpoff *et al.* (1989). Por su parte, Chamley (1989) ha considerado que las arcillas fibrosas de los fondos marinos se han originado preferentemente a partir de minerales precursores.

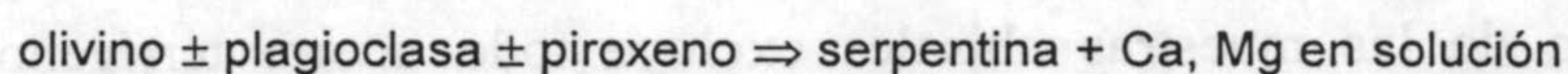
En conclusión, las arcillas fibrosas hidrotermales aparecen en concentraciones bien localizadas, a veces importantes, pero siempre menores en relación a las de origen sedimentario.

### 1.2.6.2. Ambiente continental

Las arcillas fibrosas constituyen uno de los grupos de minerales magnésicos asociados frecuentemente a procesos hidrotermales, tanto en fallas como en sistemas de fracturas.

La mayor parte se desarrollan en basaltos, serpentinitas u otros tipos de rocas básicas, donde suelen estar acompañadas por carbonatos secundarios. Muchos ejemplos han sido citados por Ehlmann *et al.* (1962), Peter y Von Salis (1965), Gheorghitescu y Medesan (1972), Tien (1973), Furbish y Sando (1976), Singer (1979), Callen (1984), Imai y Otsuka (1984) y Velde (1985). Hay que destacar aquí que no necesariamente todos los depósitos de paligorskita asociados a rocas volcánicas básicas son de origen hidrotermal (Chamley, 1989).

La reacción de alteración (hidratación) de rocas básicas en condiciones hidrotermales es la serpentinización:



Esta reacción se produce en las últimas fases de cristalización del magma básico o ultrabásico, cuando la fase residual del magma está enriquecido en agua. Si este material cristaliza a



bajas temperaturas, y hay suficiente sílice en solución presente, se produce la formación de sepiolita-paligorskita.

Caillère (1951) señaló por vez primera la presencia de paligorskita en Marruecos, al SO de Taфраout (Tahala), asociada a un granito con trazas de metalización cuprífera. Esta presencia ha sido interpretada como resultado de acciones hidrotermales posteriores a la intrusión del granito. Otras apariciones en la Sarhro, parte oriental del Anti-Atlas marroquí, son citadas por Caillère *et al.*, (1972), donde la paligorskita se presenta como fibras largas, de hasta 30 cm de longitud, con una génesis similar a la anterior.

Nathan *et al.* (1970) describen venas de paligorskita en Israel y Sinaí, originadas por alteración hidrotermal de rocas ígneas ácidas. Aparece igualmente asociada a una mineralización de plata (Van der Wel, 1972), a calcita en filones en limolitas (Haji-Vassiliou y Puffer, 1975), a aragonito en pegmatitas (Furbish y Sando, 1976), etc.

La presencia de sepiolita en venas hidrotermales es poco frecuente (Velde, 1985), si bien ha sido igualmente identificada en diversas regiones, como Finlandia (Erkki, 1956), Las Vegas, USA (Post, 1978), o Tarragona (Bastida *et al.*, 1987, 1994). En este último caso aparece, como relleno de fracturas, asociada a basaltos alcalinos.

### **I.2.7. Las arcillas fibrosas sedimentarias**

#### *I.2.7.1. Ambiente marino propiamente dicho*

La paligorskita ha sido la única arcilla fibrosa identificada en el fondo marino, siendo considerada tanto detrítica como diagenética. Su delicada naturaleza ha hecho suponer que no puede sufrir transportes largos, por lo que hasta tiempos relativamente recientes se ha excluido un origen detrítico (a este particular, es muy ilustrativo comparar los trabajos de Chamley y Millot en 1970 y 1975).

Estudios más recientes han confirmado esta idea. Así, su presencia ha sido atribuida al detritismo en secuencias plio-pleistocenas mediterráneas (Chamley, 1975), en la plataforma argelina (Froget y Chamley, 1977), al sur de Sicilia (Cita y Gartner, 1973), en el mar Tirreno (Chamley, 1975), del talud continental al NO de Africa (Chamley *et al.*, 1977, 1978), etc. En este contexto, la paligorskita aparece dispersa con otras arcillas detríticas (illita, clorita, esmectitas), sobre todo durante el Cretácico superior y Paleógeno, siendo el continente africano la fuente más probable (Singer, 1979). Aparece igualmente en el océano Índico, proveniente de Arabia, y en el golfo de Aden (Heezen *et al.*, 1965; Matter, 1974; Stoffers y Ross, 1974).

Al contrario de este origen detrítico, un estudio de la paligorskita ligado a los sedimentos del océano Pacífico y del océano Índico ha sido efectuado por Couture (1977, 1978). Este autor ha señalado que el origen de las muestras abisales excluye todo aporte terrígeno de sepiolita-paligorskita. Estas paligorskitas están estrictamente ligadas a los fondos marinos y ha confirmado el origen diagenético de la paligorskita marina. Este autor ha señalado también la presencia de una



gran proporción de otros minerales autígenos, como la clinoptolita y el ópalo. Tres precursores posibles para la formación diagenética de la paligorskita han sido propuestos: los fragmentos basálticos, los vítreos silíceos o la reacción de esmectita y philipsita con la sílice biogénica y las aguas intersticiales. Los argumentos que están a favor de esta idea son: la composición química del fluido intersticial de los sedimentos con la estabilidad de la paligorskita, la asociación de la paligorskita con minerales silíceos como el chert, el ópalo y la clinoptinolita y la movilidad de la sílice.

Por otra parte, López-Galindo (1986, 1987) ha discutido la génesis de la paligorskita en las Zonas Externas Béticas y ha concluido que este mineral se ha formado por la transformación de la esmectita durante la alteración diagenética de los sedimentos marinos. Este mismo origen para la paligorskita ha sido propuesto por Tazaki *et al* (1987), quienes, mediante un estudio realizado con microscopio electrónico de transmisión, observaron una transición de la esmectita a la paligorskita en los sedimentos marinos del norte del Pacífico.

#### 1.2.7.2. Ambiente peri-marino

La paligorskita es la especie mineral arcilloso-fibrosa predominante en los sedimentos detríticos de las cuencas marinas costeras poco profundas (Singer, 1979, Velde, 1985). Las arcillas fibrosas son también características de los ambientes peri-marinos, lagunas costeras, que están próximas a materiales continentales sometidos a una fuerte meteorización química, como en es el caso del Mioceno de Florida, al SE de Estados Unidos (Weaver y Beck, 1977; Weaver, 1984), el Terciario inferior del NO de Francia (Esteoule-Choux, 1984) y el sur de Australia (Callen, 1977).

La paligorskita ha sido identificada en varios depósitos terciarios del macizo Armoricano (Esteoule-Choux, 1967, 1984). Estos depósitos, de edad Eoceno y Oligoceno, están asociados a margas y arcillas y han sido interpretadas como formadas por precipitación directa en lagos y en aguas marinas marginales, poco profundas y de salinidad elevada, próximas a masas continentales sometidas a una fuerte meteorización química.

El estudio realizado por Weaver y Beck (1977) y Weaver (1984) en el Mioceno de Georgia-Florida ha indicado que la paligorskita se ha formado por la transformación de esmectitas, con un exceso de sílice y de magnesio en el medio. El primero deriva de la disolución de organismos (diatomeas) y el segundo de la alteración de la dolomita. Esto puede ser considerado como un proceso de disolución-precipitación, donde el hierro y el aluminio están conservados en el sólido, mientras que los otros elementos provienen de la disolución. Además, esta reacción está favorecida por la baja presión, característica de los medios de desecación lagunares con aguas saladas próximas a materiales continentales fuertemente meteorizados. Bajo estas condiciones generales, el continente puede suministrar la sílice y los sesquióxidos coloidales, mientras que el mar puede aportar la alcalinidad y probablemente el magnesio.

Por otra parte, este ambiente geológico parece reinar durante el Terciario en varias cuencas perimarinadas de Francia, norte de Africa y sur de Australia. Isphording (1973, 1984) indica que, en la región norte de la península de Yucatán (Méjico), la génesis de las arcillas fibrosas ha sido



efectuado por cristalización directa, bajo un pH alcalino, a partir de las aguas marinas en cuencas marginales y lagunas, adyacentes a una terraza calcárea parcialmente emergida.

En conclusión, los factores principales que han regido la formación de las arcillas fibrosas en los ambientes peri-marinos son:

- (1) la disponibilidad de sílice
- (2) la presencia en proporción conveniente de los iones necesarios para la génesis de arcillas
- (3) existencia de un clima cálido con largas estaciones secas
- (4) fuerte evaporación, y
- (5) aporte dtrítico temporal.

El papel de la salinidad no es más que accesorio.

### 1.2.7.3. Ambiente continental.

En un medio marino continental las arcillas fibrosas son, en general, más abundantes, sobre todo la sepiolita. Pueden ser de origen edáfico, sobre todo en las calcretas, o formadas en un medio lacustre.

#### A) Pedogénico

La paligorskita podogénica ha sido señalada en un medio árido en varios continentes: en Oriente Medio, al norte y sur de Africa, al norte y centro de América, en Australia y en Europa (*cf.* Singer, 1984). La inestabilidad de estos materiales (destrucción o transformación en esmectita) bajo condiciones húmedas (precipitación superior a 300 mm por año, Paquet y Millot, 1972) hace que sea posible encontrarlos únicamente en climas áridos o semiáridos actuales. Este hecho, de desintegración y desaparición de estos minerales bajo la meteorización, ha sido indicado por varios autores (Millot, 1964; Paquet, 1970; Bigham *et al*, 1980, entre otros).

Según Singer (1984) la paligorskita poligénica puede estar asociada a una de las situaciones siguientes:

- a) suelos modernos que, actualmente o en el pasado, han sido afectados por aguas subterráneas ascendentes (pH 7-8, salinidad abundante)
- b) suelos con niveles que presentan transiciones texturales bruscas
- c) calcretas y caliches

La formación se produce en los depósitos superficiales por efecto de la evaporación que concentra las soluciones, el mismo proceso que conduce al endurecimiento de los suelos cálcicos. En estas condiciones, la génesis de la paligorskita es más fácil. La sepiolita, al contrario, se forma solamente cuando el aluminio coloidal o en disolución está ausente o inmobilizado (Jones, 1983).

Según Velde (1985), un suelo de tipo calcreta-caliche ha sido considerado en general como un sistema abierto. Sin embargo, otros horizontes presentaban una asociación mineralógica típica de



un sistema prácticamente cerrado, en los que la secuencia de los minerales arcillosos, y particularmente fibrosos, está estrechamente ligada a las propiedades hidrológicas del sedimento y, por otra parte, a la cinética de la precipitación de los carbonatos, que se forman por la disolución y recimentación, y por la capilaridad y evaporación (“epigénesis calcárea” de Millot *et al*, 1977).

Las calcretas o caliches corresponden a condiciones de alteración marcadas por los procesos combinados de hidrólisis y alcalinólisis. En el curso de la epigenia calcárea, el pH de los suelos aumenta hasta poder disolverse los aluminosilicatos. Los medios de formación de estos carbonatos secundarios parecen ser frecuentemente favorables a la formación de la paligorskita (que puede formar el 100% de la fracción arcillosa de estos suelos calcáreos) mientras que la esmectita domina las arcillas bajo las costras calcáreas.

El ejemplo más clásico de estos suelos calcáreos es el descrito por Van den Heuvel (1966) cerca de Las Cruces, Nuevo Méjico, donde las dos especies fibrosas han sido identificadas, con predominancia de la paligorskita. Millot *et al* (1969) y Paquet *et al* (1969) han mostrado que la paligorskita de los suelos de algunas llanuras semiáridas (Triffa) y áridas (Zebra) del Marruecos oriental está íntimamente ligada a los caparazones calcáreos de los suelos nutridos por las soluciones lixiviantes provenientes de aguas arriba. Mc-Lean (1972) consideraba que el origen pedogénico es poco probable en algunos ejemplos; por el hecho de la estrecha asociación del mineral con la sedimentación lacustre. Por el contrario, Frye *et al* (1974) indicaban la formación pedogénica de la paligorskita bajo los caliches, en un medio rico en magnesio producido durante la desecación de los suelos.

Varios autores han propuesto que la formación pedogénica de la paligorskita puede hacerse según dos mecanismos:

- por precipitación directa a partir de una disolución
- por alteración de un mineral precursor

Así, en los paleosuelos del sur de Australia, Singer y Norrish (1974) han observado una paligorskita formando una costra en la superficie de los suelos. Han indicado que este mineral ha debido precipitar directamente a partir de soluciones que circulaban en el suelo y que el análisis de agua de este último daba una composición compatible con las condiciones de estabilidad de la paligorskita

Este mismo origen ha sido atribuido por Watts (1976,1978) a la paligorskita que tapiza superficies de fisuras pertenecientes a paleosuelos del Noroeste de Escocia. Asimismo, Watts (1980) se ha referido a la neoformación de la paligorskita durante los procesos de formación de las calcretas pedogénicas cuaternarias. Ha indicado que la fuente de magnesio necesaria para la formación de arcillas fibrosas en las calcretas de Kalahari (Sur de Africa) se ha encontrado en el curso de la recristalización de una calcita rica en magnesio a una pobre en Mg, en tanto que la sílice es liberada a partir de los silicatos que son reemplazados por la precipitación de los carbonatos. Un proceso similar ha sido atribuido durante la formación de la paligorskita encontrada en los sedimentos cuaternarios de las llanuras costeras del Noroeste de Egipto (Hassouba *et al*. 1980).



Por otra parte, se han llevado a cabo estudios concernientes a la paligorskita presente en los suelos de Arabia Saudita. Se ha considerado para la paligorskita un origen tanto por neoformación como por herencia. En efecto, Mackenzie *et al.* (1984) han atribuido generalmente el primer origen para la formación del mineral en la península arábiga, mientras que Shadfan y Dixon (1984) han concluido, para los suelos calcáreos de Jordania, tanto un origen pedogénico como por herencia.

Contrariamente a la formación de la paligorskita por neoformación, otros autores han encontrado un aumento de este mineral en los perfiles de meteorización con una disminución paralela de otras arcillas, como las esmectitas (Frye *et al.* 1974, Yaalon y Wieder, 1976, Bachman y Machette, 1977, Elprince, *et al.* 1979, Viani *et al.* 1983) o una mezcla de illita, clorita y caolinita (Milot *et al.* 1969). Este mecanismo de génesis por transformación de un precursor necesita una recristalización con cambios estructurales, como ha sido señalado por Vallerón (1981) y Regaya (1983) basándose en observaciones al TEM.

Singer (1984) ha indicado que la asociación frecuente que existe entre la esmectita y la paligorskita es debida a la proximidad de sus campos de estabilidad; y añade que esta asociación no implica necesariamente una transformación en estado sólido de la esmectita a la paligorskita. Sin embargo, la insolubilidad relativa del aluminio y la débil cantidad de hierro incorporado en la paligorskita, en las condiciones de formación de suelos calcáreos, están ciertamente en desacuerdo con un proceso de disolución-precipitación (Jones y Galán, 1988). Estos mismos autores sugirieron que la formación de las arcillas fibrosas se efectúa a partir de minerales detríticos como la esmectita, la caolinita y, probablemente, las micas.

En el estudio de la paligorskita de los paleosuelos desarrollados sobre las terrazas del río Tajo (España), Martín de Vidales *et al.* (1987) demuestran, mediante la aplicación de la microscopía electrónica de transmisión en la fracción fina, que el origen de la paligorskita pedogénica es debido a la alteración diagenética de la montmorillonita durante el desarrollo de suelos cálcicos. Este proceso está facilitado por las condiciones húmedas temporales y por la recristalización de los carbonatos ricos en magnesio. Estos autores han señalado que es difícil reconocer las morfologías transicionales entre los dos minerales; sin embargo, han observado la presencia de glomérulos (100-1000Å) asociados a reliquias de montmorillonita, que por polimerización con la sílice y el magnesio en solución han conducido a la formación de la paligorskita.

En lo que concierne a la estabilidad de las arcillas fibrosas pedogénicas asociadas a las calcretas, Bachman y Machette (1977) han notado que la paligorskita y la sepiolita no son identificables en los suelos actuales. En efecto, estos autores han sugerido que la sepiolita no existía en los suelos de Nuevo Méjico, de edad inferior a 200.000 años. Así, parece que existe un problema de cinética en la formación de estas estructuras en cadena. En las clacretas de zonas mediterráneas y tropicales, con estaciones secas contrastadas, Paquet (1983) ha indicado que la paligorskita procede o acompaña al comienzo de la formación de las propias clacretas. Cuando se alcanza el máximo de calcificación, la paligorskita se destruye progresivamente, se convierte en inestable y es finalmente reemplazada por la calcita. En los horizontes superficiales sometidos a lixiviación o, bajo condiciones climáticas más húmedas, la paligorskita tiende a transformarse en esmectita o desaparece.



Abdel-Samat *et al.* (1989) han estudiado algunos suelos de Egipto, y han establecido una fórmula de relación entre la paligorskita y la esmectita:  $\log. Mg^{2+} = 12.82 - 2.06 \text{ pH}$ , que indica que la paligorskita es estable cuando el pH es elevado y el  $\log. Mg^{2+}$  es bajo, mientras que la esmectita se convierte en estable cuando el  $\log. Mg^{2+}$  aumenta y el pH decrece.

Otros indicios de paligorskita han sido señalados al Sur de Túnez (Jamoussi *et al.*, 1992; Abdeljaoued, 1992; Srasra, *et al.*, 1995) perteneciendo a series detríticas continentales de edad Eoceno y Neógeno. Estos autores describen este mineral como originado en el mismo sitio por neoformación. Este fenómeno ha sido favorecido por las condiciones alcalinas del medio así como por las climáticas áridas y semiáridas. No obstante, Abdeljaoued (1992) piensa que este mineral puede desarrollarse igualmente a partir de las esmectitas.

### B) Lacustre

La sedimentación evaporítica alcalina corresponde con frecuencia a medios lacustres o perimarinicos restringidos, caracterizados por la formación activa de carbonatos o de minerales salinos. Al comienzo del Terciario, los sedimentos alcalinos y salinos presentan varios ejemplos de la génesis de las arcillas, que consisten principalmente en esmectita, paligorskita y sepiolita.

Las arcillas alcalinas lacustres han sido conocidas en Europa occidental al menos desde 1822 y han sido citadas y estudiadas por Millot (1949, 1964, 1970). Los sedimentos evaporíticos ricos en paligorskita y sepiolita decrecen fuertemente después del Mioceno superior, como consecuencia del desarrollo de la glaciación al final del Neógeno, provocando la desaparición de las arcillas magnésicas lacustres (Chamley, 1989).

Los periodos más recientes durante los cuales están depositados algunas importantes concentraciones de arcillas lacustres son:

- el Mioceno superior del Sureste de Francia, en pequeñas cuencas aisladas fuertemente evaporíticas (Chamley *et al.*, 1980),
- el Plioceno del desierto de Amargosa, Oeste de USA, donde las aguas bicarbonatadas ricas en Mg y Ca, favorecen la precipitación de la esmectita magnésica y de la sepiolita (Hay *et al.*, 1986), y
- algunos lagos del Pleistoceno en Kenia y California, localizados en medios vulcano-hidrotermales (Hay y Stoessel, 1984. Starkey y Blackman, 1984).

Como en los suelos y en las aguas marinas poco profundas, las arcillas fibrosas lacustres dependen igualmente de un clima semiárido o árido; en este tipo de medio las condiciones críticas para la génesis de las arcillas fibrosas son la fuerte alcalinidad, una intensa evaporación y un clima árido. Esto implica un débil drenaje y un relieve llano para prevenir la evacuación de soluciones iónicas y permitir las concentraciones químicas.

En resumen, las arcillas fibrosas de los medios lacustres más estudiados hasta la actualidad siguen el modelo de Millot (1964), que consiste en una secuencia geoquímica de cuencas



endorréicas. La sedimentación en este tipo de medio está gobernada por la hidrogeología de la cuenca, los aportes de detritus y de la sílice en solución procedente de los relieves circundantes, las fluctuaciones de la salinidad del agua, que dependen principalmente del clima, las concentraciones de magnesio y el pH.

España posee importantes yacimientos de arcillas fibrosas, que se encuentran esencialmente en las grandes cuencas terciarias continentales. La descripción de los principales yacimientos de sepiolita y paligorskita ha sido efectuada por Galán y Castillo (1984), que han hecho una síntesis de estos depósitos. Así, basándose en su localización geológica y en la mineralogía, estos autores han agrupado estos depósitos en cuatro tipos fundamentales:

- El primer tipo es el de la cuenca del Tajo; la sepiolita aparece en las zonas distales de los abanicos aluviales o en las zonas lacustres externas, por precipitación directa a partir de soluciones ricas en Si y Mg, con un pH entre 8 y 9. Otros minerales autógenos que están formados en este medio son: la esmectita magnésica, la paligorskita, los carbonatos y el chert.
- El segundo tipo de depósito está localizado en la pequeña cuenca tectónica de "Torrejón," de zócalo esquistoso, donde la paligorskita se ha formado por disolución parcial de la clorita y también por una precipitación directa en un medio alcalino.
- El tercer tipo está representado por la paligorskita, como cemento diagenético en los conglomerados y las areniscas de la parte sur marginal de la cuenca del Duero, en Segovia o Salamanca, y al sur del Tajo, en San Martín de Pusa, Toledo. Este tipo está formado en un medio ligeramente alcalino.
- El cuarto tipo es el de Lebrija, que representa un medio lacustre salino (o perimarinero), en transición del marino al continental durante el Plioceno. La sepiolita se encuentra con los carbonatos en la parte inferior del depósito, mientras que la paligorskita se sitúa en las partes superiores del depósito con materiales detríticos. La paligorskita está considerada como formada a partir de la transformación de la illita.

En todos estos modelos, la sedimentación de los minerales arcillosos autógenos se ha producido bajo un clima de semiárido a árido, durante períodos de calma tectónica. Probablemente, los más importantes desde el punto de vista económico están en un medio lacustre y se cita, particularmente, el Mioceno de la cuenca del Tajo (Madrid).

Las arcillas fibrosas de las cuencas sedimentarias españolas han sido objeto de varios estudios. Así, Huertas *et al.*, (1974) se han interesado en el estudio de las arcillas fibrosas de las cuencas del Guadalquivir, Ebro y de la depresión de Granada. Ellos han considerado que estos minerales se han formado por neoformación, en sistemas endorréicos de sedimentación básica. Martín-Pozas *et al.*, (1981) han emprendido el estudio geológico y mineralógico del yacimiento de paligorskita de Tabladillo (Guadalajara), situado en el extremo NE de la cuenca del Tajo, y rellenado por materiales continentales desde el Oligoceno hasta el Mioceno, bajo un régimen fundamentalmente endorréico básico. Estos autores han atribuido la génesis de la paligorskita, bien a una neoformación a partir de una solución, o a una transformación de la esmectita por asimilación



del Mg presente en la solución. Después de esta fase, se produce la precipitación directa de la sepiolita acompañante. De la misma manera, Galán *et al.*, (1982) han atribuido a las arcillas fibrosas terciarias de Lebrija (sur de España) un origen por neoformación para la sepiolita y un origen, tanto por transformación a partir de la illita como por neoformación, para la paligorskita. Además, para el yacimiento de paligorskita-sepiolita de Sacramenia, Segovia, en la región suroriental de la cuenca del Duero, Martín-Pozas *et al.*, (1983) han concluido que el proceso de génesis de estos depósitos respondía a una neoformación y que debe también incluir una transformación a partir de la esmectita. Por otra parte, un estudio de la paligorskita de los depósitos detríticos marginales continentales, al sur de la cuenca terciaria del Duero, ha sido realizado por Leguey *et al.*, (1984); Estos autores han atribuido a esta paligorskita un origen por neoformación. Pozo *et al.*, (1985) han emprendido un estudio concerniente a la génesis de la paligorskita en un medio lacustro-palustre de la zona central de la cuenca de Madrid; así, ellos han reconocido tres tipos genéticos de la paligorskita: a) hipergenético, ligado a fenómenos de transformación de esmectitas ricas en magnesio, b) diagenético, como un cemento de materiales ricos en carbonatos y como aureola en materiales silíceos, y c) lacustre, ligado a fenómenos de desecación, con reorganización de fases geliformes.

Aunque existen varios casos de la paligorskita autógena en los depósitos continentales lacustres, el mecanismo más corriente parece ser la disolución de una fase silicatada anterior seguida por la precipitación de la paligorskita. Varios ejemplos de este mecanismo pueden ser encontrados en los depósitos españoles. Así, para el estudio de las características geoquímicas de las aguas subterráneas del Paleógeno de la región Suroeste de la cuenca del Duero, Sánchez San Román *et al.*, (1986) han mostrado que las concentraciones de la Si y del Mg han disminuido desde el área de recarga hasta el área de descarga. Ellos han señalado también cristales automorfos de paligorskita en los poros de los sedimentos, concluyendo que el origen está ligado a la circulación de fluidos y a la alteración posterior de las esmectitas. Para los sedimentos lacustro-palustres en la cuenca de Madrid, Martín de Vidales *et al.*, (1988) han concluido que la formación de la paligorskita a partir de una esmectita dioctaédrica era el resultado, tanto como de procesos de carbonatación conduciendo a la formación de calcretas, como de procesos de dolomitización diagenéticos. Concerniente también a la cuenca de Madrid, Bellanca *et al.*, (1992) han sugerido que la paligorskita de facies lacustres, asociada a una esmectita dioctaédrica y a la sepiolita, está formada a partir de la alteración de la esmectita.

Por otra parte, Pozo *et al.*, (1990) han estudiado la génesis de la sepiolita y la paligorskita en un medio lacustre carbonatado del Mioceno de las "facies cuesta" en la zona central de la cuenca del Duero, concluyendo que la sepiolita se ha formado por precipitación a partir de un gel sílico-magnésico. No obstante, la paligorskita es el resultado de un proceso de disolución-precipitación de una prefase alumínica conduciendo a la formación de un gel sílico-alumínico que, en presencia de la Si y del Mg, conduce a la formación de paligorskita. Por su parte, Arauzo *et al.*, (1989), a partir de su estudio realizado sobre el yacimiento de sepiolita de Mara (provincia de Zaragoza), han propuesto un modelo genético para este depósito, y concluyen que en este medio, de tipo *playa-lake*, la sepiolita se ha formado por precipitación directa a partir de una solución alcalina.



Recientemente, un estudio por TEM, HREM y AEM del depósito Neógeno de la paligorskita de Bercimuel, Segovia, en el borde SO de la cuenca del Duero, ha sido emprendido por Suárez *et al.*, (1994, 1995). Observan que la génesis de la paligorskita es debida a un proceso de disolución de partículas micáceas (illita), que se organizan en una fase intermedia, definida como un interestratificado irregular illita-esmectita-paligorskita, y que será la precursora de la paligorskita.

### **I.3. LOS PRINCIPALES YACIMIENTOS DE PALIGORSKITA Y SEPIOLITA EN EL MUNDO.**

#### **I.3.1. Introducción.**

Actualmente, el depósito de paligorskita más importante a escala mundial es el del desfiladero de Meigs-Attapulcus-Quincy (Georgia-Florida, USA). Desde su descubrimiento en 1893, ha sido explotado de forma continua y es el depósito más prolongadamente comercializado, al menos desde 1895 (Patterson y Buie, 1974). Su producción representa el 80% de la producción mundial. La paligorskita se explota también en Senegal (10%), en España (5%), en Australia (2.5%) y al sur de Africa (0.5%). La India, Turquía y Francia tienen una producción muy escasa (Galán, 1992). La producción total es superior al millón de toneladas (Clarke, 1985).

La sepiolita está considerada, en el mercado internacional de minerales, como “el mineral industrial español” (Clark. *op. cit.*), ya que España es el principal y prácticamente único productor mundial de esta arcilla, con más de 400.000 toneladas. Actualmente, el depósito más conocido en el mundo es el de Vallecas-Vicálvaro (Madrid), comercializado desde 1945. La producción en Estados Unidos, en Turquía y recientemente en China, es escasa (Galán, 1992).

No hay muchos depósitos de estos minerales, pero recientemente han sido comunicadas otras perspectivas, y algunas son de gran interés tales como los depósitos de paligorskita de Cherkassk al sur de Kiev, Rusia (Ovcharenko y Kukovsky, 1984) y de Hyderabad, India (Siddiqui, 1984) y el depósito de sepiolita de Liling, China (Zhang *et al.*, 1985), entre otros.

#### **I.3.2. La paligorskita del desfiladero de Meigs-Attapulcus-Quincy (Georgia-Florida, USA)**

Se trata de una región rica en arcillas (paligorskita, sepiolita, montmorillonita), de débil relieve, perteneciendo al Coastal Plain. Los depósitos de arcillas paligorskíticas se extienden al sur de Georgia y al norte de Florida, extendiéndose aproximadamente 80 Km desde Meigs, a través de Attapulcus (Georgia), hasta Quincy (Florida). Casi todos los terrenos que afloran en esta región son de edad Mioceno o más recientes (Patterson y Buie, 1974). La mayor parte de estos terrenos pertenecen a lo que se llama la formación Hawthorn, del Mioceno inferior, en la que se encuentran también depósitos de paligorskita. Esta formación contiene depósitos de arenas cuarcíticas, arcillas y limos y, localmente, fosfatos, sílex, carbonatos y restos de fósiles (a veces predominan las diatomeas y las espículas de esponjas). El espesor normal es de 30 m. pero puede llegar hasta los 90 m.



En la formación de Hawthorn, se encuentran paligorskitas puras, una mezcla de paligorskitas y esmectitas y también arcillas caoliníferas en la parte superior. Los niveles más ricos en paligorskita se extienden en una región de 16 Km de anchura por 40 Km de larga, por la mitad norte de Florida y, hacia el norte atravesando una gran parte de Georgia, formando parte de los niveles más altos de la formación. Al sur se explotan dos niveles de arcilla paligorskítica, de 1-5 m de espesor, separados por un nivel variable de dolomita, arena y restos de fósiles. La sepiolita es un mineral minoritario en el nivel inferior y está ausente en el nivel superior. En la parte norte del desfiladero los niveles paligorskíticos llegan hasta los 18 m, pero ellos contienen más esmectita.

En general, las arcillas explotadas contienen un 70-80 % de paligorskita. El resto es montmorillonita, sepiolita, cuarzo, calcita y apatito. Las arcillas explotadas al norte del desfiladero son más pobres en paligorskita (30-60%), conteniendo una gran cantidad de esmectita, siendo, por tanto, verdaderas "*fuller's earths*" (Galán, 1992). La explotación de estos depósitos se efectúa a cielo abierto, eliminando el recubrimiento que puede llegar a los 30 m.

### **I.3.3. La paligorskita y sepiolita de la Península de Yucatán (Méjico)**

Las arcillas fibrosas de Yucatán han sido denominadas "*Sac lu'um*" (tierra blanca) por los ceramistas o alfareros indígenas. Sacalum o Sac lu'um es un pueblo al norte de la Península de Yucatán, que ha servido de fuente de estas arcillas a lo largo de 800 años (Van Olphen, 1966; Arnold, 1971, Isphording, 1984). Arnold (1967, 1971), en su estudio de la cerámica de Maya, era el primero en señalar la presencia de la paligorskita en la península de Yucatán, pero no ha mencionado la presencia de sepiolita. Análisis efectuados por Isphording han mostrado que, si bien la paligorskita era a menudo el constituyente más abundante, la sepiolita ha sido encontrada por todas partes y, localmente, podía constituir el mineral más abundante.

Las arcillas con paligorskita y sepiolita de la península de Yucatán, que aparecen intercaladas con calizas y dolomías, difieren de las de Georgia-Florida por el hecho de que están asociadas a algo de montmorillonita, y no contienen sedimentos clásticos o fosfatados. Las arcillas de Yucatán son blancas o pardas, constituyendo lentejones y lechos en los que el espesor varía entre algunos mm a más de 3m; estos lentejones sobrepasan raramente algunas decenas de metros lateralmente (Isphording, 1973, 1984).

### **I.3.4. La paligorskita de Australia**

La explotación ha comenzado en 1979, en un yacimiento situado en el lago Nerramyne, en Australia occidental. El depósito es de 23 Km de largo y 5 Km de ancho. El nivel explotado es horizontal y con 4-9 m de espesor, con un recubrimiento de casi 3 m.

### **I.3.5. La paligorskita de la India**

La paligorskita se explota en el desfiladero de Bhavnagar, en el estado de Gujurat, y este depósito posee 800.000 Tm de reserva. La paligorskita está mezclada con la dolomita, que constituye la única impureza. Según Siddiqui (1984), existen grandes depósitos de paligorskita que



pertenecen a Andhra Pradesh, a 80 Km al oeste de Hyderabad. Cita varios yacimientos, entre ellos el de Timsanpalli-Marepalli, que presenta reservas superiores a los 14 millones de Tm. La paligorskita se presenta a lo largo de la formación de Deccan Trap (centro y oeste de la India).

### **I.3.6. La paligorskita de Senegal**

La paligorskita se explota en el yacimiento de fosfato de Thies, cerca de Dakar, y no lejos de la costa. El depósito posee cinco niveles arcillosos que, de arriba hacia abajo, son: margas, bentonitas (8 m), paligorskita (3 m), paligorskita-montmorillonita (1.5 m) y arcillas micáceas. Los niveles que van del uno al cuatro son de edad Mioceno, y el nivel cinco está datado como Oligoceno. Los niveles 2, 3 y 4 se explotan de manera selectiva.

### **I.3.7. La paligorskita de Rusia**

La paligorskita está considerada por ciertos autores como un mineral ruso (Fersman, 1995), por el hecho de haber sido descubierta en la provincia de Palygorsk, en Rusia. En 1960 la paligorskita se encontró bajo forma de acumulaciones en cuero de montaña sobre rocas cristalinas, y también en niveles de calizas y bajo forma de depósitos en capas arcillosas poco potentes. Todos estos depósitos, sin interés económico, se encuentran por todas partes en el territorio de Rusia.

Kukovsky (1960) ha estudiado los depósitos de paligorskita prospeccionados en Ucrania. Estos primeros depósitos mayores en Eurasia tienen la misma composición y las mismas propiedades que la attapulgita de los Estados Unidos. Más tarde, otros depósitos mayores de paligorskita han sido descubiertos en Asia Central. Entre todos los conjuntos paligorskíticos de Ucrania, los depósitos de paligorskita y de bentonita de Cherkassk son de gran interés (Ovcharenko *et al.*, 1967). Según Ovcharenko y Kukovsky (1984), las primeras búsquedas han indicado que el espesor de estos depósitos arcillosos consisten en cinco niveles, separados litológicamente, que son de arriba a abajo como sigue: arcilla montmorillonítica calcárea e hidromicácea (> de 8 m), arcilla bentonítica (> de 8 m), arcilla palygorskítica (> de 2 m), arcilla de montmorillonita/paligorskita (> de 1.5 m) y arcilla montmorillonítica verde hidromicácea (> de 2 m). Los niveles 2, 3, y 4, de edad Mioceno, son utilizados de manera selectiva. Estos depósitos están industrializados durante casi 15 años (Ovcharenko y Kukovsky, *op. cit.*)

Otros conjuntos de paligorskita, teniendo un valor industrial, han sido prospectados en Uzbekistan (Zakirov, 1974). Están asociados a depósitos terrígenos cretácicos y neógenos.

Los índices de sepiolita son raros en la URSS. Están ligados, bien a mineralizaciones, bien a rocas sedimentarias.

### **I.3.8. La sepiolita de Estados Unidos**

Al este del desierto de Amargosa, en los límites entre Nevada y California, se explotan dos lechos de morfología lenticular, intercalados en una serie arcilloso-limosa. El espesor de los niveles es de 4.5 m, siendo el yacimiento de edad Plioceno-Pleistoceno (Post, 1987). Se extraen escasas



cantidades de sepiolita y saponita. A partir de esta explotación se comercializan la bentonita (saponita) y la sepiolita, del orden de 400.000 Tm/año.

### **I.3.9. La sepiolita de Turquía**

En la región de Eskisehir, la sepiolita llamada “espuma de mar” ha sido descrita en varios afloramientos, pero sólo algunos son importantes desde el punto de vista económico. La sepiolita de Eskisehir, en Anatolia, ha sido descrita por Akin (1977). Su explotación ha comenzado desde hace bastante tiempo. Los métodos utilizados en la explotación son primitivos, la extracción se hace casi totalmente a mano y a una cierta profundidad bien determinada, como consecuencia de las aguas subterráneas presentes. La actividad minera ha sido muy intensa a finales del siglo pasado y a comienzos del actual (Alpan, 1969).

En general, la “espuma de mar” se encuentra en sedimentos de edad Oligoceno, que aparecen sobre un substrato formado por rocas serpentínicas, pertenecientes a macizos ultrabásicos, bajo forma de nódulos, de depósitos o costras del nivel de las brechas, consistentes en ultrabasita, sedimentos calcáreos o magnesita. El cemento es arcilloso-silíceo, a veces carbonatado, y rico en óxidos de hierro (mina de Sepetci). Se conocen también, al SO de la villa de Eskisehir, afloramientos de sepiolita estratificados en las calizas (Akinci, 1967), así como las formaciones de sepiolita, en los sedimentos de tobas al Este de Eskisehir, que han sido descritas por Echle (1974).

En la mina de Sepetci la explotación es subterránea. Cuatro niveles importantes de espuma de mar pueden ser observados a una profundidad de 120 m, siendo la potencia de los niveles explotados probablemente superior a los dos metros. Los horizontes de sepiolita de esta mina pueden seguirse hasta 25 Km en dirección SO. El tamaño de los nódulos de sepiolita explotados puede variar entre el cm y el dm, teniendo la mayor parte de ellos un diámetro comprendido entre 10 y 20 cm. Actualmente se explota la laughlinita, que es una variedad sódica de la sepiolita, comercializada bajo el nombre de “turanita”, por el nombre de su propietario (Yilmaz Turan, 1975).

La producción media en la región de Eskisehir es de algunas miles de “boîtes” cada año, con la mayor parte de las reservas en la zona de Sepetci-Margi.

### **I.3.10. La sepiolita de la China**

Varias referencias importantes sobre la sepiolita de la China pueden ser sacadas de los trabajos de Zhang *et al.*, (1985) y Yang y Xu (1987). Los principales yacimientos de sepiolita citados están en Liling y Luiyang en la provincia de Hunan, y en Pingxiang en la provincia de Jiangxi. Son depósitos del Pérmico inferior, asociados a depósitos de carbón. El espesor de las capas es de 1 a 2 m.

### **I.3.11. Los yacimientos de sepiolita y de paligorskita en España**

Varios yacimientos muy importantes de estas arcillas especiales han sido encontrados en España. De hecho, este país está situado en primer lugar, a nivel mundial, en la producción de



sepiolita y también, en un rango importante, en lo que concierne a la paligorskita y las arcillas de tipo "fuller" (mezcla de paligorskita y esmectita). Los depósitos de España se encuentran esencialmente en las grandes cuencas terciarias continentales (Galán y Castillo, 1984), con el mayor interés económico como el de Vallecas-Vicálvaro, perteneciente a la cuenca del Tajo.

La cuenca del Tajo es una depresión terciaria, en la parte central de la península Ibérica. En el centro de la misma se encuentra la subcuenca de Madrid, donde aparecen los yacimientos de sepiolita más importantes a escala mundial.

#### *1.3.11.1. El yacimiento de sepiolita de Vallecas-Vicálvaro*

Este yacimiento ocupa 7 Km<sup>2</sup>, y está situado entre dos poblaciones, la de Vicálvaro y Vallecas, a 12 Km al este de Madrid. Los dos niveles explotados, en que la sepiolita puede ser muy pura (95%), están asociados a un material arcósico. El nivel superior varía entre 2-10 m de potencia y contiene impurezas como arcillas esmectíticas y calcita. El nivel inferior contiene arcillas esmectíticas y sepiolitas menos puras que el nivel anterior, como la dolomita y esmectitas magnésicas. El espesor varía entre 1-5 m.

La explotación de este yacimiento, por la sociedad Tolsa S.A, ha comenzado desde 1963, al principio con una minería subterránea y después, en 1970, a cielo abierto. De la producción actual (500.000 Tm/año en bruto), más del 80% se utiliza en la fabricación de gránulos absorbentes y, de ellos, el 90% está destiando a la exportación.

#### *1.3.11.2. Otros yacimientos de sepiolita y de paligorskita españoles*

Galán (1992) ha efectuado una síntesis de casi todos los yacimientos y afloramientos de sepiolita y paligorskita españoles: en la localidad de Yuncillos (Toledo), se trata de un verdadero yacimiento de sepiolita de gran interés económico, en el que las impurezas que acompañan la sepiolita son la esmectita y nódulos de chert. Hacia el norte de Toledo, en la región de la Sagra, se encuentran niveles centimétricos de sepiolita interestratificados con niveles de saponita (bentonita), con un contenido en sepiolita del 50-70 %.

Otros yacimientos han sido citados fuera de la cuenca de Madrid; tal es el caso del yacimiento de Lebrija (Sevilla), situado cerca de la desembocadura del Guadalquivir, donde se explotan desde hace mucho tiempo margas con paligorskita (tierras de Lebrija) y con sepiolita (tierras de vino), por la decoloración del aceite y del vino. Estas arcillas tienen una potencia de 15 m, en cuyo nivel hay una alternancia de carbonatos y otras arcillas, con un porcentaje del 35-75 % de paligorskita y del 10-30 % hasta el 50 % de sepiolita en los niveles que contienen este mineral. La producción puede llegar hasta 90.000 Tm/año, en que el 80% son utilizadas para las camas de gatos.

Diversos indicios de sepiolita han sido descritos en la cuenca del Ebro. Recientemente, la sociedad "Myta SA" ha comenzado la explotación de la sepiolita de la región de Calatayud en 1987. La producción era de 75.000 Tm/año en el año 1990.



Por otra parte, varios indicios de arcillas fibrosas han sido descritos en la cuenca del Duero, especialmente en la que es denominada "Facies Cuesta" (Pozo, 1987). Algunos son de interés económico como el yacimiento de Sacramenia, Segovia, (Martín Pozas *et al.*, 1983). Actualmente se explota un pequeño yacimiento en Bercimuel (Segovia), en el que las características técnicas son muy interesantes (Suárez *et al.*, 1989).

La paligorskita es explotada también en la región de Almería (SE de España) por Minas Volcán, SA. Produce en torno a 25.000 Tm de paligorskita, y 60.000 Tm de sepiolita en la cuenca de Madrid.

#### **I.4. DISTRIBUCION EN EL ESPACIO Y EN EL TIEMPO DE LAS ARCILLAS FIBROSAS.**

La distribución de las litofacies con paligorskita y sepiolita ha sido efectuada por Callen (1984), quien definió la paleolatitud de las zonas climáticas áridas o semiáridas en el mundo, desde el Cámbrico hasta la actualidad.

Las arcillas fibrosas están generalmente asociadas a un clima mediterráneo semiárido. Estas condiciones climáticas estaban presentes durante el Devónico superior y el Carbonífero y, del Pérmico superior al Trías en el hemisferio Norte, y en el Cretácico superior, Eoceno inferior y superior, Oligoceno superior y Neógeno superior, en los dos hemisferios. Los depósitos del Cretácico superior son generalmente de origen hidrotermal. Algunos depósitos del Devónico están asociados a basaltos, y sus modos de depósito indican que son también de tipo marino hidrotermal.

La mayor abundancia de estos minerales se sitúa al final del Cretácico y en el Terciario, con independencia del tipo de medio. De hecho, Callen (1978) ha propuesto el "evento paligorskítico" en el intervalo Cretácico-Eoceno. La ausencia casi absoluta de estas arcillas en los sedimentos antiguos, especialmente en el Paleozoico, hace pensar en una inestabilidad durante el tiempo geológico. Sin embargo, Velde (1985) ha afirmado que no hay razones para suponer la inestabilidad de estos minerales en todas las rocas de edad paleozóica.

Basándose sobre las reconstrucciones paleogeográficas, Callen (1984) ha mostrado que los depósitos de paligorskita y sepiolita terrestres están formados entre las latitudes de 30 y 40 grados Norte y Sur. Ha señalado también concentraciones entre 20°-40°N y 10°-35°S durante el Neógeno superior. Esto sugiere un efecto favorable de la temperatura en los procesos de formación y sedimentación de estos minerales.

Coutre (1977) indica que el efecto favorable del aumento de la temperatura ha debido regir la distribución espacial y temporal de la paligorskita diagenética en los sedimentos marinos. Por otra parte, la paligorskita se ha formado en aguas cerca de continentes sometidos a fuertes meteorizaciones, favoreciendo así un medio geoquímico adecuado para la diagénesis de este mineral. Dos efectos, pues, han debido dirigir la distribución espacial y temporal de la paligorskita diagenética perimarina: la temperatura y el medio geoquímico.



El acontecimiento de la paligorskita en el Cretácico-Eoceno está ligado a la teoría que dice que, hasta el Eoceno superior, los océanos han sido probablemente 10°-15°C más cálidos que en la actualidad. La disminución de casi 5°C durante el Eoceno superior ha podido haber influido y deteriorado las condiciones favorables para la diagénesis de la paligorskita, principalmente por disminución en la solubilidad de la sílice (Callen, 1978).

En conclusión, después de las condiciones citadas anteriormente para la distribución espacial y temporal de la paligorskita y la sepiolita, se puede deducir que estos minerales están considerados como buenos indicadores paleogeográficos, de gran interés para el análisis y la reconstrucción paleoclimática y, en general, del paleomedio. Su presencia en los suelos y en los sedimentos es indicativo de condiciones áridas y semiáridas.

## I.5 ALGUNAS APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS ARCILLAS FIBROSAS

Las arcillas paligorskíticas y sepiolíticas son raras en la naturaleza, pero han sido utilizadas por el hombre durante varios siglos debido a sus diversas y útiles propiedades.

La gran variabilidad de las aplicaciones industriales de la paligorskita y de la sepiolita deriva, fundamentalmente, de sus propiedades de adsorción y de absorción, reológico-coloidales y catalíticas (Alvarez, 1984, Galán, 1996). Con estos minerales es posible preparar suspensiones con débil contenido en sólidos y de fuerte viscosidad, gránulos absorbentes, o soportes de catalizadores.

Las propiedades físico-químicas de estos minerales forman la base de sus aplicaciones tecnológicas. Estas propiedades están fuertemente relacionadas con la textura, superficie específica, microporosidad, morfología, estructura y composición de estos minerales y, que pueden variar con tratamientos térmicos, ácidos y mecánicos. Tales tratamientos pueden eliminar los diferentes tipos de aguas de la estructura, alterar la superficie específica o la porosidad, destruir parcialmente la estructura, etc. Durante estos tratamientos, las propiedades industriales de gran interés se acentúan o se mejoran.

La paligorskita puede absorber hasta un 200% de su peso en agua, mientras que la sepiolita hasta un 250%. La absorción máxima se alcanza en aquellas que son calentadas previamente, en el intervalo de 200-400°C. La absorción selectiva les confiere una gran utilidad en los procesos de separación (filtros de cigarrillos, refinamiento del petróleo, decoloración de aceites, etc.). Por sus propiedades de absorción, pueden también ser utilizadas en la fabricación de detergentes para eliminar las grasas, polvo, los olores y, en general, los residuos de fábricas, de talleres, granjas, etc. Por otra parte, también se utilizan como camas de gato, en preparados farmacéuticos como anti-diarreico, como absorbentes de toxinas, bacterias y líquidos del tracto gastrointestinal (Martindale, 1982), o como excipientes que, gracias a sus grandes superficies activas, retienen los productos activos, e.g. drogas, (Hermosín *et al.*, 1981; Forteza, 1987).

La propiedad de formar geles permite su utilización en la protección de la mucosa intestinal y gástrica. Además, su capacidad de controlar el pH les permite ser utilizadas como un producto antiácido en los tratamientos de la acidez gástrica (hipercloridia).



Por otra parte, una de las principales aplicaciones es la preparación de lodos de sondeos especiales para perforaciones en medios salinos. Esta aplicación se da por el hecho de que estas arcillas fibrosas poseen una baja sensibilidad a las sales. El rendimiento para la sepiolita puede ser de más de 150 barriles/tonelada en aguas saladas saturadas (Alvarez, 1984), y de 100-125 barriles/tonelada para la paligorskita (Haden y Schwint, 1967).

La paligorskita y la sepiolita pueden ser consideradas como buenos estabilizantes, agentes, tixotrópicos y productores de viscosidad, de ahí su utilidad en las pinturas, caucho, alimentación animal, industria química, entre otros. Además son buenos catalizadores gracias a su gran superficie específica. Pueden formar compuestos organo-biominerales por reacción entre el reactivo orgánico y los grupos silanoles (Si-OH) de la superficie del mineral.

Entre las nuevas aplicaciones de estos minerales, se encuentra la posibilidad de sustituir a los asbestos en los cementos (Castell *et al.*, 1987), la formación de complejos estables con colágeno que pueden ser utilizados en la fabricación de biomateriales (Alvarez *et al.*, 1985), el comportamiento como soporte de bacterias metanogénicas para la producción de biogas a partir de aguas residuales (Pérez Rodríguez *et al.*, 1989), limpieza de monumentos históricos (Alvarez *et al.*, 1994), utilización en los productos cosméticos de protección contra los rayos solares (Del Hoyo *et al.*, 1996), así como de otras utilidades concernientes a la protección del medio ambiente, la agricultura, la alimentación, catalizadores, etc.

Actualmente, las arcillas fibrosas explotadas en los principales yacimientos mundiales están destinadas a ser comercializadas por las aplicaciones citadas anteriormente. No obstante, la utilización de las arcillas fibrosas en el comercio y la industria, especialmente como material cerámico o por sus propiedades de adsorción, viene de hace mucho tiempo. En efecto, en la península de Yucatán (Méjico). Van Olphen (1966), a sido el primero en constatar que ciertas arcillas fueron utilizadas por los indios precolombinos para fabricar un pigmento conocido bajo el nombre "Azul Maya". La paligorskita a sido utilizada también en el pasado y la actualidad, en la industria de la cerámica, denominada Sac lu'um. En el sur de España, las margas con sepiolita y paligorskita de Lebrija, han sido utilizadas durante cientos de años para la purificación y clarificación del vino de Jerez, y de esta manera han sido denominadas " Tierras de Vino". Durante siglos, la sepiolita ha sido también utilizada en la fabricación de filtros para las pipas (Turquía, Hungría, Alemania, España). De la misma manera, desde su explotación a finales del siglo XVI, la sepiolita de Vallecas ha sido destinada en principio para el mismo uso y, más tarde, como material de construcción. Entre 1735 y 1808 se utilizaba una mezcla de la sepiolita de Vallecas con arcillas de Capodimonte (Nápoles, Italia), para la famosa pasta cerámica ("porcelana ") del Buen Retiro, Madrid.

Como ha sido expuesto, numerosas aplicaciones son posibles para estos minerales. Esto la sitúa entre los minerales industriales de grandes perspectivas futuras. Nuevas aplicaciones están también en vías de descubrir. Un ejemplo reciente es el de la tesis presentada, en el seno de nuestro grupo de investigación, por (Viseras, 1997) que ha caracterizado a materiales de este tipo, y evaluado la posibilidad de su utilización en tecnología farmacéuticas, sugiriendo para cada caso las condiciones y los tratamientos adecuados para sus optimización y mejor aplicación.



The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work during the year. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved.

The second part of the report is devoted to a detailed description of the various projects and the results achieved. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved.

The third part of the report is devoted to a detailed description of the various projects and the results achieved. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved.

The fourth part of the report is devoted to a detailed description of the various projects and the results achieved. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved.

The fifth part of the report is devoted to a detailed description of the various projects and the results achieved. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved.

The sixth part of the report is devoted to a detailed description of the various projects and the results achieved. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved.



## II. OBJETIVOS





II. OBIEKTY





## II. OBJETIVOS

Este estudio trata sobre sedimentos continentales terciarios de cuencas situadas en países del Mediterráneo Occidental (Marruecos, España y Túnez). Las secuencias estudiadas se han acumulado en ambientes lacustres o fluvio-lacustres, bajo un clima árido o semi-árido, y presentan una litología variada. Consisten generalmente en arcillas, arcillas margosas, margas y carbonatos.

En Marruecos, el cuadro de este estudio es, por una parte, el Alto Atlas occidental, al nivel del flanco Sud-Atlásico (cuenca de Erguita, Ida Ou Gailal) y del flanco Nor-Atlásico (región de Imin'Tanout); por otra parte, el Alto Atlas Central, al nivel de la cuenca de Ouarzazate (Aït Ben Hadou) y de la zona marginal meridional del Alto Atlas central (Toundout).

En España, los sectores de estudio pertenecen, por una parte, a la zona occidental de la cuenca del Tajo (Torrejón), así como a su borde sur (Turón); por otra parte, a la cuenca del Ebro (Gabasa).

En Túnez, los sedimentos terciarios muestreados se localizan, tanto en Túnez meridional (serie detrítica continental eocena de la formación Bou-Loufa, a lo largo de la cadena Norte de los Chotts, Bou-Loufa y Jebel Hamri), como en el Eoceno continental de Túnez central (Jebel Rhéouis y Jebel Lessouda).

En el marco de un proyecto de investigación que aborda el estudio mineralógico, geoquímico y micromorfológico de depósitos españoles de arcillas fibrosas, y como continuación del mismo, hemos emprendido, paralelamente, el estudio de estas mismas características relativas a paligorskitas terciarias continentales de Marruecos y Túnez, que se han acumulado bajo condiciones paleoambientales similares a las descritas en las cuencas españolas.

En este trabajo se ha prestado especial atención a la caracterización de los índices de una arcilla fibrosa, la paligorskita, que se encuentra asociada a un cortejo arcilloso en sedimentos terciarios lacustres o fluvio-lacustres. El origen de este mineral es el objeto de una gran polémica, dado que ha sido descrito como un mineral de transformación y de neoformación. En la mayor parte de los casos, los autores basan sus tentativas de explicación para la génesis de este mineral en algunas características químicas, y sobre observaciones al microscopio electrónico. En este estudio se ha considerado oportuno utilizar las tierras raras y los elementos traza de transición como los parámetros principales para determinar el origen de la paligorskita. Precisamente, los objetivos principales que se quieren alcanzar en este estudio son los siguientes:

- *Confirmar la presencia de paligorskita en sedimentos terciarios continentales de Marruecos, España y Túnez.*
- *Caracterizar la paragénesis mineral de estos depósitos de paligorskita. Establecer, asimismo, una comparación y la relación temporal entre los distintos depósitos.*
- *Realizar la caracterización geoquímica y micromorfológica de esta paligorskitas.*



- **Precisar la génesis de la paligorskita en estos depósitos, basándose principalmente en el contenido en tierras raras y en elementos traza de transición.**

Los estudios llevado a cabo en esta tesis doctoral se inscriben en el cuadro de los proyectos AMB93-0794 (CICYT), PB95-1271-C02-01 (DGES) y el Grupo RNM-0179 (Junta de Andalucía). Paralelamente, se dispone de proyectos de cooperación entre España y Marruecos (Ministerio de Asuntos Exteriores) y entre España y Túnez (Subdirección General de Cooperación con Países Arabes y Mediterráneos, CSIC).



### **III. METODOLOGIA**





INSTITUTIONAL





### III. METODOLOGIA

#### III.1. SELECCIÓN DE LAS SECUENCIAS Y MUESTREO

Después de una búsqueda bibliográfica, se han elegido los afloramientos más ricos en paligorskita en cuencas continentales terciarias españolas, marroquíes y tunecinas. Han sido de gran ayuda los mapas geológicos siguientes: Ministère de l'Energie et Mines, Marruecos, hojas 1:500.000 de Marrakech et Ouarzazate, Instituto Geológico y Minero de España, hojas 1:200.000, nº 23 (Huesca), nº 51 (Cáceres) et nº 61 (Ciudad Real), Office National des Mines, Tunisie, hojas 1.100.000 nº 74 (El Hamma), 1:50.000 nº 86 (Jebel Essouda), 1:200.000 (Sidi Bouzid).

En España se han estudiado dos sondeos y un corte estratigráfico. Los primeros han sido suministrados por TOLSA SA, y pertenecen a la cuenca del Tajo. El corte está encuadrado en la cuenca del Ebro.

En Marruecos se han efectuado cuatro cortes estratigráficos en las cuencas siguientes: Erguita, zona marginal meridional del Alto Atlas central (sinclinal de Tiniguert), Ouarzazate y flanco norte del Alto Atlas occidental (region de Imin'Tanout).

En Túnez se han elegido igualmente cuatro cortes, localizados en las cuencas siguientes: Túnez meridional (extremo oriental de la Cadena Norte de los Chotts) y Túnez central (región de Sidi Bouzid)

#### III.2 TECNICAS DE LABORATORIO

##### III.2.1. Estudio mineralógico por difracción de rayos x

###### III.2.1.1. Preparación de las muestras

Con objeto de no alterar sustancialmente la naturaleza de las muestras, se ha utilizado una molienda y un ataque ácido lo más suave posible.

###### A) Molienda

Normalmente no ha sido necesaria una molienda mecánica. Sólo las muestras ricas en carbonatos o en sílice han sido trituradas hasta un tamaño inferior a 5 mm.

Se ha separado una pequeña porción representativa de la muestra ha sido molida manualmente, en mortero de ágata, con objeto de obtener un tamaño de partícula inferior a 53 µm (140 ASTM)..

###### B) Descarbonatación y lavado

Con el fin de evitar la coincidencia de algunos picos y mejorar la calidad de los difractogramas, es preferible proceder a la eliminación de los carbonatos. Este proceso ha de



realizarse con precaución, para evitar la acción del agente atacante sobre los minerales de la arcilla (Carroll y Starkey, 1971; Koster *et al.*, 1973; Ferla, 1974), especialmente los fibrosos: sepiolita y paligorskita (Caillère *et al.*, 1982). La mayor parte de los métodos propuestos implican la adición de ácidos. Ray *et al.*, (1957) y Ostrom (1961) proponen un ataque con HCl 0.2N, aumentando posteriormente hasta 1N. Barahona y Palumbo (1981) utilizan una mezcla de ácido acético 1N, acetato de sodio 1N y ácido clorídrico 14N, con las siguientes proporciones: 1:1:0.02, respectivamente. Otro método consiste en utilizar ácido acético, partiendo desde 0.3N hasta 1N, empleando para ello una agitación constante de la muestra para evitar un contacto prolongado (Gault y Weiller, 1955).

En este trabajo, la riqueza de las muestras en partículas arcillosas, frágiles, ha aconsejado que el ataque ácido fuese lo más suave posible, por lo que se ha procedido a utilizar ácido clorídrico muy diluido (HCl 0.036N), siempre con una agitación constante de la suspensión arcillosa. En el caso de muestras muy carbonatadas, el ataque era bastante más prolongado, hasta la constatación, mediante la medida del pH o la ausencia de efervescencia, de que los carbonatos habían sido disueltos en su totalidad. Se procedió posteriormente a la eliminación de los iones cloruro por lavados y decantaciones sucesivas.

### C) Eliminación del yeso

En algunas muestras ha sido necesario proceder a la eliminación del yeso mediante el calentamiento a 60°C de la suspensión arcillosa en una estufa.

### D) Extracción de la fracción arcilla (<2µm)

Se ha realizado una dispersión de las muestras con ayuda de un homogeneizador, y procedido posteriormente a la extracción de la fracción arcilla mediante centrifugación de la muestra. La centrífuga utilizada ha sido una KUBOTA KS-8000.

El tiempo de sedimentación de las diferentes granulometrías puede ser calculado por la ley de Stokes: para las partículas de tamaño inferior a 2 µm basta dejar reposar 8 horas la suspensión de arcilla y tomar los 10 cm superiores de la misma. La centrifugación disminuye este tiempo: para una velocidad de 1000 rpm, bastan 100 sg y tomar los 4 cm superiores para obtener resultados bastante análogos a los anteriores. Esta operación se ha repetido al menos 5 veces, con objeto de que la fracción obtenida fuese representativa de toda la muestra.

### E) Preparación de los agregados orientados

Se ha dejado reposar la suspensión de arcillas sobre un portamuestras de vidrio, hasta sequedad mediante evaporación, lo que favorece la orientación preferencial de las partículas arcillosas según las caras (001). A partir de cada muestra se han preparado cuatro agregados orientados, para su posterior tratamiento: normal, solvatación con etilén-glicol y dimetil-sulfóxido y calentamiento a 550°C.



### III.2.1.2. Análisis mineralógico cualitativo

El difractómetro utilizado ha sido un Phillips PW-1710 (Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada), equipado con rendija automática. Se ha empleado el programa POLVO<sup>®</sup> (Martín Ramos, 1990), tanto para la muestra total como para los agregados orientados. Este programa permite realizar la lectura del difractograma final, eliminar el fondo del mismo, calibrarlo mediante estándares interno (el propio cuarzo de la muestra) y/o externo, y buscar los picos según las recomendaciones de la Sociedad Mineralógica Americana (Bish y Post, 1989).

#### A) Diagramas de polvo (muestra total)

Las condiciones instrumentales han sido las siguientes:

Radiación: Cu K $\alpha$	Velocidad de exploración: 6° 2 $\theta$ / min
Filtro: Ni	Zona explorada: 3° - 80° 2 $\theta$
Voltaje: 40 Kv	Sensibilidad: 1x 10 <sup>3</sup>
Intensidad: 40 mA	Constante de tiempo: 2 seg

Para determinar la mineralogía total, la muestra molida en mortero de ágata se ha preparado en un portamuestras de Al, sin ejercer una presión excesiva que pudiera favorecer orientaciones preferenciales. La interpretación de las reflexiones obtenidas se ha efectuado comparándolas con los ficheros PDF (Power Data File) del "Joint Comitee of Power Difraccion Standars", así como con los datos de Brindley y Brown (1980).

#### B) Diagramas de agregados orientados (fracción arcilla)

Las condiciones instrumentales son idénticas a las precedentes, con la excepción de:

Velocidad de exploración: 3° 2 $\theta$ / min

Zona explorada: 3° - 30° 2 $\theta$

Con objeto de diferenciar las distintas reflexiones de los minerales de la arcilla, se han realizado los siguientes difractogramas:

- Agregado orientado sin tratamiento (condiciones naturales, AO)
- Agregado orientado saturado con etilén-glicol (AO + EG), como técnica útil para identificar las fases hinchables (esmectitas e interestratificados illita/esmectita). Se efectúa a una temperatura de 60°C, durante 48 horas (Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego, 1961).
- Agregado orientado saturado con dimetil-sulfóxido (AO + DMSO), para confirmar la existencia de caolinita y determinar el tipo de interestratificado. El tratamiento se realiza a 80° C durante 72 horas (González García y Sánchez Camazano, 1968).
- Agregado orientado calentado a 550° C (AO + 550 °C) durante 60 minutos, para destruir la caolinita, asegurarse de la presencia de clorita y analizar el comportamiento de los minerales hinchables (Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego, 1961; Austin et Leininger, 1976).



La Tabla III.1 muestra el efecto producido por los distintos tratamientos sobre el espaciado basal de la primera reflexión de los minerales de la arcilla. Los espaciados están expresados en Å.

El uso de estas técnicas normalmente permite identificar cada arcilla. Sin embargo, algunos de los problemas que persisten son los siguientes:

- \* la caolinita tratada con dimetil-sulfóxido no siempre pasa a 11.18 Å. Sólo lo hacen las partículas de talla grande, en tanto que las pequeñas quedan a 7.1 Å.
- \* durante el calentamiento a 550 °C varía la cristalinidad de la clorita, la intensidad de sus reflexiones varía y, en ciertos casos, puede destruirse.
- \* esmectitas con espaciados basales diferentes, como consecuencia de la variable naturaleza de los cationes intercapa (Mac Ewan y Wilson, 1980).

Tabla III.1. Efecto producido por los distintos tratamientos sobre el espaciado basal de las arcillas

Mineral	AO	AO + EG	AO + DMSO	AO + 550 °C
Caolinita	7.1	7.1	11.18	Desaparece
Illita	10	10	10	10
Smectite (Mg,Ca)	14 – 15	17	19	10
Esmectita (Na)	12.5	17	19	10
Clorita	14	14	14	14
Paligorskita	10.5	10.5	10.5	10
Sepiolita	12.1	12.1	12.1	10
Illita-esmectita	12	14	15	10

### III.2.1.3. Análisis mineralógico semi-cuantitativo

El cálculo de la proporción de cada mineral debe hacerse teniendo en cuenta la existencia de una serie de factores, tales como intensidad de la reflexión (Van der Marel, 1966), método utilizado en la cuantificación (Pierce y Siegel, 1969), efecto de enmascaramiento de distintos picos por fases amorfas y/o materia orgánica, interferencia de picos correspondientes a distintas fases, cantidad de muestra empleada en el agregado orientado (Stokke y Carson, 1973), grado de homogeneización (Parrish, 1962), etc, hacen que el dato final no deba considerarse como un valor absoluto, sino como indicativo a la concentración relativa de los diferentes minerales (*cf.* Mellinger, 1979).

#### A) Mineralogía total

El cálculo de la proporción de los minerales, considerando conjuntamente todos los filosilicatos, se ha efectuado sobre el difractograma de muestra total, midiendo el área de los picos o reflexiones más significativas de cada uno de ellos. Para la obtención del valor final, se han empleado los poderes reflectantes recogidos en la tabla III.2.

#### B) Minerales de la arcilla

Existe numerosa literatura relativa a la problemática derivada de la cuantificación de los



filosilicatos (*cf.* Schultz, 1964; Biscaye, 1965; Pierce et Siegel, 1969; Carroll, 1970; Barahona, 1974; entre otros). Entre los problemas más destacables, cabe citar las sustituciones isomórficas que pueden producir cambios considerables en la intensidad de las reflexiones; la baja cristalinidad de los minerales, lo que provoca un ensanchamiento, asimetría y pérdida de intensidad de los picos; la superposición de reflexiones de distintos minerales, etc. Estas variables, junto a las citadas anteriormente, hacen más difícil aún la cuantificación de los distintos filosilicatos.

Tabla III.2. Poderes reflectantes utilizados en la cuantificación de la mineralogía total.

Mineral	Reflexión (Å)	Poder reflectante	Referencia
Filosilicatos	4.45	0.1 – 0.15*	Barahona(1974), Schultz(1964)
Cuarzo	3.34	1.5	Bradley et Grim (1961)
Calcita	3.03	1	Schultz (1964)
Dolomita	2.88	1	Schultz (1964)
Yeso	7.56	1.5	Schultz (1964)

\* Según la cantidad de esmectitas presentes en la muestra

La técnica seguida es la misma que la descrita para la mineralogía total, señalando que:

- \* Prácticamente todas las medidas de áreas de picos han sido efectuadas en los difractogramas de AO + EG y AO + DMSO
- \* La determinación de la clorita y caolinita se efectúa teniendo en cuenta la diferencia de área entre la reflexión a 7.1 Å del diagrama AO + EG (clorita + caolinita) y el de AO + 550 °C (clorita únicamente).

Los poderes reflectantes y las reflexiones utilizadas son los recogidos en la tabla III.3.

Tabla III.3- Poderes reflectantes utilizados en la cuantificación de los minerales de la arcilla

Mineral	Reflexión (Å)	Poder reflectante	Referencia
Esmectita	17.0	4	Barahona(1974); Biscaye (1965)
Illita	10.0	1	Schulz (1964); Biscaye (1965)
Paligorskita	10.6	0.67	Schulz (1964)
Clorita	7.1	2	Biscaye (1965)
Caolinita	7.1	2	Biscaye (1965)

#### III.2.1.4. El problema de la cuantificación en muestras con paligorskita y/o sepiolita

En los depósitos de paligorskita y/o sepiolita, las fases minerales más comunes, además de éstas dos, son: calcita, dolomita, cuarzo, silice amorfa, feldespatos, illita, interstratificados illita-esmectits (I-S), esmectita-Al, esmectita-Mg y, eventualmente, zeolitas y apatito. La estimación cuantitativa por difracción de rayos X de este tipo de muestras revela numerosas dificultades, destacando la yuxtaposición de las reflexiones a 10.6 Å y a 10 Å de la paligorskita e illita, respectivamente (figura III.1).



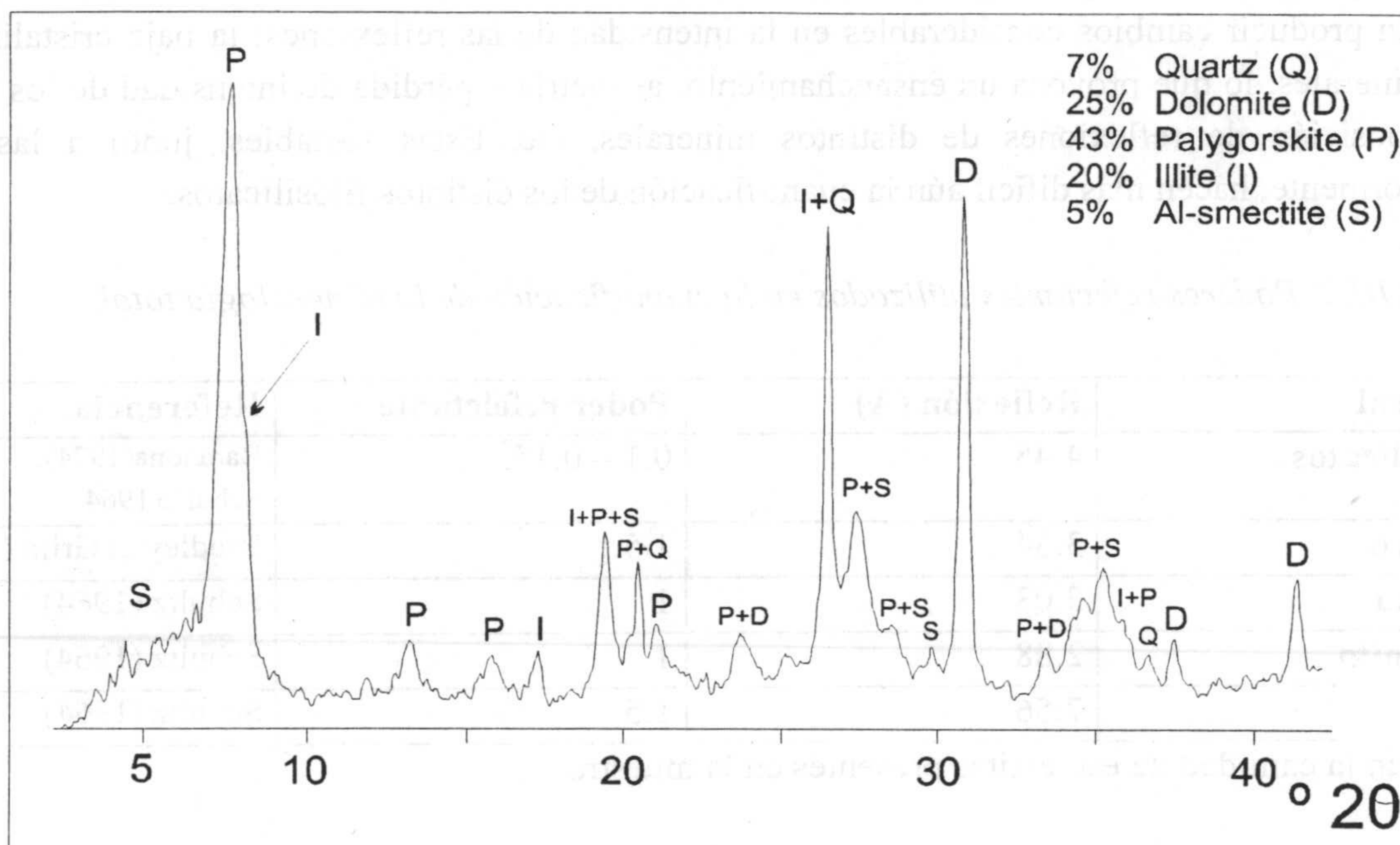


Figura III.1. Difractograma típico de una muestra rica en palygorskita. Nótese cómo el pico de la illita está enmascarado por el de la palygorskita (tomado de López-Galindo *et al.*, 1996a).

Las técnicas clásicas basadas en difracción de rayos X se han mostrado muy útiles como un método semi-cuantitativo (Schultz, 1964; Biscaye, 1965; Barahona, 1974), a pesar de que su grado de precisión varía considerablemente, en función tanto de los errores intrínsecos del método como de los derivados de la asociación mineral (Mellinger, 1979; Moore y Reynolds, 1989; Pevear y Mumpton, 1989). El grado de precisión en la cuantificación mineral de este tipo de muestras puede mejorarse sustancialmente cuando se dispone de datos químicos, esencialmente, del contenido en CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. Así, López-Galindo *et al.* (1996a) han desarrollado una hoja de cálculo aplicada a depósitos de palygorskita y/o sepiolita, que permite determinar, con bastante precisión, los porcentajes de illita, I-S, palygorskita y sepiolita, así como cuantificar distintos tipos de esmectitas (Mg y Al, esencialmente) y sílice amorfa, muy frecuente en este tipo de depósitos, y que normalmente pasa desapercibida.

Aunque este método permite una mejora considerable respecto al clásico de medida de áreas en los difractogramas, estos autores concluyen que el grado de precisión depende de la información previa sobre la composición química de cada fase mineral, particularmente de los filosilicatos que pueden presentar un extenso intervalo de variación.

### III.2.2. Análisis químicos

#### III.2.2.1. Análisis químico de elementos mayores

El contenido en elementos mayores (Si<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, TiO<sub>2</sub>) ha sido efectuado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada,



mediante fluorescencia de rayos X. La pérdida de peso por calcinación (LOI) se ha calculado después de someter durante 1 hora a 1000 °C a la muestra.

El equipo empleado ha sido un espectrómetro Phillips PW 1404, equipado con un tubo de rayos X Cr/Au, ventana de Be y un detector controlado por ordenador. El potencial de aceleración aplicado ha sido de 10-100 kV y la intensidad 10-80 mA. El equipo está dotado, además, de cristales monocromadores multicapa, que permiten una medida bastante precisa de los elementos ligeros (Mg, Na).

El programa analítico informatizado ha sido el X40 de Phillips®. Las curvas de calibrado se han calculado a partir de los patrones internacionales USGS, GRPG (Nancy), NIM (Sudáfrica) y NBS (Inglaterra). La determinación de los distintos elementos se ha llevado a cabo tanto en pastillas como en perlas. En el primer caso, es necesario 5 ó 6 gr de muestra, a los que se añaden 2 ml de una resina *Alvacite* (40g de resina + 200 ml de acetona Merck), y posteriormente presionados en una cápsula metálica llena de ácido bórico a 200 KNw durante 1 minuto. En el caso de las perlas, se necesitan 0.6 gr de muestra mezclados con 6 gr de tetraborato de litio, a los que se añaden 0.1 ml de yoduro de litio y un poco de nitrato amónico. Las perlas se han preparado en un equipo Phillips Perl'X-2.

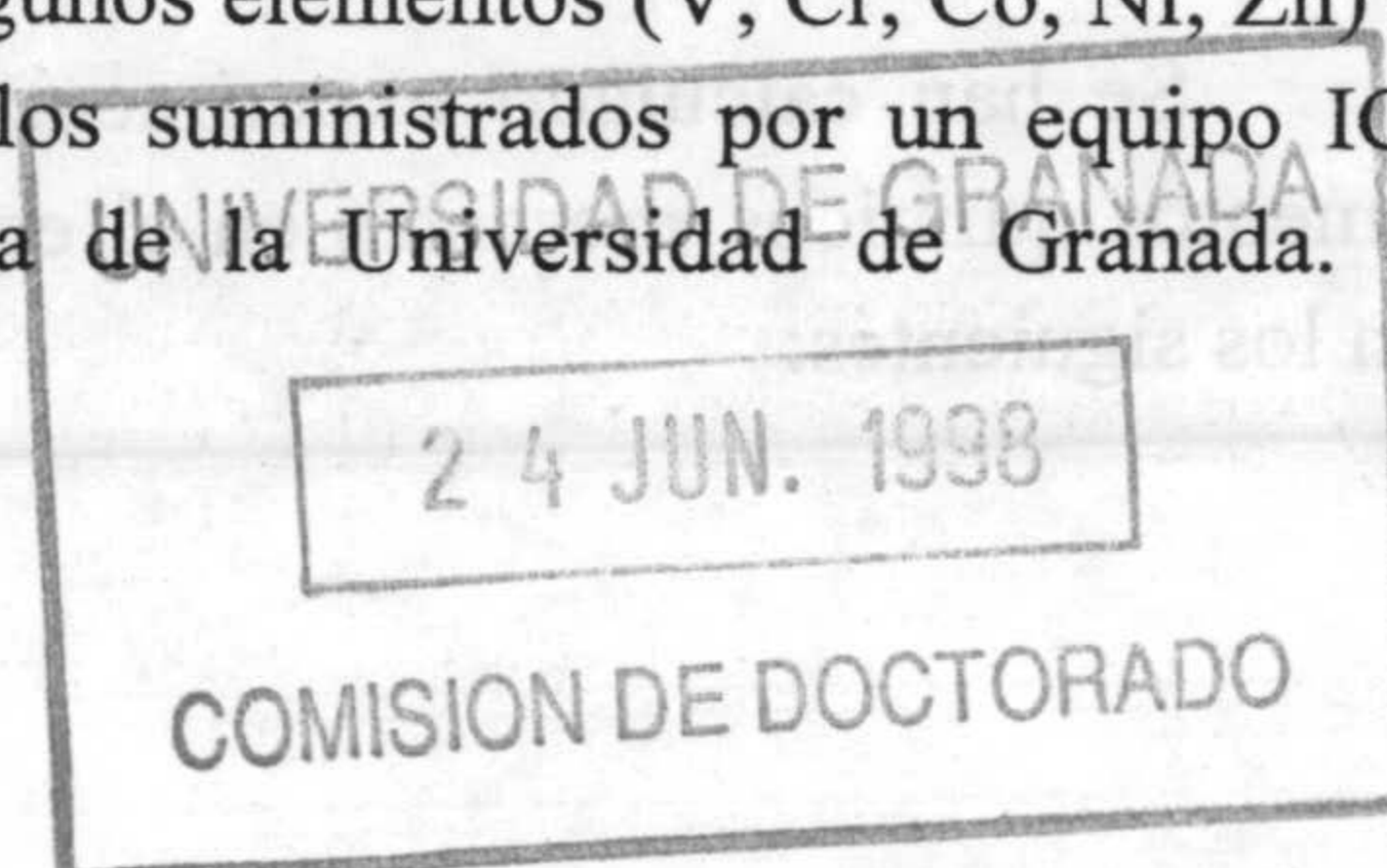
Por otra parte, algunas determinaciones de elementos mayores se han efectuado en los laboratorios de TOLSA, mediante espectroscopía de plasma por acoplamiento inductivo (ICP), empleando para ello un equipo Thermo Jarrel® Ash-Plasma 300. La sílice se ha determinado por absorción atómica en un equipo IL-257®.

### III.2.2.2. Análisis químico de elementos traza y tierras raras

Los análisis químicos de elementos traza y tierras raras (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Nb, Ta, Zr, Hf, Mo, Sn, Tl, Pb, U, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) se han efectuado en la empresa "X-Ray Assay Laboratories" de Ontario (Canadá) mediante ICP y activación neutrónica, y en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada por espectroscopía de plasma-masas (ICP-MS). El equipo empleado en este último caso ha sido un modelo Perkin-Elmer® Sciex, Elan 5000, utilizando patrones internos de Rh y Re.

Se han atacado 100 mg de muestra con una mezcla de ácido nítrico y fluorídrico (HNO<sub>3</sub> - HF) en un reactor a presión durante 100 minutos. Posteriormente, se ha llevado a sequedad y rediseuelto el residuo en 100 ml de una solución de HNO<sub>3</sub> al 4 %. La precisión analítica es de ± 2 % y de ± 5 % para concentraciones de 50 y 5 ppm respectivamente. Los límites de detección en el laboratorio canadiense son los siguientes: Ni, Sr, V y Zn - 5 ppm; Co, Cr, Cu y Li - 10 ppm; Ba y Y - 1 ppm; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm y Yb - 0.1 ppm; Eu, Ho y Lu - 0.05 ppm.

Con objeto de comparar los valores obtenidos para algunos elementos (V, Cr, Co, Ni, Zn) se han comparado los resultados del plasma masas con aquellos suministrados por un equipo ICP perteneciente al Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. El





espectrómetro es un Leemans Lab<sup>®</sup>, modelo PS 1000, con un intervalo espectral de 2000 a 6500 nanómetros y una resolución de 0.22 Å.

### III.2.3. Microscopía electrónica

#### III.2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión con unidad de barrido (TEM-STEM)

Esta técnica ha sido utilizada para estudiar las poblaciones de partículas del tamaño de pocas micras, como es el caso de las arcillas analizadas en esta Tesis. Permite tanto la caracterización morfológica como la determinación de las fórmulas estructurales de distintos minerales, a partir de microanálisis químicos puntuales.

La preparación de las muestras se efectúa según la técnica descrita por López-Galindo *et al.*, (1989), consistiendo en poner en suspensión algunos mg de muestra en agua destilada o alcohol, dispersándolos posteriormente hasta que el líquido se vuelve ligeramente turbio. Se deposita esta suspensión sobre una rejilla de cobre de 3.05 mm de diámetro externo, cubierta de una capa de Formvar y otra de carbón (de espesor aproximado de 100 Å), con objeto de aumentar su conductividad eléctrica y térmica y para evitar la inestabilidad del haz de electrones.

Se ha empleado un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Phillips<sup>®</sup> CM-20, del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Está dotado de una unidad de barrido STEM con sistema de microanálisis EDAX, lo que posibilita obtener microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, con un detector Si (Li) y una resolución de 153 eV/canal. Se ha empleado una ventana de 200 x 1000 Å. El error analítico generalmente aceptado para esta técnica es inferior al 10%, siendo variable según el elemento a analizar. Así, para los elementos que no son excesivamente ligeros (peso atómico > 15), la cifra válida como límite inferior de detección se sitúa en 0.3% (en peso).

Todas las operaciones se han efectuado bajo un voltaje de 200KV, empleando un condensador de 50 µm de diámetro y un ligero ruido de fondo, lo que ha permitido una fuerte condensación del haz de electrones (sonda o *spot* de 190 Å).

Las condiciones óptimas del número de cuentas por segundo, tiempo muerto y tiempo de adquisición de los espectros son, respectivamente, 500-800 c/s, menos del 10 % y 100 seg. A causa de su volatibilidad, los elementos Na y K han sido medidos a los 15 seg.

La cuantificación de los distintos elementos se ha efectuado con la ayuda de un ordenador acoplado al detector, mediante un proceso de rutina que implica la sustracción del fondo del espectro, selección de los límites izquierdo y derecho de cada pico  $K_{\alpha}$  característico y medida del área de los picos. El proceso se efectúa de manera automática con un programa adaptado a los silicatos (MTHIN<sup>®</sup>).

Se han calculado experimentalmente los factores de proporcionalidad para los distintos elementos químicos presentes en el equipo TEM CM-20, utilizando para ello minerales estándares. Son los siguientes:



Si	Al	Mg	Fe	K	Na	Ca	Ti	Mn
1	1.12	1.31	1.34	1.36	1.96	1.35	1.42	1.38

Se han calculado las fórmulas mineralógicas suponiendo que todas las cargas químicas están compensadas, es decir, 42 cargas negativas para la paligorskita, 22 para las esmectitas e illitas, y 28 para las cloritas. En el caso de paligorskita, illita y esmectita, el hierro ha sido interpretado como trivalente; en las cloritas, por el contrario, como divalente.

#### III.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica ha permitido un estudio detallado de la morfología de las arcillas fibrosas, así como de sus relaciones texturales con las demás minerales. Se ha utilizado un equipo Zeiss<sup>®</sup>, modelo DSM 950, igualmente del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Este modelo está equipado con un sistema de microanálisis EDS Link<sup>®</sup>, modelo QX 2000, con detector de Si(Li) y una ventana de Be. Su resolución espectral es de 150 eV.

Las muestras arcillosas en polvo, o los fragmentos de muestra natural, han sido fijados a un portamuestras de 12 mm de diámetro con carbono adhesivo TAABS y metalizadas posteriormente con oro antes de ser sometidas al haz de electrones acelerados a 20 kV.

#### III.2.4. Granulometría – análisis del tamaño de partícula

La distribución granulométrica de las distintas muestras se ha calculado gracias a un sistema láser GALAI<sup>®</sup> CIS-1, que permite medidas rápidas y precisas de la misma.

Esta técnica utiliza la teoría del “tiempo de transición”, según la cual el tiempo en que un rayo láser, en movimiento a una velocidad fija, interaccione con una partícula y provoque así una sombra en el detector, depende directamente del diámetro de la partícula. Este análisis rápido del tamaño ofrece datos estadísticos sobre el diámetro, superficie, volumen, número de partículas consideradas y concentración de las mismas.

Tras diversas comprobaciones de los resultados obtenidos en muestras de granulometría conocida, las condiciones óptimas que se han elegido para preparar las muestras consisten en hacer dispersar algunos miligramos de muestra en agua destilada y someter esta dispersión en ultrasonidos durante 10 seg, con el fin de separar los agregados y evitar el deterioro o disminución del tamaño original.



1	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
2	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
3	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
4	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
5	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
6	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
7	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
8	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
9	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
10	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11

The first section of the report discusses the background and objectives of the study. It highlights the importance of understanding the current state of the industry and the need for a comprehensive analysis. The study aims to identify key trends, challenges, and opportunities in the market.

2.1.1. Introduction to the Study

The study is based on a thorough review of existing literature and data. It focuses on the following areas: market size, growth rates, and key players. The findings are presented in a clear and concise manner, supported by relevant statistics and charts. The report provides a detailed overview of the industry's performance over the past few years.

The data shows a steady increase in market size, with a significant contribution from the service sector. Key players are identified, and their market share is analyzed. The report also discusses the challenges faced by the industry and the strategies adopted to overcome them.

2.1.2. Market Overview

The market is characterized by a high level of competition and rapid technological advancement. The demand for innovative solutions is increasing, and companies are investing heavily in research and development. The report provides a detailed analysis of the market's structure and dynamics.

The findings indicate that the market is highly fragmented, with a large number of small and medium-sized enterprises. However, there is a clear trend towards consolidation, with larger companies acquiring smaller ones. The report also discusses the impact of government policies and regulations on the market.

The report concludes with a series of recommendations for industry stakeholders. It suggests that companies should focus on innovation and differentiation to gain a competitive edge. The report also provides a forecast for the market's future growth and potential challenges.



## **IV. CONTEXTO GEOLÓGICO**





INCONTINENTE GEORGICO





## IV. CONTEXTO GEOLOGICO

### IV.1. LOS DEPÓSITOS MARROQUÍES

Los afloramientos estudiados en Marruecos pertenecen a la cuenca de Erguita, en el flanco N del Alto Atlas occidental, a la cuenca de Ouarzazate y a la cuenca de la zona marginal meridional del Alto Atlas central. Su localización se indica en la figura IV.1.

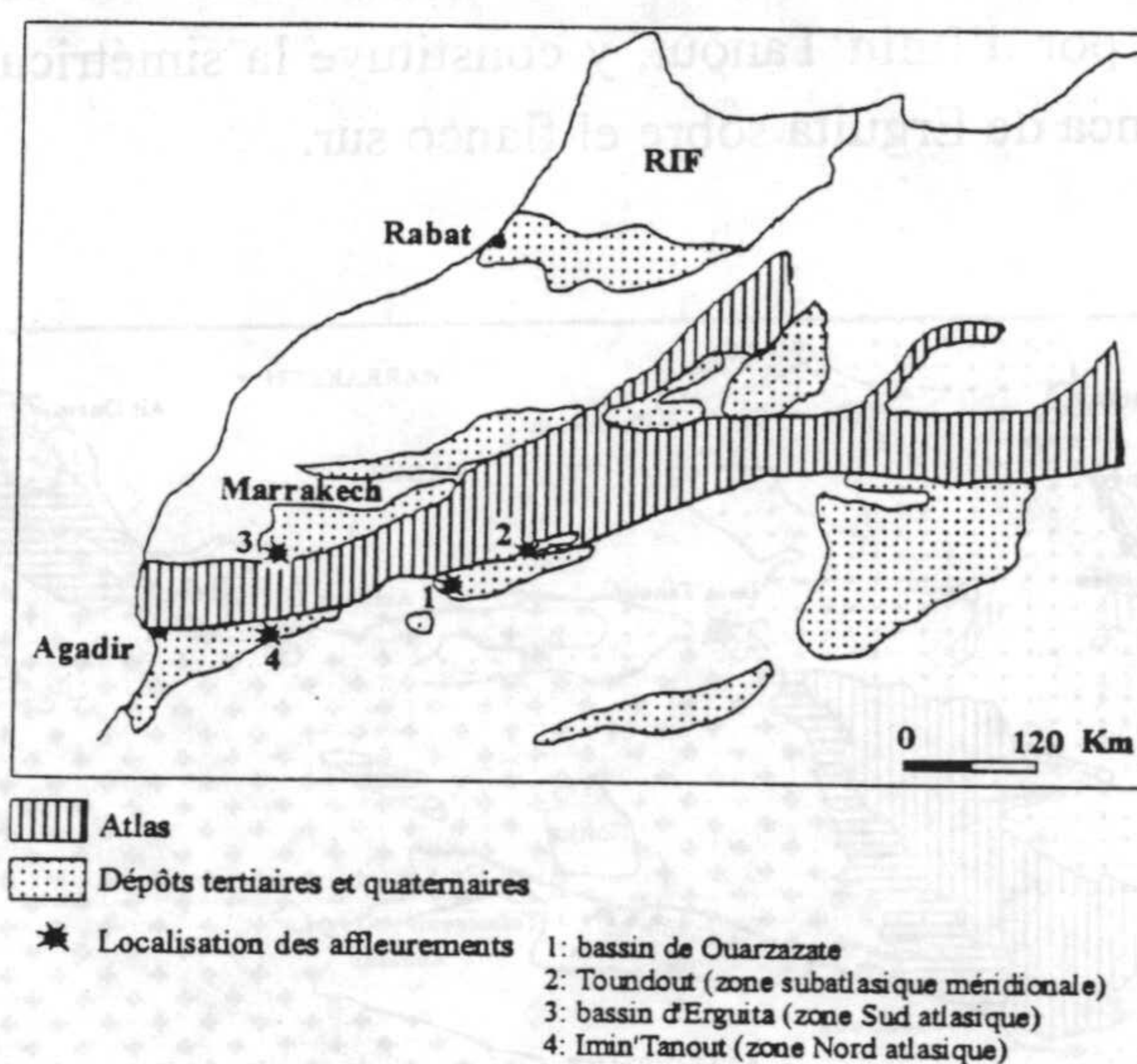


Figura IV.1. Localización de los afloramientos estudiados en Marruecos (modificado de Schear, 1987).

#### IV.1.1. El Alto Atlas occidental. Zonas norte y sur del Atlas

Las dos zonas estudiadas se sitúan a una parte y otra del Alto Atlas occidental (zonas norte y sur del mismo). Se extiende al oeste e inmediatamente debajo del Alto Atlas central, estando separada por la depresión o corredor de Argana. Está limitada al norte por la llanura de Haouz y al sur por la llanura de Souss (figura IV.2).

Sobre el flanco sur del Alto Atlas occidental (en la parte sur del Atlas), la zona estudiada se sitúa cerca de la localidad de Ida Ou Gaïlal, al NE de Taroudannt. Pertenece a la cuenca de Erguita, situada en el borde meridional del macizo antiguo del Alto Atlas de Marrakech y limitada por la llanura de Souss y por el corredor de Argana al oeste.

Sobre el flanco norte del Alto Atlas occidental (zona norte del Atlas), la zona de estudio se sitúa cerca del pueblo de Imin'Tanout. Está limitada al N por los relieves de la Meseta y, al S, por la parte emergida del macizo antiguo del Alto Atlas.

Las zonas del Alto Atlas occidental, que son objeto de este estudio, pertenecen a los flancos norte y sur. Se trata de zonas mucho menos montañosas que presentan facies muy variadas, de edad



generalmente Jurásico superior-Cretácico. Han sido estudiadas por Duffaud (1960); Ambroggi (1963); Wurster y Stets (1982); Daoudi (1991); Icame (1994); Boummane (1995), entre otros.

Sobre el flanco norte del Atlas, estos afloramientos están más extendidos hacia el oeste y presentan grandes series marinas espesas (cuenca de Essaouira); al contrario, hacia el este son más fragmentarias, ocupan zonas más estrechas y son menos espesas y menos marinas, con un dominio detrítico y evaporítico (Imin'Tanout, Amizmiz y Asni). Así, la zona norte atlásica se caracteriza por la existencia de dos cuencas: a) una cuenca occidental profunda, donde están acumulados sedimentos francamente marinos. Se trata de la cuenca de Essaouira, que constituye la simétrica de la cuenca de Agadir en relación al Alto Atlas; b) una zona más oriental, situada al Sur de la llanura de Haouz. Ella comprende el corte estudiado por d'Imin'Tanout, y constituye la simétrica con relación a la cadena axial del Alto Atlas, de la cuenca de Erguita sobre el flanco sur.

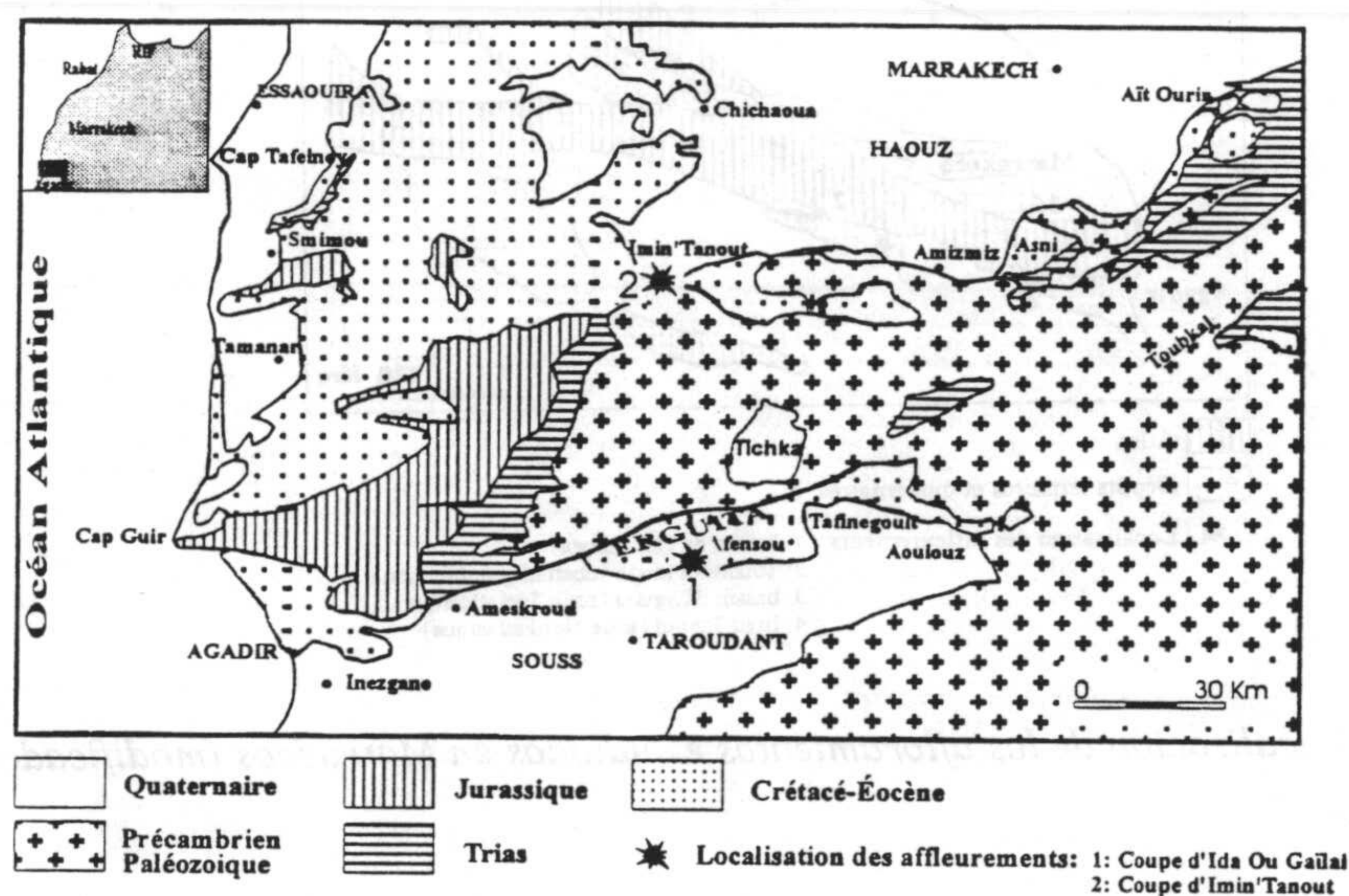


Figura IV.2. Esquema geológico del sector estudiado y localización de los cortes (modificado de Daoudi, 1991).

Sobre el flanco sur atlásico se distingue la cuenca de Agadir hacia el oeste y la cuenca de Erguita hacia el este. Esta última contiene los depósitos que van del Jurásico superior al Mio-Plioceno. Se integra en la zona de colinas del pre-Atlas meridional de la subdivisión transversal del Alto Atlas (Ambroggi, 1963). El estudio litoestratigráfico de la cuenca de Erguita ha conducido a resaltar su evolución temporal, y permite poner en evidencia las intrusiones marinas en el Aptense-Albense, en el Turoniense, en el Campaniense-Maestrichtense y en el Eoceno. Estas intrusiones marinas están intercaladas por episodios de entorno restringido permitiendo el depósito de series cenomanienses, coniacenses y santonienses. Hacia el final del Eoceno medio, se asiste a un abandono del sistema marino, con el depósito de las series continentales o bien marginales (Boummane, 1994).

La cuenca de Erguita presenta un ahondamiento desde el este hacia el oeste. En efecto, las series presentan variaciones de facies y de espesor que se convierten respectivamente en más profundas y más espesas hacia el oeste, mientras que son mucho menos espesas y más detríticas y



evaporíticas hacia el este. La zona profunda de la cuenca estaría entonces situada hacia el oeste y la zona de ribera hacia el este.

Inmediatamente debajo y a cada lado de la zona axial atlásica (zona más elevada con relación a las zonas pre-atlásicas), las series mesozoicas, empujadas hacia el exterior de la cadena, han dibujado una gran zona de colinas. Este aspecto morfológico resultaría del fenómeno tectónico: surgimiento por compresión de la zona axial, con complicaciones de expansión, con extravasado y empujes tangenciales sobre los bordes (Ambroggi, 1963).

#### IV.1.2. El Alto Atlas central

##### IV.1.2.1. La cuenca de Ouarzazate

La zona de estudio pertenece a la cuenca de Ouarzazate. Está localizada en su parte occidental, más exactamente cerca de la localidad de Aït Ben Hadou, al NO de la ciudad de Ouarzazate.

La cuenca de Ouarzazate se extiende al S del Alto Atlas central (provincia de Ouarzazate); llamada sinclinal de "Khelas" por Roch (1939) y limitada geográficamente al N por el Alto Atlas, al S por el jbel Sarhro (Anti-Atlas) y al E por el estrechamiento que la hace comunicar con la cuenca de Boudenib. Forma una cubeta que se convierte progresivamente estrecha hacia el este (figura IV.3).

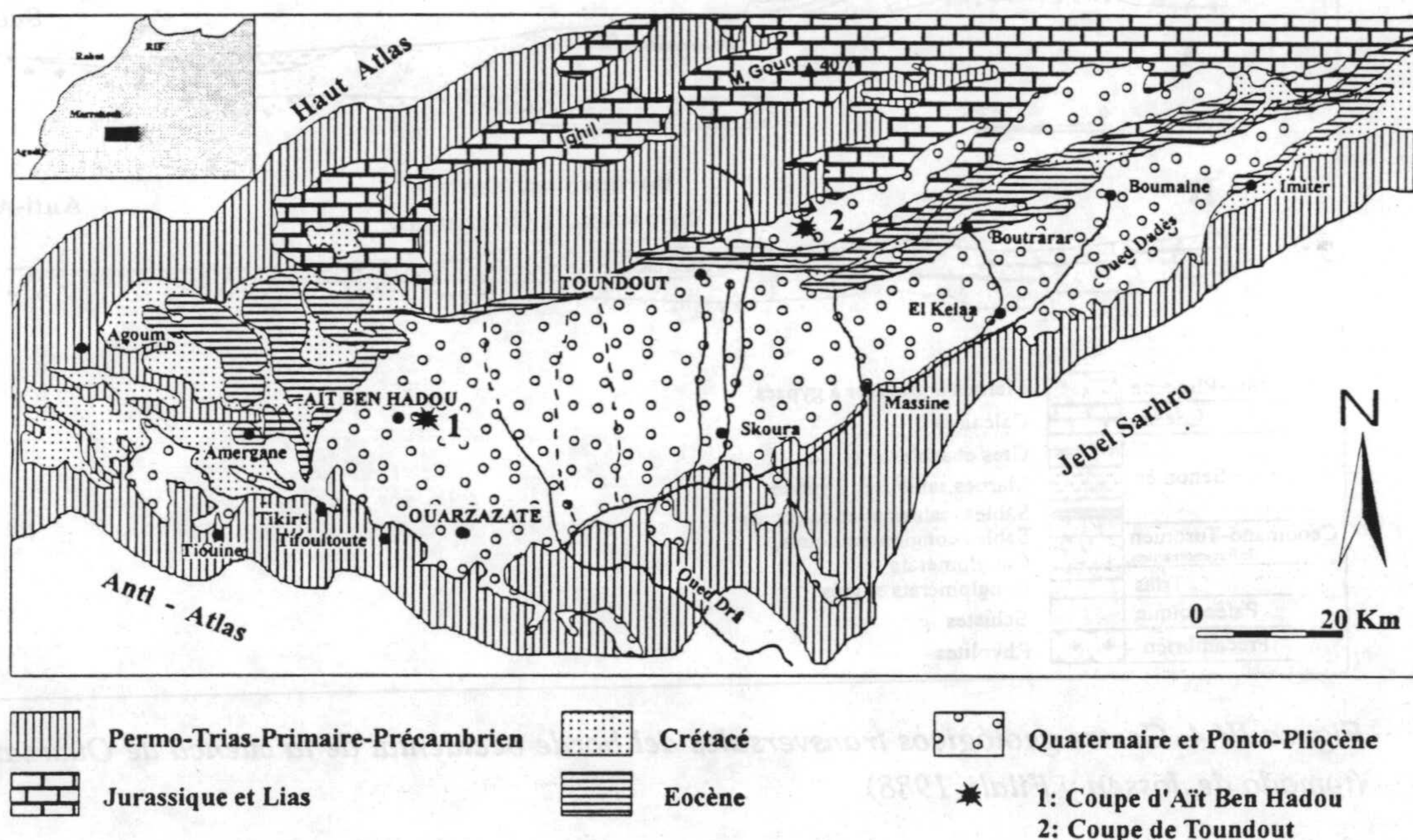


Figura IV.3. Contexto geológico de la cuenca de Ouarzazate y localización de los cortes (tomado de Chamayou y Ruhard, 1977).

Los sedimentos neógenos que ocupan el centro de la cuenca juegan un papel de soporte a las llanuras, que están representadas en trozos, por la acción de la erosión, y cuyo entablamiento está constituido por las formaciones cuaternarias.



La cuenca de Ouarzazate representa la parte central del surco sudatlásico, entre el Alto Atlas y el Anti-Atlas. Está constituida por un sinclinal asimétrico, en el que las formaciones neocenozoicas son bastante importantes, pudiendo esperarse a veces hasta alrededor de 3000 m (Delpont, 1978). Según Gürler *et al.* (1988), yendo del N hacia el S, el espesor del Neógeno varía considerablemente, pasando de alrededor de 1200 m hacia el N, hasta biselarse sobre el Anti-Atlas hacia el S.

A lo largo del borde sur-atlásico, entre el flanco N de la cuenca de Ouarzazate y el Alto Atlas central, los materiales neógenos reposan sobre un substrato intensamente plegado y escamado formado por sedimentos marinos y continentales cretácicos (cenomano-turonienes, y senonienses) y terciarios (sobre todo eocenos). Al S, por el contrario, el substrato está constituido directamente por los materiales antiguos de jbel Sarhro, salvo al SO de Skoura y al SE de Boumalne, donde afloran el Cretáceo y el Eoceno. Hacia el oeste, en el límite con la cuenca meso-cenozoica de Imini, los depósitos reposan sobre el Senoniense y el Eoceno, a veces sobre cenomano-turonense (El Harfi, 1994) (figura IV.4).

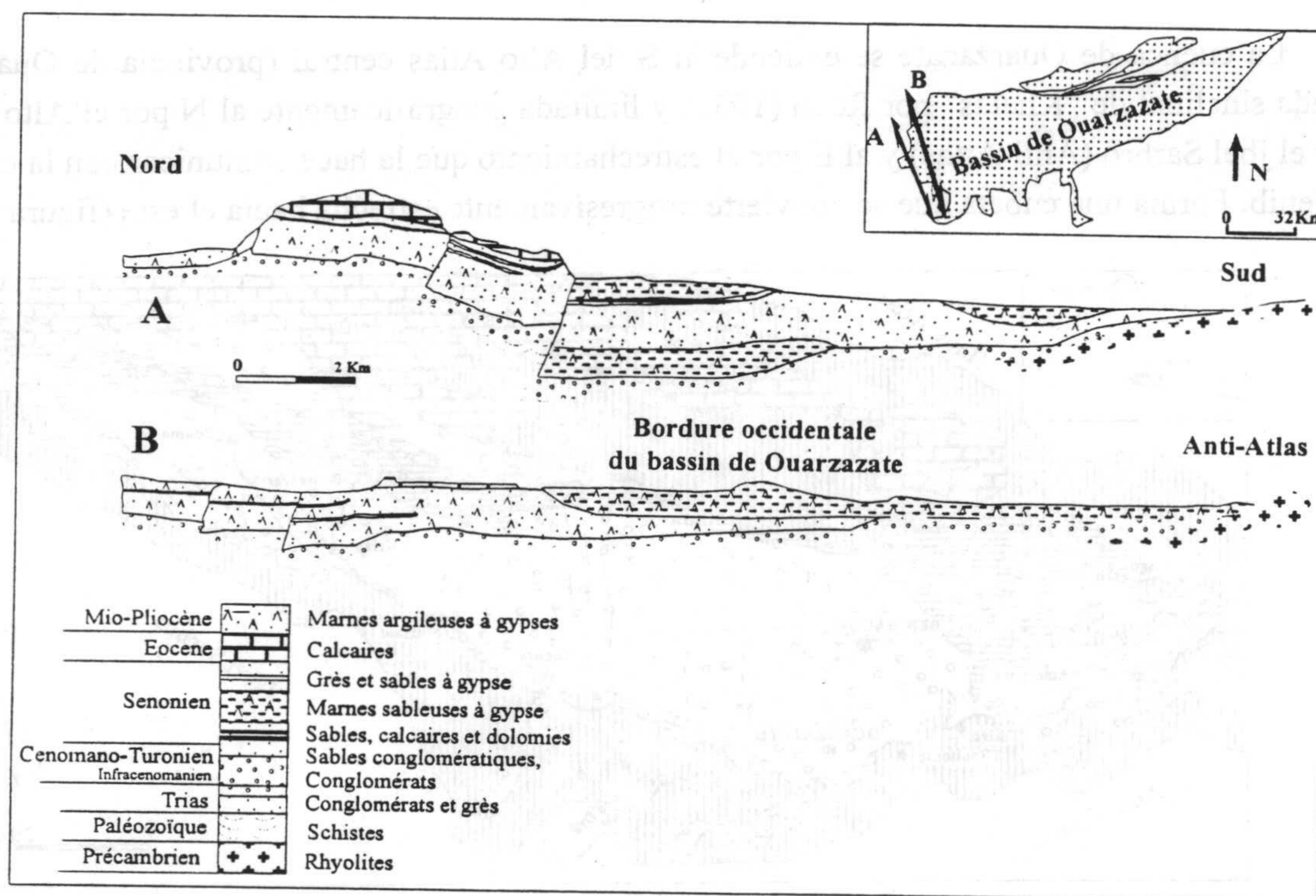


Figura IV.4. Cortes geológicos transversales del borde occidental de la cuenca de Ouarzazate (tomado de Jossen y Filali, 1988).

El zócalo precámbrico y paleozoico aflora al nivel del borde meridional del Alto Atlas central. Al este, el último aparece recubierto por potentes series mesozoicas, a su vez compuestas de series rojas triásicas y de rocas carbonatadas jurásicas.

La historia paleogeográfica de la cuenca de Ouarzazate durante el Paleógeno se resume como sigue: esta cuenca, que forma un medio laguno-continental durante el Senoniense (Rhalmi, 1992), recibe una transgresión marina a partir del NO (Gauthier, 1960). Una regresión marina definitiva a



partir del Eoceno superior afecta esta porción del surco suratlásico (Gauthier, 1960; Herbig, 1968), en relación con el comienzo del surgimiento del Alto Atlas (Salvan, 1986). Las primeras tendencias continentales alrededor del límite Eoceno- Oligoceno han sido establecidas por las dataciones realizadas sobre ostrácodos y sobre polens (Mohr y Fechner, 1986; Helmdach, 1988).

Durante el Neógeno, la estabilidad de la cuenca vivida durante el Paleógeno será seguida por una fase tectónica activa que implicó el depósito de una espesa serie detrítica continental, procedente del desmantelamiento de los relieves en vía de surgimiento. Estos materiales van a colmatar las cuencas marginales, como la cuenca subsidente de Ouarzazate, las cuencas intramontañosas estrechas (cuenca de la zona marginal del S del Alto Atlas) y otras (Fraissinet *et al.*, 1988).

Es en los niveles de estos materiales neógenos continentales donde se han realizado los dos cortes estudiados en el Alto Atlas central, cuya descripción y localización serán detalladas más tarde en un capítulo posterior.

#### IV.1.2.2. La zona marginal meridional

El sector de estudio forma parte del S de Alto Atlas central. Pertenece a la zona marginal meridional del Alto Atlas central en el Neógeno de Aït Kandoula. Más exactamente, la zona está situada al NE de la localidad de Toundout, pueblo situado al NE de Ouarzazate (figura IV.3).

La zona marginal suratlásica se sitúa entre los afloramientos jurásicos del eje del Alto Atlas y la cuenca neógena de Ouarzazate. Está constituida por terrenos alóctonos y autóctonos, de edad jurásica, cretácica y paleógena. La unidad alóctona es el cabalgamiento de Toundout, puesto en evidencia y descrito por Laville (1980).

A la altura de Ouarzazate, al final de una deformación implicando a niveles mesozoicos, una lámina de calizas jurásicas despegada de su zócalo al nivel de las arcillitas triásicas, se ha desplazado hacia el S, cuando el levantamiento de la cadena atlásica, siendo pues el cabalgamiento de Toundout (Zylka *et al.*, 1986). Está colocada, por deslizamiento, en la cuenca cenozoica de Ouarzazate y ha sido recubierta por los niveles neo-autóctonos de la formación de Kandoula. El conjunto ha sido después plegado en sinforme, y de nuevo trasladado hacia el Sur (figura IV.5).

La columna estratigráfica de esta región, extraída de los trabajos de Fraissinet *et al.* (1988) y Görler *et al.* (1988), ha sido recapitulada por Pique (1994) (figura IV.6) como sigue:

- capas marinas del Eoceno: calizas y margas

- formación de Hadida: argilitas y siltitas rojas con yeso, de grano fino, probablemente eólicas. Estos depósitos continentales de tipo sebkha representarían al Oligoceno y puede ser que al Mioceno inferior. Los guijarros son originarios del dominio anti-atlásico. El espesor de la formación es de algunos cientos de metros.

- formación de Kandoula: su miembro inferior, de base irregular o bien discordante sobre los terrenos subyacentes, se distingue de la formación de Hadida por el origen atlásico de sus guijarros, registrando con esto el comienzo del surgimiento y, así pues, del desmantelamiento de la cadena atlásica. Son



depósitos de conos aluviales próximos, en los cuales están incluidos grandes losas deslizadas, eocenas o jurásicas. Su colocación está unida a la del cabalgamiento de Toundout. Estos depósitos representan el Mioceno inferior-medio. El miembro superior de la formación reposa, como neo-autóctono, sobre el cabalgamiento de Toundout. Son alrededor de 800 m de argilitas, margas, calizas bituminosas y yeso, depositadas en una sucesión de lagos escalonados al Sur del Atlas en emergencia. Este miembro ha sido atribuido al Mioceno medio-Plioceno superior (Görler *et al.*, 1988). Así pues, el miembro superior está constituido por depósitos conglomeráticos canalizados, organizados en una megasecuencia granocreciente, y está datado como Plioceno superior al Pleistoceno inferior. El corte estudiado en la zona marginal meridional del Alto Atlas pertenece al Neógeno de Aït Kandoula.

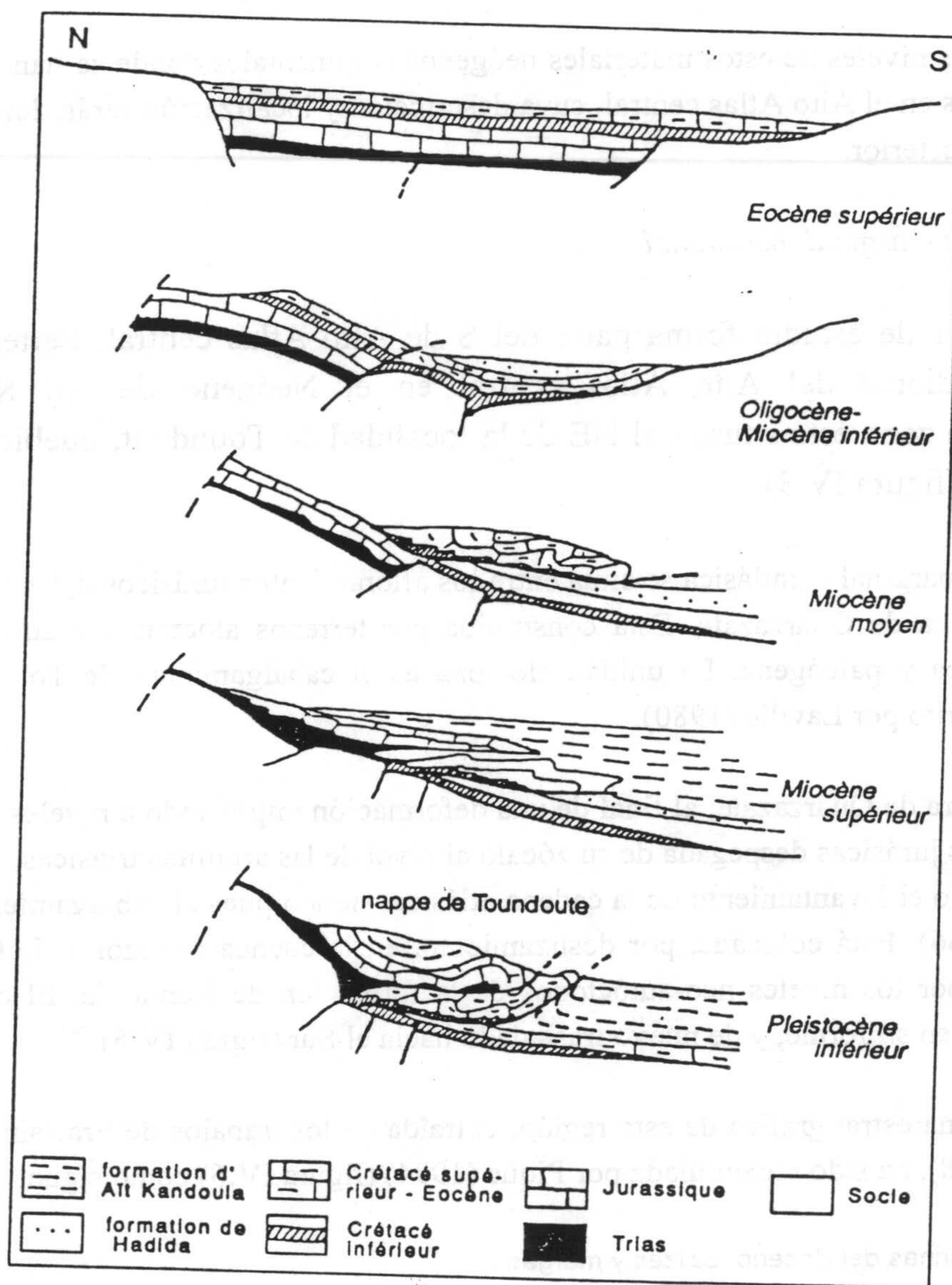


Figura IV.5. Emplazamiento del manto de Toundout (tomado de Pique, 1994).

Los estudios detallados sobre el Neógeno de la formación de Aït Kandoula han sido realizados por Görler y Zucht (1986). Ellos han podido delimitar varias fases del levantamiento tectónico en la evolución estructural de la cuenca neógena de la zona marginal del S del Alto Atlas.



La historia de esta evolución se resume como sigue: en el transcurso del Oligoceno-Mioceno inferior, hubo un comienzo de la inversión tectónica en la región del Alto Atlas, con una intensidad creciente desde el este hacia el oeste. Después, depósitos de conglomerados cuyos elementos provienen de la erosión del Alto Atlas del Mioceno inferior al Mioceno medio. El límite entre el Mioceno medio y superior está marcado por el deslizamiento por gravedad y colocación del “cabalgamiento de Toundout”.

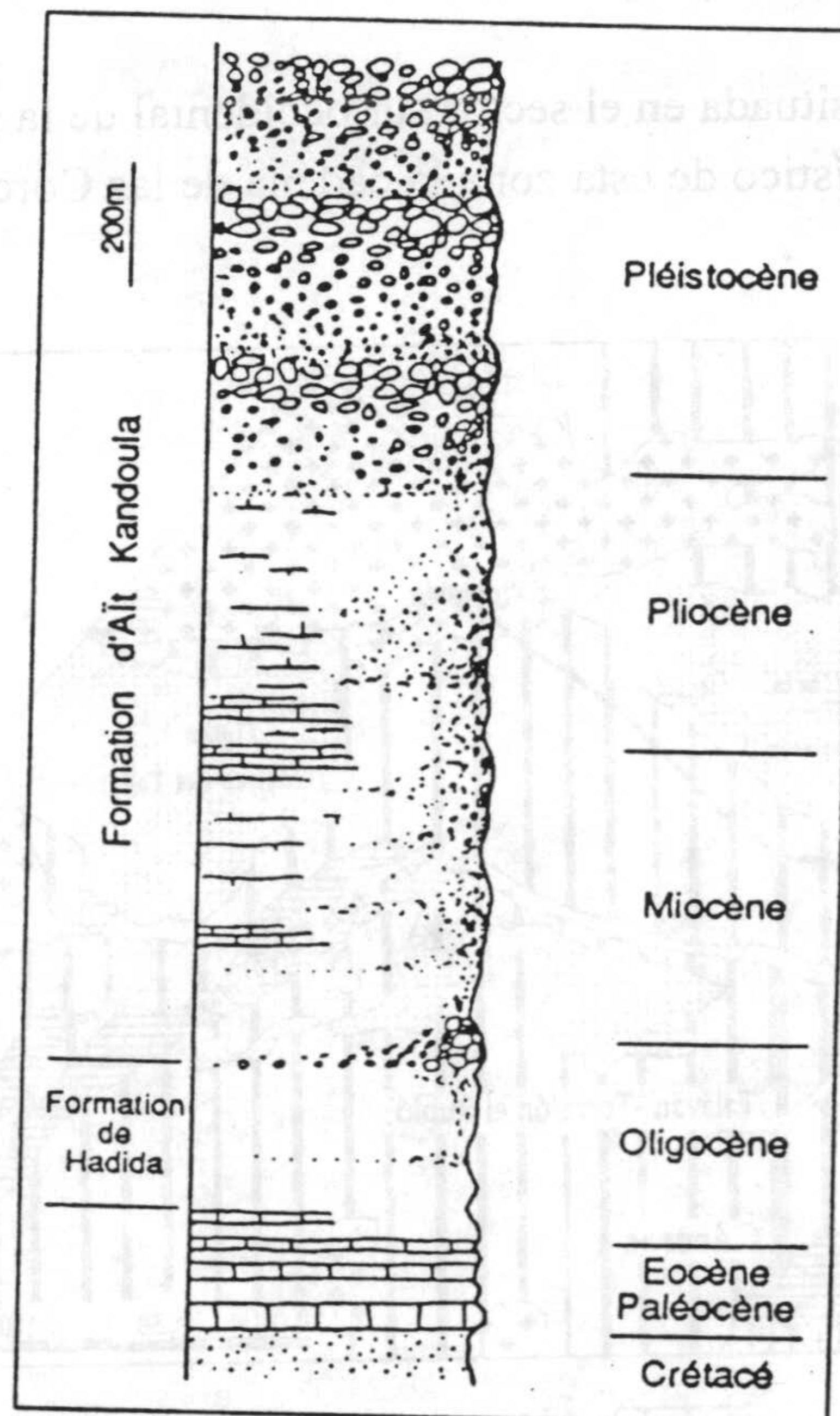


Figura IV.6. Columna litoestratigráfica de los materiales aflorantes en el entorno de Ouarzazate (tomado de Görler et al., 1988).

Posteriormente, se sucede un período tectónico estable con sedimentación de calizas lacustres en el transcurso del Mioceno superior-Plioceno inferior. Finalmente, le sigue una fase tectónica en el Plioceno, caracterizada por el depósito de otra secuencia de conglomerados, que atestigua una tercera fase del levantamiento del Alto Atlas, lo que afecta al conjunto de los sedimentos neógenos así como al “manto de Toundout”. Görler y Zucht (1986) indicaban que esta tercera fase pliocena afecta, no solamente a la zona marginal del S del Alto Atlas, sino que también a la cuenca de Ouarzazate, contrariamente a las dos primeras fases tectónicas señaladas anteriormente.

## IV.2. LOS YACIMIENTOS ESPAÑOLES

Algunos yacimientos españoles estudiados en esta memoria son objeto de una importante explotación. Para la redacción de este capítulo han sido tomadas, como base bibliográfica, las notas explicativas de los mapas geológicos 1:200.000 de Cáceres (nº 51; IGME, 1986), Ciudad Real (nº 61;



IGME, 1982) y Huesca (n° 23; IGME, 1980), así como el plano geológico 1:50.000 de Serradilla (n° 651; IGME, 1987), y los datos internos realizados por la sociedad Tolsa SA, que explota actualmente estos yacimientos.

#### IV.2.1. La cuenca del Tajo

##### IV.2.1.1. La zona occidental: Zona de Torrejón

La zona de estudio está situada en el sector sur occidental de la provincia de Cáceres, siendo el rasgo geográfico más característico de esta zona la cadena de las Corchuelas, al NE de Cáceres (figura IV.7).

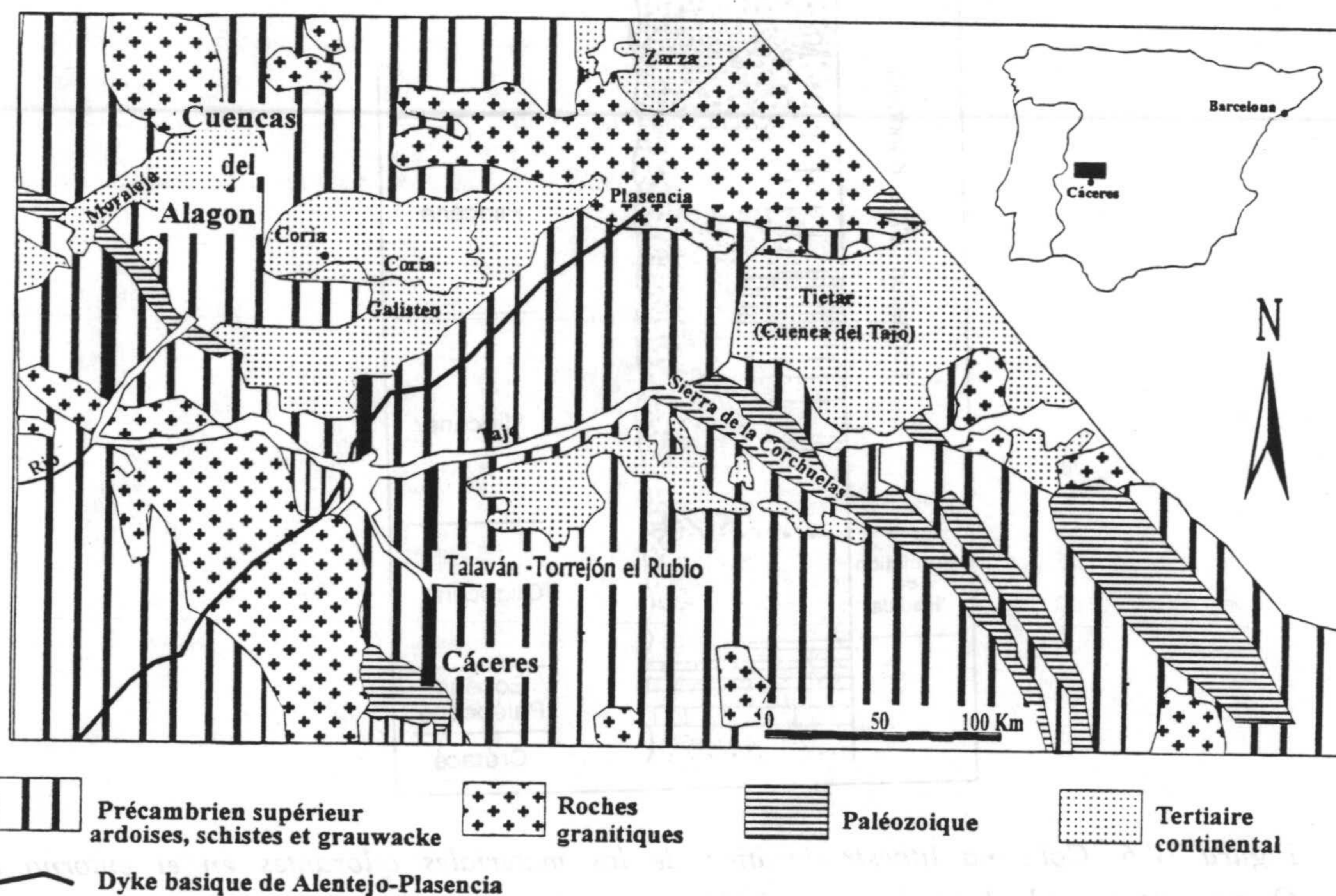


Figura IV.7. Contexto geológico de la cuenca de Coria (modificado de Olaverri y Rey, 1980).

Geológicamente, se sitúa en el macizo Hespérico, más exactamente en la parte meridional de la unidad geológica Centro-ibérica (Julivert *et al.*, 1974). Es una depresión de 10.000 Km<sup>2</sup> de forma triangular, perteneciente a la zona occidental de la cuenca del Tajo, estando ésta limitada geográficamente por los Montes de Toledo al S, al N y O por la cadena de Guadarrama y al E por la cordillera Ibérica y la cadena de Altomira.

La depresión está rellena con sedimentos paleógenos y neógenos, reposando en ciertas zonas sobre un substrato mesozoico, que a su vez, se apoya sobre un zócalo paleozoico (Macizo Hespérico). En el nivel de la zona de estudio, los materiales terciarios reposan sobre un zócalo esquistoso, pizarroso y cuarcítico de edad Precámbrico (complejo esquisto-grauwaca). En esta zona, los sedimentos terciarios continentales pueden alcanzar hasta 1.500 a 2.000 m de espesor, en un medio cerrado lacustre y fluvial.



Localizando más exactamente la zona, se puede decir que el área de estudio es una pequeña subcuenca de origen tectónico, llamada de Coria, recubierta por materiales terciarios y cuaternarios (arcosas, arenas, conglomerados, arcillas y margas), depositados sobre un substrato esquisto-pizarroso, sericítico, de edad precámbrico. Los relieves cuarcíticos (Ordovícico y Silúrico) de la cadena de la Solana atraviesan la zona de estudio. Los dos conjuntos litológicos (Paleozoico y Terciario) están separados por una discordancia angular.

Tectónicamente, la característica más notable de esta zona es la existencia de una primera fase de deformación herciniana, que es el origen de los pliegues de dirección NO-SE, con plano axial subvertical, los cuales se asocian a la serie regional de fallas sensiblemente paralelas.

Desde el punto de vista morfológico, esta zona se caracteriza por el dominio de diversas cadenas, constituidas por materiales paleozoicos. Además, donde aflora el complejo de esquisto-grauwacas, la característica más sobresaliente es el encajamiento de ríos y arroyos que tienden a formar verdaderos meandros.

Sobre los materiales terciarios arcósicos se depositan sedimentos plio-cuaternarios y cuaternarios que darán lugar a superficies aplanadas.

En la zona de estudio se pueden distinguir los bloques siguientes:

a) **El zócalo:** representado por el Precámbrico y el Paleozoico.

**El Precámbrico:** Esta unidad cartográfica está constituida por pizarra, grauwacas y conglomerados ocasionales que están incluidos en el complejo esquisto-grauwacoso. el conjunto presenta estructuras sedimentarias inorgánicas: ripples, estratificaciones lenticulares y laminaciones horizontales. El paleoentorno indica un medio profundo que evoluciona las condiciones próximas a distales, en relación con abanicos submarinos profundos (sedimentación turbidítica).

Esta serie detrítica, definida en Portugal por Carrington Da Costa (1956), ha sido atribuida al Precámbrico superior- Cámbrico inferior.

La mineralogía más frecuente está representada por el cuarzo, clorita, feldespato, sericita, micas (biotita y moscovita) y por minerales pesados (ilmenita y zircón). En superficie son frecuentes las alteraciones de las micas a clorita y sericita, que pueden enmascarar la esquistosidad.

**Los materiales paleozoicos:** corresponden a la zona más meridional de la cadena de la Solana, y forman una estructura sinclinal denominada 'sinclinal de Cañaverál'. En lo que concierne a la litología, la serie es detrítica y formada por cuarcitas y pizarras que influyen morfológicamente en todo el contexto geográfico. De la base hacia el techo se distinguen los conjuntos siguientes:

\* pizarras, gres y cuarcitas: están en discordancia sobre los materiales precámbricos y son atribuidos al Ordovícico inferior.

\* la cuarcita armoricana: está en posición discordante con respecto a los dos conjuntos descritos anteriormente. Esta unidad, atribuida al Ordovícico inferior (Skiddaviense-Arenigiense), ha sido formada en un medio marino de plataforma con característica transgresiva.



- \* pizarras con intercalaciones de cuarcitas: están concordantes con la cuarcita armoricana, y están datadas como Ordovícico medio (Llanvirniense-Llandeiliense). El medio de sedimentación de este conjunto corresponde a una plataforma.
- \* cuarcitas concordantes: esta unidad está formada por cuarcitas fácilmente identificables y datadas como Ordovícico medio- superior (Llandeiliense-Caradociense).
- \* pizarras concordantes: la sedimentación en el Ordovícico finaliza con depósitos pizarrosos de edad Ordovícico superior. En lo que respecta al medio de sedimentación, es prácticamente análoga a la de las unidades anteriores, es decir, de plataforma marina caracterizada por condiciones energéticas variables.
- \* cuarcitas: la sedimentación del Silúrico comienza en concordancia sobre los sedimentos del Ordovícico superior, con un conjunto formado por cuarcitas de edad Silúrico inferior, al comienzo del tránsito Ordovícico-Silúrico. Las condiciones de sedimentación son las de plataforma ya existente.
- \* pizarras, gres y pizarras ampelíticas: sobre los materiales cuarcíticos de la base del Silúrico continua en concordancia una serie pizarrosa con un nivel de gres, que constituye el conjunto superior de la serie paleozoica que aflora en esta zona. Las condiciones de plataforma marina, establecidas en los conjuntos anteriores, continúan durante el depósito de esta unidad. Su edad es atribuida al Llandoveryense.

b) **El Terciario:** está incluido en un sector de la cuenca de Coria, caracterizado litológicamente por arcosas, niveles de conglomerados y arcillas, procediendo probablemente del SW (batolito de la Cabeza Araya).

**Las arcosas:** Estos materiales se extienden sobre gran parte de la zona de estudio. Se trata de una formación detrítica, formada por arcosas blanquecinas, arcillas multicolores y lentejones de conglomerados. Estos materiales provienen de zonas graníticas y metamórficas próximas. El espesor máximo en el nivel de la zona de estudio es de 60 m, y sin embargo hacia el sur aumenta considerablemente por las fracturas producidas en el zócalo precámbrico.

La mineralogía de este conjunto está representada por el cuarzo, feldespato en pequeñas porciones y por las micas. Los principales minerales pesados son la turmalina, apatito, zircón, andalucita y anatasa. Sin embargo las arcillas más dominantes son la esmectita y la illita.

Las estructuras sedimentarias más frecuentes son las superficies canalizadas, las estratificaciones cruzadas y los ripples, es decir, de paleocanales de medio fluvial.

La edad de esta unidad ha sido establecida basándose sobre las correlaciones regionales y de facies, salvando la ausencia de fósiles, y por similitud con otras cuencas y la concordancia con las arcillas inferiores. Así, ha sido datada de edad Mioceno.

**Las arcillas:** al nivel de este conjunto arcósico existen concentraciones de arcillas multicolores, con una mineralogía diversa: illita, esmectita, clorita y sericita, depositándose en pequeños lentejones o en la matriz de las arcosas.

Entre los diversos filosilicatos encontrados, ha sido descubierta una zona de paligorskita en la parte noroccidental de la zona de estudio, cerca del zócalo precámbrico. Se trata de un nivel muy notable en el seno del relieve y de color blanco, de 1.5 m de espesor y situado a 300 m sobre el nivel del mar. Este nivel está localizado al N de la zona de estudio, sobre la ruta que une Cachorrilla con Torrejoncillo-Ceclavin.



c) **El Cuaternario:** tres depósitos cuaternarios pueden distinguirse en la zona de estudio: terrazas, coluviones y aluviones.

**Las terrazas:** son las terrazas de la ribera del río Alagón, del Pleistoceno medio. La litología corresponde a cantos redondeados de cuarcitas, gres y cuarzo con matriz arenosa y arcillosa.

**Coluviones:** están muy desarrollados, y apoyados sobre los relieves paleozoicos. No llegan a tapizar la cuarcita armoricana y están formados por bloques, cantos de cuarcita y por gres con una matriz areno-arcillosa rojiza en proporciones variables.

**Aluviones:** los aluviones más desarrollados pertenecen al Neógeno de la zona de estudio. Se trata de cantos de cuarcita bien redondeados en una matriz areno-arcillosa.

#### IV.2.1.2. El borde sur: Zona de Turón

La zona de estudio se sitúa al NE de la provincia de Ciudad Real, más exactamente cerca de la localidad de Turón, situada a 6 Km al NE del pueblo de Villarrubia de los Ojos. Pertenece al borde sur de la cuenca del Tajo (figura IV.8).

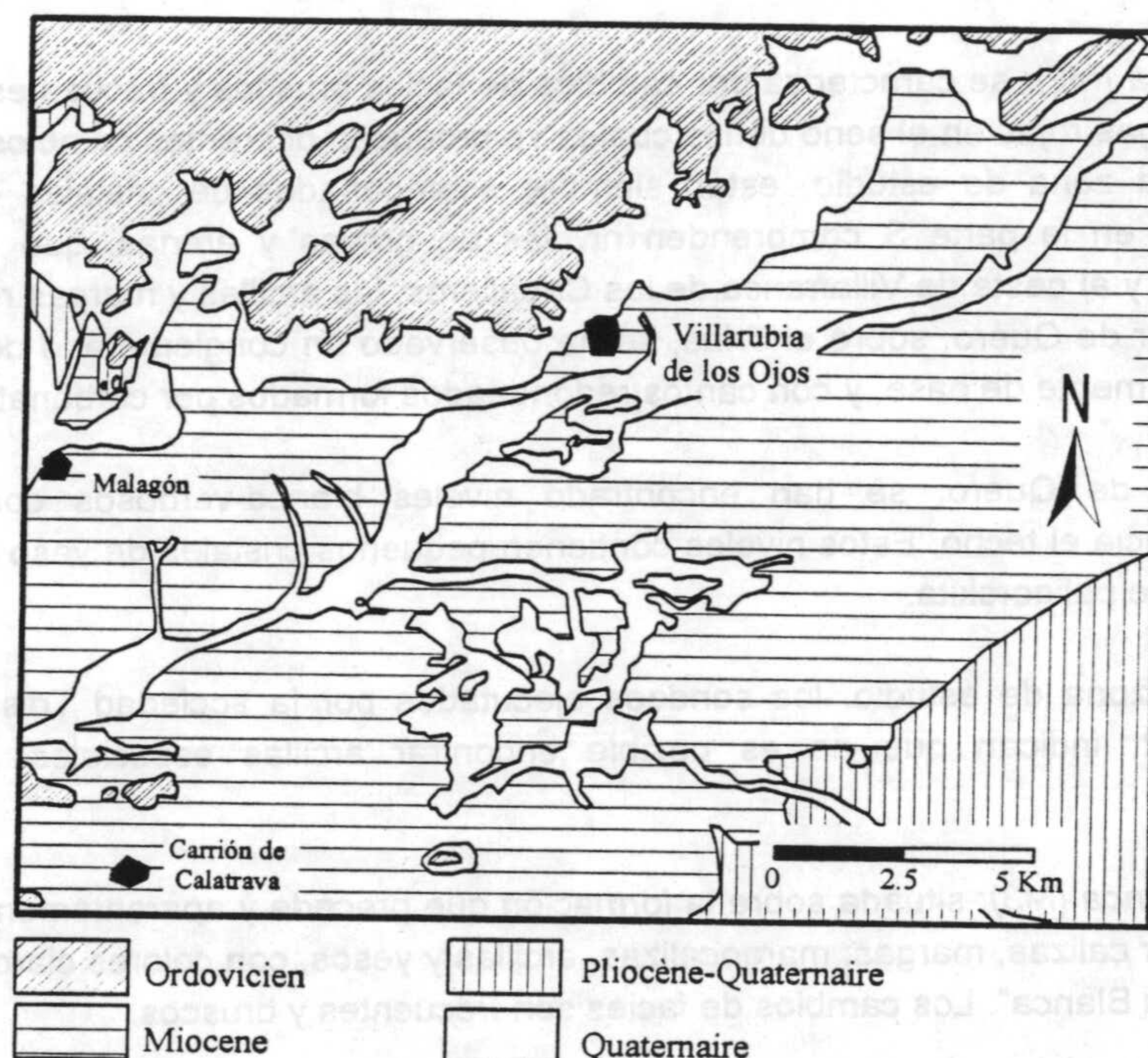


Figura IV.8. Contexto geológico de la zona de Turón

La zona ofrece una estratigrafía muy variada, aunque en superficie predominan los materiales paleozoicos y cenozoicos. Además, las rocas volcánicas presentan un gran desarrollo y variabilidad, mucho más que las rocas plutónicas.

Los materiales terciarios, datados desde el Vindoboniense hasta el Pontiense, están dispuestos de forma subhorizontal. Estos últimos están recubiertos parcialmente por un Plio-cuaternario y por aluviones que, con la ausencia de afloramientos, hacen difícil su estudio. Están prácticamente limitados al sur, al este y al oeste por los materiales del substrato (Mesozoico, granitos



y Paleozoico) comunicando por el norte con la cuenca del Tajo, teniendo éste una gran influencia en la sedimentación.

Una gran parte de la provincia de Ciudad Real se encuentra recubierta por terrenos miocenos y cuaternarios, rellenando los valles existentes entre los materiales más resistentes a la erosión.

Se pueden distinguir los materiales siguientes:

**a) Paleozoico y Mesozoico:** el Trias, plegado, está discordante sobre los materiales paleozoicos o graníticos que no afloran en el sector estudiado, a pesar de estar situados cerca de su límite oeste. Está formado por margas multicolores abigarradas que alternan con intercalaciones de sales, principalmente yeso. Con las margas alternan bancos de gres silíceos rojós.

**b) Cenozoico:** está representado por el Mioceno, el cual se encuentra discordante sobre los materiales triásicos, paleozoicos o graníticos. La sedimentación es detrítica, de tipo continental, similar a los materiales depositados en las cuencas terciarias de "Las Castillas". Desde el punto de vista estratigráfico, cinco términos han podido ser diferenciados: Formación roja (M2), Pontiense (M4), Pliocuatnario (PQ) y Cuaternario (Q).

*Formación roja (M2):* se caracteriza por cambios de facies bruscos y frecuentes. Son esencialmente arcillas y margas rojas en el seno de las cuales se producen diferentes cambios de facies. Así, en la parte N de la zona de estudio, están siempre acompañadas de cristales de yeso sacaroideo, mientras que en la parte S comprenden niveles de gravas y arenas, que constituyen un buen acuífero. Al N y al oeste de Villafranca de los Caballeros, las arcillas y margas rojas engloban cantos silíceos. Al sur de Quero, sobre el Trias, se ha observado un conglomerado de matriz carbonatada roja, supuestamente de base, y con cantos redondeados formados por carbonatos.

Cerca de Quero, se han encontrado niveles blanco-verdosos con un conglomerado erosionado hacia el techo. Estos niveles contienen pequeños cristales de yeso y los rayos X indican la presencia de paligorskita.

En la zona de estudio, los sondeos ejecutados por la sociedad Tolsa SA, al nivel de la formación M2, indican que no es posible encontrar arcillas especiales susceptibles de ser explotadas.

*Formación blanca (M3):* situada sobre la formación que precede y aparentemente concordante. Está constituida por calizas, margas, margocalizas, arcillas y yesos, con colores claros y de ahí el nombre de "Formación Blanca". Los cambios de facies son frecuentes y bruscos.

En la zona de estudio, solo se han encontrado dos indicios de arcillas especiales. El primero se encuentra cerca de la "Cañada de los Torteros". Entre los niveles margocalizos (M3) y las arcillas rojas (M2), se encuentra un nivel arcilloso (M3), de color claro, donde se identifica la esmectita y la paligorskita.

A gran escala, la evolución lateral es la siguiente: al este, entre Quero y Miguel Esteban, solo son observables las margas y margocalizas nodulosas y de color ocre, con zonas más carbonatadas. Al N de Quero-Miguel Esteban, está siempre recubierta por el plio-cuatnario (PQ), así como en las llanuras de Quero en las que, debajo del PQ, aparecen yesos crema (M3) que contienen en su base arcillas rojas con cristales de yeso (M2). Al S de Quero, la formación M3 está extendida sobre el Trias y se presenta bajo la forma de un conglomerado con elementos fundamentalmente cuarcíticos con una matriz margo-margocalcárea blanca; en algunos puntos, siguiendo la vertical, pierde su carácter conglomerático para convertirse en carbonatada nodulosa. Al



oeste y suroeste de Villafranca, la formación presenta características distintas, ya que está constituida por margo-margocalizas de color blanco-rosadas, a veces pulverulentas, con elementos carbonatados o silíceos redondeados y de pequeño tamaño.

La potencia de M3 es variable: al nivel de la zona de Quero, Cañada de los Torteros-Miguel Esteban, debe ser de 4-7 m, mientras que en las proximidades de Villafranca alcanza menos de 2-3 m.

*El Pontiense (M4):* debajo de la Formación Blanca, aparentemente concordante, se depositaron calizas micríticas con microorganismos, atribuidas al Pontiense.

El nivel detrítico basal del Pontiense no ha sido observado en la zona de estudio. La potencia de estas calizas varía entre 6 y 15 m, en los afloramientos cercanos a Miguel Esteban.

*El Pliocuaternalio (PQ):* está formado por depósitos detríticos, constituidos principalmente por cantos redondeados de cuarcita, con una escasa proporción de dolomía y caliza. Estos materiales presentan a veces depósitos más finos de arenas feldespáticas y arcillas rojas. Los materiales se presentan sueltos, sin ningún cemento ni estratigrafía aparente. Como consecuencia de la última erosión, los materiales producidos por ésta fosilizan grandes extensiones y rellenan las depresiones. Litológicamente, se trata de gravas y cantos poligénicos y heterométricos poco erosionados, de dolomía, caliza, esquisto y cuarcita, con una matriz de arcillas arenosas y arenas dolomíticas.

En la zona de estudio, el pliocuaternalio está formado por elementos silíceos con una matriz arcilloso-arenosa de color rojizo. El más extenso se encuentra en la parte norte del sector, formando un depósito parecido a un aluvial. Su espesor es desconocido, aunque debe ser variable y no sobrepasar los 5-10 m.

**c) El Cuaternario:** los aluviones ocupan una gran extensión, y esto es como consecuencia del río Cigüela cuyo lecho se extiende de un modo prácticamente continuo sobre estos terrenos. Este depósito aluvial está constituido por arcillas, limos, arenas y gravas con un nivel yesífero, no pasando su espesor de 4-5 m.

#### IV.2.2. La cuenca del Ebro

La zona de estudio está situada al nivel del borde norte de la cuenca del Ebro, en el seno de las cadenas exteriores surpirenáticas. Es una zona de transición entre las cadenas pirenaicas marginales y el borde norte de la depresión del Ebro. Más exactamente, el sector está situado cerca de la localidad de Gabasa, al este de la provincia de Huesca.

Desde el punto de vista geológico, la zona está localizada en el seno de la formación Peralta, compuesta por calizas, conglomerados calcáreos y margas. Se extiende a lo largo de una banda de dirección NW-SE, desde Zurita hasta Calasanz, pasando por la localidad de Gabasa (figura IV.9).

En la base de esta formación se encuentra el conjunto margoso, objeto de este estudio. Está limitado en su techo por unos conglomerados calcáreos y, en la base, por bancos de calizas grisáceas. La edad de este conjunto parece estar atribuida al Oligoceno Inferior.

En general, este conjunto está formado por una alternancia de arcillas verdes y rojas con un contenido muy considerable de carbonatos y arcillas margosas, y con intercalaciones de arcillas con



paligorskita, de color crema, con carbonatos. En ciertas zonas, como en el caso de Zurita, se presentan intercalaciones de niveles de yeso sacaroideo blanco y algunas costras carbonatadas (figura IV.10).

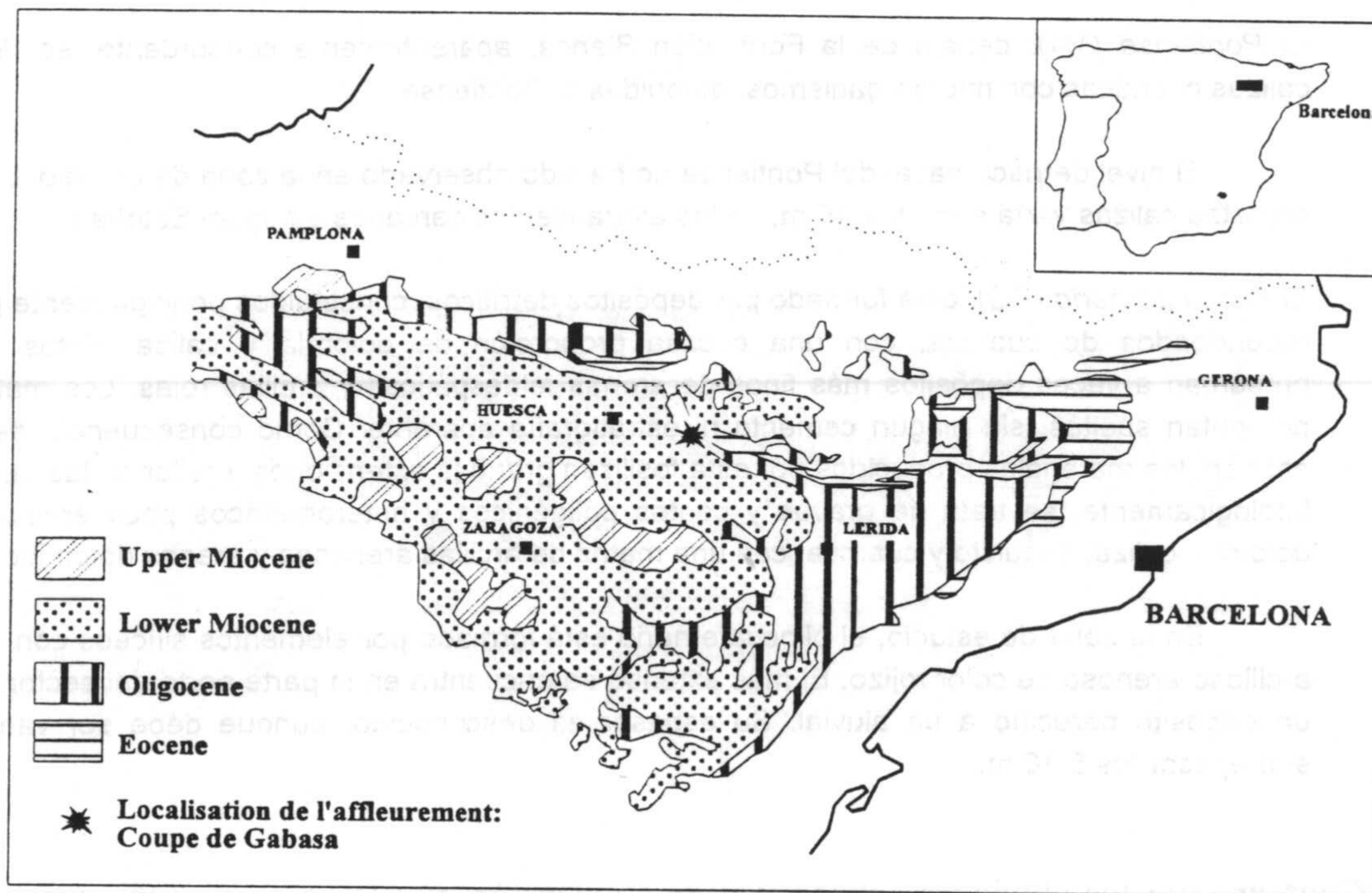


Figura IV.9. Contexto geológico de la cuenca del Elbro y localización del corte (en Riba et al., 1980).

En lo que concierne al espesor de este conjunto, una disminución notable se ha observado en la dirección NE, reduciéndose prácticamente a la mitad en el borde de Gabasa (alrededor de 20 m) con relación a la zona de Zurita (40 m). Otra característica importante es la del aumento de la pendiente, que es de  $70^{\circ}$  en la zona de de Zurita hasta llegar a  $82^{\circ}$  en Gabasa.

El Mesozoico está representado por el Trías superior (Keuper) y por el Cretácico superior (Santoniense, Campaniense y Maestrichtense).

**a) El Trías (Keuper):** aflora en toda la zona sur pirenaica y toda la zona de las cadenas marginales. Forma el eje de los anticlinales que jalonan los accidentes tectónicos, a lo largo de los cuales ha podido ser inyectado y acumulado en grandes masas.

Está formado por margas arcillosas abigarradas, de color rojo dominante, con yesos que son dominantes en la parte superior. La halita, aunque no llegue a aflorar, debe formar grandes masas, partiendo de que da lugar a salinas en Naval, Peralta de la Sal, Aguinaliu, así como grietas saladas en Estadilla, Fucha de Guara, Secastilla, Palo, Salinas de Trillo, Caserras, etc. La potencia del Keuper está estimada por Dalloni (1910) en 300 m, mientras que Selzer la estima en 200 m. Sobre los afloramientos orientales, el Keuper está acompañado por grandes masas de ofitas.



b) **El Cretácico:** en la zona de las cadenas marginales, el Cenomaniense, el Turoniense y el Coniaciense no están representados más que en la cadena del Montsec, situado al este del sector de estudio y su prolongación oriental, con calizas con praealveolinas del Cenomaniense superior; calizas con fissurinas, globotruncanas y gumbelinas del Turoniense, y calizas pseudoolíticas con hippurites del Coniaciense. El Santoniense y Campaniense en la zona de estudio están representados por calizas con rudistas, mientras que el Maestrichtense está formado por calizas micríticas con charophytes y sílex.

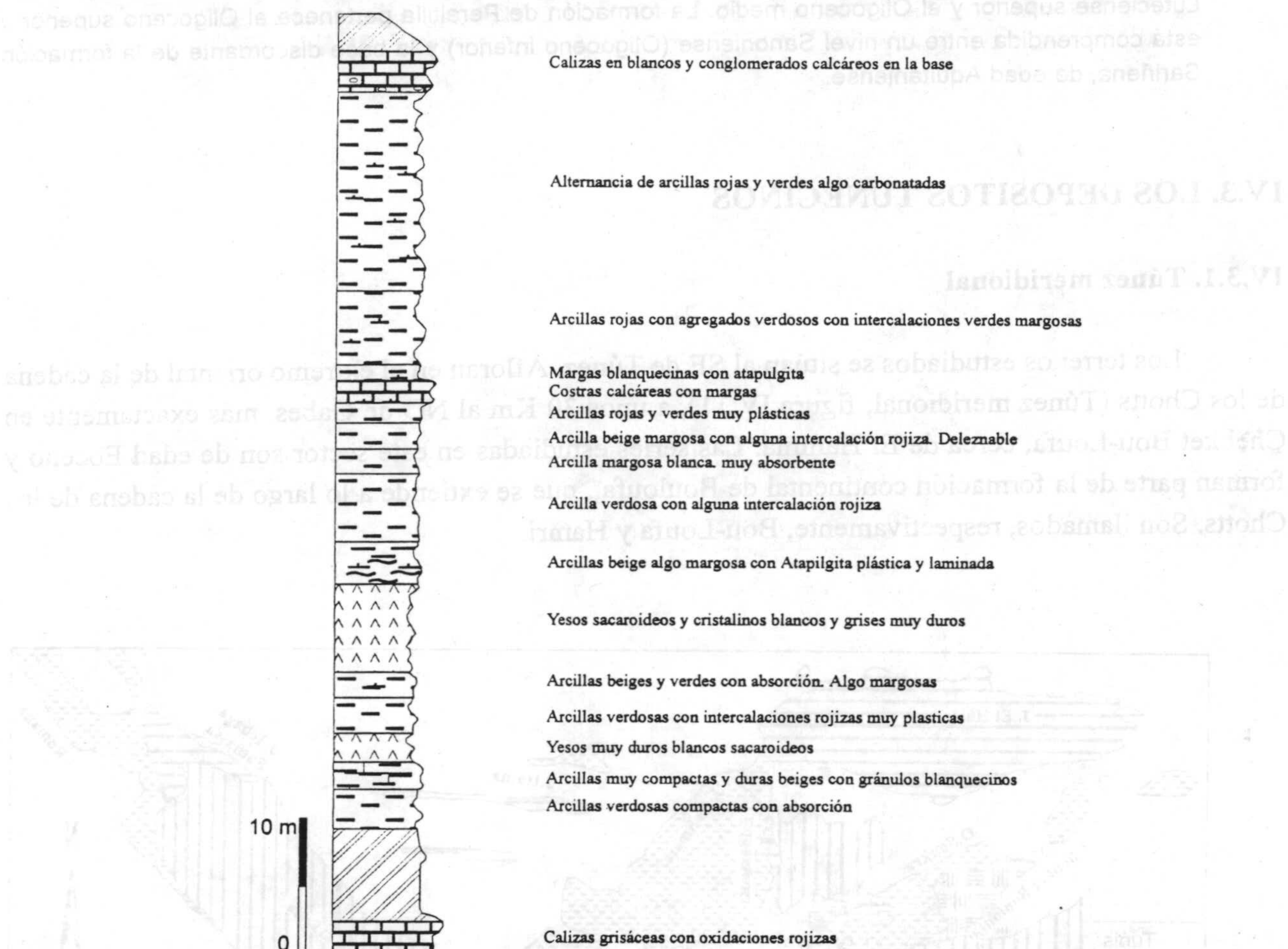


Figura IV.10. Columna litoestratigráfica en la zona de Zurita

c) **El Terciario continental:** reposa sobre la facies de transición, formando grandes masas de sedimentos de tipo fluvial. En esta masa, de gran uniformidad litológica, se han distinguido cuatro formaciones: formación de Campodarbe, de Anzánigo, de Bernués y de Uncastillo. Nos limitaremos aquí a describir la última formación, donde se localiza la zona de estudio.

*La formación Uncastillo:* esta formación pertenece totalmente a la depresión del Ebro y se extiende a todo lo largo de las cadenas exteriores o marginales. Los conglomerados que forman el borde sur de las cadenas exteriores pasan lateralmente, y hacia el S, a la formación de margas crema y amarillas con los gres en paleocanales de Uncastillo, Huesca, Ujué, Artajona y Monzón. La serie está datada directamente por numerosos yacimientos de vertebrados en Santa Cecilia y en Ayerbe (Crusafont *et al.*, 1966), de edad Aquitaniense. La formación está discordante sobre los yesos de la formación de Barbastro (Quirantes, 1969) y la formación Peraltilla. La edad que indica el límite Oligoceno- Mioceno, propuesta anteriormente (Selzer, 1934), ha sido asignada aquí con lo que se llama "Oligoceno normal".



A partir del Aquitaniense, el surco sedimentario se ha desplazado hacia el sur, es decir, hacia el centro actual de la depresión del Ebro.

Es necesario indicar que la formación Uncastillo es la misma que la denominada Sariñena (Quirantes, 1969). Por razones de prioridad, ha sido recomendada la segunda.

En el centro del anticlinal Balaguer-Barbastro, situado al oeste de la localidad de Gabasa, aparecen los yesos de Barbastro, flanqueados hacia el sur por la formación de Peraltilla que soporta a su vez la formación de Sariñena. La edad de los yesos masivos de Barbastro está comprendida entre el Luteciense superior y el Oligoceno medio. La formación de Peraltilla pertenece al Oligoceno superior y está comprendida entre un nivel Sanoniense (Oligoceno inferior) y la base discordante de la formación Sariñena, de edad Aquitaniense.

### IV.3. LOS DEPOSITOS TUNECINOS

#### IV.3.1. Túnez meridional

Los terrenos estudiados se sitúan al SE de Túnez. Afloran en el extremo oriental de la cadena de los Chotts (Túnez meridional, figura IV.11), a unos 30 Km al NO de Gabes, más exactamente en Chebket Bou-Loufa, cerca de El Hamma. Las series estudiadas en este sector son de edad Eoceno y forman parte de la formación continental de Bouloufa,, que se extiende a lo largo de la cadena de los Chotts. Son llamados, respectivamente, Bou-Loufa y Hamri.

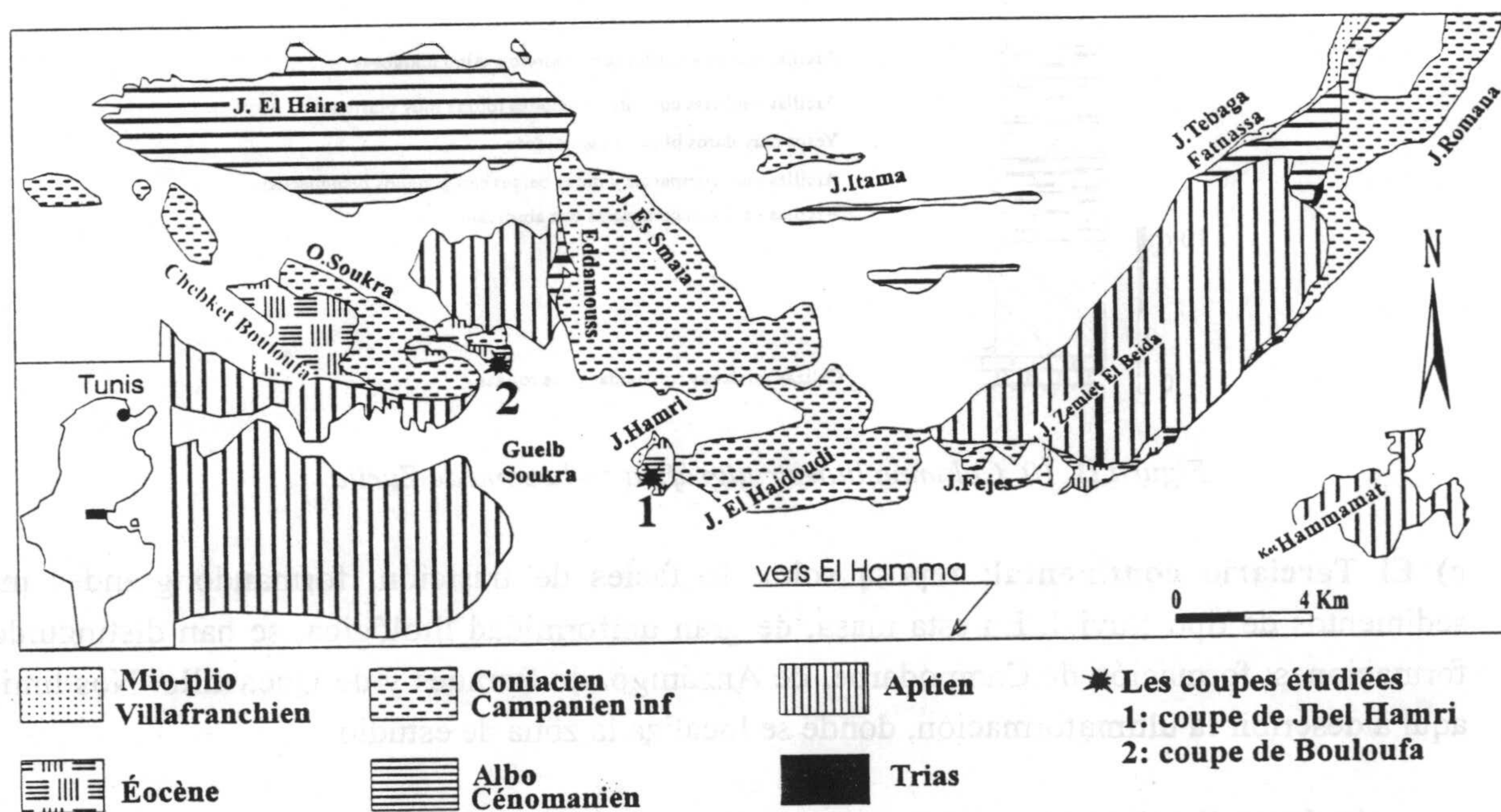


Figura IV.11. Contexto geológico del extremo oriental de la cadena norte de los Chotts y localización de los cortes (modificado de Abdeljaoued, 1983).

En Túnez meridional, al final del Cretáceo, la sedimentación marina carbonatada se modificó y el proceso sedimentario se convirtió en arcilloso en el Paleoceno. La serie terciaria se subdivide en



varias unidades litoestratigráficas, representadas clásicamente por:

Las formaciones de Beglia y Segui, a lo largo de la cadena N de los Chotts, formadas por series continentales arenosas, arcillosas y conglomeráticas, han sido atribuidas por Burollet (1956) al Mio-Plioceno. Un miembro litológico definido por Abdeljaoued (1983), llamado Bou-Loufa, ha sido individualizado en la base del conjunto continental descrito anteriormente. Esta formación, en parte encajada en calcretas y/o dolomita, ha sido datada por las bulimas (gasterópodos continentales) del Eoceno. Se extiende sobre una zona muy considerable hasta el borde meridional de la cuenca fosfatada de Gafsa-Metlaoui.

Abdeljaoued (1987) ha realizado un estudio concerniente al Paleoceno superior-Mioceno de los depósitos continentales de la formación Bou-Loufa. Ha propuesto así una correlación estratigráfica, desde el Paleoceno al Mioceno, entre las series marinas y continentales de la cuenca de Gafsa-Metlaoui, y las esencialmente continentales de la formación Bou-Loufa, que afloran más al S, a lo largo de la parte E de la cadena N de los Chotts. Por otra parte, ha concluido que en Chebket Bou-Loufa, al SE de Gafsa, el Eoceno continental está constituido por arcillas siltosas rojizas, pequeños lentejones detríticos y calizas dolomíticas. El conjunto de la serie aflora con más de 150 m de espesor, y reposa en discordancia sobre las arcillas y las calizas de edad Campaniense, de la formación Aleg.

La serie está, en gran parte, encostrada como calcretas y/o dolocretas. Generalmente, el encostramiento carbonatado afecta a la parte superior de la serie, dando lugar a bancos carbonatados masivos, de color blanquecino y de aspecto vacuolar (Abdeljaoued, 1983).

La asociación faunística encontrada en el seno de esta formación continental sugiere una edad Luteciense-Bartoniense para la misma. En efecto, los niveles fosilíferos muestran una fauna muy abundante, formada por bulimas y helicídeos. En la base, las bulimas están representadas por *Romanella hopii*. Debajo, en las arcillas siltosas rojizas de la parte superior del corte, las bulimas pertenecen al género *Vidaliella* y los helicídeos al género *Paleocyclotus*.

Según Abdeljaoued (1987), la edad Luteciense-Bartoniense atribuida a esta formación es imprecisa. Este autor ha considerado otra posibilidad, según la cual la formación de Bou-Loufa comenzaría en el Paleoceno superior-Eoceno inferior.

Por otra parte, este estudio conduce a la identificación, en la parte oriental de la cadena N de los Chotts, de las litofacies continentales diacronas de edad Paleoceno superior o Eoceno inferior a Mioceno, en gran parte encajadas en calcretas y en dolocretas. Se trata de una emersión que se manifestó sobre el borde SE de la cuenca de Gafsa-Metlaoui, desde el Paleoceno superior al Eoceno inferior, antes de extenderse a partir del Mioceno, sobre el conjunto del Túnez meridional. En definitiva, este estudio ha permitido poner en evidencia una nueva entidad continental, de edad Paleoceno superior- Eoceno.

#### IV.3.2. Túnez central

Los materiales estudiados afloran en el Jebel Lessouda y en el Jebel Rhéouis (figura IV.12). El primer afloramiento se sitúa al oeste del eje norte-sur, a unos 10 Km al N de Sidi Bou Zid; el



segundo, situado a unos 10 Km al S de Faïd, jalona el eje norte-sur. Las series estudiadas son de edad Eoceno, formando parte del Eoceno continental del Túnez central.

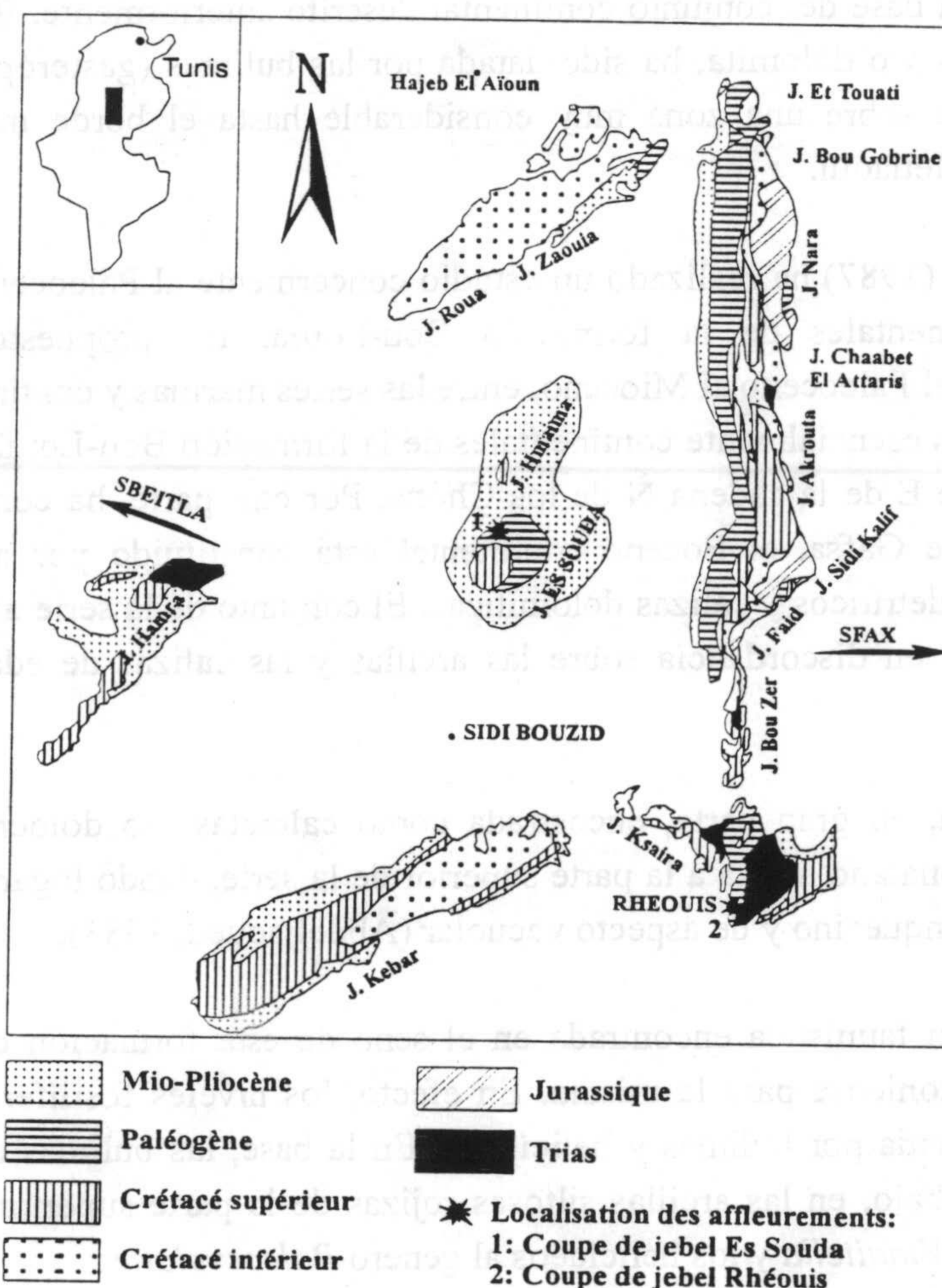


Figura IV.12. Contexto geológico de jebel Es Souda y jebel Rhéouis y localización de los cortes (simplificado de Guirand, 1968).

El final del período cretácico, en Túnez central y meridional, está marcado por profundas modificaciones paleogeográficas y sedimentarias. La sedimentación marina en el Campaniense y en el Maestrichtense, que había ocasionado el depósito de calizas blancas con inocérames, erizos y ammonites, conocidas bajo el nombre de “Formación de Abiod” (Burolet, 1956), cambia hasta convertirse francamente en arcillosa en el Paleoceno. Hay aparición de tierras emergidas, como la “isla” de Kasserine (Flandrin, 1948) en Túnez central, y la Jeffara en el sur (plataforma sahariana).

La identificación del Eoceno continental en Túnez ha sido objeto de varios estudios (Sassi *et al.*, 1984; Kadri *et al.*, 1986; Abdeljaoued, 1983, 1987). En Túnez, las series continentales con gasterópodos terrestres han sido reconocidos sobre las tierras emergidas del archipiélago de Kasserine. El estudio de los depósitos continentales en Túnez central ha permitido atribuirlos al Eoceno, a partir de la fauna de los mamíferos fósiles, así como confirmar y precisar la edad de estas



series, que según Hartenberger *et al.* (1985) le han atribuido una edad Eoceno inferior. En efecto, Sassi *et al.* (1984) han examinado los cortes alrededor de Jebel Chambi, así como en Jebel Kébar y han constatado que, en estos últimos, una asociación faunística de gasterópodos continentales terrestres está caracterizada por el género *bulimus*. Las bulimas están acompañadas por el género *Paleocyclotus* y de un helicídeo difícilmente identificable. Estos autores indican que la presencia del género *Paleocyclotus*, muy poco extendido, representado solamente al S de Francia y en Italia en el Luteciense y Bartoniense, sugiere eventualmente este intervalo de tiempo.

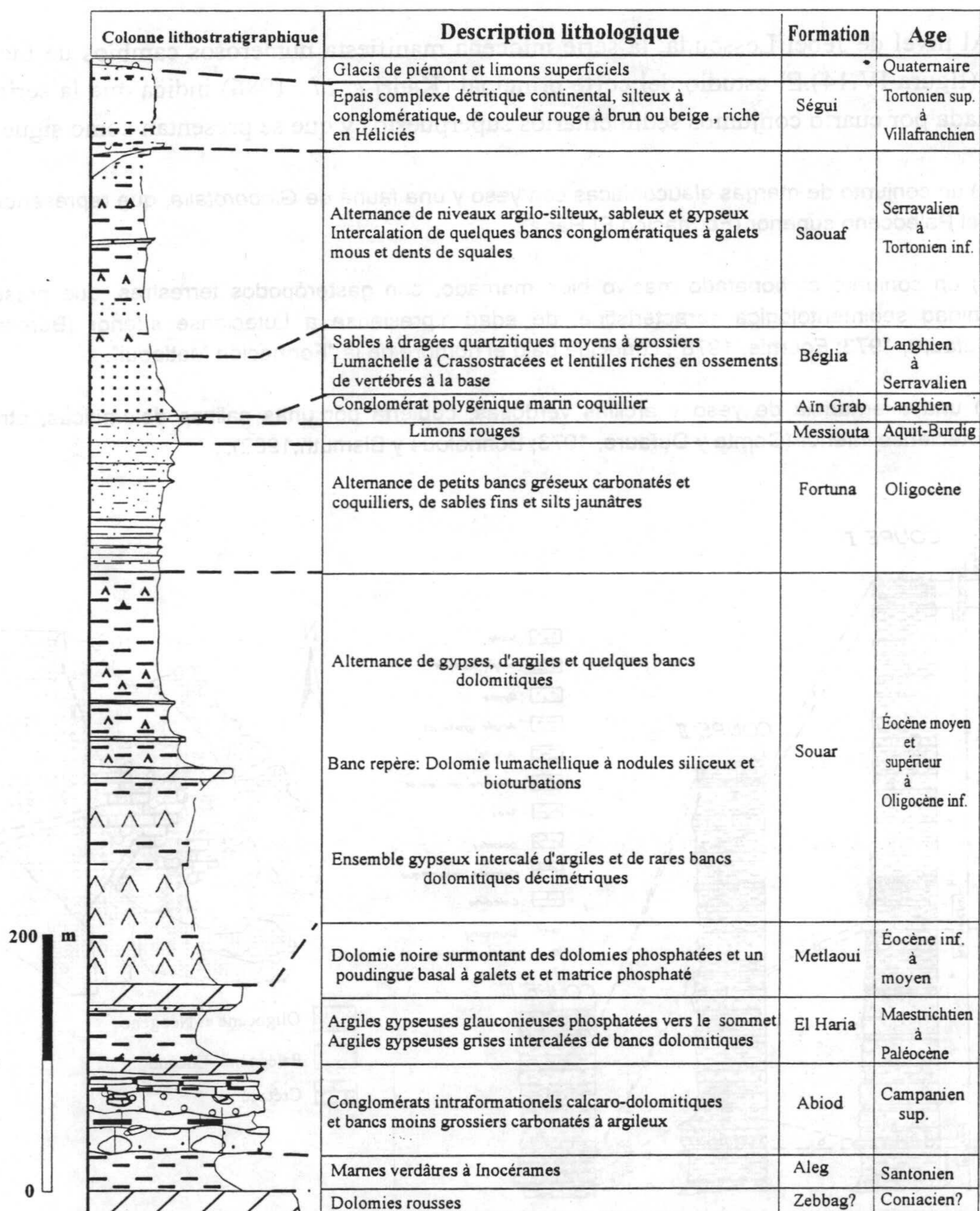


Figura IV.13. Columna estratigráfica en el jbel Es Souda (en Creuzot *et al.*, 1989).

El estudio litológico y los datos bioestratigráficos (Sassi *et al.*, 1984) han conducido a estos autores a asimilar la Formación Chambi con la Formación Bou Loufa, descrita por Abdeljaoued



(1983), en el Eoceno de la cadena N de los Chotts. Estos autores han definido la Formación Chambi como el conjunto detrítico eoceno, encostrado en la base, con yeso en el techo y que rodea el Jebel Chambi.

Por otra parte, el Eoceno continental en Túnez central ha sido estudiado por Kadri *et al.* (1986) en el nivel de Jebel Lessouda. Una columna litoestratigráfica, remitiéndonos a los trabajos de Burollet (1956) y de Fournie (1978), recapitulan las formaciones clásicas en Túnez en el nivel de Jebel Lessouda, y que se ha representado en la figura IV.13.

Al nivel de Jebel Lessouda, la serie miocena manifiesta numerosos cambios de facies y de potencia (figura IV.14). El estudio del corte principal (Kadri *et al.*, 1986) indica que la serie eocena está formada por cuatro conjuntos sedimentarios superpuestos y que se presentan como sigue:

a) un conjunto de margas glauconíticas con yeso y una fauna de *Globorotalia*, que representa el techo del Paleoceno superior (Formación El Haria).

b) un conjunto carbonatado masivo bien marcado, con gasterópodos terrestres, que presenta una unidad sedimentológica característica, de edad Ypresiense a Luteciense inferior (Burollet, 1956; Dufaure, 1973; Fournié, 1978), conocida bajo el nombre de la "Formación Metlaoui".

c) una alternancia de yeso y arcillas verdosas, cubierta por unas calizas dolomíticas, atribuida al Luteciense inferior (Comte y Dufaure, 1973; Bonnefous y Bismuth, 1982).

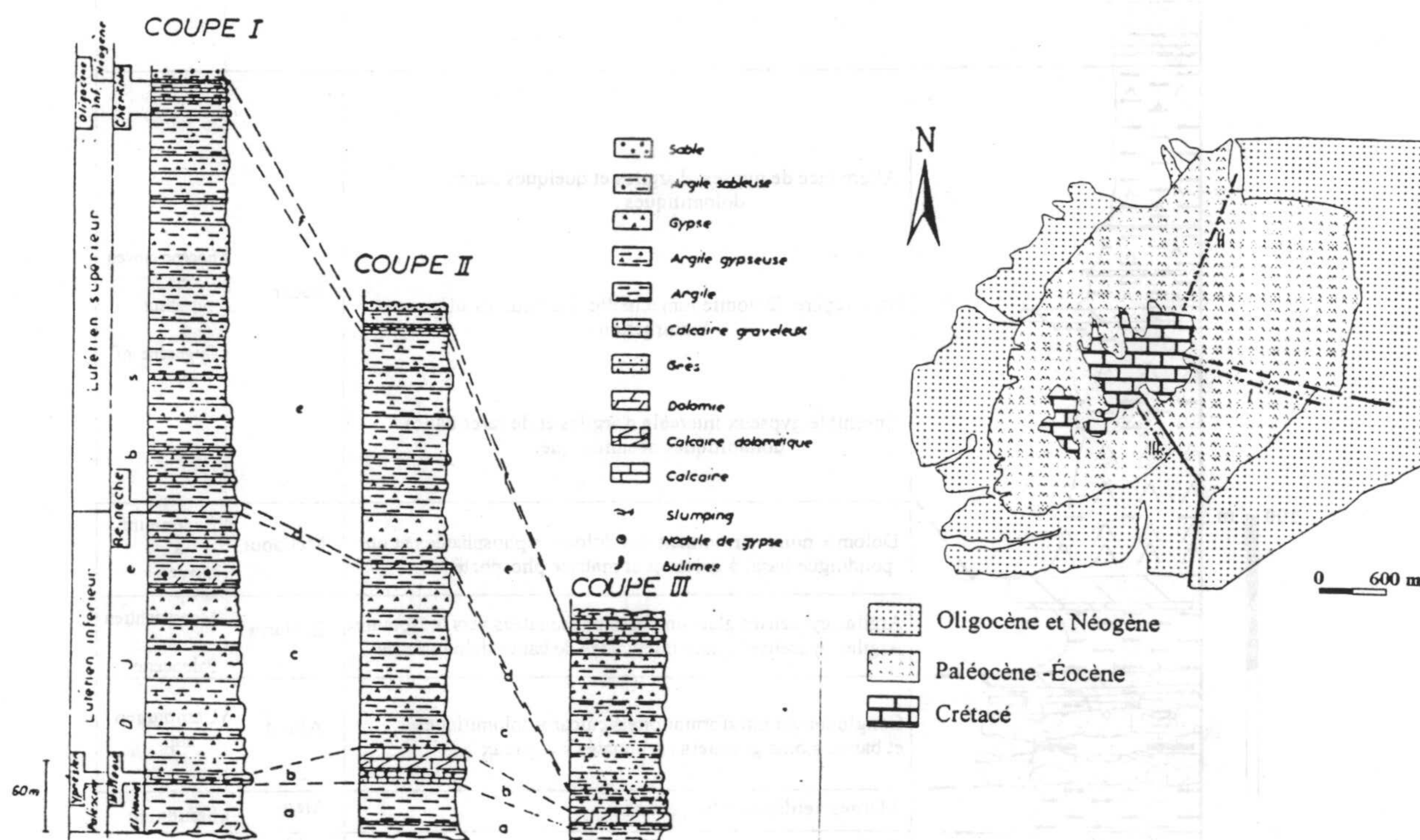


Figura IV.14. Contexto geológico y columnas simplificadas de jebel Es Souda (modificado de Kadri *et al.*, 1986).



d) una barra carbonatada de dolomía y calizas con gasterópodos, lamelibránquios y equinodermos que, por analogía, se le ha atribuido un Luteciense superior (Comte y Dufaure, 1973; Bonnefous y Bismuth, 1982).

e) una alternancia de arcillas y yesos, con intercalaciones de calizas dolomíticas, atribuida al Eoceno medio y superior (Bonnefous y Bismuth, 1982).

Los tres últimos términos corresponden a la "Formación Djebes", definida por Burolet (1956). La serie eocena tomada como modelo, descrita anteriormente, está cubierta por otro miembro formado por arcillas, arcillas arenosas y yeso con intercalaciones de gres fosilíferos y una asociación faunística de gasterópodos. Este último miembro es atribuido al Oligoceno inferior.

Finalmente, Kadri *et al.* (1986) concluyen que los cambios de facies y de espesor, registrados en la serie eocena, parecen ser debidos a la presencia de fallas mayores (F1 et F2), que condicionaron la sedimentación en esa época. Por otra parte, añaden que el nuevo emplazamiento del nivel de gasterópodos terrestres del Jebel Lessouda, intercalado en el seno de una serie de calizas lacustres dolomitizadas, de edad Ypresiense a Luteciense inferior, aporta una precisión importante en lo que concierne a la edad de las formaciones continentales de Túnez central.







## V. RESULTADOS





ALBERT L. BROS.

*Handwritten signature*



## V. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados mineralógicos, geoquímicos, microanalíticos, micromorfológicos y granulométricos, obtenidos después del análisis de todos los cortes.

Se recuerda que los afloramientos estudiados forman parte de los sedimentos terciarios continentales de algunas cuencas marroquíes, españolas y tunecinas. Estos aparecen en la cuenca de Ouarzazate, en la zona marginal meridional del Alto Atlas central (Toundout), en el flanco norte y sur del Alto Atlas occidental (región de d'Imin'Tanout y cuenca de Erguita), en la cuenca del Ebro, en la del Tajo, en Túnez meridional (en el extremo oriental de la cadena de los Chotts) y en Túnez central. Las secuencias están formadas por sedimentos lacustres y fluviales con una litología variada, consistiendo generalmente en arcillas, arcillas margosas, margas y carbonatos.

Los resultados del análisis mineralógico y geoquímico se exponen siguiendo el mismo esquema para todas las secuencias estudiadas: en primer lugar, se indica la situación geográfica y geológica y se describe la litología de los cortes. La mineralogía total y la de las arcillas se presenta en las figuras a las que se han asociado la potencia total de la secuencia estudiada, la litología y una indicación de la edad en el curso de la cual se han acumulado los materiales. A todo lo largo de cada perfil litológico se hace corresponder la evolución química de los principales elementos mayores.

Los resultados del análisis geoquímico se presentan en dos partes: en la primera se dan los porcentajes en óxidos de los elementos mayores contenidos en la fracción arcillosa, y su relación con la mineralogía de los niveles estudiados. A continuación, se presentan los análisis químicos de los elementos traza y de tierras raras, cuyos rasgos más significativos serán abordados en un capítulo posterior.

Con el objeto de conocer la composición química exacta de las diferentes paligorskitas estudiadas en esta memoria, se ha procedido a la realización de microanálisis puntuales en el TEM, cuyos resultados serán expuestos en este capítulo.

Las observaciones en el SEM de la morfología de las muestras, así como el estudio granulométrico con los datos estadísticos relativos a los intervalos de distribución del tallado de fibras de paligorskita, completarán el estudio mineralógico y geoquímico de todas las secuencias.

### V.1. LOS CORTES DEL ALTO ATLAS OCCIDENTAL

Dos cortes han sido realizados en el Terciario continental del Alto Atlas occidental, que pertenecen al flanco S y N del mismo (zonas sur y norte atlásicas), y que están situadas respectivamente en la cuenca de Erguita y en la región de Imin'Tanout.



### V.1.1. Zona sur- atlásica (cuenca de Erguita): Corte de Ida Ou Gaïlal

#### V.1.1.1. Localización geográfica y geológica

Este corte se sitúa sobre la orilla derecha de l'oued Nokheil, cerca de Ida Ou Gaïlal, pueblo situado al NE de Taroudannt. Su localización geográfica y geológica está indicada en la figura V.1.1.

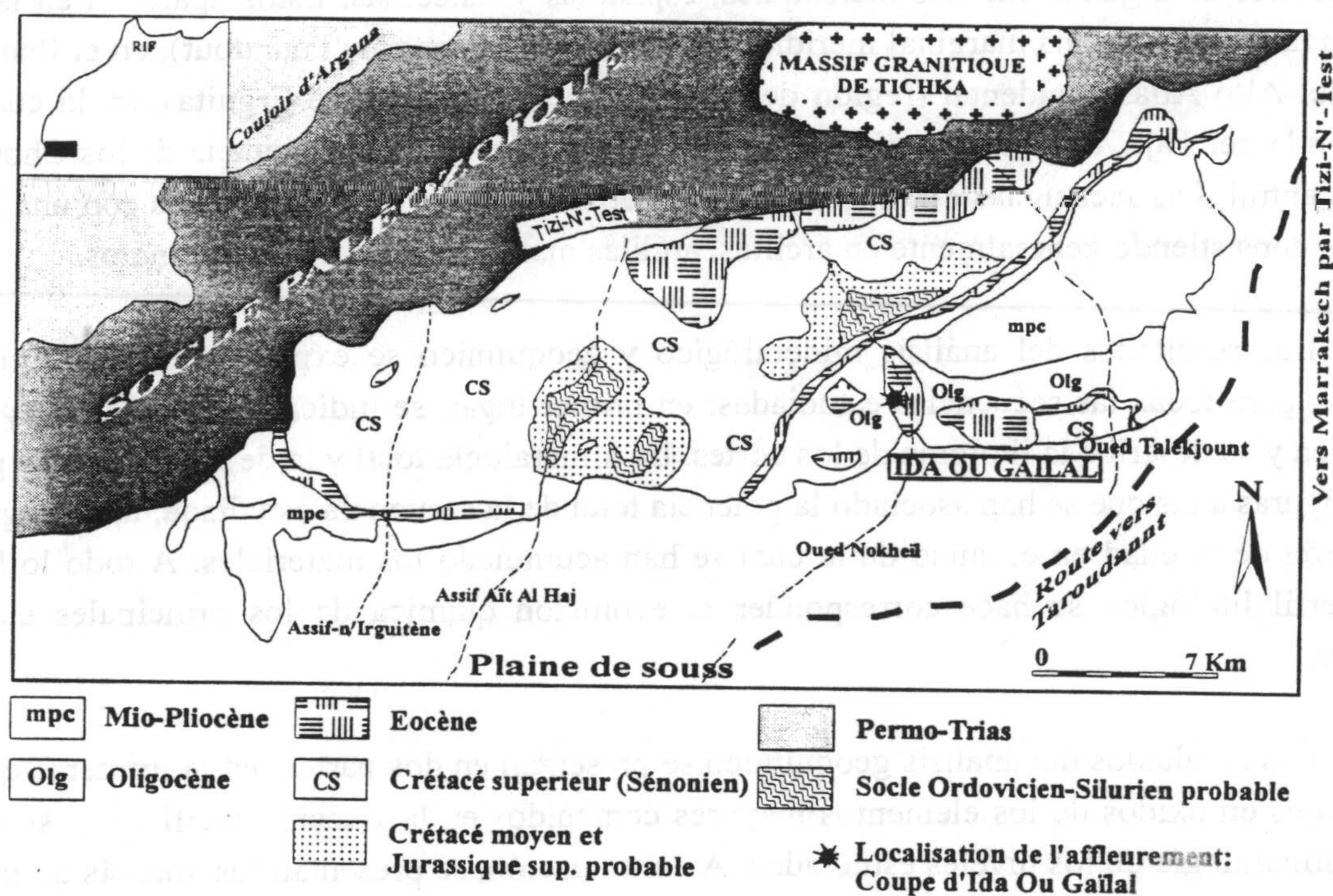


Figure V.1.1. Esquema geológico de la zona donde se localiza el corte d'Ida Ou Gaïlal (según Boummane, 1995, modificado)

Esta zona pertenece a la cuenca de Erguita, situada en el borde meridional del macizo antiguo del Alto Atlas de Marrakech, al norte de Taroudannt. Esta cuenca, de substrato paleozoico, llegó a instalar un régimen continental a partir del Eoceno superior (Ambroggi, 1963; Boummane, 1995). En efecto, las facies gres-conglomeráticas del Eoceno superior, con presencia de calcretas así como de margas salíferas y calizas lacustres del Oligoceno, dan la prueba de un medio continental franco. A la entrada del valle de Ida Ou Gaïl, una cornisa de alrededor de 200 m de potencia, formando acantilado, se observa a una y otra parte del mismo y dibuja un anticlinal muy abierto de dirección media EW. Esta cornisa está materializada por dos bancos de calizas lacustres, separados por un nivel margoso rico en evaporitas, a saber, de halita bajo diversas formas (nódulos de sal, cristales dispersos en las margas, etc.). Se trata de un medio continental relativamente cerrado y evaporítico (Choubert, 1978; Boummane, *op.cit*).

#### V.1.1.2. Descripción litológica

El afloramiento estudiado está situado en el valle de Ida Ou Gaïlal, a lo largo de l'oued Nokheil. Está formado por sedimentos fluvio-lacustres de edad Eoceno superior-Oligoceno. En el



nivel de esta zona de muestreo, la columna estratigráfica tiene una potencia del orden de 110 m. Está formada por una alternancia de silts, siltitas, gres y conglomerados, con niveles que presentan sales difusas. Hacia el techo, pasa a unas margas blanquecinas y calizas margosas. La serie termina con una banda calcárea formando un acantilado. Una vista general del afloramiento, así como algunos detalles de la secuencia muestreada, se pueden apreciar en la lámina V.3.

### V.1.1.3. Resultados mineralógicos

La litología del corte, el emplazamiento de las muestras y la distribución vertical de la mineralogía total están representadas en la figura V.1.2. Las proporciones de las especies mineralógicas presentes en las muestras de Ida Ou Gailal, están indicadas en la tabla V.1.1. Otras fases mineralógicas, como el cuarzo, que pueden encontrarse eventualmente en la fracción arcilla en cantidades muy pequeñas, no se han tenido en cuenta.

Tabla V.1.1. Composición mineralógica de las muestras d'Ida Ou Gailal

Échantillons	Minéralogie totale				Minéralogie des argiles				
	Phyllosilicates	Quartz	Dolomite	Calcite	Palygorskite	Illite + I-S	Kaol+chlor	Al-Smectite	Mg-Smectite
IG1	24	29	47	-	11	42	41	6	-
IG2	25	35	40	-	40	48	-	12	-
IG3	27	45	28	-	44	42	-	7	7
IG4	15	55	30	-	47	46	-	7	-
IG5	19	64	17	-	47	37	-	5	11
IG6	11	75	14	-	71	22	-	5	2
IG7	7	47	46	-	67	21	-	5	7
IG8	12	6	61	21	76	13	-	1	10

#### A) Mineralogía total

Las fases mineralógicas que constituyen los materiales de esta secuencia son los filosilicatos, el cuarzo y los carbonatos. Estos últimos son principalmente de naturaleza dolomítica. La calcita no está presente más que en una sola muestra, situada en el techo de la secuencia (IG8), con un valor del 21%. El porcentaje de la dolomita varía entre el 14% y 61%, y este valor máximo se localiza en el techo de la serie (IG8), en el seno de un nivel correspondiente a unas calizas margosas. El cuarzo está presente con unas proporciones muy apreciables, variando entre el 6 % y 75%. Los filosilicatos forman la fase mineralógica menos abundante, con valores que oscilan entre el 7% y 27%.

#### B) Mineralogía de las arcillas

En la fracción arcillosa se han identificado los minerales siguientes: illita, intercalaciones



de illita-esmectita, paligorskita, esmectita aluminica, esmectita magnésica, caolinita y clorita. Sus proporciones y variación vertical pueden apreciarse en la figura V.1.3. y en la tabla V.1.1. Una evolución de los elementos químicos mayores, en el seno de las muestras estudiadas, se presenta en la misma figura.

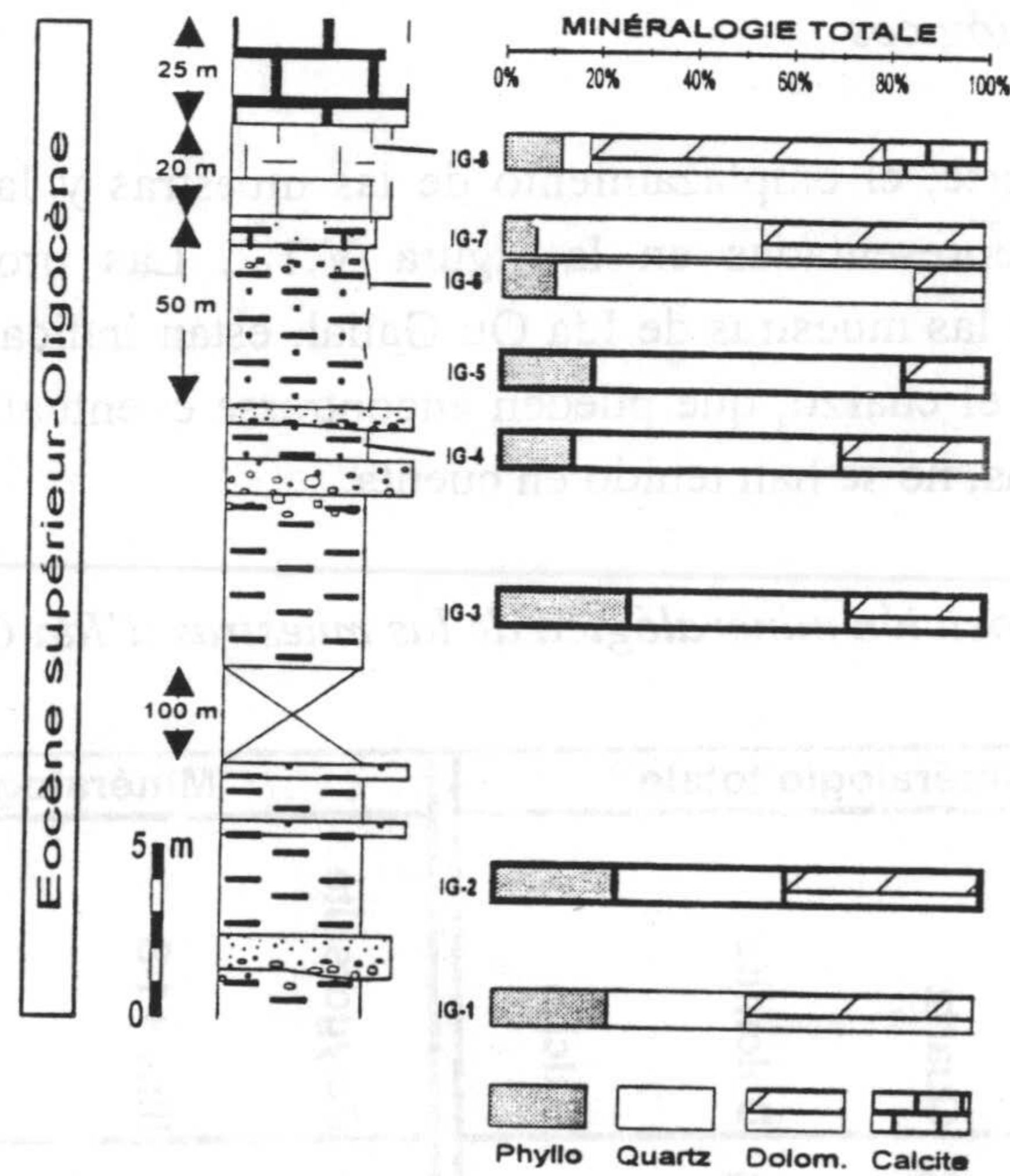


Figura V.1.2. Distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie d'Ida Ou Gailal.

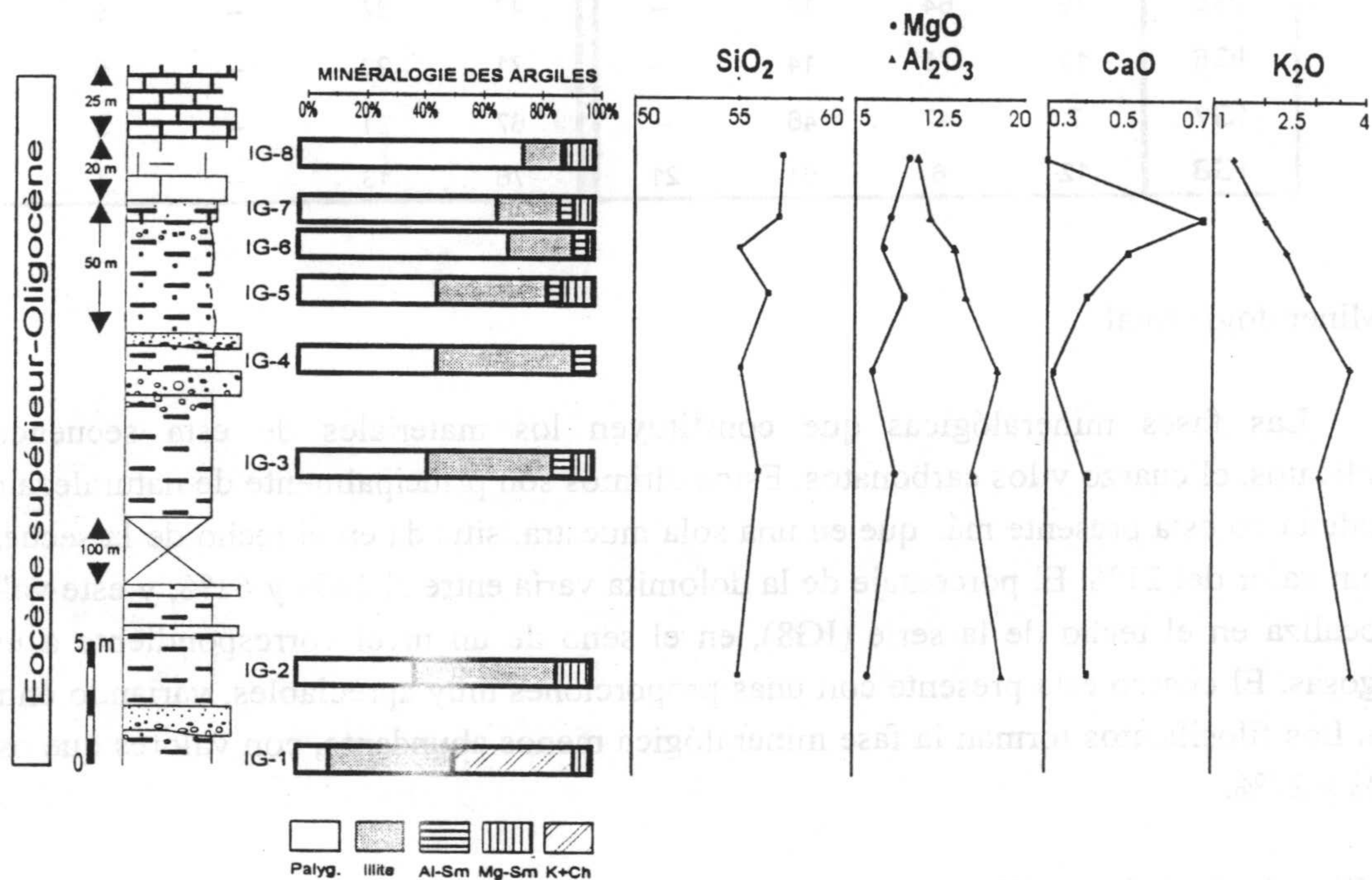


Figura V.1.3. Distribución vertical de la mineralogía de las arcillas y evolución de los elementos químicos a lo largo de la serie d'Ida Ou Gailal.



Como se puede constatar en la figura V.1.3., el mineral más abundante en la fracción arcillosa es generalmente la paligorskita, con proporciones que oscilan entre el 40% y 76%. Solo la muestra IG1, tomada en la base de la serie, presenta una débil concentración (11%). La illita está clasificada en segundo orden, con porcentajes que varían entre el 13% y 48%. La esmectita alumínica y magnésica se presentan con débiles proporciones, que varían entre el 1% y 12% para la primera, y entre el 2% y 11% para la segunda. Esta última está ausente en las muestras IG-1, IG-2 e IG-4. La clorita más caolinita han sido identificadas en la muestra IG1, con una proporción del orden del 41%.

#### V.1.1.4. Resultados geoquímicos

##### A) Elementos mayores

Los análisis químicos de los elementos mayores han sido efectuados en el seno de la fracción arcillosa, en las muestras más ricas en paligorskita. Los resultados se muestran en la tabla V.1.2. . .

Tabla V.1.2. Composición química en elementos mayores de las muestras d'Ida Ou Gaïlal

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
IG2	55.58	18.17	3.97	6.28	0.40	0.31	3.63	0.28	0.05	13.02
IG3	56.12	15.80	3.71	8.25	0.40	0.24	3.09	0.24	0.04	13.77
IG4	55.54	17.29	3.96	6.68	0.34	0.24	3.49	0.25	0.05	13.81
IG5	56.40	14.62	3.59	9.16	0.39	0.21	2.81	0.22	0.04	14.20
IG6	54.99	13.75	5.29	7.59	0.54	0.04	2.27	0.58	0.04	10.56
IG7	56.94	11.54	5.29	8.03	0.74	0.27	1.97	0.53	0.03	11.00
IG8	56.95	10.39	4.67	9.81	0.31	0.06	1.33	0.57	0.03	11.46

Los análisis indican que las muestras de Ida Ou Gaïlal presentan un contenido muy constante en SiO<sub>2</sub>, cuyos valores varían entre el 55% y 57%. El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta valores comprendidos entre el 10% y 18%, y el MgO varía entre el 6% y 10%. En el seno de las muestras estudiadas, se puede observar una evolución paralela de SiO<sub>2</sub> y MgO. La relación entre el contenido en MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de carácter inverso. El magnesio, en su mayoría, está relacionado con la paligorskita, mientras que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está en relación con la presencia de illita, paligorskita y esmectita.

El CaO presenta porcentajes que varían entre el 0.3 % y 0.7%. Una ligera anomalía se observa en la muestra IG-7, debida probablemente a la naturaleza de las arcillas de la misma. El K<sub>2</sub>O, con proporciones que oscilan entre el 1.3 % y 3.6 %, está asimilado a la illita.

##### B) Elementos traza



Las muestras de Ida Ou Gaïl, escogidas por los análisis de los elementos traza, son las más ricas en paligorskita. Los resultados se presentan en la tabla V.1.3.

Tabla V.1.3. Composición química en elementos traza (ppm) de las muestras d'Ida Ou Gaïlal

Échantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
IG3	31.2	5.1	75	201	79	1.6	135	19.2	18.6	8.6	75	98	5.9
IG6	30.7	5.2	72	188	82	103	134	20.0	19.4	8.2	81	101	6.0
IG7	25.5	4.9	57	276	69	81	96	25.4	17.1	12.6	48.6	106	5.3
IG8	23.6	2.6	64	605	68	68	184	15.8	8.4	6.6	72	79	7.1
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Tl	Pb	
IG3	5.4	2.6	6.8	1.1	1.4	11.5	17.2	0.3	0.2	2.4	0.5	12.4	
IG6	5.6	2.7	7.0	1.2	1.5	12.0	16.3	0.3	0.2	2.5	0.5	12.5	
IG7	4.7	2.9	8.7	2.5	1.5	10.1	13.6	0.2	0.0	2.6	0.6	13.5	
IG8	4.8	2.0	6.2	1.1	1.0	8.3	12.9	0.4	0.5	3.1	0.5	7.9	

### C) Las tierras raras

La determinación de las tierras raras ha sido efectuada sobre las mismas muestras escogidas para el análisis de otros elementos químicos. Los resultados están recapitulados en la tabla V.1.4.

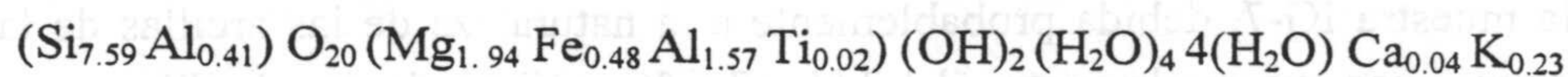
Tabla V.1.4. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras d'Ida Ou Gaïlal

Échantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
IG3	18.64	31.58	3.76	12.42	2.38	0.45	1.72	0.19	1.25	0.35	1.05	0.17	1.11	0.19
IG6	18.59	31.64	3.74	12.31	2.29	0.42	1.62	0.18	1.21	0.32	0.96	0.15	1.04	0.17
IG7	19.20	33.51	4.36	15.82	3.20	0.71	2.43	0.36	2.09	0.47	1.38	0.20	1.38	0.22
IG8	14.46	24.65	3.07	9.86	1.79	0.37	1.18	0.13	1.00	0.26	0.78	0.11	0.79	0.14

#### V.1.1.5. Resultados de los microanálisis puntuales

Alrededor de 40 análisis puntuales (Tabla V.1.5) nos permiten determinar la composición química de las paligorskitas de Ida Ou Gaïlal y de poner en evidencia la variabilidad de la composición de estas últimas, en el seno de una misma muestra. Las fórmulas estructurales están calculadas para 42 cargas negativas para la paligorskita, y 22 cargas negativas para la illita y esmectita.

La fórmula estructural media de las paligorskitas de Ida Ou Gaïlal, calculada después de la media ponderada de todas las muestras, es la siguiente:



#### V.1.1.6. Micromorfología

El estudio morfológico de las paligorskitas de Ida Ou Gaïlal muestra que las fibras constituyen generalmente un grupo de partículas imbricadas, bien definidas, de tamaño



comprendido entre 1 y 3  $\mu\text{m}$  (lámina V.1, fotos A, B y C). Se puede comprobar igualmente que las fibras de paligorskita forman agregados en forma de bolas incluidas en una matriz (fotos D y E), con un diámetro comprendido entre 4 y 10  $\mu\text{m}$ , constituidas por fibras de tamaño muy pequeño (< 1  $\mu\text{m}$ , foto F). El espectro analítico de estas bolas, realizado al SEM, muestra una microcomposición típica de la paligorskita. Este fenómeno será explicado posteriormente.

Tabla V.5. Fórmulas estructurales de las palygorskitas d'Ida Ou Gailal

		Couche tétraèdr.		Couche octaèdrique			Interfoliaire			
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
<b>IG6</b>	1	7.24	0.76	1.40	0.51	1.80	0.06	0.00	0.12	0.42
	2	7.77	0.23	1.99	0.30	1.70	0.07	0.00	0.01	0.07
	3	7.67	0.33	1.76	0.38	1.77	0.04	0.00	0.01	0.22
	4	7.65	0.35	1.89	0.42	1.69	0.02	0.00	0.00	0.19
	5	7.56	0.44	1.84	0.47	1.68	0.03	0.00	0.01	0.22
	6	7.54	0.46	1.77	0.38	1.76	0.05	0.00	0.02	0.28
	7	7.26	0.74	1.52	0.44	1.92	0.05	0.00	0.01	0.48
	8	7.16	0.84	1.55	0.82	1.59	0.06	0.00	0.01	0.37
	9	7.41	0.59	1.58	0.52	1.81	0.07	0.00	0.00	0.29
	10	7.63	0.37	2.03	0.41	1.60	0.04	0.01	0.01	0.16
	11	7.59	0.41	1.72	0.35	1.88	0.03	0.00	0.00	0.20
	12	7.57	0.43	1.90	0.45	1.65	0.03	0.00	0.01	0.21
	13	7.52	0.48	1.75	0.45	1.75	0.06	0.00	0.01	0.23
		<i>Moyenne</i>	7.51	0.49	1.75	0.45	1.74	0.05	0.00	0.02
<b>IG7</b>	1	7.43	0.57	1.87	0.56	1.51	0.09	0.00	0.03	0.32
	2	7.52	0.48	1.82	0.60	1.54	0.03	0.00	0.01	0.33
	3	7.76	0.24	2.02	0.47	1.51	0.04	0.00	0.01	0.14
	4	7.85	0.15	2.15	0.47	1.45	0.02	0.00	0.00	0.08
	5	7.59	0.41	1.84	0.52	1.59	0.09	0.00	0.01	0.20
	6	7.24	0.76	1.51	0.53	1.90	0.06	0.01	0.00	0.31
	7	7.88	0.12	2.20	0.47	1.36	0.06	0.00	0.02	0.05
	8	7.31	0.69	1.65	0.52	1.72	0.12	0.01	0.02	0.35
	9	7.51	0.49	1.85	0.58	1.56	0.05	0.00	0.01	0.24
	10	7.42	0.58	1.81	0.52	1.67	0.04	0.00	0.00	0.29
	11	7.72	0.28	2.12	0.50	1.43	0.05	0.00	0.00	0.15
	<i>Moyenne</i>	7.57	0.43	1.89	0.52	1.57	0.06	0.00	0.01	0.22
<b>IG8</b>	1	7.26	0.74	1.89	0.49	1.60	0.02	0.01	0.04	0.46
	2	7.76	0.24	2.38	0.44	1.32	0.02	0.01	0.01	0.11
	3	7.86	0.14	2.11	0.46	1.44	0.02	0.00	0.01	0.15
	4	7.74	0.26	2.45	0.44	1.28	0.03	0.00	0.00	0.15
	5	7.71	0.29	2.32	0.45	1.31	0.03	0.00	0.03	0.15
	6	7.67	0.33	2.32	0.45	1.37	0.00	0.00	0.01	0.17
	7	7.60	0.40	2.08	0.47	1.48	0.03	0.00	0.02	0.26
	8	7.77	0.23	1.99	0.54	1.36	0.03	0.01	0.06	0.22
	9	7.82	0.18	2.40	0.46	1.27	0.03	0.00	0.00	0.11
	10	7.82	0.18	2.28	0.44	1.35	0.02	0.00	0.02	0.15
	11	7.88	0.12	2.23	0.44	1.40	0.01	0.00	0.00	0.13
	<i>Moyenne</i>	7.72	0.28	2.22	0.46	1.38	0.02	0.00	0.02	0.19

La longitud de las fibras puede pasar de 0.5  $\mu\text{m}$  hasta 5  $\mu\text{m}$ , con un grosor comprendido entre 0.1 y 0.3  $\mu\text{m}$ . Las muestras IG2 e IG4 presentan fibras cuya longitud varía de 0.5 a 2.5  $\mu\text{m}$ . No obstante, al nivel de IG3, las fibras son más largas pudiendo pasar desde 2 hasta 5  $\mu\text{m}$ .



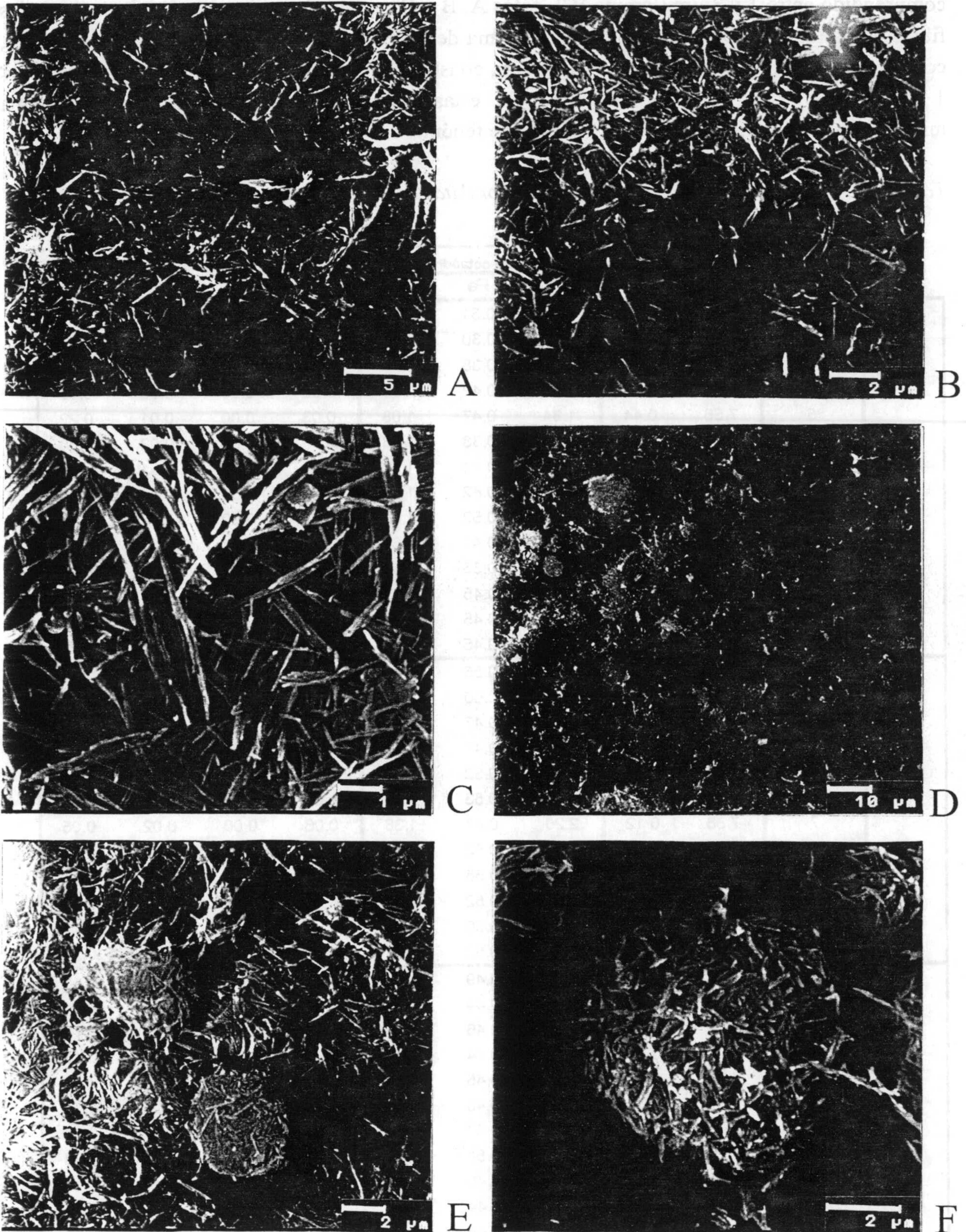


Lámina V.1. Micromorfología (SEM) de partículas de paligorskita de Ida Ou Gailal. A) Aspecto general de la muestras IG-7; B) Idem IG-6; C) un entrelazado de partículas en la muestra IG-7; D) Aspecto general de la muestra IG-6, mostrando la presencia de agregados en bolas; D) y F) Detalle de la microtextura de las bolas de paligorskita.



En el TEM, las fibras de paligorskita en forma de bastones están asociadas a partículas laminares (illitas y esmectitas) y otros minerales detríticos, como se puede observar en la lámina V.2.

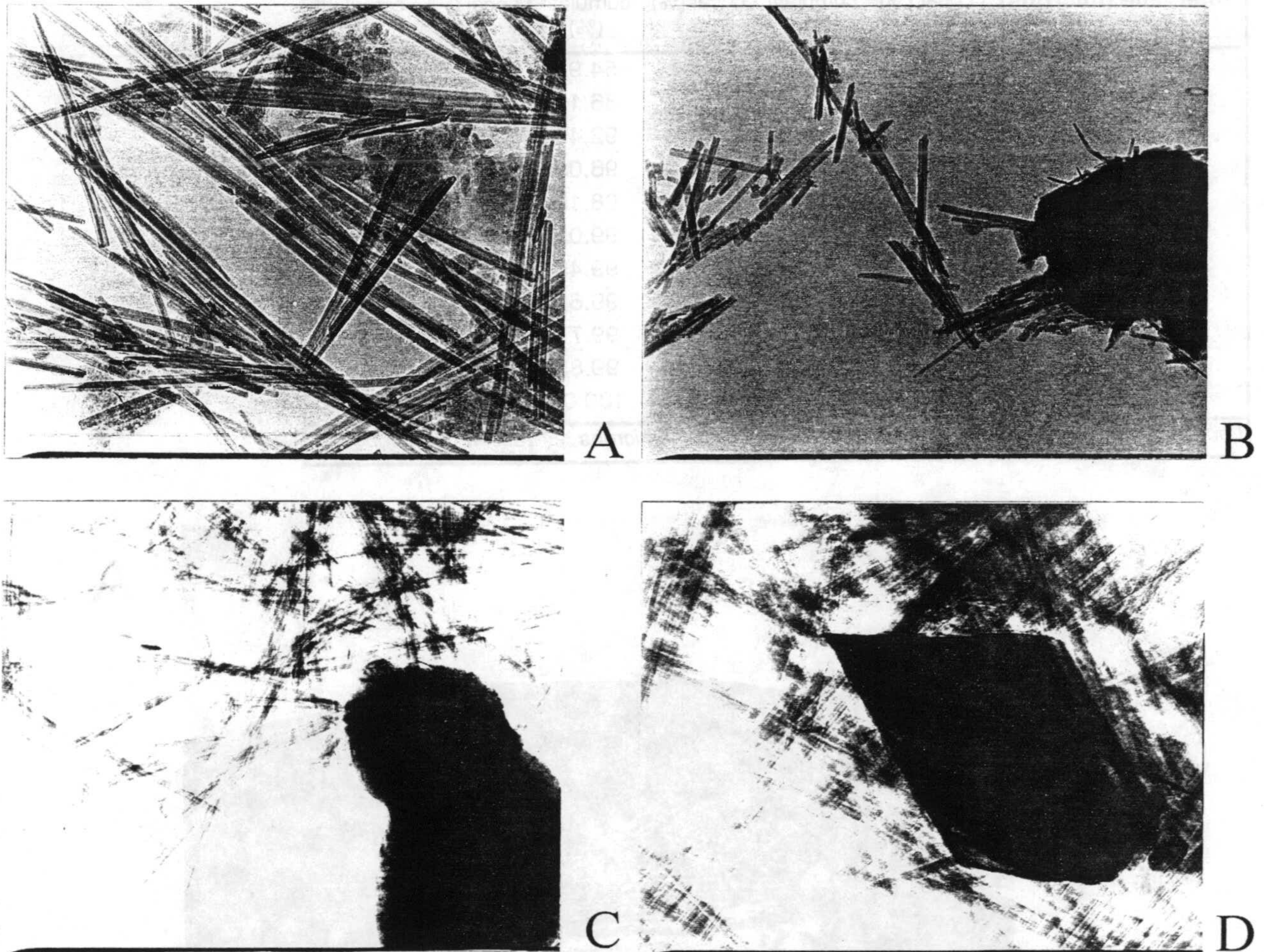


Lámina V.2. Aspecto al TEM de partículas arcillosas. A) Fibras de paligorskita (IG2, 38000X); B) paligorskita y una illita sódica (IG4, 20000X); C) clorita y fibras de paligorskita (IG2, 27500X); D) rutilo y paligorskita (IG3, 66000X).

#### V.1.1.7. Granulometría

Los resultados del estudio granulométrico están expuestos en la tabla V.1.6. Indican la distribución del tamaño de las partículas fibrosas, según los intervalos determinados y sus longitudes medias en cada muestra.

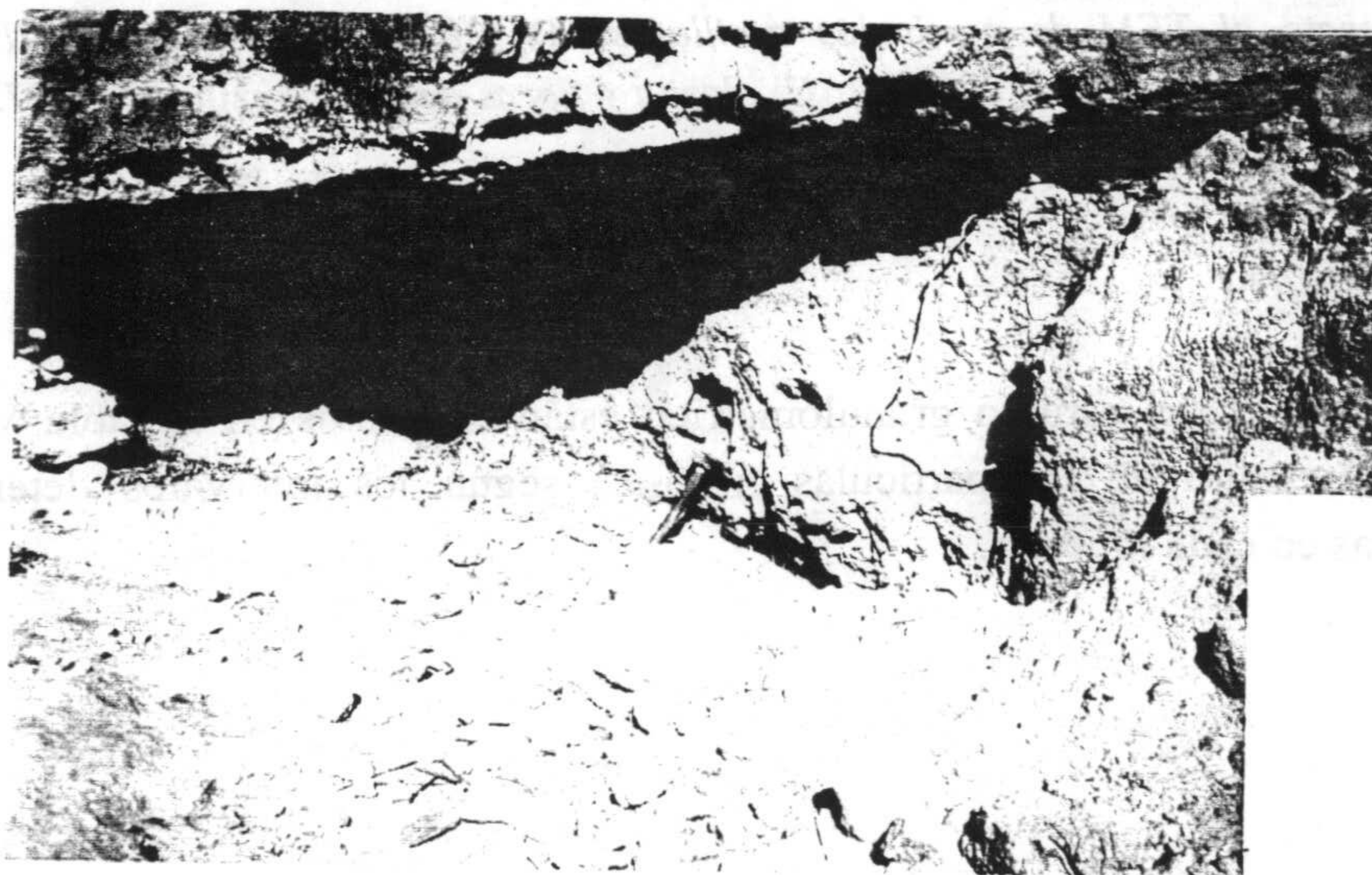


Tabla V.1.6. Intervalo de distribución del tamaño de las fibras de palygorskita y sus longitudes medias en las muestras d'Ida Ou Gailal.

Intervalle (microns)	IG6		IG7		IG8	
	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)
0-1	66.66	66.66	54.92	54.92	65.81	65.81
1-2	24.43	91.08	31.21	86.13	25.48	91.29
2-3	3.95	95.03	6.26	92.40	4.36	95.65
3-4	2.39	97.42	3.69	96.09	2.35	97.99
4-5	1.39	98.81	2.06	98.15	1.05	99.04
5-6	0.55	99.36	0.88	99.03	0.52	99.57
6-7	0.32	99.68	0.43	99.45	0.18	99.75
7-8	0.12	99.80	0.16	99.61	0.08	99.83
8-9	0.06	99.87	0.16	99.77	0.06	99.88
9-10	0.02	99.88	0.06	99.83	0.04	99.92
10-20	0.12	100.00	0.17	100.00	0.08	100.00
Longueur moyenne	1.16 microns		1.34 microns		1.14 microns	



A



B

Lámina V.3. A) Entrada al valle de Ida Ou Gailal; B) Vista general de una parte del afloramiento estudiado.



## V.1.2. Zona nor-atlásica (región de Imin'Tanout): Corte de Imin'Tanout

### V.1.2.1. Localización geográfica y geológica

Este corte ha sido hecho en las inmediaciones del pueblo de Imin'Tanout, al borde de la carretera que une Agadir con Marrakech. Su situación geográfica y geológica ha sido indicada en la figura IV.2.

El corte estudiado está limitado al N por los relieves de la Meseta y al S por la parte emergida del Macizo antiguo del Alto Atlas. Este corte pertenece a la zona nor-atlásica, que se caracteriza por la existencia de dos cuencas: una occidental marina (se trata de la cuenca de Essaouira) y otra más oriental, situada al S de la llanura del Haouz, que comprende el corte estudiado por Imin'Tanout.

En esta región, un corte ha sido estudiado por Daoudi (1991) y por Daoudi *et al.* (1994), cuyos materiales van desde el Jurásico superior hasta el Eoceno. En este corte se han distinguido cinco unidades mineralógicas, según la aparición o desaparición de ciertas especies minerales. El corte estudiado en este trabajo ha seguido al de Daoudi, correspondiendo al Paleógeno. Sus materiales se acumularon en un medio confinado, fundamentalmente lacustre, asociado a un clima relativamente cálido.

### V.1.2.2. Descripción litológica

El corte estudiado presenta una columna estratigráfica, del orden de 100 m de espesor, formado por materiales que se han acumulado en un medio químicamente confinado, de tipo lagunar (Daoudi, *op. cit.*). El primer miembro de la serie está formado, respectivamente, por un nivel de fosfato esponjoso, al que le sigue otro nivel arenoso con nódulos de sílex y una pequeña alternancia de arenisca y margas con sílex. Debajo de este miembro se localiza un primer conjunto muy potente que se presenta como una alternancia de margas y areniscas con conglomerados y sílex, terminado por un banco calcáreo. Inmediatamente debajo, le sigue un segundo conjunto rojizo formado por una alternancia de arenisca y arcillas rojas. En este último se intercalan dos niveles de areniscas con conglomerados. Esta serie finaliza con un miembro conglomerático del Mio-Plioceno (ver lámina V.6).

### V.1.2.3. Resultados mineralógicos

La distribución vertical de la mineralogía total, a lo largo del perfil litológico, se representa en la figura V.1.4. Los porcentajes mineralógicos de las diferentes fases presentes, tanto en la muestra total como en la fracción arcilla, están indicados en la tabla V.1.7.

#### A) Mineralogía total

En esta serie, los minerales fundamentales son los filosilicatos, los carbonatos (calcita y dolomita), cuarzo y, como minoritario, el apatito. El ópalo puede existir de forma ascesoria. El análisis semicuantitativo indica que las fases mineralógicas dominantes son, generalmente, los carbonatos y el cuarzo.



Tabla V.1.7. Composición mineralógica de las muestras de Imin'Tanout

Echantillon	Minéralogie totale					Minéralogie des argiles				
	Phyllosilicates	Quartz	Calcite	Dolomite	Apatite	Palygorskite	Illite + I-S	Al-smectite	Mg-smectite	Apatite
IM1	10	29	25	6	30	23	22	23	8	24
IM2	7	26	5	57	5	48	35	12	3	2
IM3	45	6	-	44	5	39	42	10	9	-
IM4	4	6	-	85	5	32	37	21	4	6
IM5	8	54	19	15	4	47	29	16	5	3
IM6	72	10	5	8	5	36	49	3	12	-
IM7	48	35	15	-	2	44	42	2	12	-
IM8	37	32	28	-	3	46	39	2	13	-
IM9	9	47	40	-	4	50	39	2	7	2
IM10	8	46	44	-	2	35	51	5	6	3
IM11	4	12	82	-	2	55	30	15	-	-
IM12	83	11	-	-	6	40	50	5	5	-
IM13	7	32	55	-	6	54	29	5	-	12
IM14	30	41	25	-	4	52	44	4	-	-
IM15	8	27	60	-	5	64	25	2	-	9
IM16	20	50	26	-	4	56	39	3	-	2
IM17	20	50	28	-	2	58	39	3	-	-
IM 18	12	30	52	-	6	54	42	2	-	2
IM19	8	30	60	-	2	77	14	2	-	7

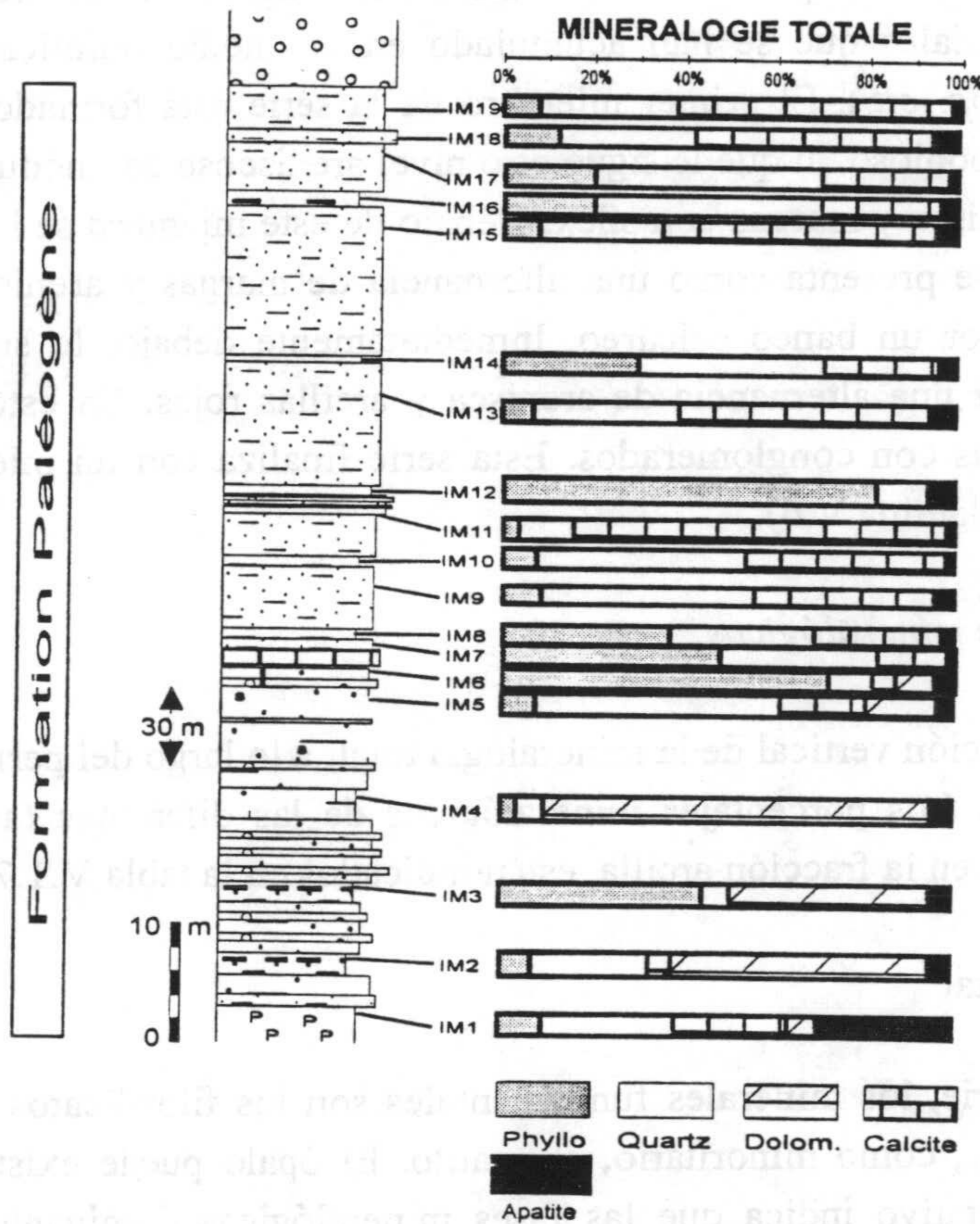


Figura V.1.4. Distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie de Imin'Tanout.



Los carbonatos son del tipo calcita y dolomita. La primera, que forma parte de casi todas las muestras, puede pasar desde un porcentaje de trazas (5%) hasta llegar a formar el 82% del total de la muestra. La dolomita no está presente más que en algunas muestras, que corresponden a los niveles margosos situados en la base de la serie, con un porcentaje que oscila entre el 7% y el 85%. El cuarzo, con proporciones que varían entre el 6 % y el 54%, está presente de forma constante en todas las muestras. Los filosilicatos presentan valores que oscilan entre un 4% y un 83%. El apatito, que se presenta en trazas en todas las muestras, hace una excepción con un porcentaje relativamente apreciable del orden del 30%, en la primera muestra tomada en la base de la serie (IM1), correspondiente a un nivel fosfatado.

### B) Mineralogía de las arcillas

La mineralogía de las arcillas está constituida fundamentalmente por paligorskita, illita e intercalaciones de illita/esmectita, y por esmectita alumínica y magnésica. La distribución vertical de estas fases mineralógicas se representa en la figura V.1.5.

La paligorskita es el mineral mayoritario en casi todas las muestras estudiadas. Se presenta de una forma constante, con un porcentaje que varía entre el 23% y el 77%. La illita y las intercalaciones de illita/esmectita están presentes con un porcentaje que varía entre el 14% y el 51%. La esmectita alumínica y magnésica presenta proporciones que varían, respectivamente, entre el 2% y el 23% y entre el 3% y el 13 %. La esmectita magnésica está ausente en los niveles superiores de la serie de Imin'Tanout. El apatito, cuando está presente, oscila entre 2% y 12%; eventualmente puede alcanzar hasta el 24%.

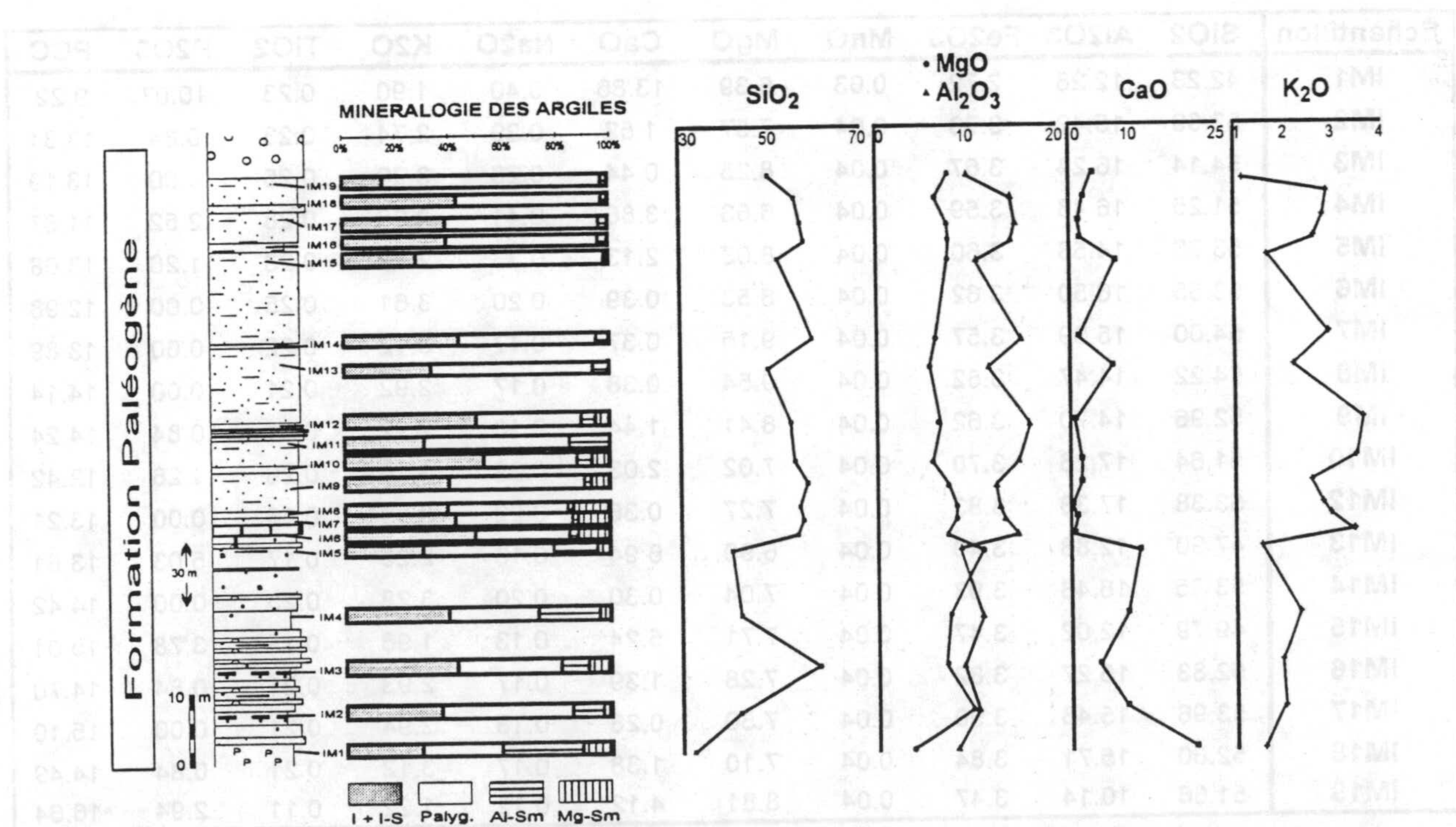


Figura V.1.5. Distribución vertical de la mineralogía de las arcillas y evolución de los elementos químicos a lo largo de la serie de Imin'Tanout.



## V.1.2.4. Resultados geoquímicos

## A) Elementos mayores

Los análisis químicos de los elementos mayores, en la fracción arcillosa de las muestras de Imin'Tanout, se exponen en la tabla V.1.8. Están expresados como porcentajes en óxidos.

La riqueza en paligorskita de las muestras de Imin'Tanout nos ha conducido a determinar la composición química de las mismas, aunque estas muestras están formadas por varias especies mineralógicas. Sin embargo, los análisis químicos globales no demuestran la composición exacta de la paligorskita, que será precisada posteriormente por la técnica del microanálisis puntual. La evolución de los elementos químicos mayores más significativos se representa gráficamente en la figura V.1.5.

En estos análisis se observa que el contenido en sílice varía entre el 42% y el 54%, que corresponde generalmente a los filosilicatos y al cuarzo. La riqueza en sílice de estas muestras ha sido evaluada tomando en cuenta la presencia de nódulos de sílex a todo lo largo de la secuencia. Esta sílice ha sido detectada, en forma de ópalo en trazas, en el seno de algunas muestras.

Por otra parte, el CaO presenta valores muy importantes, que van del 0.3% al 14%, siendo debida esta riqueza a la presencia de apatito. La anomalía más significativa se ha registrado en el seno de la muestra IM1 (24% de apatito). El MgO presenta porcentajes entre 6% y el 10%.

Tabla V.1.8. Composición química en los elementos mayores de las muestras de Imin'Tanout.

Échantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PCC
IM1	42.23	12.28	2.72	0.03	6.39	13.86	0.40	1.90	0.23	10.07	9.22
IM2	53.39	15.42	3.73	0.04	7.57	1.52	0.29	2.74	0.23	0.84	13.84
IM3	54.14	16.24	3.67	0.04	8.25	0.44	0.28	3.20	0.25	0.00	13.19
IM4	51.25	16.48	3.59	0.04	6.63	3.86	0.41	2.95	0.28	2.52	11.67
IM5	53.38	14.58	3.60	0.04	8.03	2.13	0.33	2.37	0.23	1.26	13.68
IM6	53.55	16.50	3.62	0.04	8.53	0.39	0.20	3.61	0.25	0.00	12.98
IM7	54.00	15.09	3.57	0.04	9.15	0.37	0.17	3.12	0.22	0.00	13.89
IM8	54.22	14.47	3.52	0.04	9.54	0.38	0.17	2.92	0.21	0.00	14.14
IM9	52.96	14.70	3.62	0.04	8.41	1.44	0.16	2.92	0.21	0.84	14.24
IM10	51.64	17.26	3.70	0.04	7.02	2.03	0.22	3.75	0.26	1.26	12.42
IM12	53.38	17.38	3.83	0.04	7.27	0.36	0.22	3.69	0.26	0.00	13.21
IM13	47.90	12.88	3.40	0.04	6.90	6.94	0.18	2.25	0.17	5.03	13.61
IM14	53.35	16.48	3.93	0.04	7.04	0.30	0.20	3.28	0.23	0.00	14.42
IM15	49.79	12.02	3.47	0.04	7.71	5.24	0.13	1.96	0.15	3.78	15.01
IM16	52.83	15.27	3.82	0.04	7.28	1.39	0.17	2.93	0.21	0.84	14.70
IM17	53.96	15.43	3.90	0.04	7.50	0.28	0.18	2.94	0.21	0.00	15.10
IM18	52.60	15.71	3.84	0.04	7.10	1.38	0.17	3.12	0.21	0.84	14.49
IM19	51.66	10.14	3.47	0.04	8.81	4.12	0.12	1.22	0.11	2.94	16.64



El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  varía entre el 10% y 17%, mientras que el  $\text{K}_2\text{O}$  presenta porcentajes que oscilan entre el 1% y el 4%, asimilable a la illita. Estos dos elementos presentan una evolución paralela a todo lo largo de la secuencia.

En resumen, a partir de este gráfico, se observa una evolución inversa muy marcada de la sílice, en relación al calcio y al magnesio.

#### B) Los elementos traza

El análisis de los elementos traza se ha efectuado para todas las muestras de la serie de Imin'Tanout, con excepción de la muestra IM11. Los análisis han sido realizados sobre la fracción arcillosa de estas últimas. Los resultados se exponen en la tabla V.1.9.

Se observa una excelente correlación entre el contenido de apatito y los de V, Cr y Ti ( $r > 0.85$ ) e Y, Th y U ( $r > 0.90$ ), así como entre la illita y Li ( $r=0.81$ ) y Rb ( $r=0.86$ ), y entre la esmectita aluminica y Zn y Ti ( $r > 0.85$ ).

Por otra parte, el V y el Cr están fuertemente correlacionados con el Y, Th, U y Ti ( $r > 0.8$ ) y el Rb con el Nb y Cs ( $r > 0.9$ ).

#### C) Las tierras raras

Los resultados del análisis de las tierras raras, efectuados sobre la fracción arcillosa de las muestras de Imin'Tanout, están representados en la tabla V.1.10. Se debe hacer notar el alto contenido en REE registrado en las muestras con apatito, sobre todo en la muestra IM1.

#### V.1.2.5. Resultados de los microanálisis puntuales

Más de 50 análisis puntuales sobre paquetes de fibras de paligorskita se han efectuado en el seno de las muestras de Imin'Tanout. Esta técnica analítica nos ha permitido determinar la variación composicional de este mineral en el seno de la misma muestra, así como estimar la composición química de las paligorskitas de Imin'Tanout a partir de la media ponderada de todas las muestras estudiadas.

Las fórmulas de las paligorskitas vienen dadas por celdilla unidad, es decir, 42 cargas negativas. Por otra parte, se han elaborado otros análisis en el seno de las illitas y esmectitas, y sus fórmulas estructurales se han calculado por semi-malla, es decir, 22 cargas negativas.

La fórmula estructural media de las paligorskitas de Imin'Tanout, calculada después de la media ponderada de todas las muestras analizadas, es la siguiente:

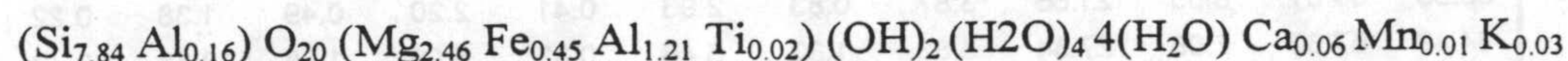




Tabla V.1.9. Composición química en elementos traza (ppm) de las muestras de Imin'Tanout.

Echantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
IM1	211	2.8	218	233	1285	2445	1699	95	19.7	486	42.4	159	4.6
IM2	94	2.6	146	167	304	304	334	37.9	22.6	18.9	62	83	6.1
IM3	191	3.2	138	185	288	281	395	36.4	20.5	10.1	67	60	6.2
IM4	183	3.9	155	213	453	602	1787	75	28.3	27.1	77	67	6.4
IM5	110	3.2	135	136	205	412	1004	54	17.8	29.8	33.9	91	4.2
IM6	167	8.7	125	254	302	151	666	82	27.6	13.2	106	82	8.2
IM7	82	8.8	137	216	130	130	245	43.5	23.5	13.7	100	83	8.5
IM8	71	8.7	142	195	116	154	287	40.1	20.9	18.3	93	76	7.2
IM9	62	7.9	153	255	115	194	262	38.1	21.1	17.2	88	85	9.5
IM10	85	11.5	163	411	180	377	320	62	31.4	29.6	115	105	8
IM12	192	11.2	186	359	196	1341	398	55	34	13.1	138	140	11.4
IM13	170	6.9	214	339	225	975	341	52	20.4	43.1	76	230	5.5
IM14	245	10	170	263	127	659	252	43.8	25.7	14.7	107	125	9.6
IM15	156	3.9	175	227	99	423	410	51	12.9	39.1	52	107	4.8
IM16	165	9.9	164	517	120	371	330	49.1	24.2	17.9	109	137	8.3
IM17	195	9	141	228	121	340	324	59	19.6	14.8	86	93	7.5
IM18	243	6.7	146	428	103	307	212	44.5	15.8	5.6	78	86	7.1
IM19	170	11.8	176	202	616	258	573	95	11.5	17.5	33.1	111	5
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Ti	Pb	
IM1	3	3.5	34.2	222	2.7	25.2	17.9	0.6	2.7	2.8	3.7	28.7	
IM2	3.8	2.2	6.8	5.5	1.6	15.7	13.6	0.5	2.3	3	0.9	12.9	
IM3	4.4	1.6	4.6	2.4	1.8	11.1	11.9	0.5	1.4	1.2	0.9	10.4	
IM4	5.2	1.7	8.2	11.3	2.4	14.7	15.9	0.5	3.2	2.6	1.9	34.2	
IM5	2.3	2.5	7.9	5.2	1.5	11.2	11	0.3	1.6	1.4	0.4	15.8	
IM6	7.8	2.3	9.9	2.9	2.3	17	19.6	0.6	2.6	2.1	0.8	36.4	
IM7	6.8	2.3	8.9	1.9	2.1	17	18.2	0.6	1.4	3.4	0.6	14.6	
IM8	6.8	2	7.9	1.6	2.4	16.5	17.5	0.5	1.7	1.7	0.6	22.2	
IM9	5.8	2.3	7.7	2.5	1.9	14.5	15.9	0.5	1.2	2.6	0.6	15	
IM10	6.8	2.8	11.6	2.6	2.6	17.7	20.3	0.7	2.2	2	0.8	32.6	
IM12	10.5	3.7	9.9	3	3	27.4	24	0.4	8.6	6.1	0.9	37	
IM13	4	5.7	8.7	6.9	1.8	23.3	16	0.6	11	14.3	0.7	24	
IM14	7.4	3.4	8.4	2.5	2.1	20.2	19.3	0.6	8.9	8.2	0.6	28.9	
IM15	4.1	2.5	6.7	5.4	1.2	16.8	12.5	0.2	6.9	6	0.4	30.7	
IM16	7.7	3.7	10.1	2.7	2.4	28.8	19.9	0.5	7.3	8.3	0.6	32.2	
IM17	5.7	2.7	6.2	1.8	1.9	11.3	18.1	0.5	10.2	8.2	0.6	32.7	
IM18	6.2	2.3	5.6	2.2	1.8	9.6	15.4	0.4	9.5	7.1	0.5	26.5	
IM19	2.9	2.9	5.8	3.3	1.8	16.5	14.1	0.2	19.6	2.5	0.3	47.8	

Tabla V.1.10. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras de Imin'Tanout.

Échantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
IM1	241.53	214.40	39.80	172.80	36.14	8.72	40.80	6.39	41.32	10.32	28.09	4.11	26.69	3.97
IM2	21.68	32.03	4.00	14.43	2.96	0.66	2.78	0.44	2.35	0.52	1.54	0.22	1.32	0.21
IM3	15.20	27.83	3.18	10.62	2.03	0.43	1.68	0.26	1.37	0.30	0.94	0.15	0.83	0.15
IM4	25.56	41.91	5.28	20.27	4.18	0.97	3.84	0.60	3.26	0.69	1.90	0.32	1.82	0.31
IM5	20.11	31.32	4.44	16.98	3.97	0.90	3.61	0.60	3.33	0.72	2.14	0.32	2.01	0.31
IM6	27.66	51.30	5.68	20.80	3.98	0.78	3.05	0.44	2.25	0.45	1.35	0.21	1.35	0.24
IM7	27.23	56.01	6.14	21.94	4.33	0.88	3.36	0.49	2.47	0.51	1.47	0.21	1.44	0.23
IM8	29.15	52.93	6.20	22.59	4.13	0.80	3.37	0.52	2.74	0.59	1.66	0.26	1.49	0.24
IM9	25.39	45.69	5.33	19.25	3.85	0.82	3.18	0.46	2.44	0.51	1.54	0.24	1.34	0.24
IM10	41.34	75.79	9.04	34.22	6.82	1.50	5.78	0.89	4.68	0.99	2.61	0.41	2.54	0.38
IM11	33.23	56.76	6.16	23.29	5.03	1.13	4.38	0.66	3.44	0.79	2.24	0.33	2.14	0.36
IM12	32.35	59.51	6.05	21.66	3.87	0.83	2.96	0.41	2.20	0.49	1.38	0.22	1.47	0.24
IM13	34.49	57.60	7.08	27.84	5.88	1.33	5.46	0.83	5.09	1.08	2.88	0.43	2.80	0.44
IM14	28.12	50.53	5.61	19.76	3.69	0.73	2.81	0.40	2.19	0.47	1.40	0.21	1.38	0.21
IM15	31.67	47.57	6.36	24.41	5.18	1.15	4.84	0.73	4.30	0.96	2.67	0.39	2.46	0.40
IM16	28.29	58.51	5.88	21.44	4.18	0.88	3.19	0.50	2.64	0.55	1.71	0.26	1.74	0.27
IM17	22.24	47.80	4.76	18.08	3.96	0.88	3.29	0.48	2.43	0.49	1.31	0.19	1.09	0.18
IM 18	15.06	31.97	3.36	11.72	2.05	0.45	1.44	0.21	0.91	0.19	0.57	0.09	0.51	0.10
IM19	18.81	31.21	3.80	13.94	3.04	0.67	2.53	0.40	2.30	0.46	1.31	0.21	1.26	0.22



Tabla V.11. Fórmulas estructurales de las palygorskitas de Imin'Tanout.

		Couche tétraèdr.		Couche octaèdrique			Interfoliaire				
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K	
IM6	1	7.82	0.18	3.13	0.45	0.75	0.04	0.02	0.04	0.04	
	2	7.79	0.21	2.95	0.56	0.82	0.04	0.00	0.02	0.00	
	3	7.87	0.13	2.71	0.51	1.00	0.06	0.02	0.00	0.03	
	4	7.70	0.30	3.46	0.55	0.54	0.00	0.00	0.00	0.11	
	5	7.75	0.25	2.80	0.49	0.79	0.12	0.00	0.14	0.00	
	6	7.75	0.25	2.46	0.64	1.12	0.03	0.00	0.00	0.00	
	7	7.80	0.20	3.18	0.62	0.47	0.11	0.00	0.07	0.05	
	8	7.97	0.03	2.58	0.55	1.04	0.00	0.00	0.00	0.10	
	9	7.97	0.03	2.80	0.53	0.91	0.02	0.01	0.02	0.00	
	10	7.83	0.17	2.66	0.61	0.86	0.16	0.00	0.00	0.10	
		Moyenne	7.82	0.18	2.87	0.55	0.83	0.06	0.00	0.03	0.04
IM9	1	7.88	0.12	2.55	0.47	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2	7.71	0.29	2.60	0.54	1.06	0.05	0.00	0.03	0.07	
	3	7.66	0.34	2.71	0.42	1.11	0.14	0.00	0.00	0.05	
	4	7.82	0.18	2.41	0.41	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	7.72	0.28	2.46	0.57	1.18	0.00	0.00	0.00	0.09	
	6	7.76	0.24	3.08	0.39	0.87	0.00	0.03	0.06	0.00	
	7	7.88	0.12	2.44	0.50	1.14	0.03	0.03	0.06	0.00	
	8	7.98	0.02	2.32	0.29	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00	
	9	7.85	0.15	2.49	0.48	1.17	0.02	0.03	0.00	0.10	
	10	7.83	0.17	2.68	0.46	1.13	0.02	0.00	0.00	0.00	
		Moyenne	7.81	0.19	2.57	0.45	1.17	0.03	0.01	0.01	0.03
IM15	1	7.82	0.18	2.55	0.43	1.27	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2	7.96	0.04	2.61	0.41	1.19	0.00	0.00	0.00	0.03	
	3	7.90	0.10	2.14	0.35	1.56	0.00	0.00	0.02	0.01	
	4	7.94	0.06	1.80	0.32	1.77	0.03	0.00	0.03	0.04	
	5	7.91	0.09	2.41	0.46	1.21	0.05	0.00	0.03	0.04	
	6	7.97	0.03	1.97	0.61	1.28	0.00	0.00	0.11	0.00	
	7	8.00	0.00	2.26	0.47	1.29	0.08	0.00	0.00	0.04	
	8	7.71	0.29	2.41	0.60	0.90	0.28	0.00	0.06	0.14	
	9	7.80	0.20	2.72	0.54	0.93	0.07	0.05	0.03	0.00	
		Moyenne	7.89	0.11	2.32	0.46	1.27	0.06	0.01	0.03	0.03
	IM17	1	7.84	0.16	2.03	0.34	1.64	0.04	0.02	0.00	0.04
2		7.88	0.12	2.09	0.29	1.68	0.00	0.00	0.00	0.03	
3		7.83	0.17	2.69	0.39	1.21	0.00	0.00	0.00	0.00	
4		7.96	0.04	2.16	0.19	1.68	0.00	0.04	0.00	0.03	
5		7.80	0.20	2.60	0.41	1.24	0.02	0.00	0.00	0.00	
6		7.64	0.36	2.42	0.42	1.39	0.00	0.00	0.03	0.00	
7		7.83	0.17	2.13	0.38	1.48	0.07	0.00	0.03	0.04	
8		7.77	0.23	2.08	0.28	1.74	0.00	0.00	0.00	0.00	
9		7.95	0.05	1.83	0.26	1.80	0.04	0.00	0.03	0.00	
		Moyenne	7.83	0.17	2.23	0.33	1.54	0.02	0.01	0.01	0.01
IM19		1	7.87	0.13	2.41	0.55	1.22	0.00	0.00	0.00	0.00
	2	7.98	0.02	2.31	0.35	1.31	0.10	0.00	0.03	0.07	
	3	7.92	0.08	2.04	0.41	1.28	0.28	0.11	0.00	0.14	
	4	7.74	0.26	2.35	0.57	1.20	0.00	0.07	0.00	0.08	
	5	7.91	0.09	1.95	0.76	1.18	0.18	0.00	0.00	0.00	
	6	7.82	0.18	2.38	0.52	1.24	0.00	0.04	0.00	0.03	
	7	7.97	0.03	2.10	0.54	1.31	0.12	0.02	0.00	0.00	
	8	7.80	0.20	2.33	0.38	1.40	0.10	0.00	0.00	0.00	
	9	7.55	0.45	2.52	0.16	1.52	0.18	0.00	0.00	0.00	
		Moyenne	7.84	0.16	2.27	0.47	1.30	0.11	0.03	0.00	0.04

## V.1.2.6. Micromorfología

Las palygorskitas de Imin'Tanout observadas en el SEM presentan cierta homogeneidad



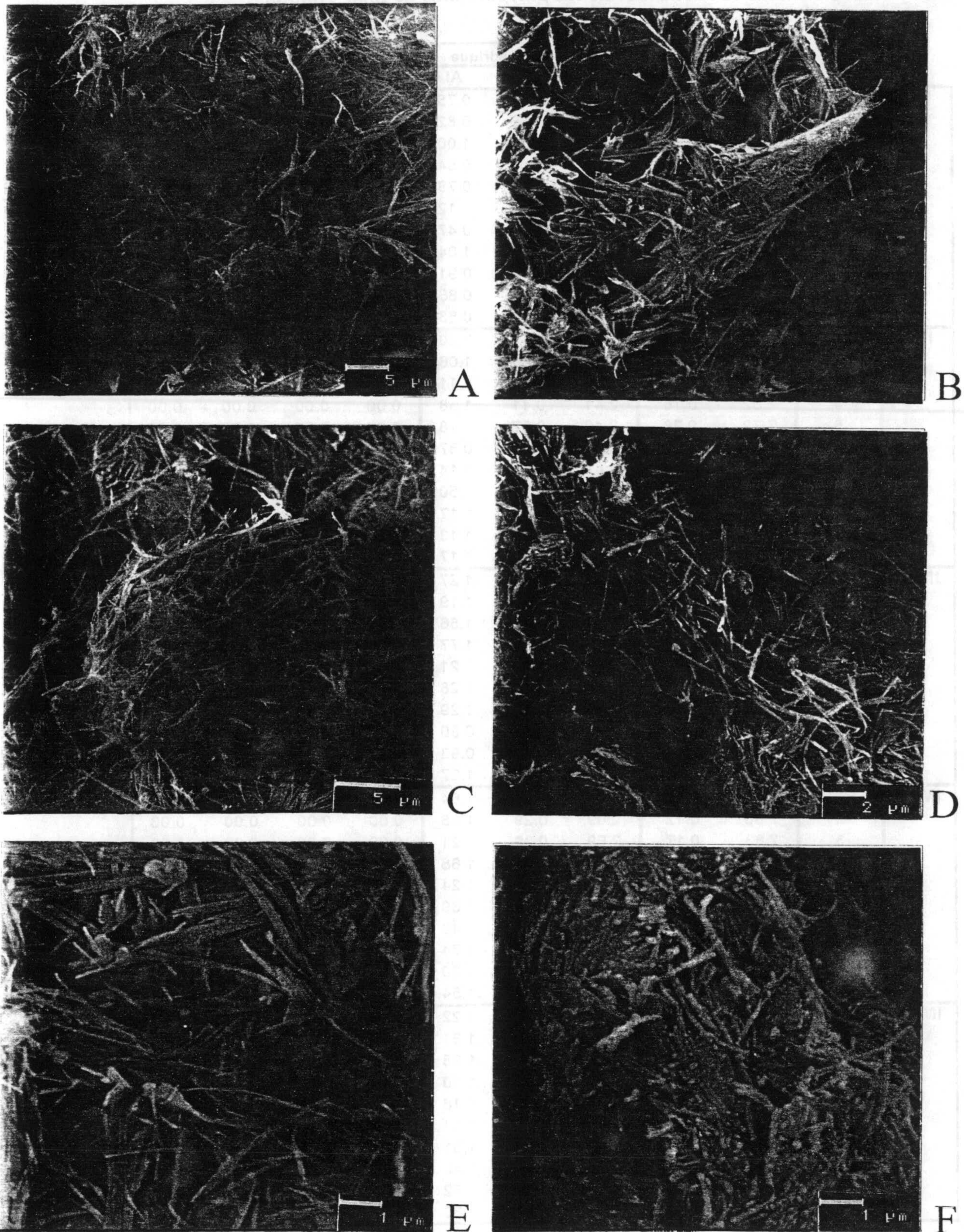


Lámina V.4. Micromorfología observada al SEM de las fibras de paligorskita en Imn'Tanout. A) Aspecto general de la muestra IM15; B) Idem IM17; C) y D) fibras entrecruzadas formando la matriz; E) una textura con fibras mayores; F) aspecto de la paligorskita con sílice amorfa.



morfológica, apareciendo bajo formas de fibras entrelazadas y formando una matriz uniforme (lámina V.4, A y B). Generalmente las fibras tienen un tamaño comprendido entre  $1\mu\text{m}$  y  $4\mu\text{m}$ . Sin embargo, existen muestras cuyo tamaño de fibras puede alcanzar hasta los  $5\mu\text{m}$  (C y D). Eventualmente se pueden encontrar fibras con talla mayor (E), y a veces sílice amorfa asociada a las fibras de paligorskita (F),

En el TEM se aprecia que la paligorskita aparece en forma de “baguettes” más o menos gruesos, asociado a minerales laminares (esmectitas e ilita, lámina V.5., A y B), con presencia de algunos minerales traza como rutilo y óxidos de hierro (C, D). El apatito se ha encontrado, en muy escasa proporción, en varias muestras (D).

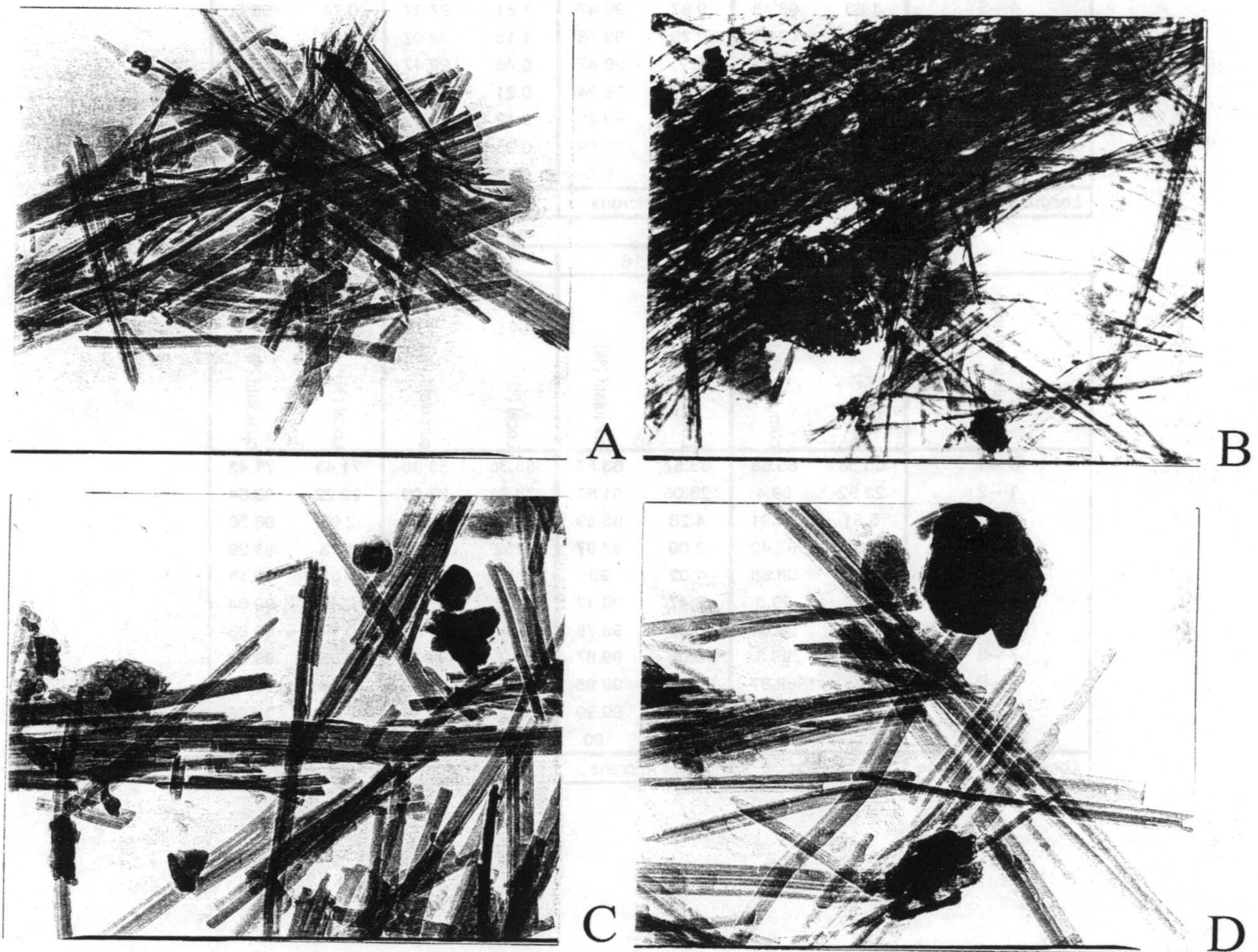


Lámina V.5. Aspecto de las fibras de paligorskita en las muestras de Imin'Tanout. A) “Baguettes” de paligorskita con algunos minerales laminares (IM6, 50000X); B) Idem. con presencia de partículas de rutilo (IM15, 15000X); C) Partículas gruesas de paligorskita con rutilo y esmectitas (IM9, 50000X); D) una asociación de fibras de paligorskita con rutilo y apatito (IM9, 50000X).

#### V.1.2.7. Granulometría

El estudio granulométrico nos ha permitido elaborar la tabla V.12., en la que se exponen los intervalos de distribución del tamaño de las partículas fibrosas y sus longitudes medias en las muestras estudiadas.

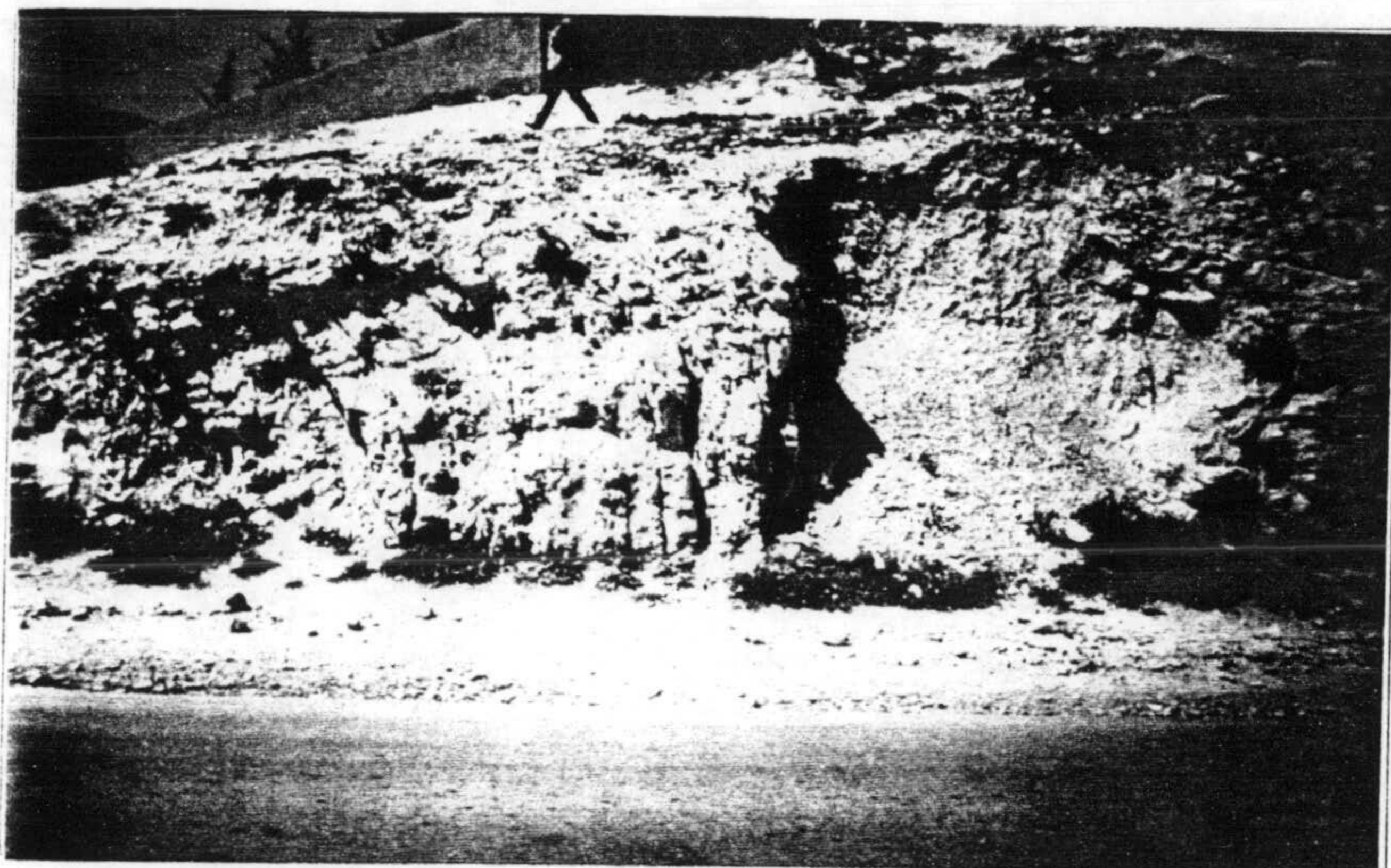


Tabla V.12. Intervalos de distribución del tamaño de las fibras de palygorskita y su longitud media en las muestras de Imin'Tanout.

Intervalle (microns)	IM6		IM8		IM9		IM13	
	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)
0 -1	59.12	59.12	69.68	69.68	49.92	49.92	73.66	73.66
1 -2	29.47	88.59	24.85	94.53	34.93	84.86	21.36	95.02
2 -3	5.22	93.81	3.3	97.83	7.01	91.86	2.68	97.7
3 -4	3.05	96.85	0.96	98.8	4.2	96.06	1.06	98.76
4 -5	1.63	98.48	0.67	99.47	1.81	97.87	0.74	99.5
5 -6	0.82	99.31	0.29	99.76	1.15	99.02	0.23	99.73
6 -7	0.34	99.65	0.11	99.87	0.46	99.47	0.13	99.87
7 -8	0.15	99.8	0.07	99.94	0.21	99.69	0.04	99.91
8 -9	0.05	99.86	0.04	99.98	0.12	99.81	0.03	99.94
9 -10	0.04	99.89	0.01	99.99	0.05	99.87	0.02	99.95
10 -20	0.11	100	0.01	100	0.13	100	0.05	100
Longueur moyenne	1.25 microns		1.04 microns		1.39 microns		1.01 microns	

Intervalle (microns)	IM15		IM16		IM17		IM19	
	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)
0 -1	65.58	65.58	63.57	63.57	53.38	53.38	71.43	71.43
1 -2	23.82	89.4	28.06	91.63	33.71	87.09	22.22	93.64
2 -3	5.51	94.91	4.26	95.89	5.81	92.9	2.92	96.56
3 -4	2.51	97.42	2.09	97.97	3.52	96.43	1.73	98.29
4 -5	1.26	98.68	1.02	99	1.83	98.25	0.89	99.18
5 -6	0.62	99.3	0.47	99.47	0.88	99.13	0.46	99.64
6 -7	0.36	99.66	0.31	99.78	0.44	99.57	0.19	99.83
7 -8	0.15	99.8	0.09	99.87	0.16	99.73	0.05	99.89
8 -9	0.07	99.87	0.08	99.95	0.09	99.82	0.04	99.92
9 -10	0.07	99.94	0.04	99.99	0.1	99.92	0.03	99.95
10 -20	0.06	100	0.01	100	0.08	100	0.05	100
Longueur moyenne	1.18 microns		1.14 microns		1.32 microns		1.06 microns	





A



B

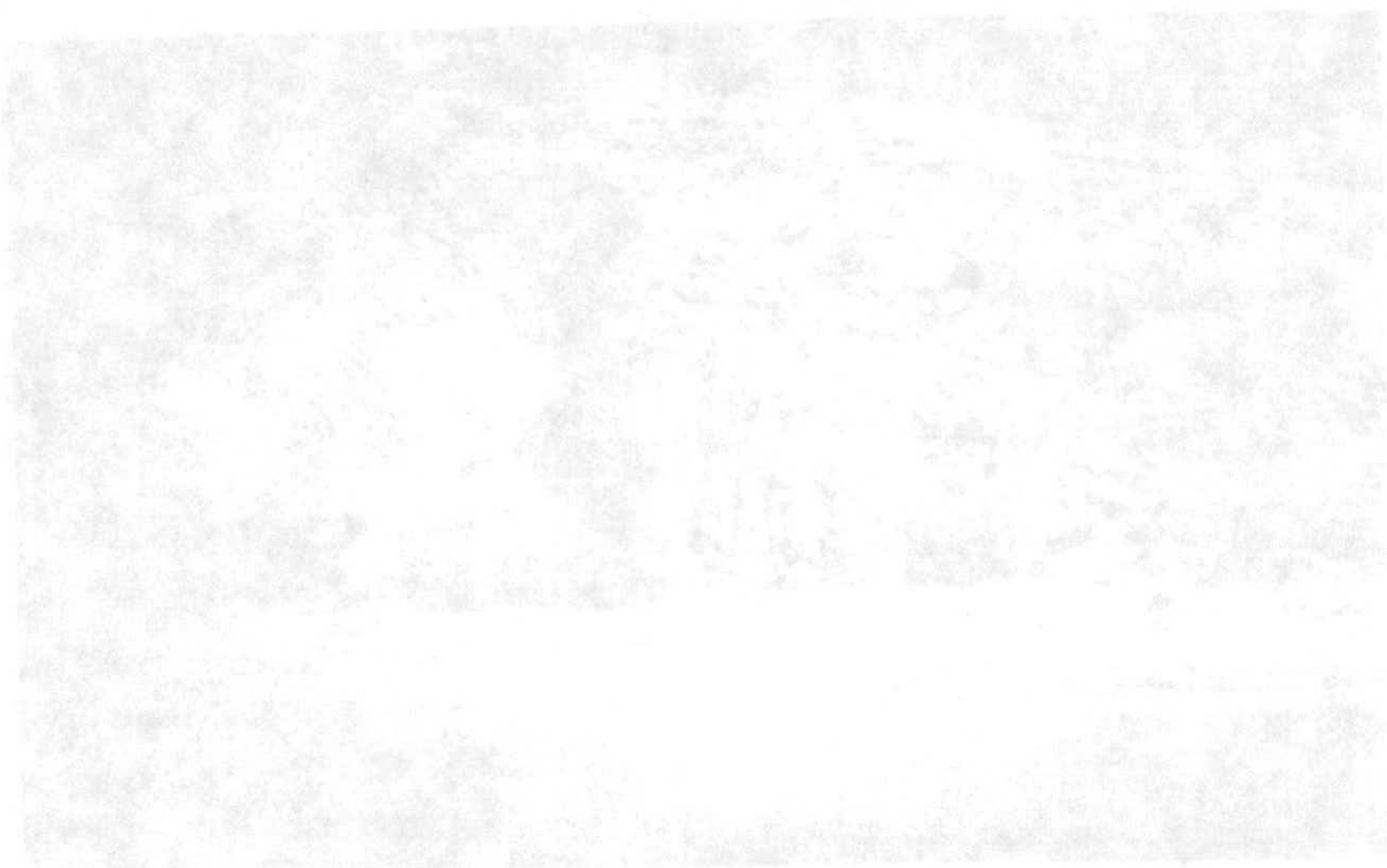


C

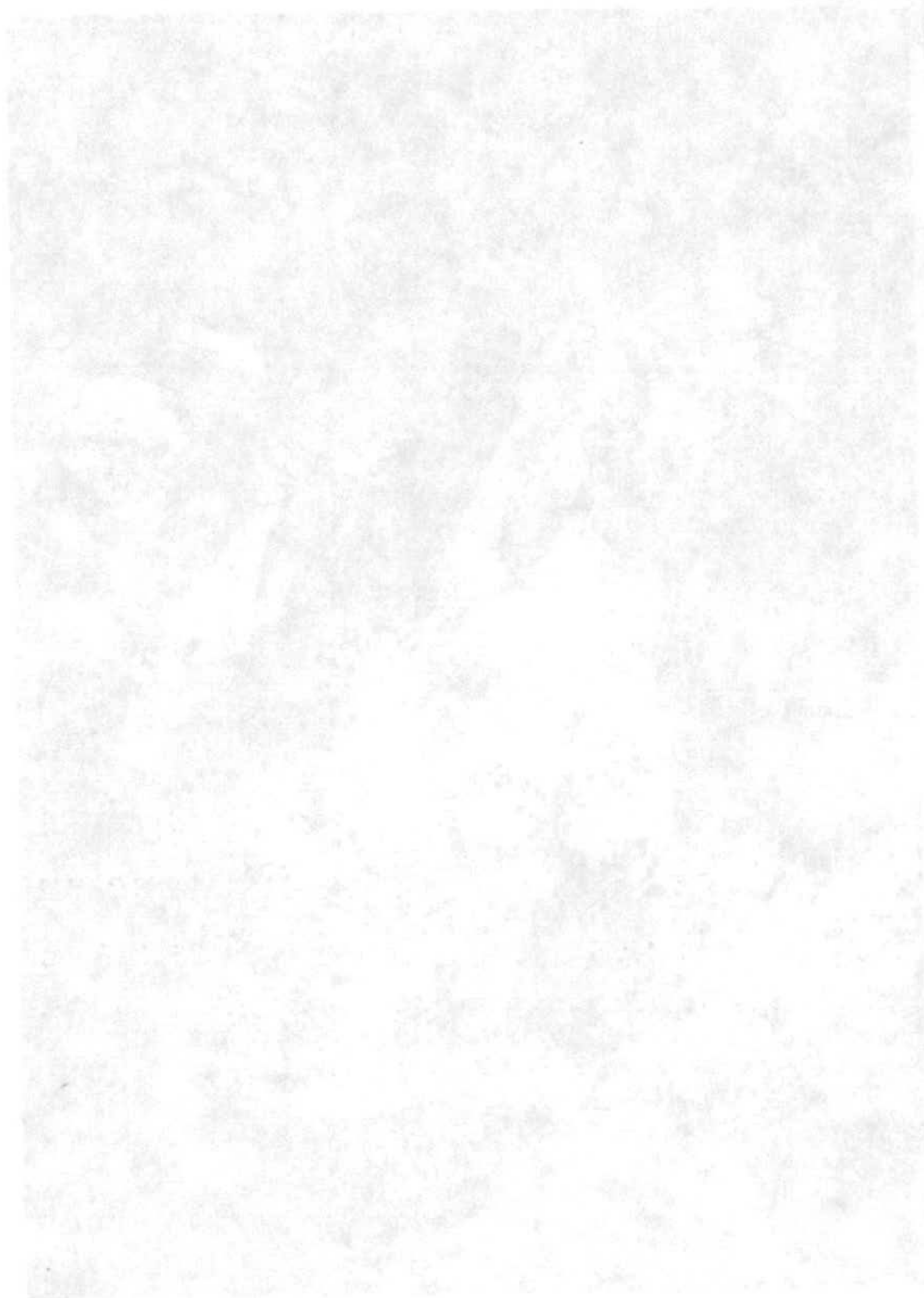
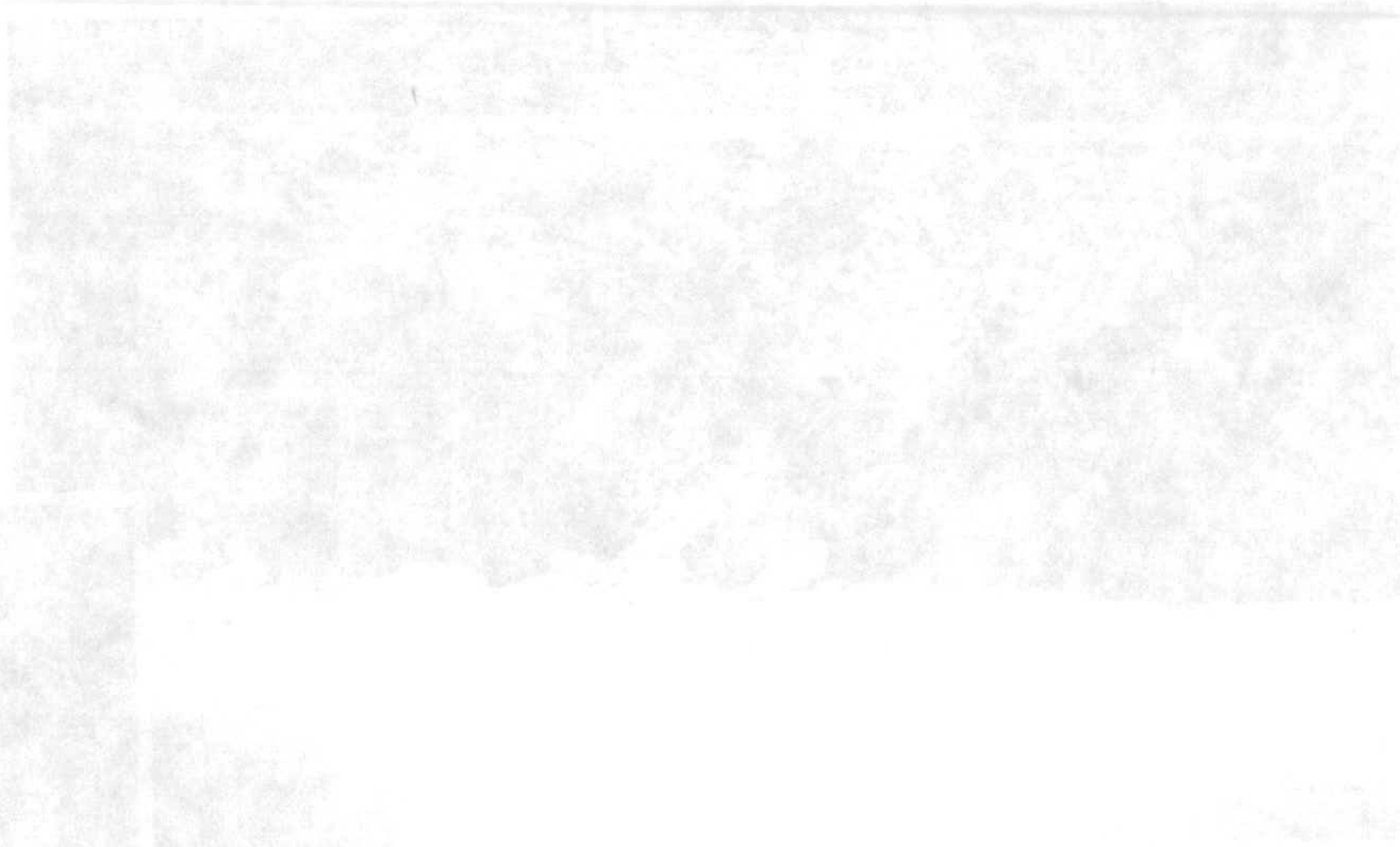
Lámina V.6. A) Aspecto, en la base de la serie de Imin'Tanout, de un nivel de margas blancas; B) Intercalación de un nivel arcilloso entre niveles conglomeráticos y arenosos; C) Un nivel margoso muestreado que se apoya en un nivel calizo.



1



2



Microscopic image of a biological specimen, showing a distinct structure or feature.



## V.2. LOS CORTES DEL ALTO ATLAS CENTRAL

Dos cortes han sido estudiados en el Neógeno continental al sur del Alto Atlas central, perteneciendo a la zona de los Khelas en la cuenca de Ouarzazate, y en la zona marginal meridional del Alto Atlas central en el Neógeno de Aït Kandoula.

### V.2.1. La cuenca de Ouarzazate: Corte de Aït Ben Hadou

#### V.2.1.1. Localización geográfica y geológica

Este corte se sitúa sobre la margen izquierda de l'oued Marghène, cerca de Aït Ben Hadou, a 24 Km al NW de Ouarzazate, señalándose su situación geográfica y geológica en la figura IV.3.

Pertenece al extremo occidental de la cuenca de Ouarzazate. En esta parte, el Mio-Plioceno forma colinas rosas o pardo-rojizas, veteadas de verde o verde-amarillento, estando su base recubierta por aluviones cuaternarios del oued Marghène. En la mayor parte de esta zona occidental de la cuenca de Ouarzazate, el Mio-Plioceno está cubierto por el Cuaternario. El término Mio-Plioceno ha sido atribuido por Gauthier (1960), sobre las formaciones detríticas continentales de la cuenca de Ouarzazate.

Los depósitos mio-pleistocenos del borde occidental de la cuenca de Ouarzazate colmatan las depresiones cuyo substrato ha sido encajado en los antiguos valles de edad Eoceno, Senoniense, Cenomano-Turonense y a veces el mismo Trías, voire le Précambrien (Choubert, 1946 ; Gauthier, 1960).

Los materiales estudiados se depositaron en un medio idéntico al de los del corte de Toundout, que se estudiará posteriormente. La presencia de depósitos evaporíticos muestra que se trataba de una cuenca cerrada, durante el Mio-Plioceno. Las características de la asociación de las facies encontradas en este Mio-Plioceno indican que se trata de un medio de tipo sebkha, continental lacustre (El Harfi, 1994).

#### V.2.1.2. Descripción litológica

Este corte , con un espesor de 50 m, está formado por una repetición de niveles de argilitas rojas, amarillo-verdosas, verdes, verde-amarillentas y verde-grisáceas. El yeso, muy frecuente en esta serie, se presenta bajo diferentes aspectos: formando niveles bien individualizados e intercalados en el seno de las argilitas bajo forma fibrosa, nodulosa y laminar, o bien se presenta diseminado en el seno de las arcillas (lámina V.9).

#### V.2.1.3. Resultados mineralógicos

El esquema litológico de la secuencia se muestra en la figura V.2.1., en la que se presenta también la mineralogía total de las muestras. Las especies mineralógicas presentes y sus proporciones vienen dadas en la tabla V.2.1. Como en el caso anterior, las escasas proporciones de cuarzo presente en la fracción arcilla no han sido tenidas en cuenta.



Tabla V.2.1. Composición mineralógica de las muestras de Ait Ben Hadou

Échantillons	Minéralogie totale				Minéralogie des argiles				
	Phyllosilicates	Quartz	Dolomite	Gypse	Palygorskite	Illite	Kaol+chlor	Al-Smectite	Mg-Smectite
AB1	66	15	19	--	47	44	4	5	0
AB2	67	11	22	--	46	45	4	5	0
AB3	66	9	25	--	47	44	5	4	0
AB4	--	--	--	100	--	--	--	--	--
AB5	52	9	39	--	49	42	4	5	0
AB6	61	9	30	--	46	45	4	5	0
AB7	76	17	7	--	45	46	4	5	0
AB8	69	10	21	--	45	44	4	4	3
AB9	79	10	11	--	42	45	4	4	5
AB10	61	9	30	--	44	43	4	5	4
AB11	75	7	18	--	39	44	4	4	9
AB12	54	7	20	19	37	44	4	4	11

A) Mineralogía total

La mineralogía total de esta secuencia está formada por los filosilicatos, el cuarzo, la dolomita y el yeso (Fig. V.2.1). La fase mineralógica más abundante está constituida por los filosilicatos. Los carbonatos de esta serie son de tipo dolomítico, con un porcentaje que oscila entre el 7% y el 39%. En el seno de esta serie aparecen igualmente contenidos apreciables de yeso (muestra AB12, 19%), localmente muy abundante (muestra AB4, 100%), asociado a facies de argilitas con yeso. Los filosilicatos forman más del 50% de la muestra total, variando sus proporciones entre un 52% y un 79%. El cuarzo está presente en una escasa cantidad con relación a las otras dos fases, con proporciones que varían entre el 7% y el 17%.

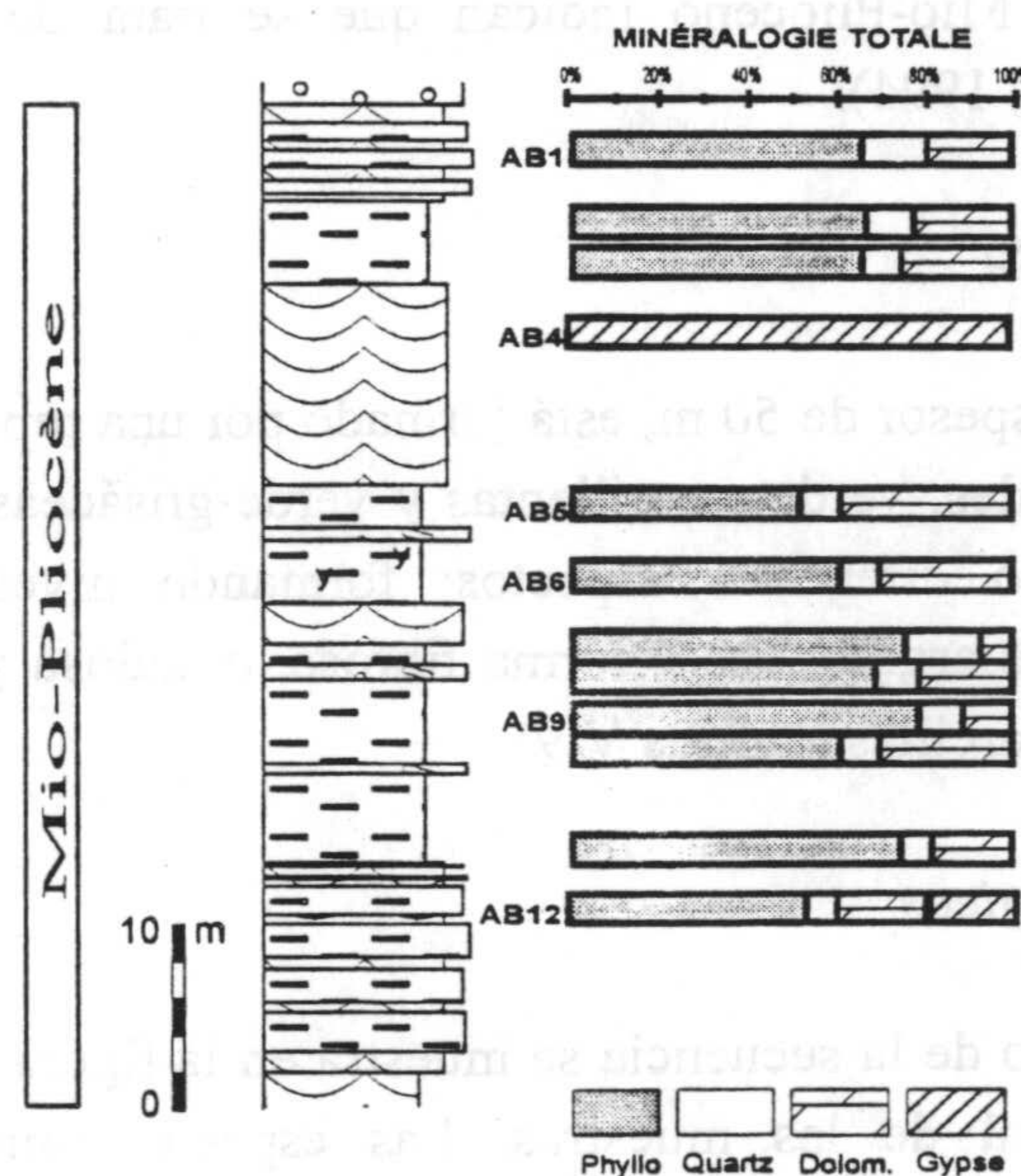


Figura. V.2.1. Litología y distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie de Ait Ben Hadou



## B) Mineralogía de las arcillas

Las fases mineralógicas identificadas en la fracción arcillosa son: illita, intercalaciones de illita-esmectita, paligorskita, esmectita alumínica, esmectita magnésica, caolinita y clorita. La distribución vertical de sus proporciones se muestra en la figura V.2.2.

El análisis cuantitativo indica que los dos componentes principales de esta fracción son la illita y la paligorskita, estando presentes de forma constante en todas las muestras estudiadas. La illita aparece con porcentajes comprendidos entre 42% y 46%, en tanto que la paligorskita lo hace con valores de 37% a 49%. Este mineral puede alcanzar hasta el 34% de la totalidad de la muestra.

La esmectita alumínica y magnésica, así como la clorita y caolinita, aparecen como trazas, distribuyéndose como sigue: la esmectita alumínica, con un porcentaje que no sobrepasa el 5%, se atribuye de forma regular a todas las muestras a lo largo de la secuencia, mientras que la esmectita magnésica está presente en cinco muestras tomadas en la base de la serie (AB8 a AB12), con porcentajes que van aumentando progresivamente desde el 3% hasta el 11%. La clorita y caolinita aparecen con una proporción del orden del 4-5% en la totalidad de las muestras.

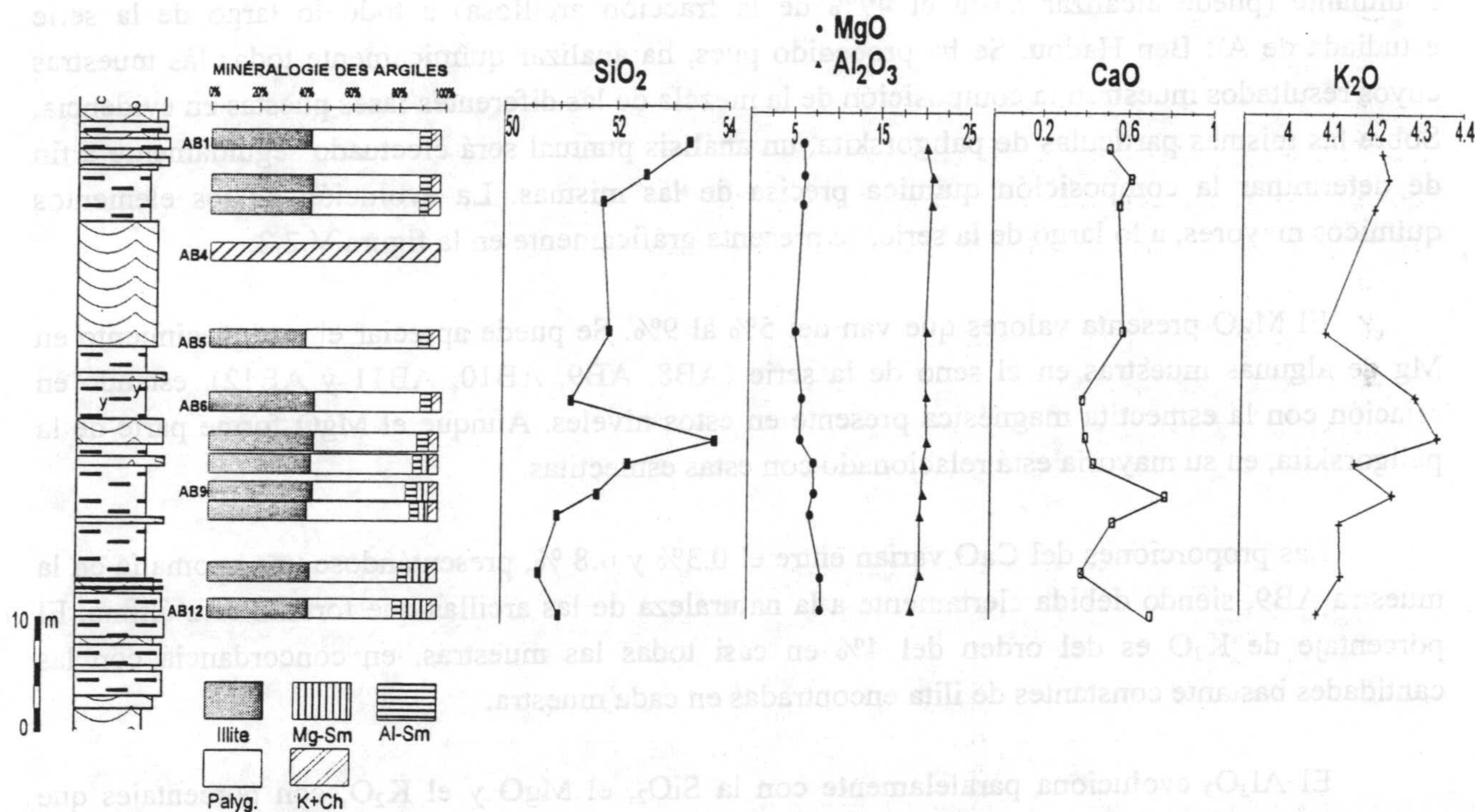


Figura V.2.2. Distribución vertical de la mineralogía de las arcillas y evolución de los elementos químicos a lo largo de la serie de Ait Ben Hadou.

## V.2.1.4. Resultados geoquímicos

## A) Elementos mayores

Los resultados del análisis químico de los elementos mayores de todas las muestras se presentan en la tabla V.2.2. Estos análisis se han realizado sobre la fracción arcillosa y dándose en



porcentajes en óxidos.

Tabla V.2.2 Composición química en elementos mayores de las muestras de Aït Ben Hadou

Échantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
AB1	53.34	20.08	6.06	6.19	0.44	0.08	4.21	0.81	0.09	8.66
AB2	52.48	20.33	7.49	6.33	0.59	0.08	4.22	0.84	0.09	7.49
AB3	51.58	20.21	7.44	6.18	0.52	0.32	4.19	0.83	0.11	8.51
AB5	51.74	20.05	7.91	5.40	0.55	0.14	4.07	0.85	0.14	9.09
AB6	51.15	20.20	8.15	6.10	0.36	0.16	4.28	0.77	0.12	8.68
AB7	53.64	20.38	6.27	6.14	0.32	0.19	4.34	0.85	0.09	7.79
AB8	52.10	20.12	6.85	7.38	0.39	0.17	4.14	0.82	0.10	7.97
AB9	51.58	19.95	6.43	7.70	0.82	0.17	4.23	0.76	0.12	8.16
AB10	50.87	19.68	7.53	7.35	0.51	0.18	4.11	0.76	0.14	9.05
AB11	50.59	19.78	7.12	8.62	0.32	0.13	4.12	0.75	0.12	8.33
AB12	51.05	18.99	7.29	8.68	0.74	0.09	4.07	0.76	0.11	8.19

Como indican los resultados del análisis por difracción de rayos X y los de cuantificación, las muestras globales son mezclas de varias especies minerales, entre las cuales la paligorskita es dominante (puede alcanzar hasta el 49% de la fracción arcillosa) a todo lo largo de la serie estudiada de Aït Ben Hadou. Se ha procedido pues, a analizar químicamente todas las muestras cuyos resultados muestren la composición de la mezcla de las diferentes fases puestas en evidencia. Sobre las mismas partículas de paligorskita, un análisis puntual será efectuado seguidamente a fin de determinar la composición química precisa de las mismas. La evolución de los elementos químicos mayores, a lo largo de la serie, se presenta gráficamente en la figura V.2.2.

El MgO presenta valores que van del 5% al 9%. Se puede apreciar el enriquecimiento en Mg de algunas muestras en el seno de la serie (AB8, AB9, AB10, AB11 y AB12), estando en relación con la esmectita magnésica presente en estos niveles. Aunque el MgO forme parte de la paligorskita, en su mayoría está relacionado con estas esmectitas.

Las proporciones del CaO varían entre el 0.3% y 0.8 %, presentándose una anomalía en la muestra AB9, siendo debida ciertamente a la naturaleza de las arcillas que forman esta última. El porcentaje de K<sub>2</sub>O es del orden del 4% en casi todas las muestras, en concordancia con las cantidades bastante constantes de illita encontradas en cada muestra.

El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evoluciona paralelamente con la SiO<sub>2</sub>, el MgO y el K<sub>2</sub>O, con porcentajes que oscilan entre 19% y 20%. A todo lo largo de la secuencia, mantiene un comportamiento inverso al del MgO. El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está en correlación primeramente con el contenido en paligorskita así como con la illita.

## B) Elementos traza

Los resultados del análisis químico de todo el cortejo de elementos traza, en la fracción arcillosa de las muestras de Aït Ben Hadou, se representa en la tabla V.2.3. La discusión de estos datos será detallada posteriormente, si bien se puede avanzar que existe una gran homogeneidad en



los datos geoquímicos, teniendo en cuenta además que la mineralogía de las diferentes muestras es poco variable.

Tabla V.2.3. Composición química en elementos traza (ppm) de las muestras de Aït Ben Hadou

Echantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
AB1	38.9	12.6	196	420	130	102	190	35.3	115	20.9	129	125	14.4
AB2	43.8	13.7	197	313	141	104	169	40.3	114	15.6	113	135	16.5
AB3	43.3	15.3	123	390	134	110	194	46.7	111	23.5	134	122	15.2
AB5	44.0	17.1	196	348	132	104	139	40.5	106	23.0	118	102	11.8
AB6	43.3	16.7	202	420	135	104	148	33.7	111	23.8	130	99	10.9
AB7	43.1	14.0	121	357	143	115	138	33.3	120	16.9	118	117	13.3
AB8	45.4	18.6	98	277	138	107	148	46.6	122	18.3	119	114	12.9
AB9	45.5	18.7	1486	708	152	104	199	226	122	21.7	123	116	12.6
AB10	41.3	17.9	1464	488	127	100	152	30.7	109	23.2	125	108	12.2
AB11	42.6	18.7	118	473	132	100	184	34.8	126	23.5	136	110	11.1
AB12	46.5	22.0	125	405	135	104	200	43.1	118	22.8	129	100	10.9
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Ti	Pb	
AB1	8.7	3.8	10.8	3.0	3.2	19.7	25.2	1.3	1.9	6.9	0.8	21.3	
AB2	8.2	3.9	7.7	4.4	3.0	17.4	24.0	1.5	6.1	5.7	0.8	27.2	
AB3	8.0	3.5	12.0	3.1	3.1	19.7	23.7	1.3	1.6	5.4	0.7	20.5	
AB5	7.7	3.1	11.4	3.2	2.7	18.8	21.3	1.1	1.1	5.2	0.6	14.7	
AB6	8.1	3.0	12.3	4.1	3.0	20.0	22.6	1.0	1.7	5.4	0.7	18.4	
AB7	8.2	3.5	8.3	2.6	3.2	19.4	24.8	1.2	0.8	5.4	0.8	21.4	
AB8	8.1	3.4	7.8	3.1	3.2	18.4	23.7	1.2	0.9	5.3	0.8	35.8	
AB9	8.3	3.5	11.4	5.9	2.8	19.6	23.2	1.2	6.1	4.8	0.8	80	
AB10	8.0	3.1	11.6	3.2	2.8	19.2	21.2	1.2	1.0	4.8	0.7	13.0	
AB11	9.3	3.2	11.8	3.8	2.9	19.8	23.8	1.1	1.4	5.2	0.7	16.8	
AB12	8.6	3.1	11.3	3.0	3.1	20.0	23.1	1.0	0.7	5.3	0.7	35.5	

### C) Las tierras raras

El contenido en tierras raras de todas las muestras estudiadas está presente en la tabla V.2.4. La distribución de las tierras raras en las muestras será discutido más tarde.

Tabla V.16. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras de Aït Ben Hadou

Echantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
AB1	36.98	67.32	8.57	32.66	5.96	1.24	4.37	0.68	3.86	0.81	2.21	0.34	2.23	0.33
AB2	29.88	56.32	6.45	24.29	4.24	0.92	3.21	0.49	2.97	0.63	1.75	0.28	1.83	0.27
AB3	40.53	81.80	8.97	34.71	6.39	1.40	4.95	0.76	4.22	0.85	2.29	0.36	2.24	0.32
AB5	38.49	76.56	8.80	33.38	6.16	1.33	4.81	0.72	4.04	0.85	2.31	0.36	2.21	0.33
AB6	44.00	81.90	9.28	35.55	6.79	1.44	5.18	0.77	4.22	0.90	2.35	0.34	2.26	0.34
AB7	32.51	59.45	7.31	27.30	4.83	1.03	3.40	0.51	3.10	0.66	1.80	0.29	1.91	0.28
AB8	31.31	68.74	6.82	25.38	4.64	1.01	3.67	0.56	3.22	0.66	1.94	0.31	1.87	0.28
AB9	33.29	76.21	7.48	29.07	5.71	1.26	4.37	0.69	3.78	0.81	2.14	0.33	2.14	0.31
AB10	39.19	78.84	8.76	33.95	6.38	1.38	4.81	0.74	4.11	0.84	2.25	0.34	2.14	0.33
AB11	38.59	77.25	8.66	33.16	6.34	1.35	4.73	0.70	4.13	0.84	2.28	0.35	2.26	0.33
AB12	38.10	79.68	8.60	32.43	6.32	1.32	4.87	0.75	4.14	0.85	2.24	0.37	2.19	0.34

### V.2.1.5. Les resultados de los microanálisis puntuales

UNIVERSIDAD DE GRANADA

24 JUN. 1998

COMISION DE DOCTORADO



La riqueza de las muestras en paligorskita nos ha permitido efectuar análisis puntuales sobre paquetes de fibras, con el fin de determinar la composición química media para cada una de las muestras analizadas y, a continuación, estimar la composición de las paligorskitas de Aït Ben Hadou a partir de la media ponderada de todas las muestras estudiadas.

Alrededor de 60 análisis han sido realizados sobre conjuntos de fibras de paligorskita de Aït Ben Hadou, además de otros análisis que se han elaborado en el seno de los minerales laminares asociados (illita y esmectita), con el fin de dar una idea sobre la composición química exacta de estas últimas. Las fórmulas estructurales vienen dadas por 42 cargas negativas en el caso de la paligorskita, y por 22 cargas negativas en los casos de la illita y esmectita. Los resultados se presentan en la tabla V.2.5.

Las fórmulas estructurales medias de las paligorskitas, ilitas y esmectitas de Aït Ben Hadou, calculada después de la media ponderada de todas las muestras, es la siguiente:

Paligorskita:  $(\text{Si}_{7.78} \text{Al}_{0.22}) \text{O}_{20} (\text{Al}_{1.40} \text{Fe}_{0.41} \text{Mg}_{2.26} \text{Ti}_{0.02}) (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_4 4(\text{H}_2\text{O}) \text{Ca}_{0.06} \text{Mn}_{0.01} \text{K}_{0.07}$

Esmectita:  $(\text{Si}_{3.37} \text{Al}_{0.63}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1.54} \text{Fe}_{0.19} \text{Mg}_{0.40} \text{Ti}_{0.01}) (\text{OH})_2 \text{Ca}_{0.02} \text{K}_{0.40} \text{Mg}_{0.06} \text{Na}_{0.03}$

Illita:  $(\text{Si}_{3.18} \text{Al}_{0.82}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1.54} \text{Fe}_{0.24} \text{Mg}_{0.35} \text{Ti}_{0.01}) (\text{OH})_2 \text{K}_{0.76}$

#### V.2.1.6. La micromorfología

La morfología de las paligorskitas de Aït Ben Hadou observada al SEM presenta una cierta omogeneidad. Se trata de agregados planares (lámina V.7, A, B) o alargados (C), constituidos por microfibras de tamaño generalmente inferior a 1  $\mu\text{m}$ . La paligorskita se presenta dispersada con los otros filosilicatos laminares (D) o tapizando totalmente a estos últimos (E). Se han observado también láminas de caolinita (F), así como de esmectitas, bien individualizadas.

Al TEM la paligorskita aparece en su forma típica de "baguettes" (lámina V.8, A). Estas fibras están asociadas a minerales laminares, que son generalmente esmectitas e ilitas (B). Como trazas aparecen celestina, clinoptilolita (B), feldespatos (ortosa y albita, C), clorita (D), zircón y un fosfato Al-Sr.

#### V.2.1.7. La granulometría

El estudio granulométrico nos ha permitido clasificar las fibras de paligorskita, según los intervalos de variación de su tamaño. La longitud media de las fibras en las muestras de Aït Ben Hadou será también precisada. Los resultados están expuestos en la tabla V.2.6.



Tabla V.2.5. Fórmulas estructurales de las palygorskitas de Ait Ben Hadou

		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
AB2	1	7.40	0.60	1.57	0.39	1.98	0.10	0.00	0.00	0.18
	2	7.96	0.04	1.89	0.38	1.68	0.00	0.00	0.02	0.00
	3	7.61	0.39	1.85	0.69	1.45	0.01	0.00	0.06	0.02
	4	7.92	0.08	1.92	0.26	1.75	0.00	0.00	0.04	0.04
	5	7.84	0.16	2.28	0.23	1.60	0.05	0.00	0.00	0.00
	6	7.93	0.07	2.20	0.25	1.63	0.00	0.02	0.00	0.00
	7	7.48	0.52	2.21	0.52	1.47	0.08	0.00	0.00	0.00
	8	7.95	0.05	2.32	0.57	1.17	0.05	0.02	0.00	0.05
	Moyenne	7.76	0.24	2.03	0.41	1.59	0.04	0.00	0.01	0.04
AB5	1	7.84	0.16	2.14	0.22	1.65	0.08	0.00	0.00	0.09
	2	7.96	0.04	1.77	0.21	1.94	0.00	0.00	0.00	0.05
	3	7.42	0.58	2.23	0.40	1.52	0.06	0.00	0.00	0.24
	4	7.87	0.13	1.99	0.63	1.42	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	7.93	0.07	2.15	0.35	1.52	0.02	0.02	0.02	0.00
	6	7.61	0.39	2.00	0.47	1.42	0.08	0.00	0.12	0.08
	7	7.87	0.13	2.10	0.47	1.40	0.00	0.07	0.02	0.07
	8	7.96	0.04	2.15	0.36	1.50	0.04	0.00	0.00	0.06
	9	7.73	0.27	2.45	0.20	1.58	0.00	0.00	0.00	0.03
Moyenne	7.80	0.20	2.11	0.37	1.55	0.03	0.01	0.02	0.07	
AB7	1	7.51	0.49	2.17	0.54	1.35	0.08	0.02	0.03	0.14
	2	7.61	0.39	2.57	0.39	1.32	0.00	0.00	0.00	0.14
	3	7.36	0.64	2.22	0.43	1.44	0.07	0.01	0.04	0.21
	4	7.78	0.22	2.32	0.26	1.59	0.00	0.00	0.00	0.02
	5	7.99	0.01	2.29	0.36	1.41	0.00	0.05	0.00	0.02
	6	7.70	0.30	2.16	0.43	1.45	0.07	0.00	0.02	0.10
	7	7.43	0.57	2.13	0.59	1.41	0.00	0.00	0.00	0.33
	8	7.58	0.42	2.12	0.42	1.54	0.02	0.06	0.00	0.15
	9	7.72	0.28	2.57	0.23	1.39	0.05	0.00	0.02	0.10
	10	7.81	0.19	2.58	0.24	1.39	0.00	0.00	0.00	0.17
Moyenne	7.65	0.35	2.31	0.39	1.43	0.03	0.01	0.01	0.14	
AB9	1	7.82	0.18	2.58	0.52	1.07	0.08	0.00	0.00	0.09
	2	7.89	0.11	2.26	0.24	1.53	0.08	0.00	0.03	0.00
	3	7.84	0.16	2.19	0.66	1.14	0.06	0.00	0.07	0.00
	4	7.68	0.32	2.31	0.43	1.18	0.19	0.03	0.08	0.13
	5	7.88	0.12	2.46	0.27	1.46	0.00	0.00	0.00	0.00
	6	7.87	0.13	2.43	0.44	1.29	0.04	0.00	0.00	0.00
	7	7.92	0.08	2.37	0.24	1.43	0.07	0.00	0.05	0.00
	8	7.76	0.24	2.22	0.30	1.41	0.17	0.00	0.06	0.10
	9	7.95	0.05	2.05	0.35	1.50	0.15	0.01	0.00	0.05
	10	7.97	0.03	2.45	0.65	0.89	0.23	0.00	0.00	0.03
	11	7.55	0.45	2.85	0.49	0.92	0.10	0.04	0.00	0.26
	12	7.97	0.03	2.37	0.42	1.31	0.06	0.00	0.00	0.00
	13	7.94	0.06	2.26	0.73	1.03	0.06	0.00	0.03	0.04
Moyenne	7.85	0.15	2.37	0.44	1.24	0.10	0.01	0.02	0.05	
AB11	1	7.87	0.13	2.41	0.46	1.25	0.06	0.00	0.00	0.08
	2	7.49	0.51	2.21	0.65	1.01	0.23	0.02	0.15	0.00
	3	7.95	0.05	2.15	0.51	1.38	0.00	0.00	0.03	0.00
	4	7.98	0.02	1.94	0.40	1.61	0.04	0.00	0.00	0.03
	5	7.51	0.49	2.20	0.61	1.31	0.16	0.00	0.00	0.03
	6	7.91	0.09	2.14	0.34	1.56	0.02	0.00	0.00	0.05
	7	7.81	0.19	2.69	0.31	1.22	0.05	0.00	0.02	0.07
	8	7.69	0.31	2.69	0.40	1.20	0.00	0.06	0.00	0.00
	9	7.79	0.21	2.50	0.37	1.25	0.05	0.00	0.06	0.00
	10	7.90	0.10	2.33	0.27	1.51	0.04	0.00	0.00	0.03
	11	7.93	0.07	2.92	0.27	0.99	0.12	0.00	0.03	0.09
Moyenne	7.80	0.20	2.38	0.42	1.30	0.07	0.01	0.03	0.03	



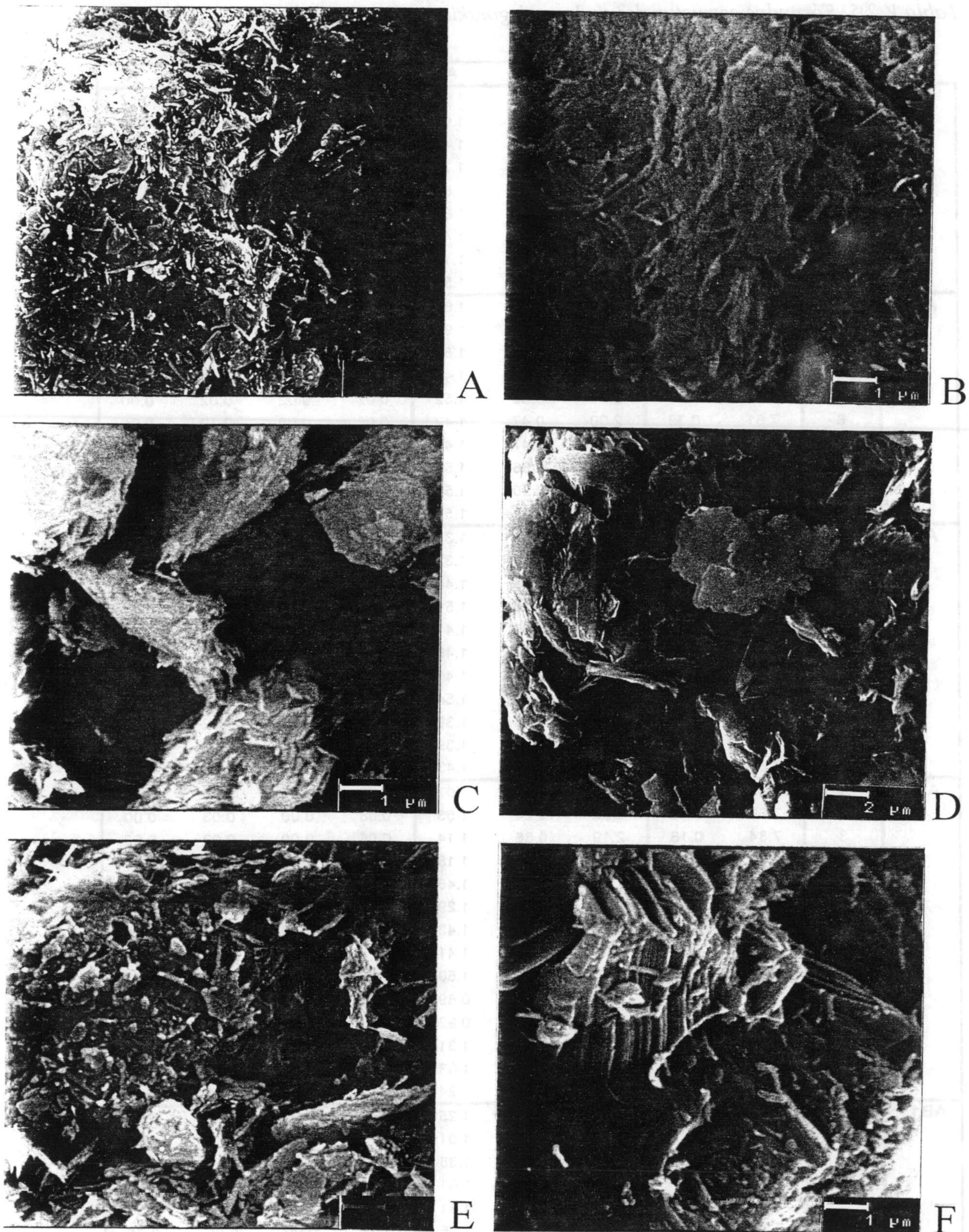


Lámina V.7. Aspecto al SEM de las muestras de Ait Ben Hadou. A) Aspecto general de la muestra AB11, formando agregados planares; B) Idem AB2; C) Fibras de paligorskita con tamaño muy pequeño, AB9; D) Filosilicatos laminares, normalmente esmectitas e illita, presentes junto a la paligorskita en la muestra AB11; E) Fibras de paligorskita tapizando minerales planares en AB7; F) Estructura típica de una caolinita, en la muestra AB2.



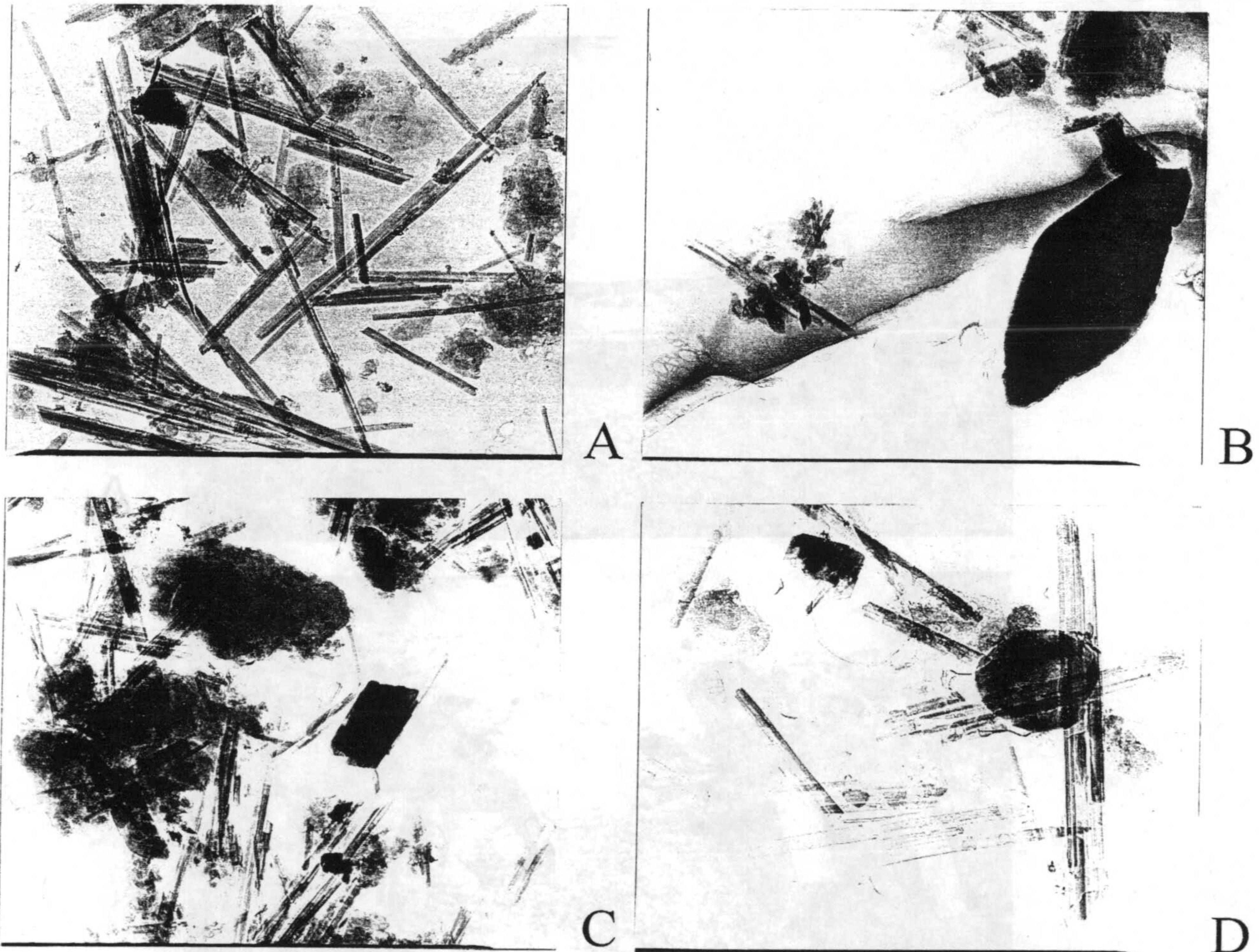


Lámina V.8. Microfotografías (TEM) de distintas muestras en Aït Ben Hadou. A) Fibras de paligorskita con esmectitas e ilitas (AB11, 38000X); B) Idem. con clinoptilolita (AB9, 27500X); C) Fibras de paligorskita y partículas de filosilicatos planares con un cristal de feldespato potásico (AB9, 27500X); D) Una clorita magnésica y un feldespato potásico, con fibras de paligorskita (AB9, 50000X).

Tabla V.2.6. Intervalos de distribución del tamaño de las fibras de palygorskita y sus longitudes medias en las muestras de Aït Ben Hadou.

Intervalle (microns)	AB2		AB5		AB7		AB10		AB11	
	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)
0-1	65.00	65.00	66.78	66.78	65.68	65.68	70.31	70.31	65.88	65.88
1-2	24.52	89.52	24.16	90.94	25.19	90.87	22.21	92.53	22.44	88.31
2-3	5.30	94.82	4.78	95.72	4.81	95.68	3.60	96.12	5.28	93.59
3-4	2.75	97.56	2.33	98.04	2.09	97.77	1.85	97.98	2.68	96.28
4-5	1.23	98.79	0.86	98.90	1.19	98.96	1.27	99.25	2.10	98.38
5-6	0.59	99.38	0.49	99.39	0.53	99.50	0.43	99.68	0.74	99.12
6-7	0.32	99.71	0.30	99.70	0.26	99.75	0.16	99.85	0.48	99.60
7-8	0.16	99.87	0.13	99.82	0.12	99.87	0.08	99.93	0.22	99.82
8-9	0.06	99.93	0.09	99.91	0.05	99.92	0.03	99.96	0.07	99.89
9-10	0.03	99.96	0.05	99.96	0.03	99.94	0.01	99.98	0.04	99.93
10-20	0.04	100.00	0.04	100.00	0.06	100.00	0.02	100.00	0.07	100.00
Longueur moyenne	1.18 microns		1.14 microns		1.14 microns		1.09 microns		1.23 microns	





A



B

Lámina V.9. Aspecto general de la zona muestreada; B) Un nivel de arcilla verde intercalado entre dos niveles arcillosos, rojos y amarillos, muestreado en la secuencia de Ait Ben Hadou.

TFA		TFA		TFA		TFA		TFA	
Altura (m)	Profundidad (m)	Altura (m)	Profundidad (m)	Altura (m)	Profundidad (m)	Altura (m)	Profundidad (m)	Altura (m)	Profundidad (m)
10.00	0.00	10.00	0.00	10.00	0.00	10.00	0.00	10.00	0.00
9.50	0.50	9.50	0.50	9.50	0.50	9.50	0.50	9.50	0.50
9.00	1.00	9.00	1.00	9.00	1.00	9.00	1.00	9.00	1.00
8.50	1.50	8.50	1.50	8.50	1.50	8.50	1.50	8.50	1.50
8.00	2.00	8.00	2.00	8.00	2.00	8.00	2.00	8.00	2.00
7.50	2.50	7.50	2.50	7.50	2.50	7.50	2.50	7.50	2.50
7.00	3.00	7.00	3.00	7.00	3.00	7.00	3.00	7.00	3.00
6.50	3.50	6.50	3.50	6.50	3.50	6.50	3.50	6.50	3.50
6.00	4.00	6.00	4.00	6.00	4.00	6.00	4.00	6.00	4.00
5.50	4.50	5.50	4.50	5.50	4.50	5.50	4.50	5.50	4.50
5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
4.50	5.50	4.50	5.50	4.50	5.50	4.50	5.50	4.50	5.50
4.00	6.00	4.00	6.00	4.00	6.00	4.00	6.00	4.00	6.00
3.50	6.50	3.50	6.50	3.50	6.50	3.50	6.50	3.50	6.50
3.00	7.00	3.00	7.00	3.00	7.00	3.00	7.00	3.00	7.00
2.50	7.50	2.50	7.50	2.50	7.50	2.50	7.50	2.50	7.50
2.00	8.00	2.00	8.00	2.00	8.00	2.00	8.00	2.00	8.00
1.50	8.50	1.50	8.50	1.50	8.50	1.50	8.50	1.50	8.50
1.00	9.00	1.00	9.00	1.00	9.00	1.00	9.00	1.00	9.00
0.50	9.50	0.50	9.50	0.50	9.50	0.50	9.50	0.50	9.50
0.00	10.00	0.00	10.00	0.00	10.00	0.00	10.00	0.00	10.00



## V.2.2. La zona marginal meridional del Alto Atlas central: Corte de Toundout

### V.2.2.1. Localización geográfica y geológica

Este corte se ha estudiado sobre la margen izquierda del oued Tabia, cerca de Aguerd, a 8 Km al NE de Toundout, pueblo situado a 50 Km al NE de Ouarzazate. Su localización geográfica y geológica está señalada en la figura IV.3.

Pertenece al extremo occidental de la cuenca marginal meridional del Alto Atlas, denominado sinclinal de Tiniguert por Gauthier (1960), o bien Neógeno de Aït Kandoula por el equipo alemán (Görler *et al.*, 1988). Esta cuenca neógena situada en un sinclinal jurásico está esencialmente formada por un Lías calcáreo (cabalgamiento de Toundout), que ha sido sede de una sedimentación continental lacustre, en el curso del Mioceno medio-Plioceno superior (Görler y Zucht, 1986; Görler *et al.*, 1988). Al nivel de este corte, dos formaciones continentales diferentes han sido distinguidas (El Harfi, 1994):

- \* Formación mio-pliocena de Toundout o formación de Aguerd
- \* Formación cuaternaria de Toundout

La primera formación ha sido subdividida por el autor en tres conjuntos litológicos, siendo el primero la sede donde se hizo nuestro muestreo.

Helmdach (1988) ha efectuado subdivisiones bioestratigráficas, a partir de los ostracodos del Neógeno de Aït Kandoula, y ha adelantado para esta formación lacustre una edad Serravalliense medio (Tortonense) a Plioceno.

### V.2.2.2. Descripción litológica

El corte estudiado presenta una columna estratigráfica, de 167 m de espesor, formada por sedimentos que se han depositado en un medio del tipo sebkha continental-lacustre (El Harfi, 1994). Está constituida en la base por una sucesión de niveles de yesos laminares y silt, pasando después a una alternancia de niveles calcáreos, margosos y silteosos. En el seno de esta última, el yeso reaparece bajo forma fibrosa y nodulosa. La serie se termina por un conjunto silto-gresoso conglomerático (lámina V.12).

### V.2.2.3. Resultados mineralógicos

La litología, la situación de las muestras, la mineralogía tanto total como de las arcillas, así como la evolución de los elementos químicos mayores a lo largo del perfil, vienen representadas en las figuras V.2.3. y V.2.4. El porcentaje de cada una de las especies mineralógicas encontrado en las diversas muestras se representa en la tabla V.2.7.

#### A) Mineralogía total

La mineralogía total indica que las muestras contienen filosilicatos, cuarzo y carbonatos. Estos componentes constituyen casi el 100% de la muestra total (Fig. V.2.3). El análisis semi-



cuantitativo indica que los carbonatos forman generalmente la fase mineralógica más abundante. La proporción de calcita, presente en casi en todas las muestras, oscila entre el 11% y 97%, mientras que la dolomita no es identificada más que en el seno de algunos niveles, que corresponden a las intercalaciones margosas, con un débil porcentaje que va del 4% al 9%, con la excepción para la primera muestra tomada en la base de la serie, que muestra un porcentaje del 47%. Los porcentajes de los filosilicatos y del cuarzo varían respectivamente entre el 3% y 63% y entre el 2% y 22%. Para esta última fase, una sola muestra que no contiene carbonatos alcanza un valor del 50%.

Tabla V.2.7. Composición mineralógica de las muestras de Toundout

Echantillon	Mineralogie totale				Mineralogie des argiles				
	Phyllosilicates	Quartz	Calcite	Dolomite	Palygorskite	Illite	Kaol + Chlor	Al-smectite	Mg-smectite
AG1	32	21	--	47	20	44	14	11	11
AG2	3	--	97	--	35	26	3	36	--
AG3	5	5	90	--	25	20	2	53	--
AG4	63	22	11	4	11	34	4	51	--
AG5	28	5	67	--	22	40	3	35	--
AG6	50	50	--	--	13	38	--	49	--
AG7	25	3	63	9	26	31	4	39	--
AG8	14	2	84	--	32	30	6	32	--
AG9	17	4	75	4	18	34	10	37	1

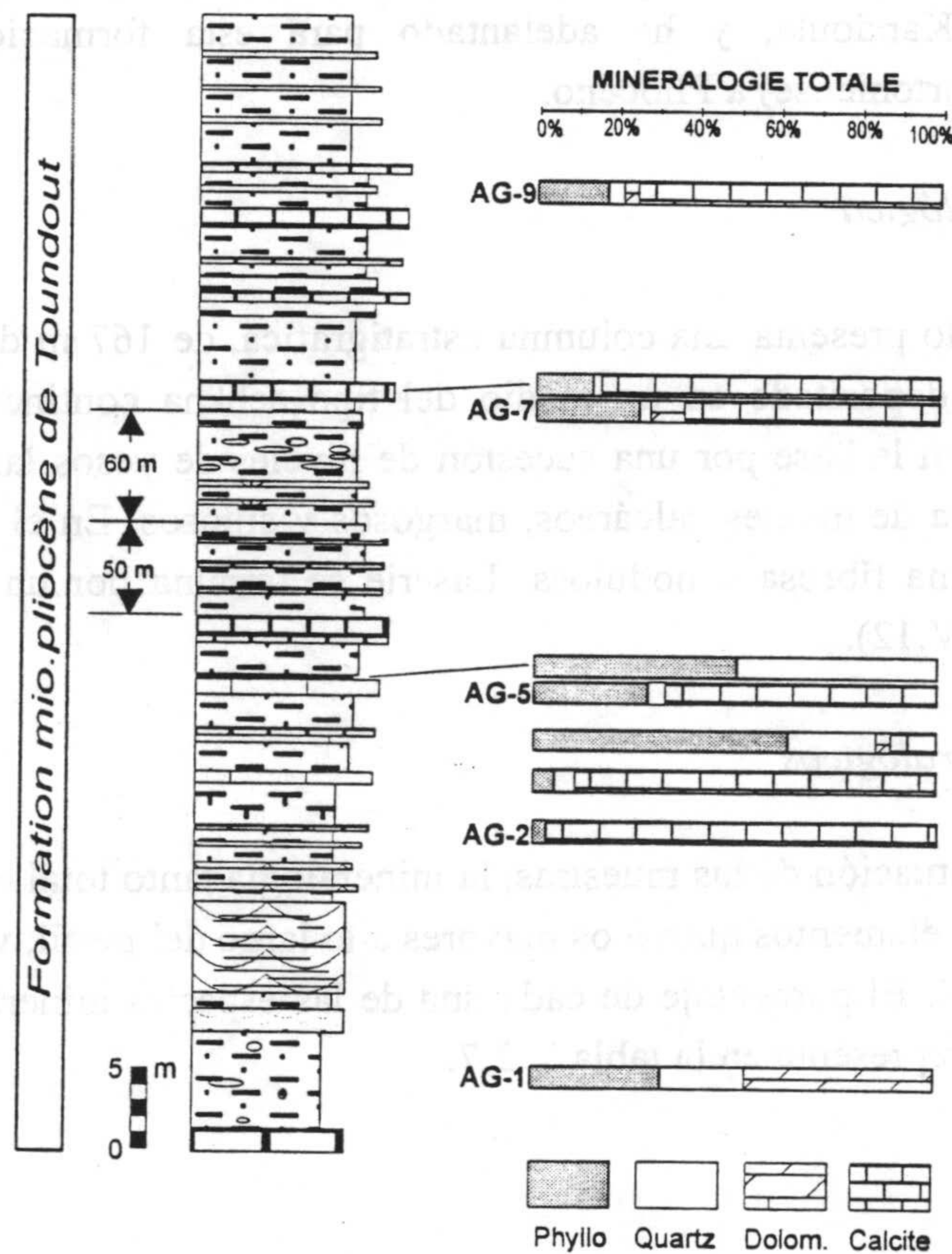


Figura V.2.3. Litología y distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie de Toundout.



## B) Mineralogía de las arcillas

Las fases detectadas en la fracción arcillosa ( $< 2\mu\text{m}$ ) son illita, paligorskita, esmectita alumínica, esmectita magnésica, caolinita y clorita. Las fases principales son la esmectita alumínica y la illita. Las proporciones de las primeras oscilan entre el 11% y 53%, siendo en la segunda del 20% al 44%. La esmectita magnésica, con una proporción del 11%, no está presente más que en la primera muestra, tomada en la base de la serie (nivel rico en dolomita). La muestra AG-9, tomada en el techo del corte, no contiene más que trazas de este mineral. La paligorskita está presente de una forma constante en todas las muestras, variando entre el 11% y 35%. La clorita más la caolinita están incluidas en la fracción arcillosa como trazas, no pasando su suma generalmente del 10%.

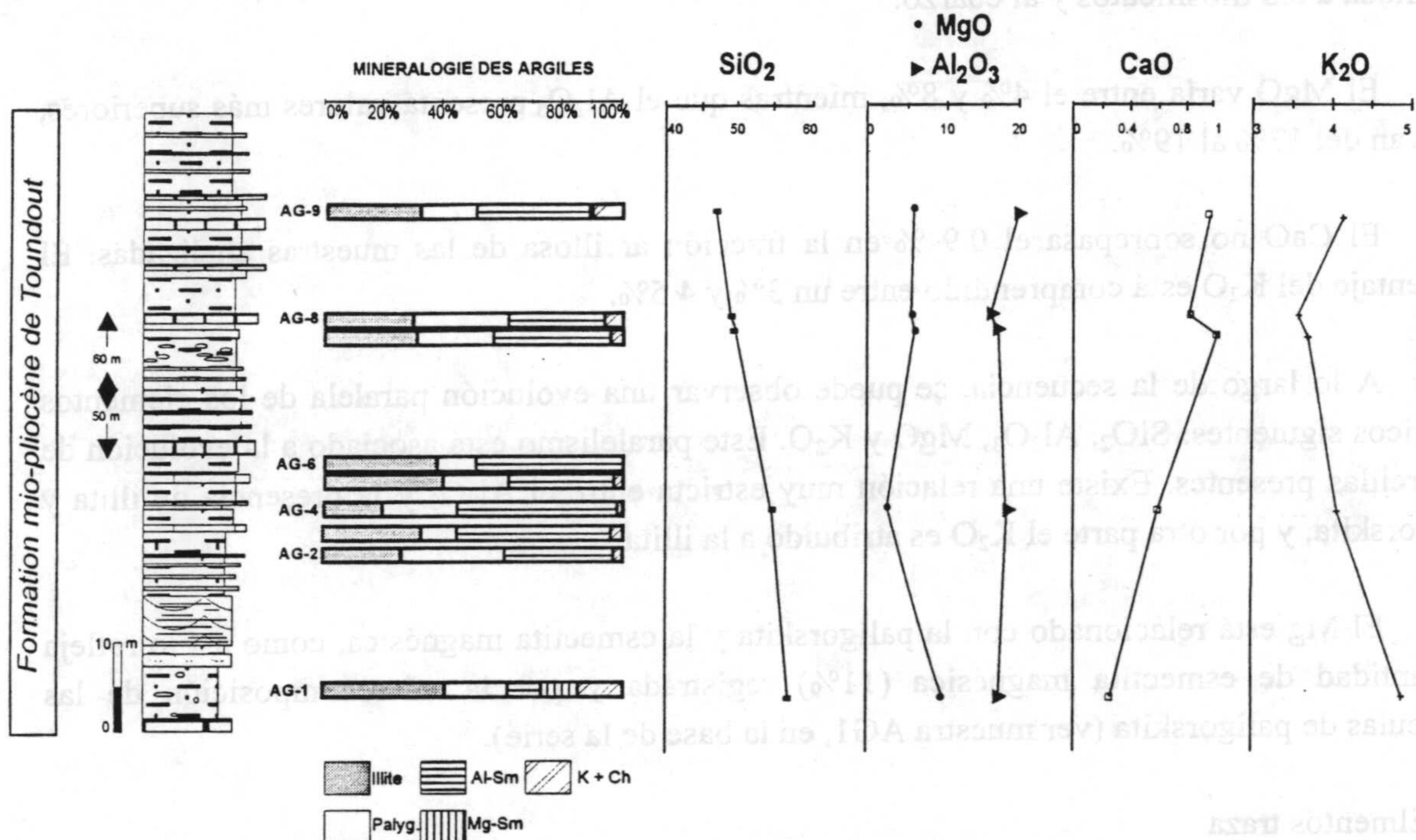


Figura V.2.4. Distribución vertical de la mineralogía de las arcillas y evolución de los elementos químicos a lo largo de la serie de Toundout

## V.2.2.4. Resultados geoquímicos

## A) Elementos mayores

En la tabla V.2.8 se presentan los resultados obtenidos por el análisis de los elementos químicos mayores en la fracción arcillosa de algunas muestras de la secuencia estudiada.

Tabla V.2.8. Composición química en elementos mayores de las muestras de Toundout

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
AG1	53.66	16.68	7.06	8.16	0.35	0.13	4.40	0.99	0.04	6.83
AG4	52.90	17.51	7.21	4.41	0.57	0.14	3.58	1.03	0.03	7.63
AG7	49.98	17.50	8.49	6.15	0.97	0.66	3.35	0.76	0.04	9.34
AG8	48.89	17.28	6.52	6.04	0.90	0.05	3.18	0.76	0.04	10.53
AG9	47.85	18.59	8.28	6.08	0.90	0.03	3.63	0.76	0.04	9.14



Las muestras analizadas han sido seleccionadas a partir de su interés mineralógico, deducido del estudio realizado anteriormente. Han sido escogidas a lo largo de la serie en función de su contenido en paligorskita. Sin embargo, estas muestras son una mezcla de varias especies minerales. El análisis químico global no muestra, pues, la composición precisa de la paligorskita. Veremos seguidamente que los microanálisis puntuales (TEM) permiten conocer la composición exacta de la paligorskita. La evolución de la composición química de los elementos mayores más significativos se presenta gráficamente en la figura V.2.4.

Estos análisis indican un contenido importante en  $\text{SiO}_2$ , cuyos valores están comprendidos entre el 48% y 54%, con cierta riqueza hacia la base de la serie, lo que es esperado dada la presencia de cuarzo, evidenciado por difracción de rayos X. Esta sílice es asimilada a los filosilicatos y al cuarzo.

El  $\text{MgO}$  varía entre el 4% y 8%, mientras que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta valores más superiores, que van del 17% al 19%.

El  $\text{CaO}$  no sobrepasa el 0.9 % en la fracción arcillosa de las muestras analizadas. El porcentaje del  $\text{K}_2\text{O}$  está comprendido entre un 3% y 4.5%.

A lo largo de la secuencia, se puede observar una evolución paralela de los elementos químicos siguientes:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ . Este paralelismo está asociado a la evolución de las arcillas presentes. Existe una relación muy estricta entre el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la presencia de illita y paligorskita, y por otra parte el  $\text{K}_2\text{O}$  es atribuido a la illita.

El  $\text{Mg}$  está relacionado con la paligorskita y la esmectita magnésica, como así lo refleja la cantidad de esmectita magnésica (11%) registrada y por la microcomposición de las partículas de paligorskita (ver muestra AG1, en la base de la serie).

#### B) Elementos traza

En la tabla V.2.9 están presentados los resultados obtenidos por el análisis químico de los elementos traza en la fracción arcillosa de algunas muestras de la secuencia estudiada.

Como para los elementos mayores, las muestras analizadas han sido escogidas basándose en su riqueza en paligorskita.

La evolución de los elementos traza más significativos, y especialmente aquellos de transición (Ni, Co, V, Cr, Cu, Sc, Zn), en relación muy estrecha con la presencia de filosilicatos detríticos, así como su correlación con las otras variables mineralógicas y geoquímicas, será tratado en el capítulo de discusión al cual se remite al lector para una mejor comprensión de los resultados obtenidos.

#### C) Las tierras raras

En la tabla V.2.10 se presentan los resultados obtenidos por el análisis del contenido en tierras raras para las diversas muestras escogidas en la serie de Toundout.



Tabla V.2.9. Composición química en elementos traza (ppm) de las muestras de Toundout

Echantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
AG1	51	17.0	132	329	141	108	121	34.1	126	10.6	138	80	8.4
AG4	41	11.4	127	594	144	118	120	51.5	68	14.5	133	118	13.2
AG7	50	13.3	111	234	125	118	199	32.4	115	10.4	126	105	12.8
AG8	45	12.1	117	242	125	111	311	40.6	85	11.8	143	118	13.1
AG9	54	16.9	104	326	145	135	175	33.1	96	10.9	143	87	9.6
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Ti	Pb	
AG1	8.7	2.3	12.2	2.8	2.5	18.9	22.5	0.5	1.8	3.1	0.6	18.4	
AG4	7.1	3.3	11.9	2.6	2.1	18.4	22.2	0.8	0.1	3.4	0.7	12.8	
AG7	6.9	2.7	10.3	2.1	2.3	18.5	22.5	0.7	0.4	3.3	0.7	11.2	
AG8	7.4	3.0	11.0	3.1	1.9	17.6	23.1	0.8	0.9	3.5	0.8	11.1	
AG9	7.7	2.4	11.0	1.9	2.3	20.1	23.8	0.6	0.4	3.3	0.9	12.3	

Tabla V.2.10. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras de Toundout

Échantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
AG1	34.85	63.96	7.30	27.00	4.68	0.84	3.54
AG4	33.29	62.43	7.21	26.23	4.51	0.98	4.04
AG7	22.69	40.02	4.81	15.97	2.87	0.57	2.29
AG8	26.11	44.41	4.96	16.64	2.67	0.51	2.33
AG9	23.57	42.71	5.01	17.73	3.11	0.67	2.62
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
AG1	0.36	1.79	0.42	1.20	0.19	1.34	0.22
AG4	0.48	2.66	0.57	1.55	0.25	1.74	0.27
AG7	0.27	1.66	0.43	1.25	0.18	1.25	0.20
AG8	0.28	1.80	0.43	1.36	0.20	1.47	0.23
AG9	0.32	1.89	0.43	1.26	0.19	1.28	0.21

#### V.2.2.5. Los resultados de los microanálisis puntuales (TEM)

Los análisis puntuales permiten conocer la composición química de las principales arcillas presentes: la esmectita, la illita y la paligorskita. Aunque se ha señalado el objetivo de este estudio, será analizada una gran población de fibras de paligorskita con el fin de determinar su composición química media en el seno de cada muestra y, seguidamente, concluir sobre la composición media de las paligorskitas de Toundout. Partiendo de que las fibras de paligorskita son muy finas individualmente, es decir, que el volumen de la materia es débil, no ha sido posible el análisis de cada fibra. Hace falta en efecto un mínimo de materia analizada para obtener unos resultados fiables. En consecuencia, los análisis puntuales han sido efectuados sobre conjuntos de más de una decena de fibras. Las composiciones de las paligorskitas representan, pues, la media de varias fibras.

Más de 70 análisis de paquetes de fibras de paligorskita en las muestras de Toundout han sido tratadas. Las fórmulas estructurales se han dado para una malla, es decir, 42 cargas



negativas en el caso de la paligorskita y 22 cargas negativas para la illita y la esmectita. Los análisis puntuales efectuados sobre las partículas de paligorskita permiten calcular las fórmulas estructurales de éstas, cuyos resultados están agrupados en la tabla V.2.11.

La fórmula estructural media de los filosilicatos de Toundout, calculada según la media ponderada de todas las muestras, es la siguiente:

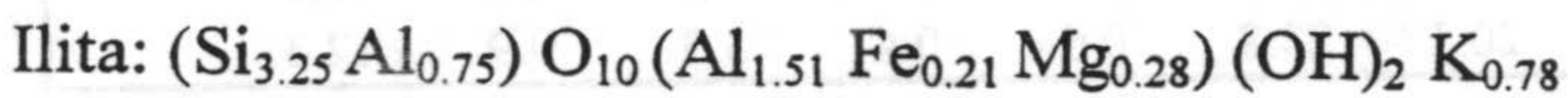
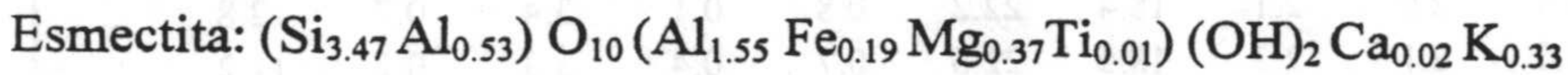
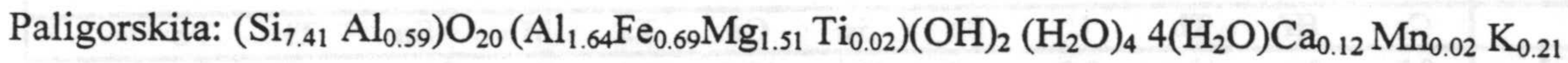


Tabla V.2.11. Fórmulas estructurales de las paligorskitas de Toundout

		Couche tétraèdr.		Couche octaèdrique			Interfoliaire			
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
AG-1	1	7.14	0.86	2.08	0.47	1.58	0.08	0.04	0.00	0.30
	2	7.83	0.17	1.82	0.46	1.68	0.00	0.00	0.00	0.11
	3	7.83	0.17	1.64	0.59	1.57	0.08	0.00	0.00	0.25
	4	7.64	0.36	1.81	0.48	1.63	0.06	0.00	0.03	0.16
	5	7.36	0.64	1.59	0.44	1.94	0.02	0.01	0.00	0.24
	6	7.59	0.41	1.68	0.51	1.68	0.00	0.03	0.06	0.17
	7	7.90	0.10	2.08	0.27	1.68	0.00	0.00	0.00	0.08
	8	7.08	0.92	1.69	0.51	1.63	0.14	0.08	0.07	0.40
	9	7.59	0.41	1.76	0.33	1.88	0.03	0.00	0.02	0.15
	10	7.54	0.46	1.98	0.43	1.55	0.08	0.00	0.05	0.21
	11	7.77	0.23	2.25	0.39	1.52	0.00	0.00	0.00	0.00
	12	7.82	0.18	2.08	0.30	1.69	0.00	0.00	0.00	0.06
		Moyenne	7.59	0.41	1.87	0.43	1.67	0.04	0.01	0.02
AG-4	1	7.17	0.83	1.10	0.76	1.96	0.08	0.00	0.01	0.28
	2	7.06	0.94	1.13	0.76	1.93	0.09	0.00	0.01	0.39
	3	7.05	0.95	0.90	0.70	2.16	0.16	0.01	0.00	0.24
	4	7.13	0.87	1.06	0.67	2.03	0.14	0.00	0.00	0.36
	5	7.13	0.87	0.99	0.85	1.94	0.13	0.00	0.00	0.28
	6	7.27	0.73	0.89	0.68	2.11	0.12	0.00	0.02	0.28
	7	7.18	0.82	1.06	0.80	1.92	0.13	0.01	0.01	0.22
	8	7.44	0.56	0.89	0.66	2.13	0.11	0.00	0.01	0.18
	9	7.39	0.61	0.98	0.68	1.93	0.13	0.00	0.02	0.51
	10	7.22	0.78	0.97	0.65	2.11	0.15	0.00	0.01	0.20
	11	7.46	0.54	0.58	0.53	2.28	0.10	0.00	0.02	0.67
	12	7.89	0.11	1.83	0.61	1.54	0.00	0.00	0.00	0.00
	13	7.83	0.17	1.57	0.77	1.41	0.20	0.00	0.00	0.09
	14	7.94	0.06	1.79	0.86	1.30	0.00	0.00	0.00	0.00
	15	7.80	0.20	2.57	0.73	0.77	0.22	0.00	0.00	0.11
	16	7.25	0.75	1.34	1.34	1.10	0.00	0.37	0.00	0.00
	Moyenne	7.39	0.61	1.23	0.75	1.79	0.11	0.02	0.01	0.24

#### V.2.2.6. La micromorfología

Las muestras de Toundout examinadas al microscopio electrónico de barrido muestran una gran diversidad morfológica, en lo que concierne a las fibras de paligorskita. En general, las fibras, de tamaño muy pequeño (<1 µm), se unen en agregados más o menos globulosos (lámina



V.10, A y B), con una disposición entrelazada. Eventualmente aparecen fibras de tamaño mucho mayor (hasta 16  $\mu\text{m}$ ), constituyendo puentes entre partículas de otros filosilicatos laminares (C y D), o tapizando a estos últimos (E). A veces se puede apreciar que algunas partículas laminares se terminan en forma fibrosa (F).

Tabla V.2.11. Fórmulas estructurales de las paligorskitas de Toundout (continuación)

		Couche tétraèdr.		Couche octaèdrique			Interfoliaire			
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
AG-7	1	7.25	0.75	1.00	0.72	1.75	0.31	0.01	0.13	0.22
	2	7.13	0.87	1.15	0.74	1.95	0.12	0.00	0.00	0.25
	3	7.12	0.88	1.27	0.69	1.87	0.08	0.00	0.02	0.43
	4	7.32	0.68	0.75	0.48	2.41	0.05	0.00	0.02	0.31
	5	7.05	0.95	1.29	1.02	1.53	0.19	0.00	0.00	0.32
	6	7.03	0.97	1.31	0.87	1.66	0.11	0.00	0.01	0.49
	7	7.21	0.79	1.29	0.87	1.70	0.12	0.00	0.00	0.27
	8	7.33	0.67	1.01	0.69	2.03	0.10	0.00	0.00	0.27
	9	7.20	0.80	1.27	0.90	1.65	0.14	0.01	0.02	0.23
	10	7.12	0.88	1.30	0.79	1.76	0.14	0.00	0.01	0.28
	11	7.63	0.37	2.15	0.85	0.82	0.18	0.13	0.11	0.00
	12	7.61	0.39	2.08	0.62	1.17	0.13	0.05	0.09	0.12
	13	7.59	0.41	1.60	0.88	1.48	0.06	0.00	0.00	0.00
	14	7.77	0.23	2.30	0.59	1.18	0.08	0.03	0.00	0.12
	15	7.72	0.28	2.04	0.84	1.02	0.00	0.08	0.12	0.00
	Moyenne	7.34	0.66	1.45	0.77	1.60	0.12	0.02	0.03	0.22
AG-8	1	7.39	0.61	1.47	0.62	1.71	0.17	0.00	0.00	0.34
	2	7.25	0.75	1.27	0.88	1.52	0.24	0.01	0.03	0.39
	3	7.22	0.78	1.57	0.89	1.48	0.12	0.00	0.00	0.28
	4	7.33	0.67	1.29	0.59	1.90	0.19	0.00	0.01	0.19
	5	7.31	0.69	1.54	0.64	1.73	0.18	0.00	0.00	0.14
	6	7.29	0.71	1.57	0.89	1.45	0.13	0.01	0.00	0.29
	7	7.17	0.83	1.24	0.89	1.64	0.21	0.00	0.01	0.29
	8	7.11	0.89	1.32	0.62	1.95	0.12	0.02	0.00	0.29
	9	7.06	0.94	1.25	0.94	1.67	0.13	0.00	0.01	0.33
	10	7.13	0.87	1.24	0.72	1.84	0.16	0.00	0.00	0.36
	11	7.03	0.97	1.37	0.63	1.81	0.28	0.00	0.00	0.36
	12	7.02	0.98	1.40	0.70	1.51	0.29	0.09	0.12	0.32
	13	7.45	0.55	1.38	0.62	1.79	0.15	0.00	0.01	0.24
	14	7.28	0.72	1.12	0.54	2.12	0.13	0.00	0.01	0.24
	15	7.13	0.87	1.39	0.68	1.72	0.22	0.00	0.03	0.37
	16	7.24	0.76	1.46	0.61	1.81	0.13	0.02	0.02	0.23
	17	7.99	0.01	1.98	0.66	1.26	0.14	0.00	0.00	0.00
	Moyenne	7.26	0.74	1.40	0.71	1.70	0.18	0.01	0.01	0.27
AG-9	1	7.04	0.96	0.88	0.75	2.11	0.18	0.00	0.02	0.18
	2	7.16	0.84	0.99	0.77	1.76	0.24	0.04	0.13	0.19
	3	7.58	0.42	2.52	0.79	0.93	0.07	0.00	0.00	0.08
	4	7.66	0.34	2.07	0.65	1.26	0.11	0.00	0.04	0.08
	5	7.92	0.08	1.96	0.93	1.07	0.08	0.00	0.00	0.00
	6	7.59	0.41	1.96	0.61	1.42	0.14	0.00	0.00	0.11
	7	7.83	0.17	1.87	0.61	1.42	0.17	0.00	0.00	0.00
	8	7.86	0.14	2.34	0.67	0.99	0.05	0.02	0.06	0.07
	9	7.60	0.40	1.84	0.80	1.34	0.10	0.05	0.00	0.00
	10	7.64	0.36	1.74	1.06	0.88	0.00	0.22	0.13	0.11
	Moyenne	7.59	0.41	1.82	0.76	1.32	0.11	0.03	0.04	0.08



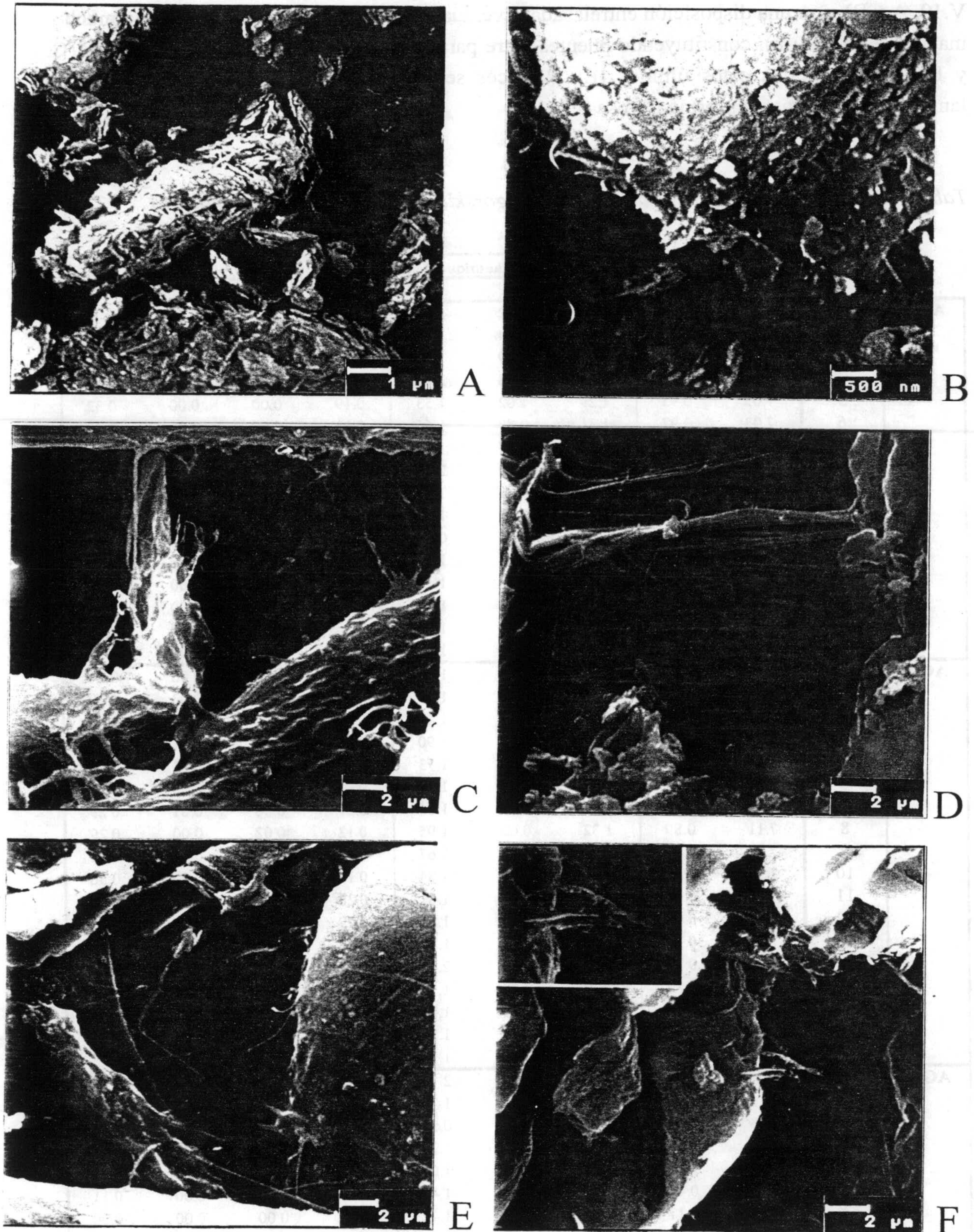


Lámina V.10. Aspecto general de las arcillas paligorskíticas encontradas en Toundout. A) Conjunto de fibras de paligorskita formando un agregado elongado, AG1; B) detalle de uno de estos agregados, AG8; C) Partículas finas de paligorskita uniendo esmectitas y sílice amorfa, AG8; D) Puentes de fibras entre los minerales laminares, AG8; E) Microfibras de paligorskita tapizando minerales laminares, AG8; F) Una posible transformación de una partícula de esmectita en paligorskita, AG2.



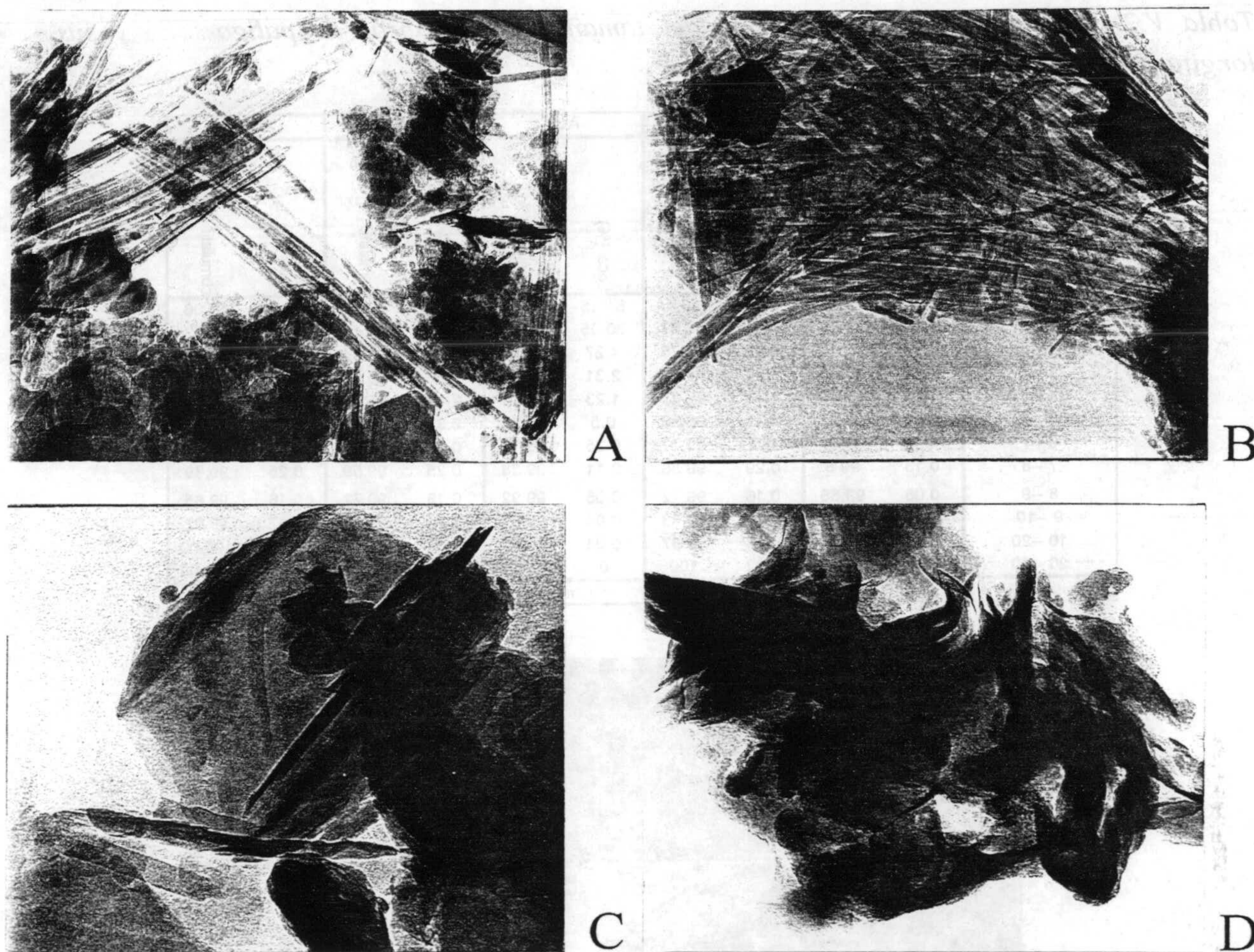


Lámina V.11. Morfología al TEM de las muestras de Toundout. A y B) Partículas de paligorskita asociadas a minerales laminares (esmectitas e ilitas), AG8, 50000X; C) Gruesas fibras de paligorskita con bordes bastante netos (AG9, 11500X); D) Agregados plegados de microfibras de paligorskita (AG4, 88000X).

Al TEM, las fibras de paligorskita se presentan aisladas o asociadas a otras partículas con bordes muy netos (ilitas) o con bordes difusos (esmectitas, lámina V.11, A y B). Otras morfologías que puede presentar la paligorskita son cristales bastante gruesos, con bordes netos (C) o en forma de partículas planares plegadas, constituidas por multitud de microfibras (D). Como trazas se han distinguido rutilo, yeso y clorita, siendo el primero bastante frecuente y presentándose bajo formas diversas (en cortas varillas bien individualizadas, en pequeños acúmulos, etc).

#### V.2.2.7. La granulometría

Se presentan aquí los resultados estadísticos del estudio granulométrico efectuado para la determinación del tamaño de las partículas y su distribución. La longitud media de las fibras en las muestras estudiadas coincide perfectamente con la observada en las imágenes del SEM. La distribución relativa a los intervalos de variación del tamaño de las fibras de paligorskita y su longitud media en cada muestra se presentan en la tabla V.2.12.



Tabla V.2.12. Intervalos de distribución del tamaño de las fibras de paligorskita y sus longitudes medias en las muestras de Toundout.

Intervalle(microns)	AG1		AG4		AG7		AG8		AG9	
	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)
0 -1	59.88	59.88	58.4	58.4	61.15	61.15	59.97	59.97	57.06	57.06
1 -2	28.33	88.21	24.48	82.87	30.05	91.2	26.27	86.24	28.57	85.63
2 -3	5.76	93.97	6.89	89.76	4.27	95.48	6.40	92.64	7.03	92.67
3 -4	2.96	96.93	5.08	94.84	2.31	97.79	3.26	95.90	3.36	96.03
4 -5	1.49	98.42	2.43	97.27	1.23	99.01	2.07	97.98	2.00	98.02
5 -6	0.86	99.27	1.31	98.58	0.5	99.52	0.92	98.89	1.03	99.05
6 -7	0.4	99.67	0.7	99.27	0.25	99.76	0.44	99.34	0.38	99.44
7 -8	0.13	99.8	0.29	99.56	0.11	99.88	0.25	99.59	0.25	99.69
8 -9	0.06	99.86	0.16	99.72	0.05	99.92	0.13	99.72	0.16	99.85
9 -10	0.07	99.93	0.12	99.83	0.04	99.97	0.10	99.81	0.07	99.92
10 --20	0.07	100	0.14	99.97	0.03	100	0.18	99.99	0.08	100.00
20 --30	0	100	0.02	100	0	100	0.01	100.00	0.00	100.00
Longueur moyenne	1.25 microns		1.42 microns		1.17 microns		1.32 microns		1.33 microns	



A



B

Lámina V.12. Aspecto de la parte basal de la secuencia estudiada, cerca de la localidad de Toundout; B) Aspecto de los niveles ricos en yeso en esa serie.



### V.3. LOS CORTES DE LA CUENCA DEL TAJO

Los datos de este capítulo se han obtenido por el estudio de dos sondeos realizados en el curso de campañas efectuadas por la compañía Tolsa S.A., en las provincias de Ciudad Real y Cáceres. Los sondeos estudiados se encuentran en la cuenca del Tajo.

#### V.3.1. La zona occidental: Zona de Torrejón

##### V.3.1.1. Localización geográfica y geológica

El sector de estudio pertenece a la zona suroccidental de la provincia de Cáceres. El sondeo estudiado forma parte de "El Aire de Torrejón el Rubio", más exactamente pertenece a la pequeña subcuenca denominada "Coria" (figura IV.7). Esta zona es una depresión de unos 10.000 Km<sup>2</sup>, situada en la parte occidental de la cuenca del Tajo, en la mencionada provincia. Está limitada geográficamente por los montes de Toledo al Sur, al Norte y al Oeste por la cadena del Guadarrama y al Este por la cordillera Ibérica y la cadena de Altomira.

Los sedimentos paleógenos y neógenos ocupan el centro de esta depresión que reposa, en ciertas zonas, sobre un substrato mesozóico el que, a su vez, se superpone a un zócalo paleozóico (macizo Hespérico). En la zona de estudio, los materiales terciarios reposan sobre un zócalo esquistoso, pizarroso y cuarcítico del Precámbrico. Estos sedimentos terciarios continentales pueden alcanzar desde 1.500 hasta 2.000 m de espesor, acumulados en un medio cerrado lacustre y fluvial.

##### V.3.1.2. Descripción litológica

El sondeo está constituido por una sucesión de arcillas margosas, de color blancuzco. No ha sido posible realizar una descripción detallada del mismo.

##### V.3.1.3. Resultados mineralógicos

La naturaleza litológica y la evolución vertical de la mineralogía total se representan en la figura V.3.1. Las especies mineralógicas identificadas y sus proporciones, tanto en la muestra total como en la fracción < 2µm, se indican en la tabla V.3.1. Como en los casos precedentes, los bajos contenidos de cuarzo registrados en la fracción arcilla no se han considerado.

#### A) Mineralogía total

Los minerales fundamentales de este sondeo son los filosilicatos y el cuarzo y, secundariamente los carbonatos, en especial la dolomita. El análisis mineralógico revela una predominancia de los filosilicatos, que varían entre un 58% y 76%. El cuarzo, que constituye el segundo componente principal, oscila entre el 18% y el 35%. La dolomita presenta valores entre el 3% y 17%, mientras que la calcita, cuando está presente, aparece sólo en trazas.



## IV.3.1. Composición mineralógica de las muestras de Torrejón.

Echantillon	Minéralogie totale				Minéralogie des argiles			
	Phyllosilicates	Quartz	Calcite	Dolomite	Palygorskite	Illite	Al-smectite	Mg-smectite
Torrej-1	64	18	1	17	95	2	1	2
Torrej-2	58	35	-	7	91	5	1	3
Torrej-3	76	19	-	5	82	6	3	9
Torrej-4	67	23	1	9	92	5	2	1
Torrej-5	74	22	1	3	89	3	1	7
Torrej-6	62	27	-	11	93	3	1	3

## B) Mineralogía de arcillas

El conjunto de filosilicatos presentes son los siguientes paligorskita, illita, esmectita alumínica y esmectita magnésica. La variación vertical de las proporciones de estas fases mineralógicas se muestra en la figura V.3.2.

El análisis cuantitativo indica que el mineral dominante es la paligorskita, con proporciones que oscilan entre el 82% y el 95%, llegando a representar hasta el 66% de la muestra total. El resto de minerales aparecen en escasa proporción, y su cantidad no supera el 9%. La illita varía entre el 2% y el 6%, la esmectita alumínica, identificada localmente en algunas muestras, no sobrepasa el 3%, así como la esmectita magnésica, presente también en escasas proporciones, si bien eventualmente representa el 9%.

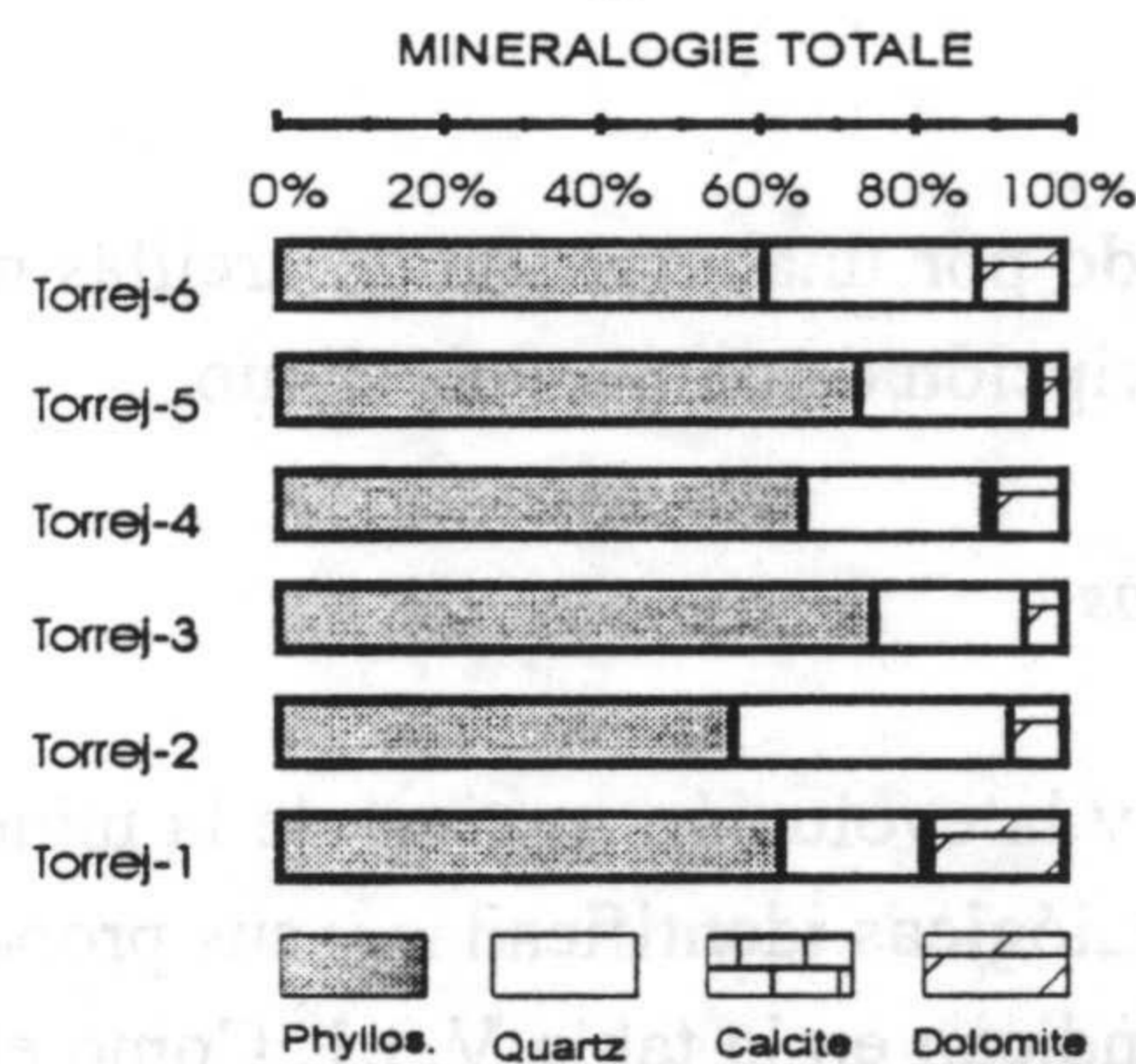


Figura V.3.1. Distribución vertical de la mineralogía total a lo largo del sondeo de Torrejón.

## V.3.1.4. Resultados geoquímicos

## A) Elementos mayores

Los resultados del análisis químico de los elementos mayores se exponen en la tabla V.3.2. Estas proporciones se han obtenido por el análisis de la fracción arcillosa, expresadas en porcentajes en óxidos.

Los contenidos en SiO<sub>2</sub> en estas muestra son bastante constantes, variando entre el 56% y 57%.



Tabla V.3.2. Composición química en elementos mayores de las muestras de Torrejón

Echantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
Torrej-1	56.84	8.23	3.59	10.90	0.23	0.09	0.42	0.06	0.04	19.33
Torrej-2	56.70	8.91	3.58	10.81	0.24	0.09	0.63	0.07	0.04	18.91
Torrej-3	56.38	8.92	3.56	11.54	0.32	0.12	0.71	0.09	0.04	18.07
Torrej-4	56.24	8.97	3.64	10.82	0.24	0.11	0.64	0.08	0.04	18.96
Torrej-5	56.82	8.09	3.45	11.58	0.27	0.09	0.49	0.07	0.04	18.80
Torrej-6	56.39	8.62	3.57	10.97	0.24	0.09	0.49	0.07	0.04	19.14

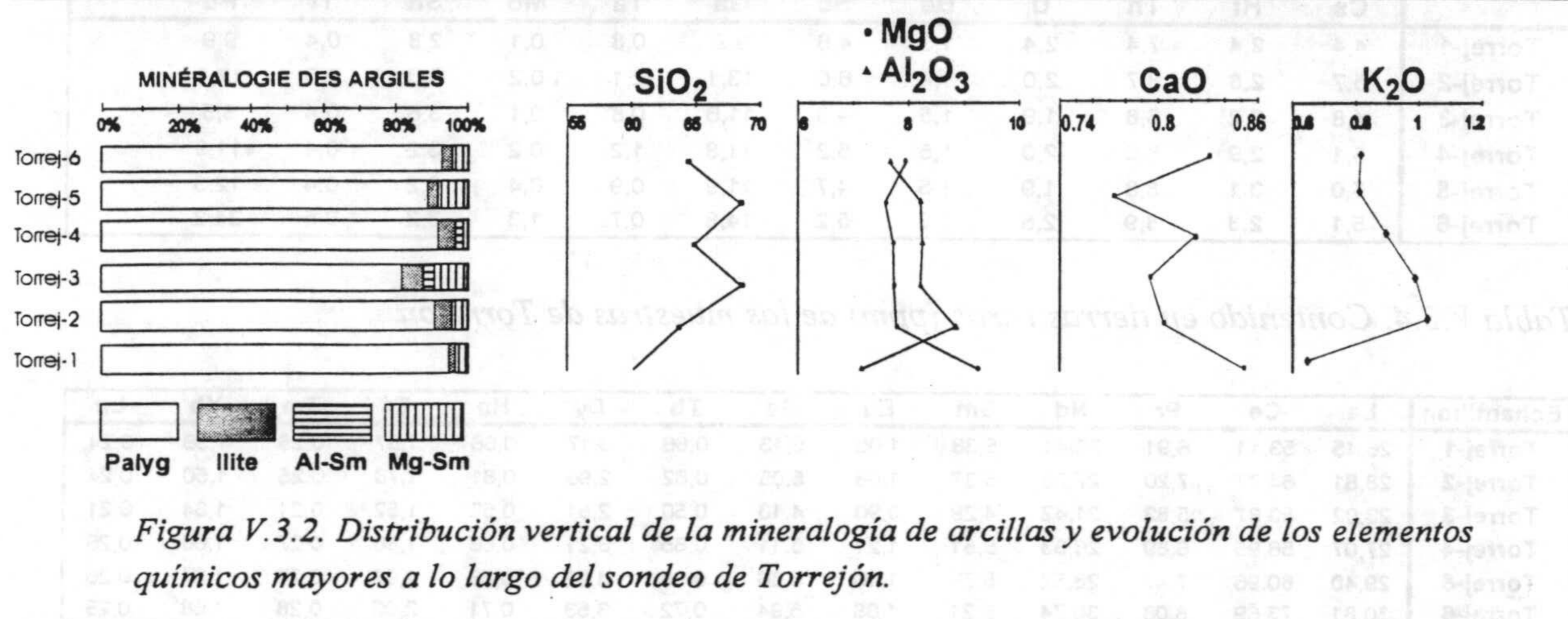


Figura V.3.2. Distribución vertical de la mineralogía de arcillas y evolución de los elementos químicos mayores a lo largo del sondeo de Torrejón.

El MgO presenta contenidos entre el 11% y el 12%, en tanto que las proporciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oscilan entre 8% y 9%. La relación entre el contenido de estos dos elementos es de carácter inverso.

Los porcentajes de CaO son muy bajos, del orden de 0.2 a 0.3%, mientras que los de K<sub>2</sub>O varían no sobrepasan el 1%.

A todo lo largo de la secuencia, tanto el calcio como el magnesio muestran una evolución inversa bien marcada con respecto a la sílice, mientras que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el K<sub>2</sub>O evolucionan en el mismo sentido que la misma.

#### B) Los elementos traza

En la tabla V.3.3 se exponen los resultados del análisis químico de los elementos traza, realizado sobre la fracción arcillosa de las muestras de Torrejón.

#### C) Las tierras raras

El contenido en tierras raras de las muestras de Torrejón se presenta en la tabla V.3.4.

#### V.3.1.5. Resultados de los microanálisis puntuales

Casi una veintena de microanálisis se han elaborado sobre un par de muestras escogidas entre las más ricas en paligorskita. La variación composicional de estas fibras de paligorskita será determinada a partir de sus fórmulas estructurales y su composición química exacta se precisará. Las fórmulas estructurales de las paligorskitas están calculadas para 42 cargas negativas.



Tabla V.3.3. Contenido en elementos traza (ppm) de las muestras de Torrejón.

Échantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
Torrej-1	0,0	8,1	146	289	43,1	38,9	26,8	9,6	20,9	17,5	49,3	82	6,7
Torrej-2	0,0	12,5	53	476	60	51	40,2	12,2	25,9	15,6	64	97	7,8
Torrej-3	0,0	7,5	41,5	386	51	44,0	35,7	11,3	23,9	13,6	54	104	8,1
Torrej-4	0,0	9,4	51	658	52	48,7	33,6	11,5	23,2	17,6	57	98	7,7
Torrej-5	0,0	9,4	26,3	443	50	45,2	33,6	11,8	21,0	17,2	55	104	7,6
Torrej-6	20,6	60	87	1466	86	51	32,9	18,7	59	18,3	56	97	7,2
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Tl	Pb	
Torrej-1	4,4	2,4	7,4	2,4	1,3	4,6	9,9	0,8	0,1	2,8	0,4	9,9	
Torrej-2	5,7	2,8	8,7	2,0	1,4	6,0	13,1	2,1	0,2	3,3	0,5	17,1	
Torrej-3	4,8	3,2	6,8	1,9	1,5	4,0	11,6	0,8	0,1	3,6	0,4	8,5	
Torrej-4	5,1	2,9	8,0	2,0	1,5	5,2	11,8	1,2	0,2	3,2	0,4	11,9	
Torrej-5	5,0	3,1	8,8	1,9	1,5	4,7	11,9	0,9	0,4	3,2	0,4	12,3	
Torrej-6	5,1	2,8	8,9	2,6	1,6	5,2	14,8	0,7	1,3	3,2	0,5	24,2	

Tabla V.3.4. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras de Torrejón

Échantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Torrej-1	26,45	53,11	6,91	26,41	5,38	1,05	5,13	0,66	3,17	0,66	1,87	0,25	1,56	0,24
Torrej-2	28,81	64,77	7,20	27,28	5,37	1,08	5,05	0,62	2,96	0,61	1,78	0,25	1,50	0,24
Torrej-3	23,02	53,87	5,82	21,42	4,29	0,90	4,13	0,50	2,51	0,52	1,52	0,21	1,34	0,21
Torrej-4	27,07	56,95	6,89	26,33	5,51	1,21	5,11	0,65	3,21	0,66	1,86	0,27	1,68	0,26
Torrej-5	29,40	60,96	7,47	28,52	5,78	1,10	5,36	0,66	3,22	0,66	1,92	0,27	1,64	0,26
Torrej-6	30,81	73,69	8,08	30,74	6,21	1,68	5,94	0,72	3,53	0,71	2,00	0,28	1,68	0,26

La fórmula estructural media de las paligorskitas de Torrejón, calculada a partir de la media ponderada de las muestras analizadas, es la siguiente:



#### V.3.1.6. La micromorfología (SEM y TEM)

Las paligorskitas de Torrejón examinadas en el SEM muestran una cierta heterogeneidad en su microtextura. Generalmente, las fibras constituyen haces enmarañados, sin ningún tipo de orientación preferencial, con un tamaño inferior a 5  $\mu\text{m}$  (lámina V.13, A), o incluso más pequeñas (B). Aparecen igualmente fibras bien individualizadas, con una relación longitud / anchura superior a 10 (C, D), así como conjuntos de fibras paralelas, en textura de "montones de heno" (E). Finalmente, pueden aparecer fibras de tamaño superior a 5  $\mu\text{m}$  (F).

En el TEM se puede observar la misma variabilidad en el tamaño de las fibras de paligorskita. Son a veces más cortas, asociadas a partículas planares con bordes bastante netos (ilitas) (lámina V.14, A). A veces, las fibras presentan una longitud bastante considerable (B).

#### V.3.1.7. Granulometría

El estudio granulométrico nos ha permitido determinar el tamaño de las partículas fibrosas y su distribución, según los intervalos de tamaño, así como calcular su media. Los resultados de este estudio se presentan en la tabla V.3.6.

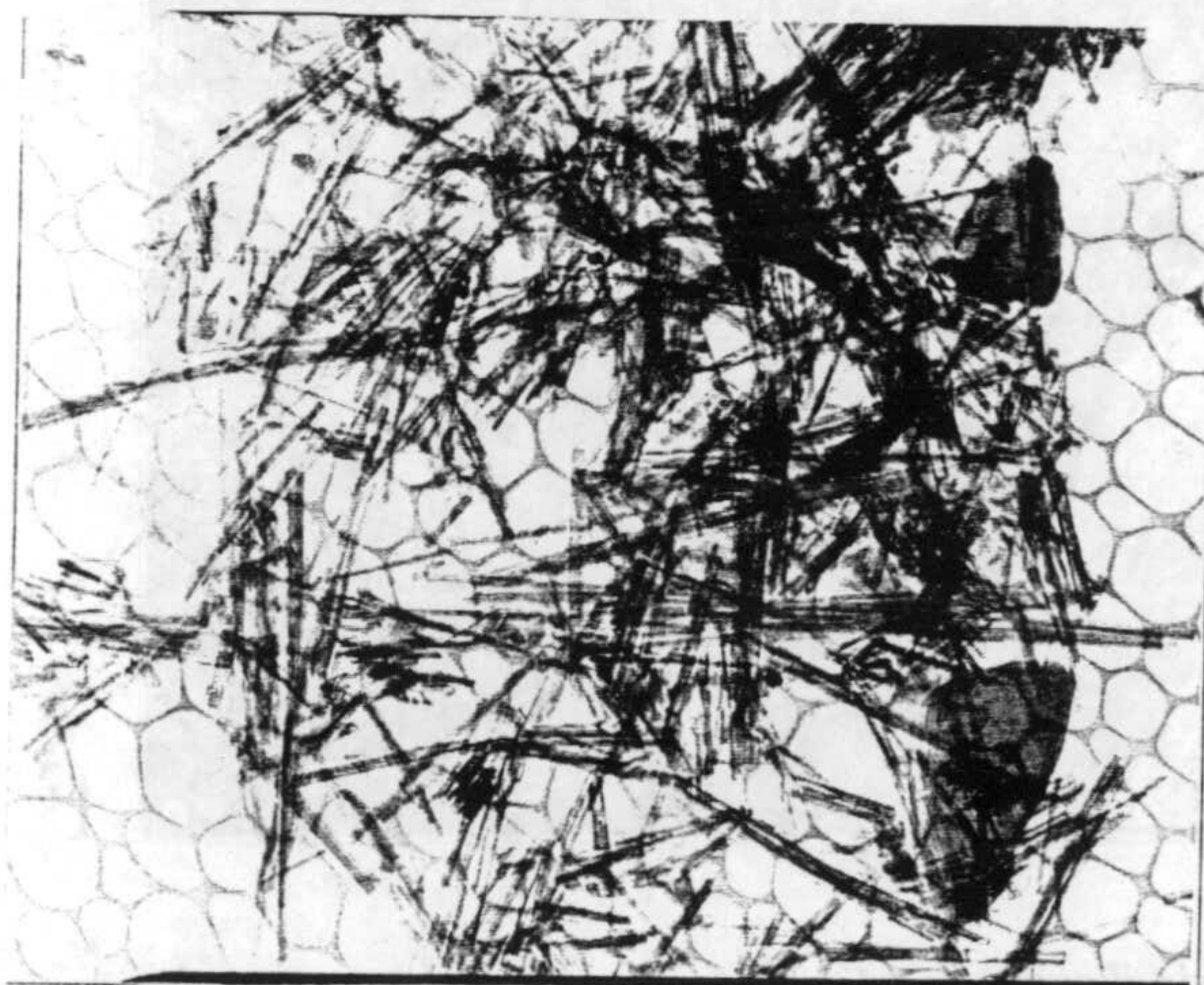


Tabla V.3.5. Fórmulas estructurales de las paligorskites de Torrejón

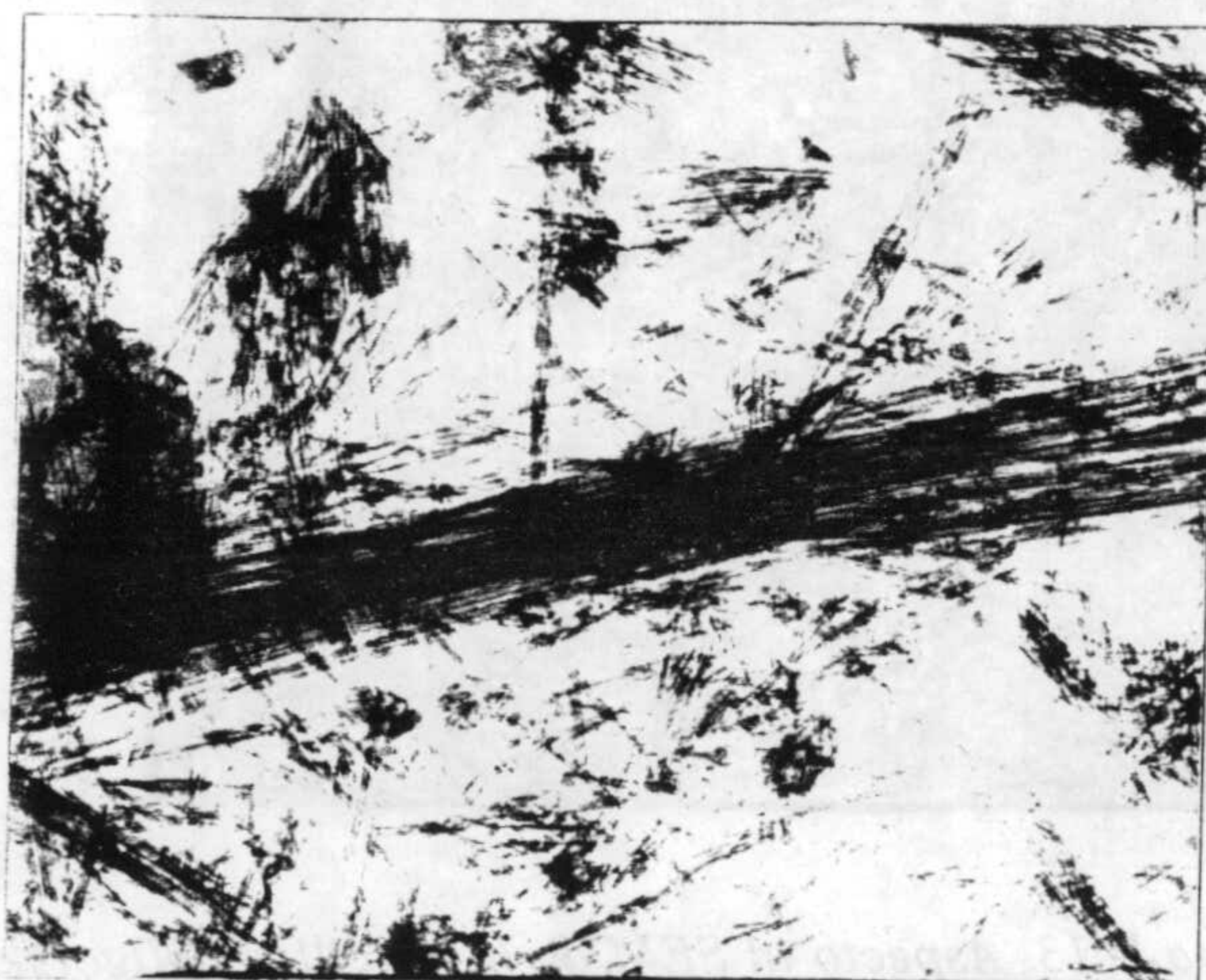
		Couche tétraèdr.		Couche octaèdrique			interfoliaire			
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
Torrej-2	1	7.77	0.23	1.71	0.40	1.79	0.00	0.02	0.00	0.20
	2	7.34	0.66	1.64	0.36	1.95	0.00	0.00	0.00	0.44
	3	7.77	0.23	2.15	0.28	1.64	0.00	0.00	0.00	0.18
	4	7.77	0.23	2.27	0.40	1.37	0.00	0.11	0.02	0.06
	5	7.24	0.76	1.19	0.29	2.50	0.00	0.00	0.00	0.00
	6	7.82	0.18	1.94	0.52	1.52	0.00	0.03	0.01	0.06
	7	7.98	0.02	2.04	0.39	1.59	0.00	0.00	0.00	0.00
	8	7.84	0.16	2.66	0.31	1.31	0.00	0.00	0.00	0.00
	moyenne	7.69	0.31	1.95	0.37	1.71	0.00	0.02	0.00	0.12
Torrej-5	1	7.46	0.54	2.26	0.55	1.41	0.00	0.00	0.00	0.14
	2	7.87	0.13	2.37	0.35	1.42	0.00	0.00	0.00	0.08
	3	7.93	0.07	2.25	0.29	1.51	0.03	0.01	0.01	0.05
	4	7.55	0.45	1.56	0.35	1.91	0.03	0.01	0.02	0.38
	5	7.96	0.04	2.25	0.29	1.53	0.01	0.00	0.01	0.04
	6	7.73	0.27	1.83	0.54	1.56	0.01	0.03	0.02	0.15
	7	7.67	0.33	1.88	0.33	1.76	0.00	0.01	0.01	0.23
	8	7.81	0.19	2.02	0.40	1.58	0.01	0.01	0.00	0.17
	9	7.95	0.05	2.28	0.31	1.48	0.03	0.02	0.00	0.02
	moyenne	7.77	0.23	2.08	0.38	1.58	0.01	0.01	0.01	0.14

Tabla V.3.6. Intervalos de distribución del tamaño de las fibras de paligorskita y sus longitudes medias, en las muestras de Torrejón

Intervalle (microns)	Torrej-3		Torrej-5	
	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)
0-1	58.41	58.41	50.00	50.00
1-2	21.40	79.81	26.68	76.68
2-3	6.33	86.14	8.25	84.93
3-4	5.04	91.18	5.87	90.81
4-5	3.33	94.51	3.20	94.01
5-6	1.97	96.48	2.15	96.15
6-7	0.92	97.40	1.39	97.54
7-8	0.64	98.04	0.68	98.22
8-9	0.29	98.32	0.39	98.61
9-10	0.27	98.59	0.37	98.98
10-20	1.06	99.66	0.87	99.84
20-30	0.23	99.89	0.11	99.95
30-40	0.07	99.96	0.03	99.98
40-50	0.02	99.98	0.01	99.99
50-60	0.01	99.99	0.01	100.00
60-70	0.01	100.00	0.00	100.00
Longueur moyenne	1.72 microns		1.79 microns	



A



B

Lámina V.14. Microfotografías obtenidas al TEM de las muestras de Torrejón. A) Fibras de paligorskita asociadas a partículas planares (Torrej-5, 15000X); B) Un haz de fibras, de un tamaño bastante considerable (Torrej-2, 15000X).



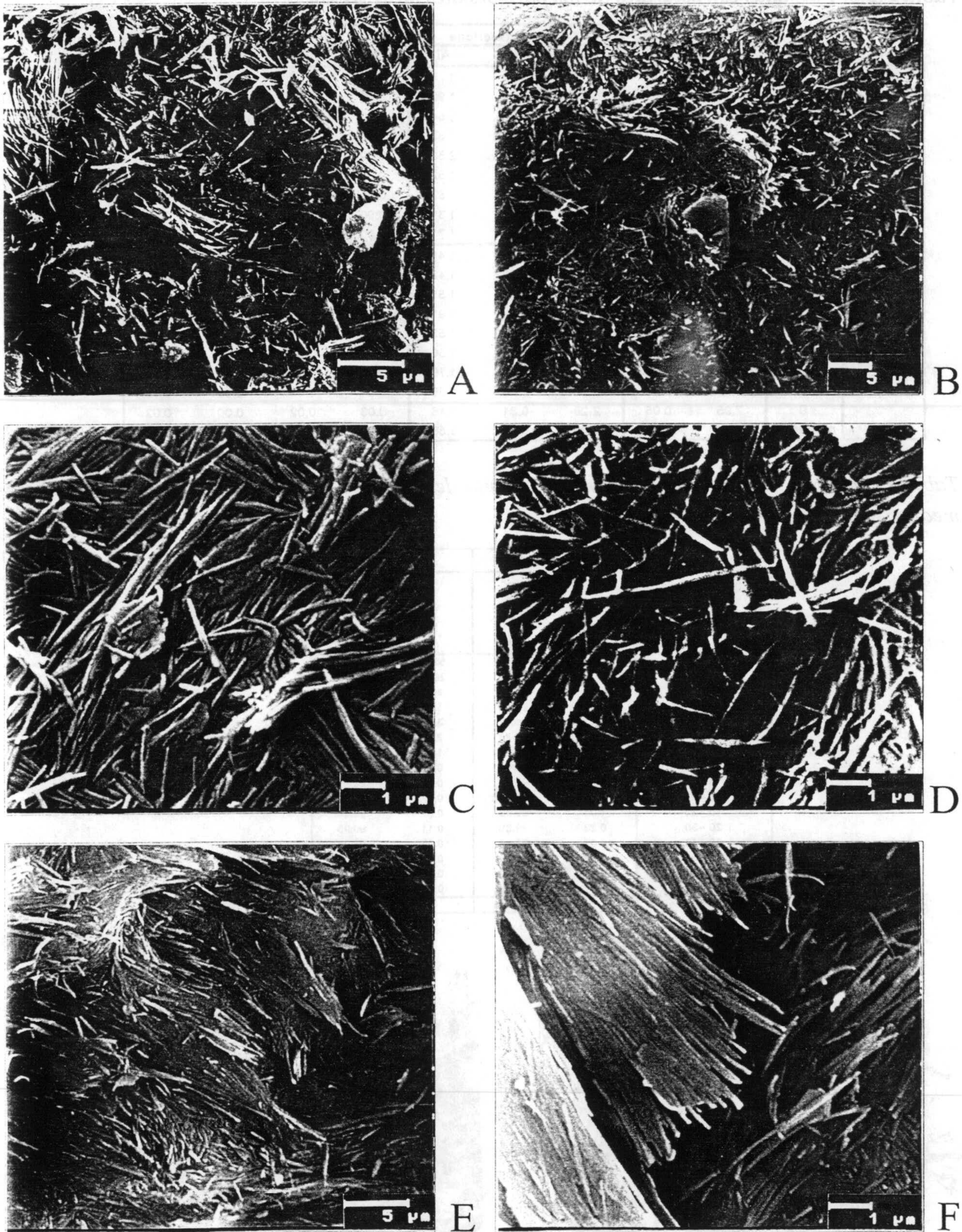


Lámina V.13. Aspecto al SEM de las arcillas paligorskíticas de Torrejón. A) Textura general mostrando un conjunto de fibras entrelazadas, Torrej-1; B) Fibras con tamaño muy pequeño, Torrej-2; C) y D) Fibras bien individualizadas, con una relación longitud/anchura superior a 10, Torrej-3 y Torrej-2; E) Textura en "montones de heno", Torrej-5; F) Fibras de tamaño considerable, Torrej-5.



### V.3.2. El borde sur: Zona de Turón

#### V.3.2.1 Localización geográfica y geológica del sondeo.

Este sondeo está situado cerca de Turón, a 6 Km al NE de Villarrubia de los Ojos (provincia de Ciudad Real). Su localización geográfica y geológica está indicada en la figura IV.8.

Pertenece, geológicamente, al borde sur de la cuenca del Tajo. Las diferentes unidades geológicas en esta zona son las siguientes:

- \* El zócalo, que aflora al Norte (Montes de Toledo), formado por series esquistosas y cuarcíticas, de edad Ordovícico-Silúrico. Estas últimas son las formaciones que alimentan la cuenca propiamente dicha.

- \* Los materiales Terciarios, en particular las series miocenas, que están formadas en la base por unas areniscas (areno-limosas) y por una serie de margas y calizas de origen lacustre, donde se localizan los niveles ricos en arcillas.

Se trata de un entorno a modo de llanura aluvial (teniendo por origen los Montes de Toledo) y su paso posterior a un sistema lacustre generalizado.

- \* Los materiales cuaternarios son fundamentalmente unas costras calcáreas, pasando hacia el Sur a unas arenas y terrazas fluviales.

#### V.3.2.2 Descripción litológica del sondeo

Este sondeo, de 23 m de profundidad, está formado en la base por un paquete de arcillas limosas, al que le sigue una sucesión de niveles arcillosos, que se convierten en margosos hacia el techo. Esta sucesión contiene los niveles más ricos en arcillas de este sondeo. Al mismo, le sigue un nivel margoso-limoso con pequeñas intercalaciones arenosas, terminando este último por un banco calcáreo compacto al que le sucede un nivel de margas limosas rojizas y, finalmente, se llega a la superficie que constituye el propio suelo vegetal que aparece.

#### V.3.2.3 Resultados mineralógicos

El perfil litológico de este sondeo, así como la composición mineralógica total de las muestras, se presenta en la figura V.3.3. El porcentaje de las especies mineralógicas identificadas está contenido en la tabla V.3.7.

##### A) Mineralogía total

Los minerales fundamentales de este sondeo son los filosilicatos, el cuarzo y la calcita. Sin embargo, se encuentran algunas trazas de feldespatos potásicos. El análisis semi-cuantitativo indica que la fase mineralógica más dominante está formada por los filosilicatos, que varía entre el 55% y 83%, el cuarzo que oscila entre 4% y 17%, y la calcita entre el 4% y 39%. Solo las dos muestras situadas en el techo de los materiales del sondeo (Turón 2/1 y Turón 2/2), contienen cantidades



apreciables de calcita, con un 29% y 39%, respectivamente. El feldespato no está presente más que en algunas muestras, con cantidades traza comprendidas entre el 1% y 3%.

Tabla V.3.7. Composición mineralógica de las muestras de Turón.

Échantillon	Minéralogie totale				Minéralogie des argiles				
	Phyllosilicates	Quartz	Calcite	FdK	Palygorskite	Illite + I-S	Al-smectite	Mg-smectite	Sepiolite
Turon2/1	67	4	29	--	63	33	4	--	--
Turon2/2	55	6	39	--	56	31	11	--	2
Turon2/3	80	10	9	1	63	31	4	2	--
Turon2/4	83	11	4	2	58	30	12	--	--
Turon2/5	82	10	8	--	51	37	4	8	--
Turon2/6	77	9	11	3	53	34	9	4	--
Turon2/7	75	17	6	2	51	41	8	--	--

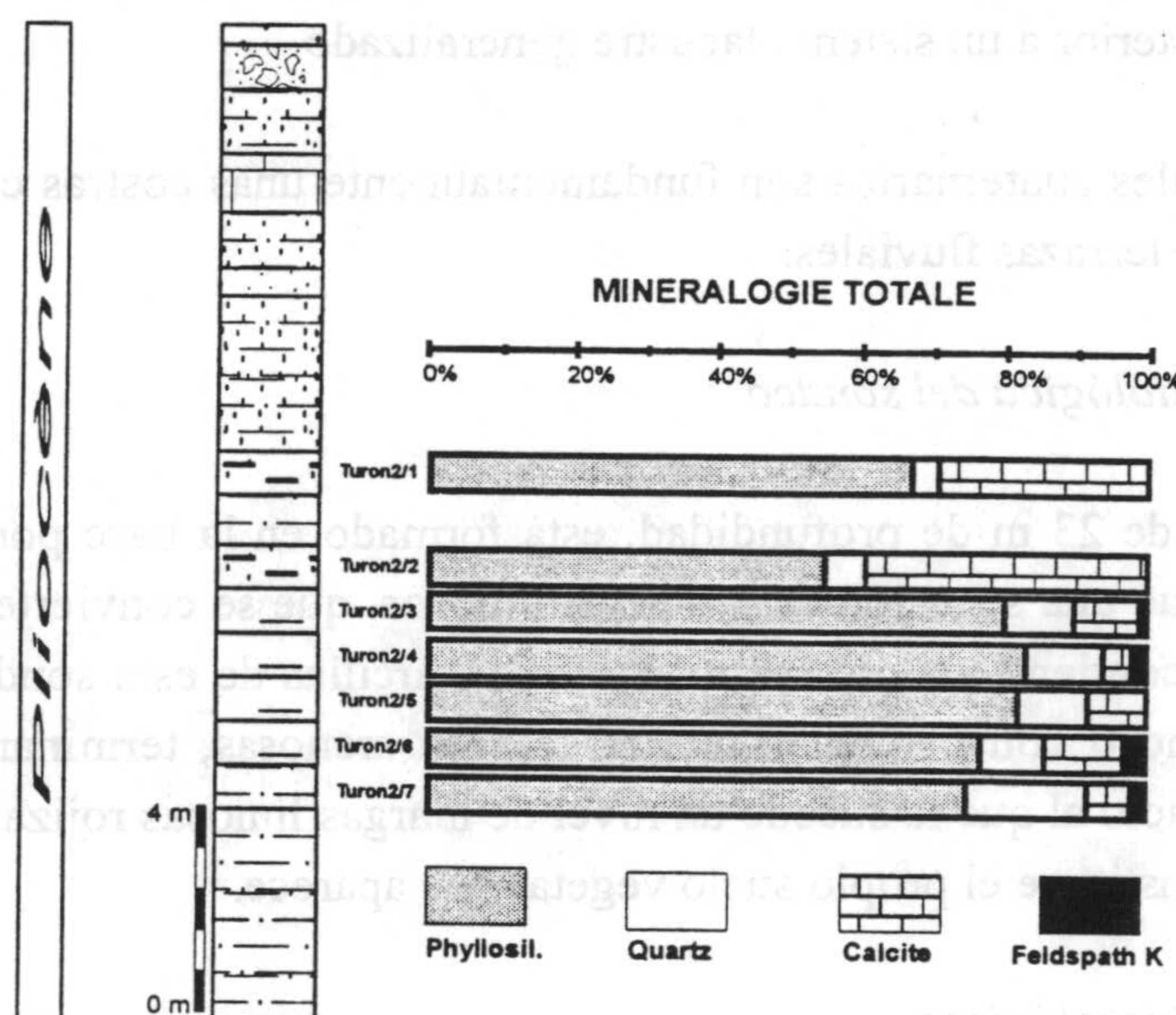


Figura V.3.3. Litología y distribución vertical de la mineralogía total a lo largo del sondeo de Turón.

B) Mineralogía de las arcillas

Los minerales arcillosos identificados en las muestras del sondeo de Turón son: illita, interestratificados de illita/esmectita, paligorskita, esmectita aluminica y esmectita magnésica. La distribución vertical de la mineralogía de las arcillas, en las muestras del sondeo, está representada en la figura V.3.4.



La fracción arcillosa está formada principalmente por la paligorskita, presentando porcentajes que oscilan entre el 51% y 63% en las arcillas. Este mineral puede alcanzar hasta un 50% de la muestra total del sondeo.

La illita, junto a pequeñas cantidades de interstratificados illita/esmectita, representan valores entre 30% y 41%. La esmectita aluminica varía entre 4% y 12%, mientras que la magnésica es el mineral minoritario dentro de las muestras del sondeo de Turón, no habiendo sido identificada más que en algunas muestras con cantidades traza desde el 2% al 8%. Se ha encontrado sepiolita, como trazas, en la muestras Turón 2/2.

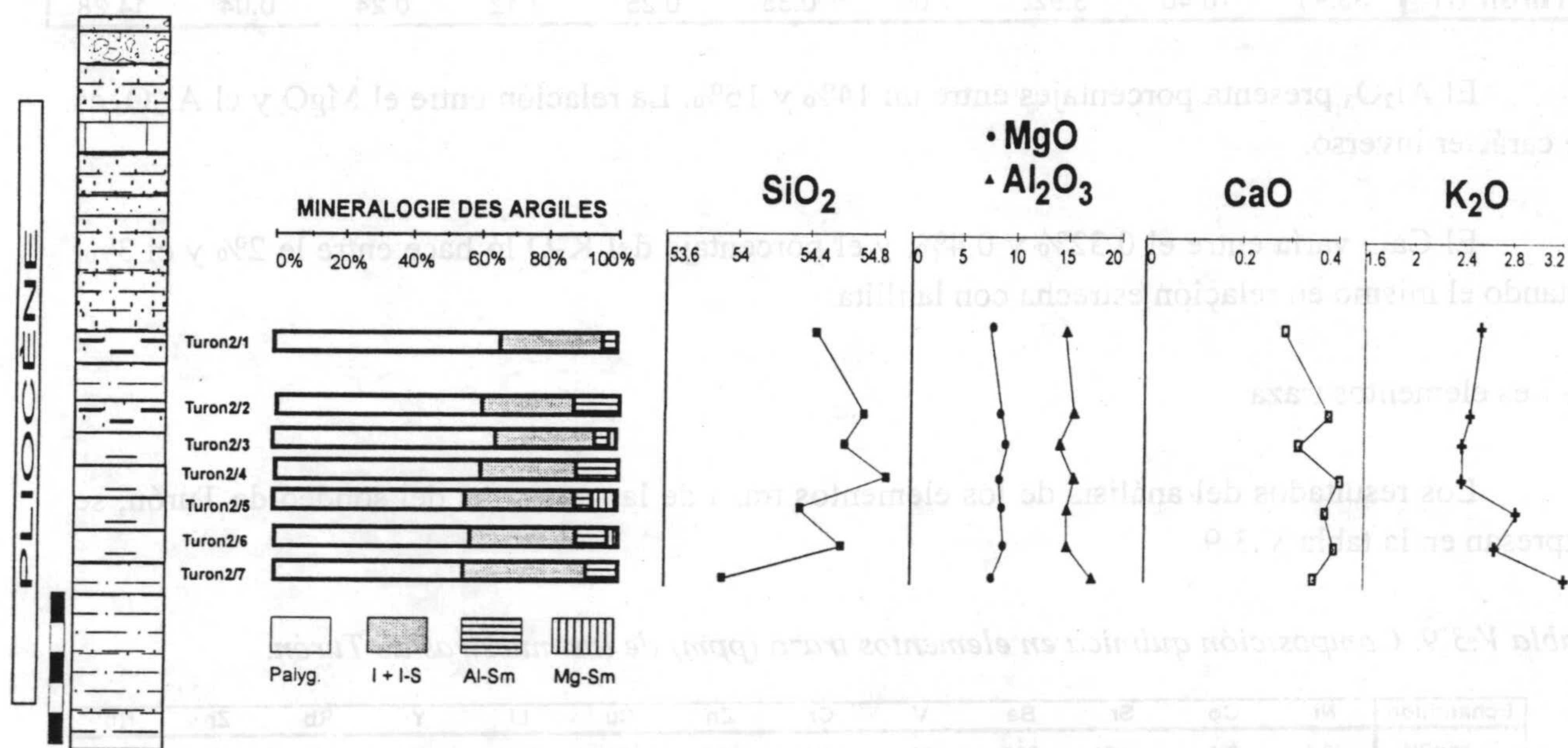


Figura V.3.4. Distribución vertical de la mineralogía de las arcillas y evolución de los elementos químicos mayores a lo largo del sondeo de Turón.

V.3.2.4. Resultados geoquímicos

A) Elementos mayores

Los análisis químicos de los elementos mayores se presentan en la tabla V.3.8, expresados en porcentajes en óxidos

Los análisis químicos de los elementos más significativos de las muestras del sondeo están representados gráficamente en la figura V.3.4. La evolución de estos últimos puede ser apreciada a lo largo del perfil.

En estos análisis se puede observar un contenido bastante constante de sílice, con valores comprendidos entre 54% y 59%. Esta sílice corresponde generalmente a los filosilicatos y al cuarzo.



El MgO presenta valores que van del 7% al 9%. Su presencia está en relación con la paligorskita, aunque también forma parte de las esmectitas.

Tabla V.3.8. Composición química en elementos mayores de las muestras de Turón.

Echantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
Turon 2/1	54.39	14.44	3.86	7.93	0.29	0.18	2.54	0.19	0.04	15.66
Turon 2/2	54.67	14.76	3.79	7.97	0.37	0.27	2.47	0.21	0.04	15.04
Turon 2/3	54.56	13.94	3.79	8.40	0.30	0.18	2.41	0.18	0.04	15.72
Turon 2/4	54.79	14.85	3.85	7.73	0.38	0.28	2.41	0.22	0.04	15.05
Turon 2/5	54.30	14.66	3.66	8.83	0.36	0.19	2.81	0.21	0.04	14.55
Turon 2/6	54.54	14.97	3.76	8.18	0.38	0.25	2.65	0.22	0.04	14.62
Turon 2/7	53.95	16.40	3.92	7.06	0.35	0.25	3.12	0.24	0.04	14.28

El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta porcentajes entre un 14% y 16%. La relación entre el MgO y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de carácter inverso.

El CaO varía entre el 0.32% y 0.4%, y el porcentaje del K<sub>2</sub>O lo hace entre el 2% y el 3%, estando el mismo en relación estrecha con la illita.

#### B) Les elementos traza

Los resultados del análisis de los elementos traza de las muestras del sondeo de Turón, se expresan en la tabla V.3.9.

Tabla V.3.9. Composición química en elementos traza (ppm) de las muestras de Turón.

Echantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
Turon2/1	23.1	8.1	188	700	63	51	45.2	15.7	26.5	12.9	93	98	15.3
Turon2/2	28.2	8.6	213	367	63	61	46.4	15.9	33.4	11.9	76	86	14.3
Turon2/3	25.2	8.6	158	454	85	62	56	16.6	30.0	13.7	117	102	16.2
Turon2/4	24.4	8.0	170	586	86	68	56	17.7	35.4	17.4	144	107	17.2
Turon2/5	32.8	11.6	172	501	92	76	79	19.6	34.8	15.3	120	98	15.5
Turon2/6	28.6	8.9	203	483	79	58	56	18.2	37.1	16.2	117	100	16.6
Turon2/7	0.0	10.0	173	576	86	66	54	24.9	40.1	19.5	141	106	14.5
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Ti	Pb	
Turon2/1	4.7	2.7	10.2	1.6	1.7	8.3	11.7	2.3	0.2	2.2	0.5	15.7	
Turon2/2	3.8	2.3	8.8	1.9	1.6	8.5	11.3	1.7	0.3	2.0	0.4	13.9	
Turon2/3	5.9	2.9	12.0	1.8	2.0	10.7	15.8	1.6	0.3	2.9	0.6	18.8	
Turon2/4	7.0	3.0	14.8	2.0	2.3	12.7	18.5	1.5	0.2	3.4	0.7	19.0	
Turon2/5	5.7	2.6	11.0	1.5	2.4	30.2	19.6	1.0	0.3	3.4	0.5	19.1	
Turon2/6	5.8	3.2	12.7	1.8	2.0	10.7	15.5	8.9	0.4	2.7	0.6	20.0	
Turon2/7	6.2	3.1	14.7	1.8	1.8	8.2	23.9	1.2	0.2	3.1	0.7	17.0	

#### C) Las tierras raras

Los resultados del análisis de tierras raras de las muestras de Turón, se presentan en la tabla V.3.10.



Tabla V.3.10. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras de Turón.

Echantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Turon2/1	29.24	59.05	6.89	25.39	4.73	1.23	5.76	0.59	2.68	0.48	1.41	0.19	1.22	0.18
Turon2/2	25.46	52.07	5.98	21.93	4.14	0.99	5.02	0.53	2.47	0.44	1.23	0.17	1.06	0.16
Turon2/3	33.08	70.06	7.76	28.20	5.12	1.20	6.40	0.67	2.99	0.53	1.57	0.20	1.68	0.20
Turon2/4	41.13	84.41	9.69	35.09	6.52	1.52	8.02	0.82	3.73	0.67	1.95	0.26	1.65	0.26
Turon2/5	40.73	84.10	9.24	34.06	6.25	1.35	6.41	0.72	3.17	0.59	1.63	0.22	1.36	0.21
Turon2/6	35.12	70.88	8.24	29.96	5.59	1.28	6.91	0.75	3.24	0.61	1.74	0.23	1.50	0.23
Turon2/7	45.87	104.44	11.22	41.94	7.80	1.68	7.56	0.87	4.01	0.77	2.21	0.28	1.75	0.26

## V.3.2.5. Los resultados de los microanálisis puntuales

Sobre un par de muestras ricas en paligorskita, se han realizado más de una veintena de análisis puntuales, sobre paquetes de fibras de paligorskita. Las fórmulas estructurales calculadas para cada análisis nos permiten apreciar la variación composicional en el seno de la misma muestra, así como entre dos muestras diferentes y a continuación determinar la composición química exacta de las paligorskitas del sondeo de Turón. Las fórmulas estructurales de las paligorskitas están calculadas para 42 cargas negativas.

La fórmula estructural media de las paligorskitas de Turón, calculada a partir de la media ponderada de las muestras analizadas, es la siguiente:

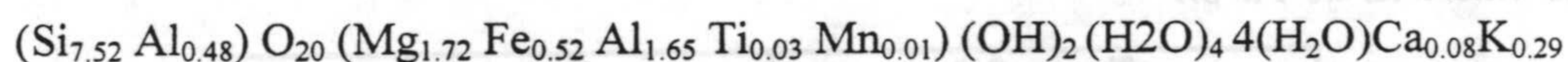


Tabla V.3.11. Fórmulas estructurales de las paligorskitas de Turón

		Couche tétraéd.		Couche octaédrique			Interfoliaire			
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
Turon2/4	1	7.18	0.82	1.15	0.51	2.04	0.05	0.00	0.08	0.44
	2	7.27	0.73	1.67	0.56	1.65	0.07	0.01	0.06	0.39
	3	7.35	0.65	1.47	0.46	2.00	0.07	0.00	0.00	0.17
	4	7.64	0.36	1.49	0.50	1.84	0.04	0.01	0.00	0.26
	5	7.50	0.50	1.71	0.59	1.52	0.12	0.01	0.04	0.35
	6	7.93	0.07	1.71	0.54	1.61	0.00	0.00	0.00	0.21
	7	7.34	0.66	1.66	0.51	1.76	0.04	0.02	0.00	0.39
	8	7.38	0.62	1.87	0.60	1.53	0.05	0.01	0.00	0.38
	9	7.57	0.43	1.58	0.55	1.72	0.06	0.00	0.00	0.34
	10	7.11	0.89	1.42	0.55	1.91	0.06	0.02	0.02	0.43
	moyenne	7.43	0.57	1.57	0.54	1.76	0.06	0.01	0.02	0.34
Turon2/3	1	7.63	0.37	1.80	0.42	1.66	0.17	0.00	0.00	0.21
	2	7.70	0.30	1.95	0.52	1.44	0.13	0.03	0.02	0.10
	3	7.59	0.41	2.00	0.54	1.52	0.04	0.00	0.00	0.18
	4	7.62	0.38	1.93	0.54	1.47	0.05	0.03	0.03	0.20
	5	7.67	0.33	1.68	0.60	1.41	0.13	0.00	0.09	0.31
	6	7.51	0.49	1.83	0.48	1.59	0.11	0.00	0.00	0.40
	7	7.62	0.38	1.98	0.50	1.42	0.08	0.00	0.07	0.22
	8	7.61	0.39	1.92	0.44	1.57	0.12	0.00	0.00	0.27
	9	7.59	0.41	1.96	0.44	1.60	0.04	0.00	0.02	0.21
	10	7.68	0.32	1.80	0.52	1.48	0.11	0.02	0.05	0.24
	11	7.51	0.49	1.66	0.48	1.70	0.05	0.00	0.04	0.36
	moyenne	7.61	0.39	1.87	0.50	1.53	0.09	0.01	0.03	0.24



### V.3.2.6. La micromorfología (SEMy TEM)

Las muestras de Turón examinadas en el SEM muestran, en general, una textura en agregados planares, constituidos por microfibras de paligorskita de tamaño muy pequeño (entre 0.5 y 1  $\mu\text{m}$ , lámina V.15, A y B). Eventualmente aparecen, igualmente, agregados con aspecto redondeado (C) formados por fibras de tamaño pequeño, o morfologías de masas entrelazadas de fibras de tamaño mayor (entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ , D). Las observaciones al TEM nos han permitido confirmar la existencia de estos tamaños tan pequeños (E) y detectar partículas de micas de tipo moscovita y esmectita (F).

### V.3.2.7. Granulometría

El tamaño de las partículas de paligorskita se ha determinado gracias a un estudio granulométrico. El mismo nos ha permitido agrupar estas fibras, según los intervalos de variación del tamaño, y así calcular su media. Los resultados de este estudio se presentan en la tabla V.3.12. Se puede apreciar que el tamaño medio es relativamente grande, debido a la existencia de agregados planares que no se han roto durante la preparación con ultrasonidos, y que no reflejan, en consecuencia, el tamaño real de estas fibras.

Tabla V.3.12. Intervalos de distribución del tamaño de las fibras de paligorskite y sus longitudes medias en las muestras de Turón

Intervalle(microns)	Turón2/3		Turón2/6	
	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)
0 --1	52.36	52.36	54.99	54.99
1 --2	26.97	79.33	25.90	80.89
2 --3	7.63	86.96	7.69	88.57
3 --4	5.53	92.49	4.75	93.33
4 --5	3.38	95.86	3.01	96.34
5 --6	1.71	97.57	1.31	97.65
6 --7	0.79	98.37	0.87	98.52
7 --8	0.39	98.75	0.43	98.95
8 --9	0.31	99.06	0.26	99.21
9 --10	0.25	99.31	0.20	99.40
10 --20	0.61	99.92	0.51	99.92
20 --30	0.04	99.96	0.06	99.98
30 --40	0.03	99.99	0.01	99.99
40 --50	0.01	100.00	0.01	100.00
Longueur moyenne	1.62 microns		1.56 microns	



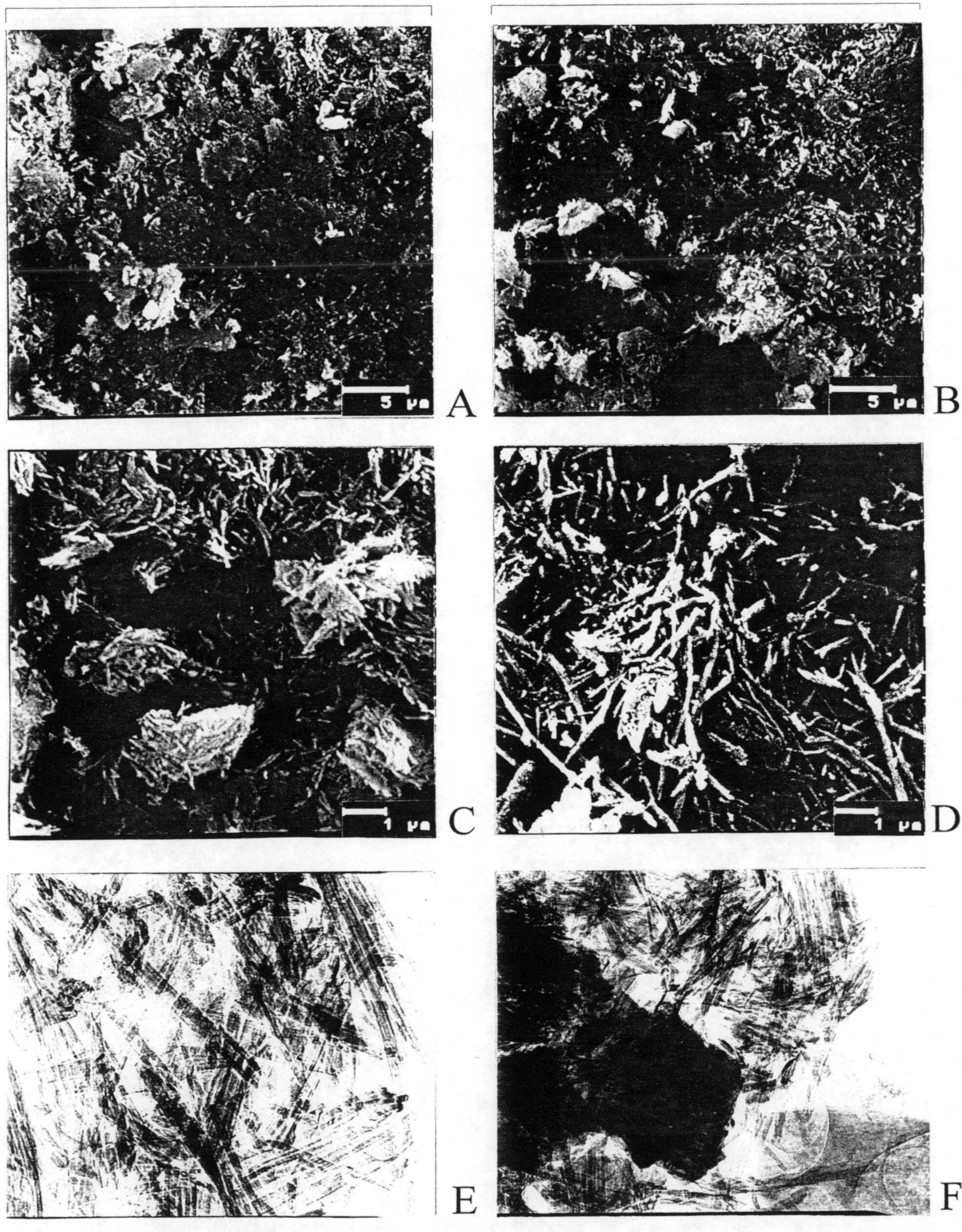


Lámina V.15. Aspecto al SEM de las muestras de Turón. A) Textura general formada por agregados planares, Turon 2/3; B) Idem mostrando las microfibras de paligorskita, Turon 2/4; C) Morfología con agregados globulosos, Turon 2/3; D) Conjunto de fibras entrelazadas de paligorskita, Turon 2/5; E) Pequeñas fibras de paligorskita observadas al TEM, Turon 2/4, 88000X; F) Una asociación de fibras de paligorskita con moscovita y esmectitas, Turon 2/3, 50000X.



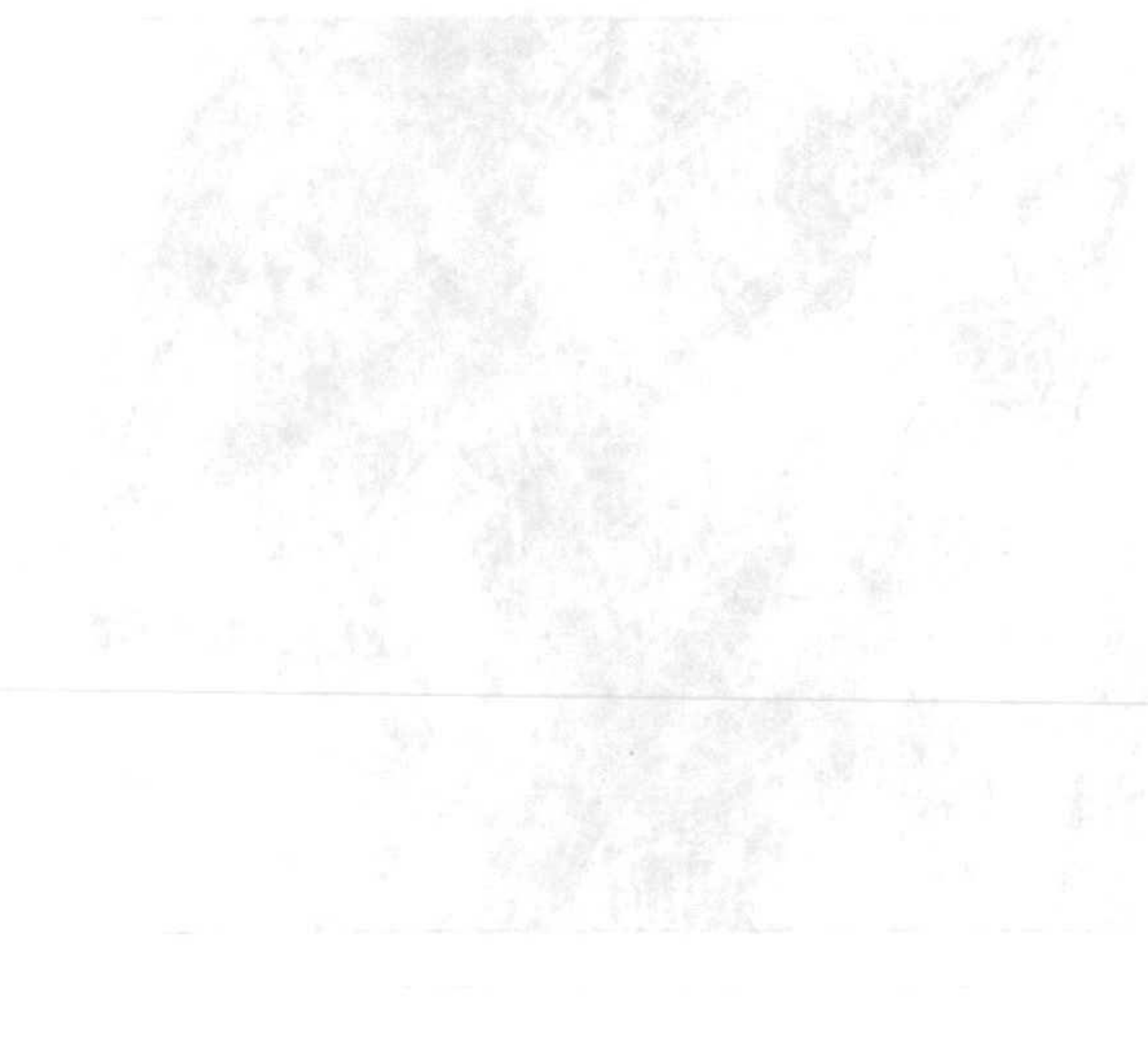
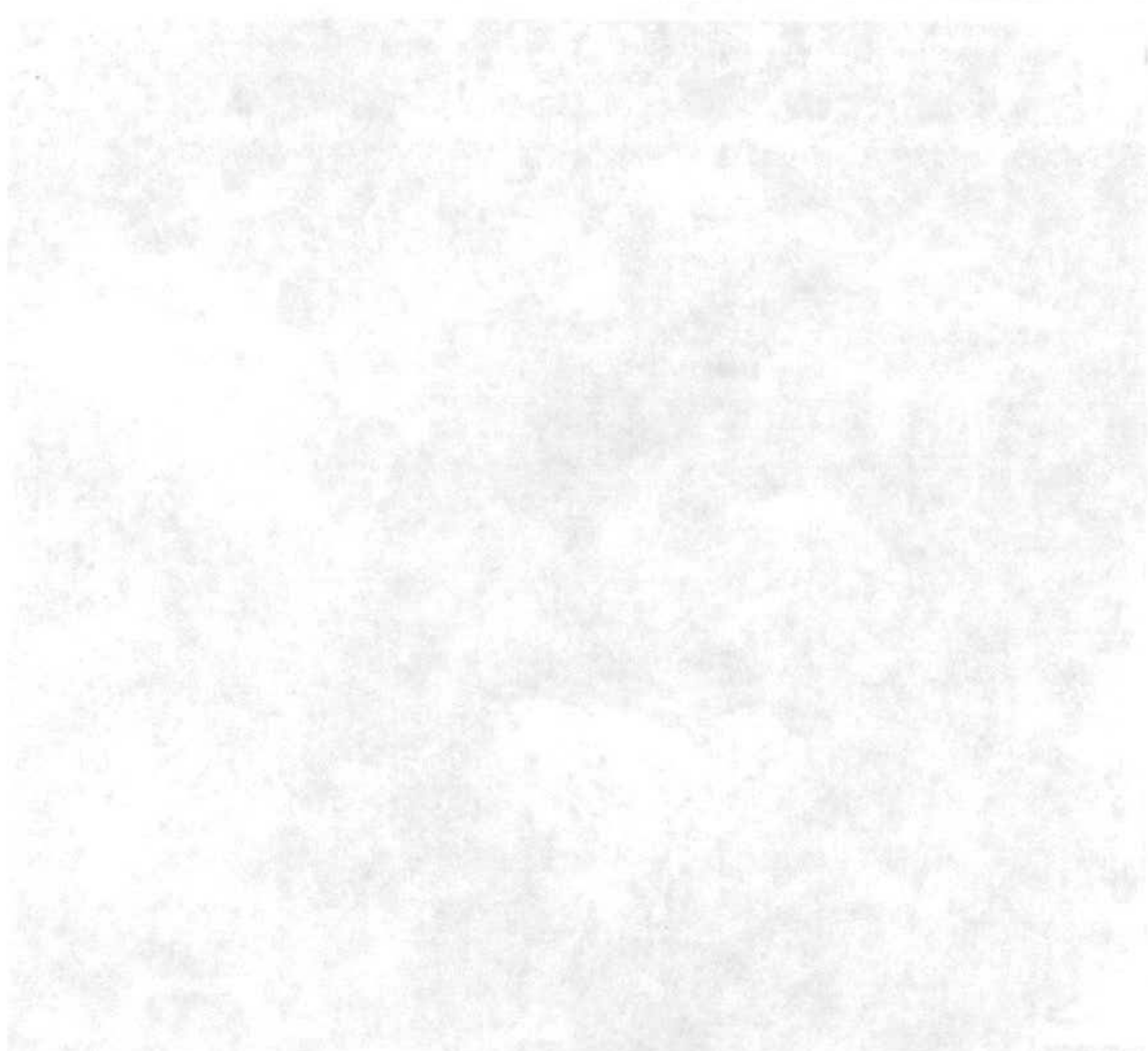
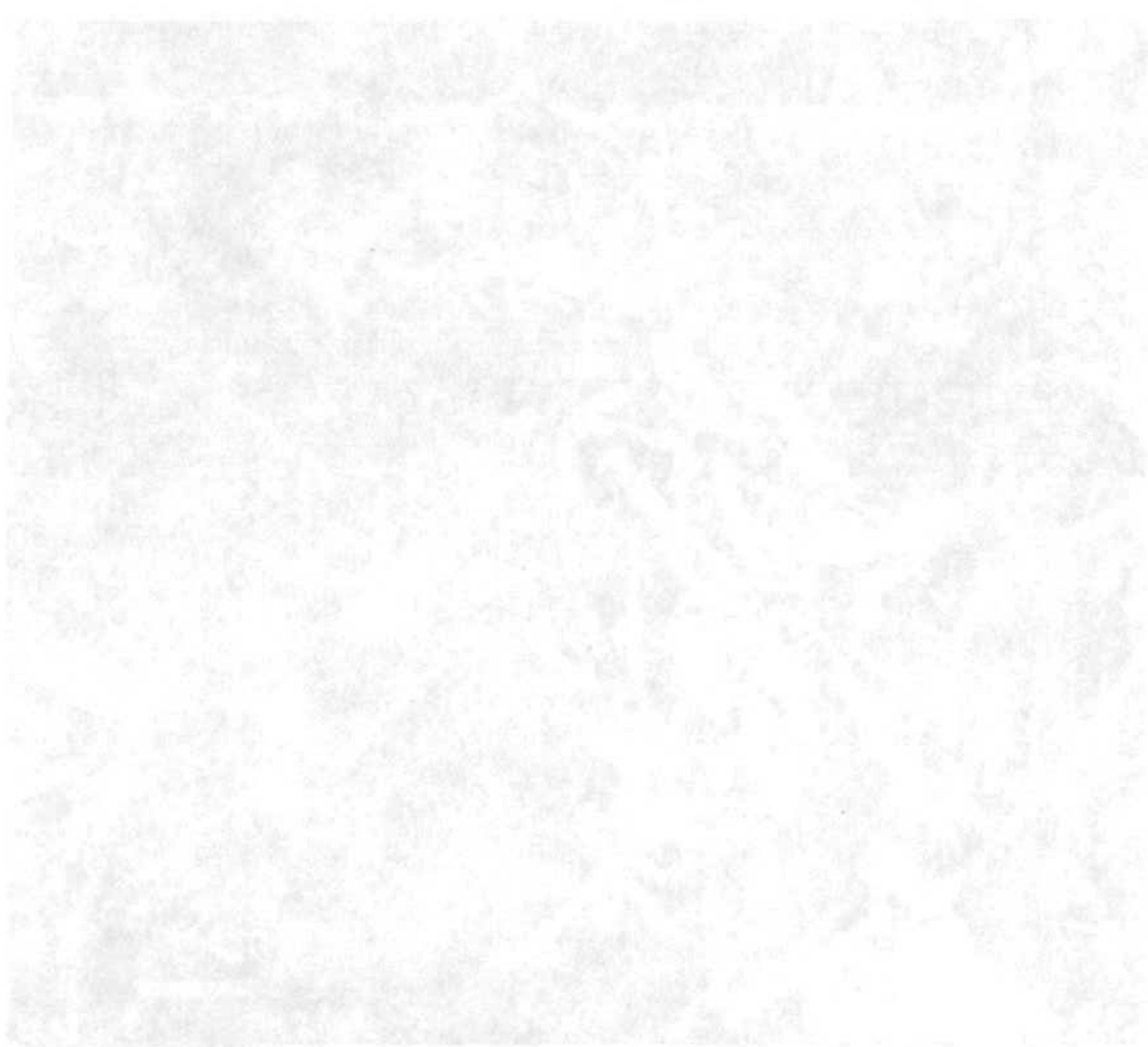
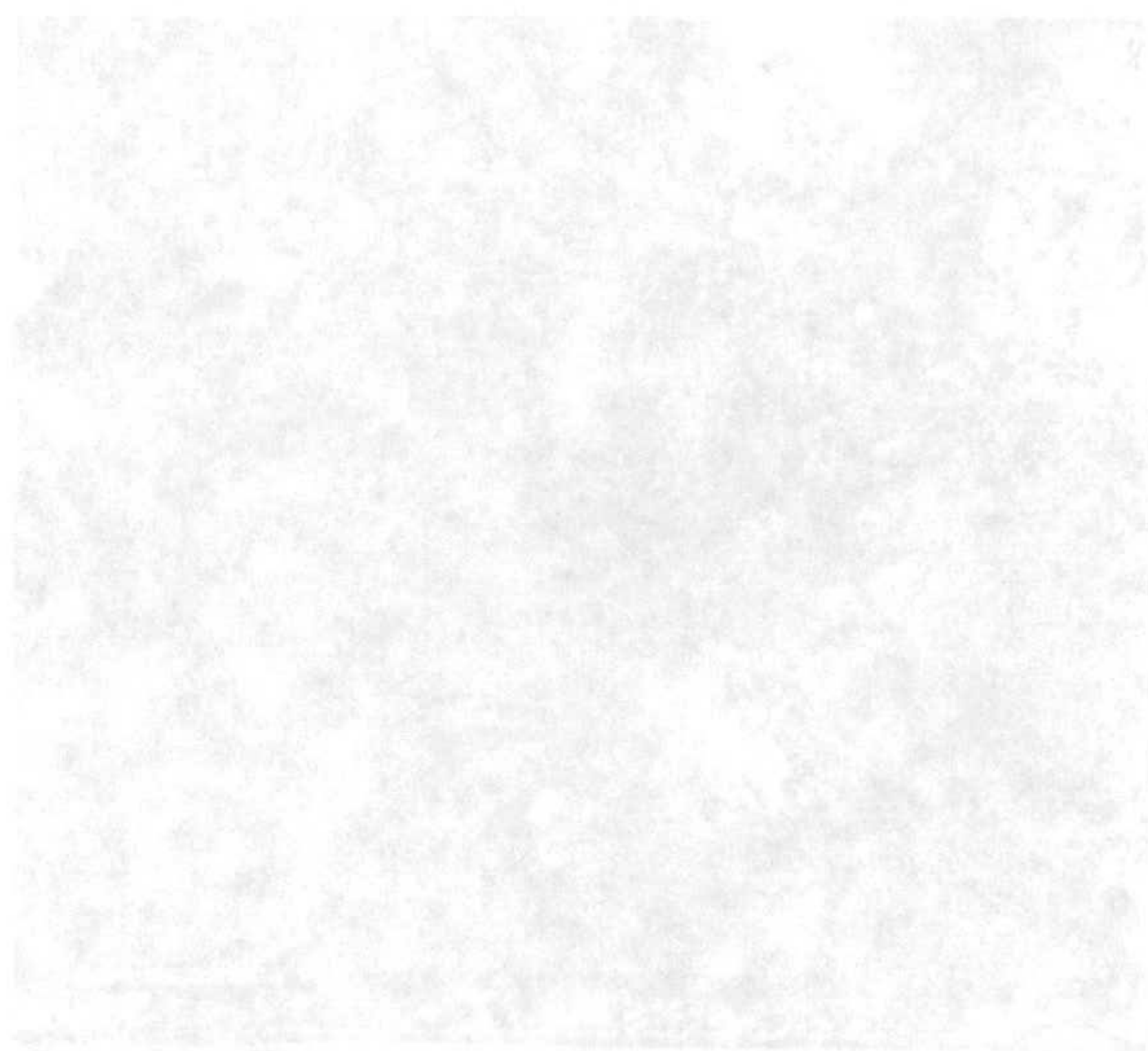
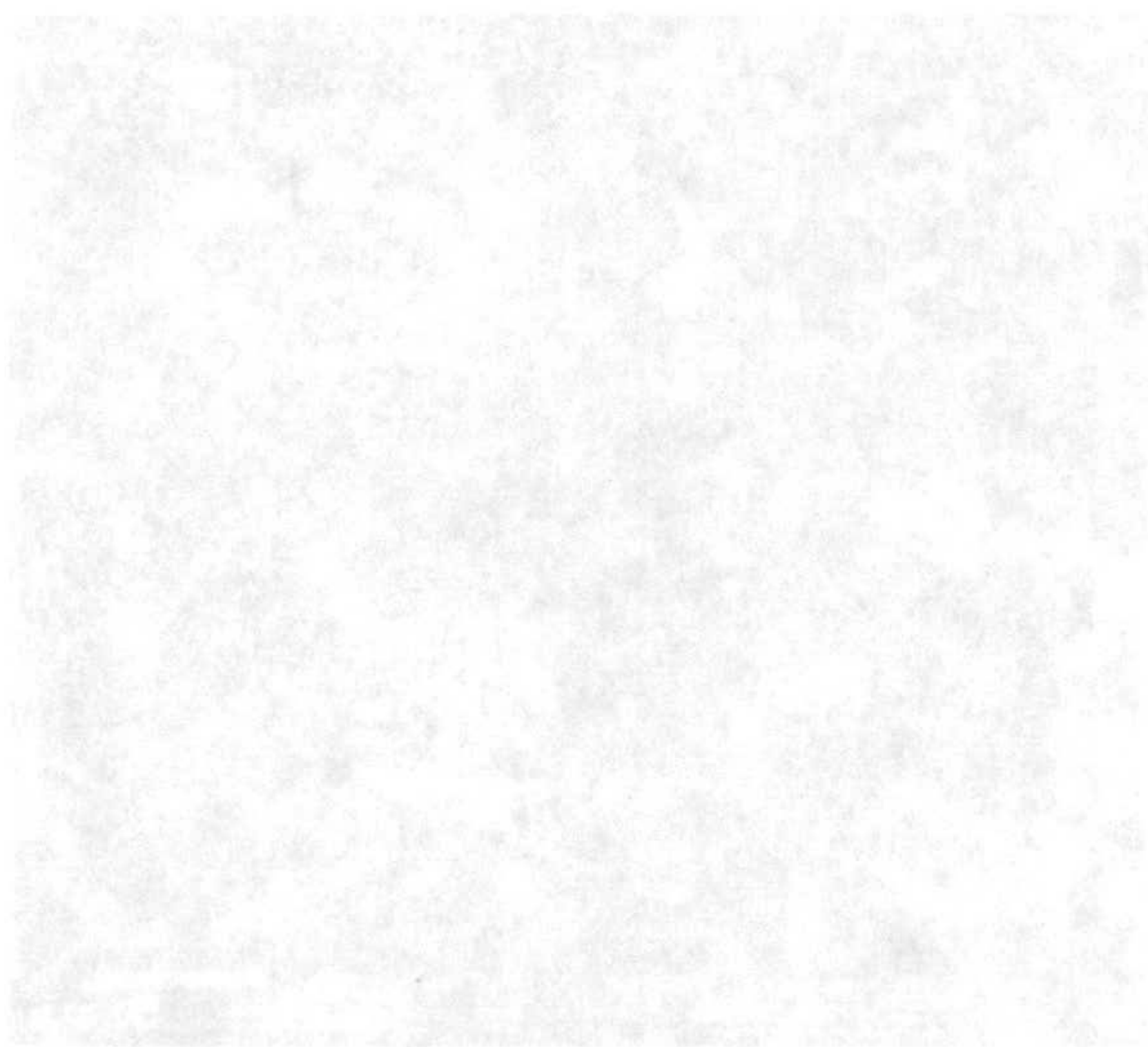


Figure 1. Electron micrographs showing the morphology of the polymer. (A) Polymer prepared by the conventional method. (B) Polymer prepared by the conventional method with a different reaction time. (C) Polymer prepared by the conventional method with a different reaction time. (D) Polymer prepared by the conventional method with a different reaction time. (E) Polymer prepared by the conventional method with a different reaction time. (F) Polymer prepared by the conventional method with a different reaction time.



## V.4. LA CUENCA DEL EBRO

### V.4.1. El corte de Gabasa

#### V.4.1.1. Localización geográfica y geológica

Este corte está situado a 86 Km al Este Huesca, cerca de la localidad de Gabasa. Su situación geográfica y geológica está señalada en la figura V.4.1. Pertenece al borde norte de la depresión del Ebro.

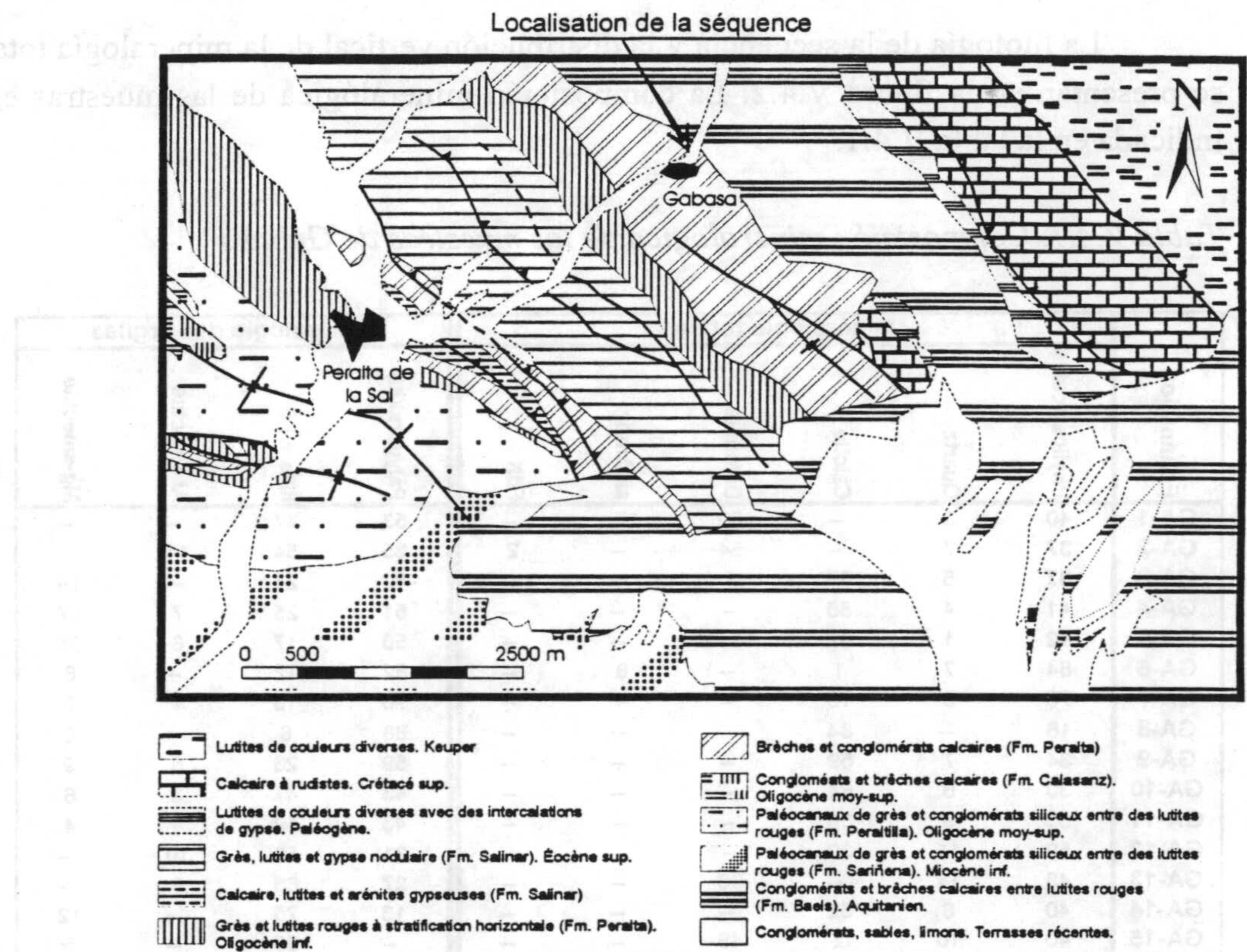


Fig. V.4.1. Esquema geológico de la zona donde se localiza el corte de Gabasa (IGME, inédito)

Los materiales muestreados están incluidos en el Terciario continental de la depresión del Ebro (Riba *et al.*, 1983). Está formado por potentes paquetes de sedimentos fluviales y lacustres, de litología variada y con cambios laterales de facies muy frecuentes. Estos materiales están situados entre las formaciones de Barbastro y Peraltila (Riba *et al.*, 1980), constituidos por carbonatos, conglomerados, areniscas y margas.

Estos sedimentos, de edad Oligoceno inferior, forman una banda de dirección NW-SE, que se extiende desde Zurita hasta Calasanz, pasando por la localidad de Gabasa.

#### V.4.1.2. Descripción litológica

En la zona de muestreo, la columna estratigráfica es aproximadamente de 22 m de espesor (lámina V.17). Comienza hacia la base por un paquete de carbonatos blancos a los que les sigue un



nivel de arcillas margosas y otras verdes y un nivel de arcillas rojizas con intercalaciones carbonatadas de colores más claros. La serie continua con un nivel carbonatado blanco y crema al que se sobrepone un conjunto formado por arcillas y margas verdes, rojas y blancas, que contienen los niveles más ricos en paligorskita. La secuencia termina por un conjunto carbonatado con conglomerados calcáreos en la base. En las proximidades de Zurita, la columna estratigráfica tiene una potencia que sobrepasa los 35 m, donde se intercalan niveles de yeso sacaroideo y costras carbonatadas.

#### V.4.1.3. Resultados mineralógicos

La litología de la secuencia y la distribución vertical de la mineralogía total en las muestras se presentan en la figura V.4.2. La composición mineralógica de las muestras en porcentaje está indicada en la tabla V.4.1.

Tabla V.4.1. Composición mineralógica de las muestras de Gabasa

Echantillon	Minéralogie totale						Minéralogie des argiles			
	Phyllosilicates	Quartz	Calcite	Dolomite	sil Amor	FdK	Palyorskite	Illite + I-S	Al-smectite	Mg-smectite
GA-1	40	3	--	50	7	--	53	47	--	--
GA-2	37	7	--	54	--	2	35	54	11	--
GA-3	37	5	57	1	--	--	62	24	--	14
GA-4	41	4	55	--	--	--	51	25	7	17
GA-5	12	1	87	--	--	--	50	17	8	25
GA-6	84	7	1	--	8	--	82	12	--	6
GA-7	70	8	18	--	4	--	76	16	1	7
GA-8	16	--	84	--	--	--	88	6	--	6
GA-9	34	7	59	--	--	--	59	26	6	9
GA-10	30	6	64	--	--	--	43	47	3	6
GA-11	53	9	38	--	--	--	43	49	4	4
GA-12	59	11	30	--	--	--	31	59	10	--
GA-13	48	14	--	38	--	--	27	65	8	--
GA-14	40	8	52	--	--	--	13	75	--	12
GA-15	40	10	2	48	--	--	--	95	--	5

#### A) Mineralogía total

Las muestras estudiadas en Gabasa están constituidas por filosilicatos, carbonatos, cuarzo y como traza se encuentra el feldespato y la sílice amorfa. Esta última fase, formada probablemente por ópalo-A y no detectado por XRD, ha sido revelada por los contenidos inusualmente importantes de  $\text{SiO}_2$  en algunas muestras, que no pueden ser explicados más que por la presencia de esta fase. El análisis semi-cuantitativo indica que la fase mineralógica más abundante en estas muestras está formada generalmente por los carbonatos, que son fundamentalmente del tipo calcita, con porcentajes que oscilan entre el 1% y 87%, salvo para algunas muestras, tomadas en la base y techo de la serie, que contienen dolomita con porcentajes que van del 1% al 54%. El cuarzo no sobrepasa en general el 10%, mientras que los filosilicatos varían entre el 12% y 84%.

#### B) Mineralogía de las arcillas

Las fases mineralógicas presentes en la fracción arcillosa son: illita e interestratificados



illita/esmectita, paligorskita, esmectita aluminica y esmectita magnésica. Sus proporciones y variación vertical a lo largo de la serie están indicadas en la tabla V.4.1 y en la figura V.4.3.

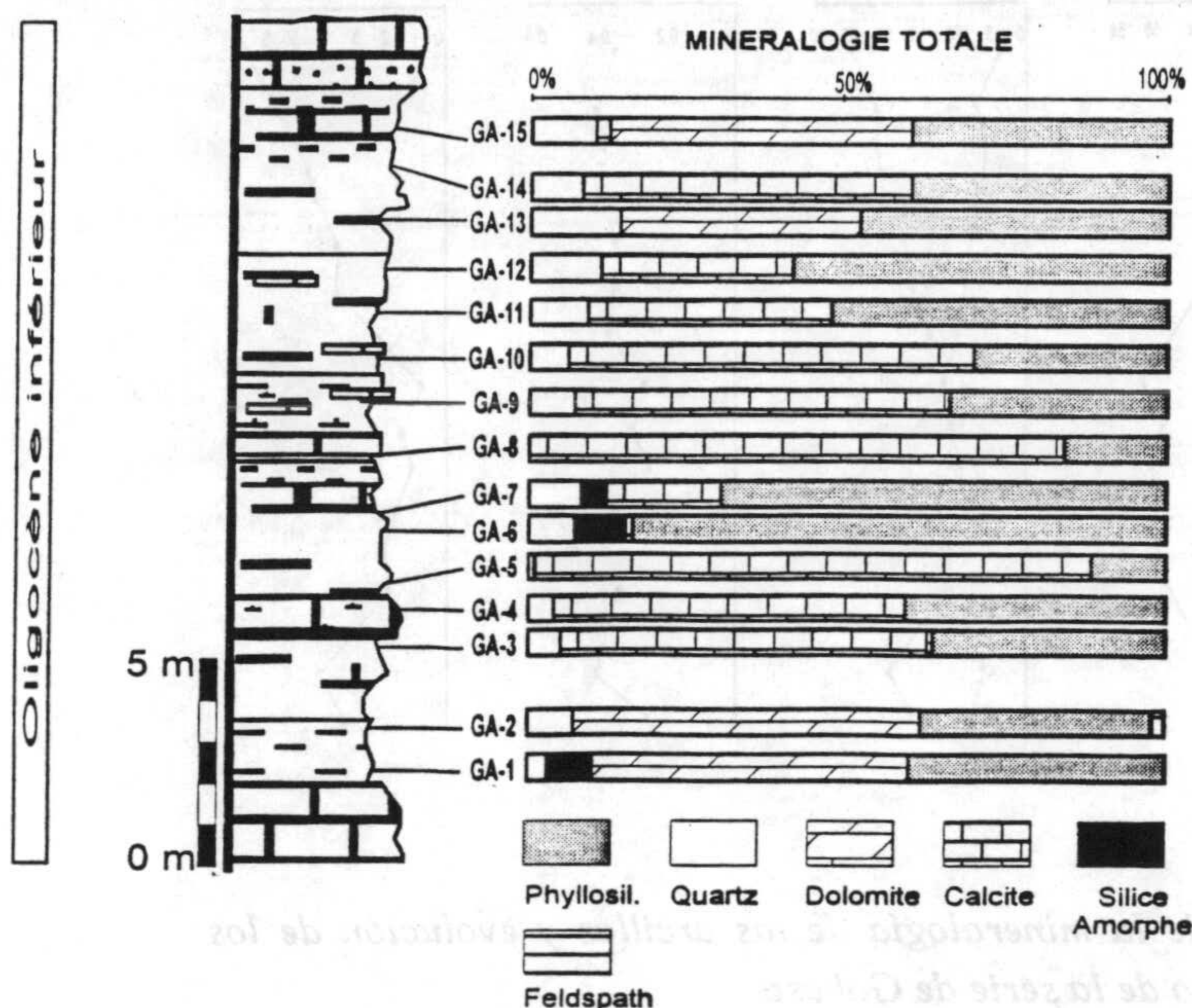


Figure V.4.2. Litología y distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie de Gabasa

La paligorskita y la illita más las interestratificaciones de illita/esmectita son los filosilicatos dominantes en todas las muestras. Las proporciones de estas dos fases en la fracción arcillosa varían, respectivamente, entre el 13% y 88% y del 6% al 95%, pudiendo alcanzar la primera hasta el 69% de la muestra total (GA-6). La esmectita aluminica no sobrepasa en general el 10%, mientras que la magnésica presenta porcentajes entre el 4% y 25%.

#### V.4.1.4. Resultados geoquímicos

##### A) Elementos mayores

Los resultados del análisis químico de los elementos mayores, en las muestras de Gabasa, se recogen en la tabla V.4.2. Estos análisis han sido realizados sobre la fracción arcilla, y expresados en porcentajes en óxidos.

Los contenidos en  $\text{SiO}_2$  presentan un rango de variación bastante importante, oscilando entre 50% y 56%. La sílice, relacionada generalmente con el cuarzo y los filosilicatos, está presente también como sílice amorfa.

El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oscila entre 9% y 25%. Las muestras con contenidos más elevados (GA-12 a GA-15) corresponden a los niveles más ricos en illita. Evoluciona paralelamente al contenido en  $\text{K}_2\text{O}$ . Este último varía entre 1 y 7%, estando presente en la estructura de la illita e interestratificados illita/esmectita. Por otra parte, el CAO presenta valores bajos, entre 0.26 y 0.52%.



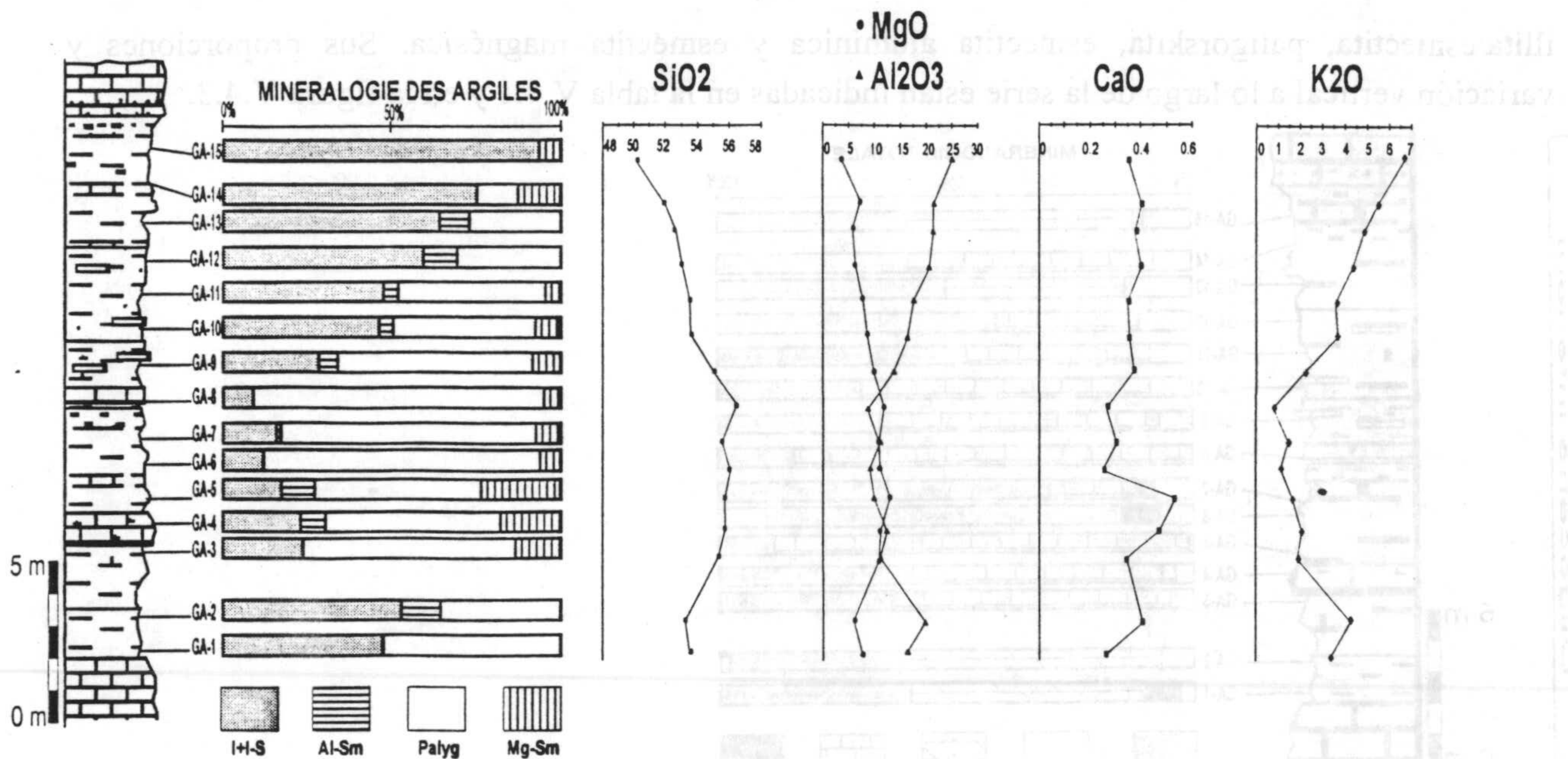


Figura V.4.3. Distribución vertical de la mineralogía de las arcillas y evolución de los elementos químicos mayores a lo largo de la serie de Gabasa

Tabla IV.26. Composición química en elementos mayores de las muestras de Gabasa.

Echantillon	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	k2O	TiO2	Mn2O3	PPC
GA-1	53.34	16.55	3.94	7.02	0.26	0.15	3.45	0.22	0.04	14.56
GA-2	53.15	19.16	4.01	5.85	0.40	0.31	4.02	0.30	0.05	12.47
GA-3	55.20	11.39	3.39	11.02	0.34	0.12	1.89	0.15	0.04	15.98
GA-4	55.54	11.97	3.31	11.11	0.46	0.22	1.90	0.18	0.04	14.90
GA-5	56.12	10.34	3.05	12.82	0.52	0.21	1.49	0.16	0.04	14.91
GA-6	55.83	9.70	3.54	10.76	0.26	0.09	1.09	0.10	0.04	17.99
GA-7	55.61	10.49	3.54	10.54	0.29	0.11	1.36	0.12	0.04	17.34
GA-8	56.23	8.59	3.50	11.24	0.26	0.08	0.68	0.08	0.04	18.67
GA-9	54.86	13.30	3.61	9.42	0.36	0.19	2.28	0.18	0.04	15.33
GA-10	53.58	16.45	3.75	7.93	0.35	0.19	3.47	0.24	0.04	13.62
GA-11	53.49	17.07	3.85	7.28	0.35	0.22	3.56	0.25	0.04	13.52
GA-12	52.79	19.96	4.04	5.50	0.39	0.30	4.35	0.31	0.05	12.02
GA-13	52.34	20.83	4.08	5.13	0.38	0.29	4.73	0.33	0.05	11.59
GA-14	51.73	20.94	3.79	6.60	0.39	0.20	5.33	0.33	0.04	10.42
GA-15	50.23	25.09	4.12	3.92	0.35	0.23	6.68	0.40	0.05	8.75

El MgO muestra porcentajes entre el 4% y 13%. La riqueza en MgO de las muestras va paralela a su contenido en paligorskita, como así lo reflejan las muestras GA-3, GA-6, GA-7 y GA-8. A pesar de que el MgO se relaciona principalmente con la paligorskita, está en estrecha relación igualmente con las esmectitas de naturaleza magésica, como es el caso de las muestras GA-4 y GA-5. El MgO mantiene un comportamiento inverso al del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a lo largo de la serie, mientras que evoluciona de forma similar que la sílice.

B) Los elementos traza

Los resultados del análisis de todo el cortejo de elementos traza se expresan en la tabla V.4.3. La correlación de todas las variables geoquímicas y mineralógicas indica lo siguiente:



- (1) Los elementos Cr, V, Co, Ni, Y, Li, Ba, Zn, Rb, Zr, Nb, Sn, Tl, Cs, Hf, Th, U, Be, Sc y Ga correlacionan muy bien entre ellos ( $0.80 < r < 0.98$ ). Presentan igualmente una buena correlación, tanto con las REE como con los filosilicatos detríticos ( $r > 0.8$ ).
- (2) El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta una fuerte correlación con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  ( $r=0.98$ ), con  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  ( $r=0.8$ ), así como con el cuarzo ( $r=0.82$ ). Además, estos elementos mayores correlacionan perfectamente con los elementos traza de transición y con las tierras raras ( $0.85 < r < 0.98$ ).
- (3) Todos los lantánidos (REE) se comportan de forma análogo ( $r > 0.95$ ), acumulándose generalmente en los filosilicatos detríticos (ilita, interestratificados ilita-esmectita), con una  $r = 0.89$ .
- (4) El cuarzo correlaciona con los filosilicatos detríticos ( $r = 0.81$ ).

Tabla V.4.3. Composición química en elementos traza (ppm) de las muestras de Gabasa.

Echantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
GA-1	14.3	7.0	111.8	312.1	54.8	39.2	85.9	9.9	27.6	15.2	102.3	51.7	7.7
GA-3	14.5	3.6	227.1	261.7	19.2	21.2	67.7	19.6	21.6	9.4	51.5	39.7	5.5
GA-5	4.8	3.2	1288.5	53.0	6.6	6.1	62.2	8.1	8.0	1.9	13.3	10.4	2.6
GA-6	16.6	5.3	347.6	64.2	36.6	44.5	79.7	14.2	35.1	8.2	74.2	72.9	10.7
GA-7	13.6	5.2	198.6	55.0	42.0	57.2	79.9	24.1	51.4	9.1	88.0	65.4	10.0
GA-9	10.6	4.9	385.4	88.9	35.5	25.2	64.9	7.4	32.5	14.2	51.5	46.0	6.9
GA-11	24.5	8.4	239.7	359.7	54.9	44.6	127.0	18.6	42.1	18.9	121.6	83.0	9.4
GA-12	27.5	11.1	385.0	607.7	85.8	61.9	118.6	23.2	53.3	17.8	149.7	89.7	11.7
GA-13	21.6	12.6	200.5	323.8	62.4	43.4	100.2	21.3	37.0	16.6	114.1	78.8	9.0
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Tl	Pb	
GA-1	7.1	1.5	7.3	1.3	1.7	10.3	11.4	1.0	0.4	2.5	0.6	12.4	
GA-3	4.5	1.1	4.4	0.8	1.1	9.0	6.1	0.7	0.1	1.4	0.3	14.3	
GA-5	1.2	0.8	1.1	0.8	0.4	5.1	1.5	9.7	0.2	0.5	0.1	2.7	
GA-6	8.5	2.1	7.5	1.3	1.8	9.6	13.6	1.2	0.2	3.0	0.4	11.8	
GA-7	9.4	1.9	7.8	1.3	2.3	11.6	12.6	1.1	0.2	2.8	0.4	29.9	
GA-9	4.9	1.3	5.2	0.7	1.1	9.1	7.2	0.9	0.4	1.5	0.3	10.1	
GA-11	8.4	2.4	8.5	1.5	2.3	11.1	14.7	1.9	0.1	2.7	0.7	15.8	
GA-12	9.1	2.5	9.7	1.8	2.4	12.8	19.3	1.7	0.7	3.1	0.8	15.2	
GA-13	8.4	2.5	8.7	1.9	1.8	9.0	12.8	1.1	0.7	2.8	0.6	17.3	

### C) Las tierras raras

Los análisis de las tierras se recogen en la tabla V.4.4. En general, cuando estos contenidos se normalizan a NASC, se obtienen curvas prácticamente horizontales, siendo de 0.3 a 0.9 veces el contenido de las NASC. Estas curvas serán comentadas más en detalle en el capítulo siguiente.

Tabla V.4.4. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras de Gabasa.

Echantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
GA-1	21.2	44.2	5.1	19.3	3.9	0.9	4.6	0.5	2.6	0.5	1.5	0.2	1.3	0.2
GA-3	14.0	28.0	3.4	12.5	2.5	0.6	2.9	0.3	1.6	0.3	1.0	0.1	0.8	0.1
GA-5	2.1	5.1	0.5	1.8	0.3	0.1	0.4	0.1	0.3	0.1	0.2	0.0	0.1	0.0
GA-6	12.0	44.7	2.9	10.5	1.9	0.3	2.4	0.3	1.4	0.3	0.9	0.1	0.8	0.1
GA-7	14.4	32.6	3.6	13.1	2.5	0.4	2.9	0.3	1.6	0.3	1.0	0.1	0.9	0.1
GA-9	19.8	34.9	4.6	17.7	3.6	0.7	4.2	0.5	2.4	0.5	1.4	0.2	1.1	0.2
GA-11	27.8	56.9	6.8	25.1	5.0	1.1	5.8	0.7	3.2	0.7	1.9	0.3	1.6	0.3
GA-12	27.8	56.4	6.7	25.1	4.9	1.2	5.5	0.6	3.1	0.7	1.9	0.3	1.6	0.3
GA-13	23.9	49.5	5.8	21.5	4.3	0.9	4.8	0.6	3.0	0.6	1.8	0.2	1.5	0.2



#### V.4.1.5. Los resultados de los microanálisis puntuales

La composición de las paligorskitas de Gabasa ha sido determinada después de haber efectuado alrededor de 30 análisis puntuales sobre paquetes de fibras de paligorskita, apreciándose la variación composicional existente en el seno de la misma muestra. La composición química general de las paligorskitas de Gabasa se ha calculado a partir de la media ponderada de todas las muestras estudiadas. Las fórmulas estructurales están dadas por 42 cargas negativas.

La fórmula estructural media de las paligorskitas de Gabasa, calculada a partir de la media ponderada de las composiciones químicas de todas las muestras analizadas, es la siguiente:

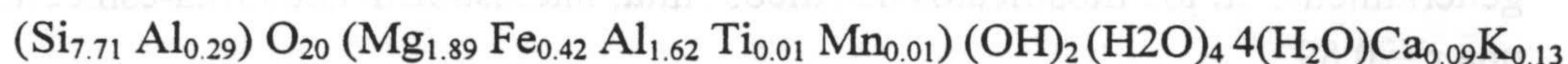


Tabla V.4.5. Fórmulas estructurales de las paligorskitas de Gabasa

		Couche tétraéd.		Couche Octaédrique			Interfoliaire			
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
GA-6	1	6.20	1.80	2.93	0.92	0.87	0.00	0.00	0.14	0.00
	2	7.83	0.17	2.04	0.44	1.59	0.00	0.00	0.00	0.00
	3	7.84	0.16	1.90	0.47	1.58	0.08	0.00	0.00	0.09
	4	7.87	0.13	1.90	0.45	1.66	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	7.91	0.09	1.83	0.44	1.67	0.00	0.00	0.02	0.00
	6	7.70	0.30	1.72	0.49	1.69	0.08	0.00	0.00	0.17
	7	7.79	0.21	1.70	0.46	1.67	0.05	0.00	0.04	0.14
	8	7.89	0.11	1.87	0.44	1.58	0.06	0.00	0.02	0.10
	9	7.55	0.45	1.96	0.45	1.65	0.00	0.00	0.00	0.24
	Moyenne	7.62	0.38	1.98	0.51	1.55	0.03	0.00	0.02	0.08
GA-7	1	7.70	0.30	2.04	0.38	1.58	0.04	0.00	0.02	0.15
	2	7.77	0.23	1.96	0.38	1.65	0.04	0.00	0.00	0.12
	3	7.91	0.09	1.72	0.45	1.70	0.00	0.00	0.00	0.20
	4	7.75	0.25	2.03	0.39	1.64	0.01	0.00	0.00	0.09
	5	7.82	0.18	1.90	0.40	1.64	0.07	0.00	0.00	0.15
	6	7.76	0.24	1.94	0.38	1.67	0.04	0.00	0.00	0.14
	7	7.83	0.17	1.96	0.40	1.64	0.00	0.00	0.00	0.13
	8	7.78	0.22	1.99	0.34	1.69	0.00	0.00	0.00	0.16
	Moyenne	7.79	0.21	1.94	0.39	1.65	0.03	0.00	0.00	0.14
GA-3	1	7.17	0.83	1.51	0.45	1.77	0.12	0.05	0.11	0.37
	2	7.56	0.44	2.00	0.44	1.62	0.04	0.00	0.01	0.16
	3	7.72	0.28	1.82	0.36	1.63	0.11	0.02	0.06	0.16
	4	7.37	0.63	2.07	0.65	1.36	0.12	0.04	0.00	0.16
	5	7.66	0.34	1.93	0.39	1.48	0.41	0.00	0.00	0.05
	6	7.42	0.58	1.81	0.33	1.40	0.79	0.00	0.00	0.20
	7	7.68	0.32	1.93	0.35	1.71	0.05	0.00	0.00	0.17
	Moyenne	7.51	0.49	1.87	0.42	1.57	0.23	0.02	0.02	0.18

#### V.4.1.6. La micromorfología

Las paligorskitas de este afloramiento se presentan en agregados de forma redondeada, de tamaño comprendido entre 5 y 10  $\mu\text{m}$  (lámina V.16, A), en masas de fibras de tamaño muy pequeño ( $< 0.5 \mu\text{m}$ ), sin ninguna orientación (B), o bien bajo formas de conjunto de fibras entrelazadas, de tamaño comprendido entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  (C y D). Eventualmente, las fibras se presentan como cristales más gruesos y bien individualizados (E). Se han encontrado, igualmente, cristales idiomorfos de calcita diagenética en las cavidades (F).

En el TEM las fibras aparecen como "baguettes" asociados a los minerales laminares y, a veces, a cristales de calcita.



## V.4.1.7. La granulometría

El estudio granulométrico se ha efectuado sobre las muestras más ricas en paligorskita. Las mismas nos han permitido clasificar las partículas fibrosas, según la variación de su tamaño, y así determinar su distribución según los intervalos de tamaño bien determinados. Por otra parte, los valores establecidos para la longitud media de las fibras de paligorskita de Gabasa, están en concordancia con lo que se puede observar en las fotos de SEM. Los resultados estadísticos de este estudio se exponen en la tabla V.4.6.

Tabla V.4.6. Intervalos de distribución del tamaño de las fibras de paligorskita y sus longitudes medias, en las muestras de Gabasa.

Intervalle (microns)	GA-7		GA-6	
	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)
0 -1	50.65	50.65	56.62	56.62
1 -2	24.50	75.14	24.97	81.59
2 -3	7.65	82.79	6.75	88.34
3 -4	6.24	89.03	4.91	93.25
4 -5	4.38	93.41	2.77	96.02
5 -6	2.33	95.74	1.47	97.48
6 -7	1.46	97.20	0.87	98.35
7 -8	0.61	97.81	0.46	98.80
8 -9	0.55	98.35	0.23	99.03
9 -10	0.34	98.70	0.22	99.25
10 -20	1.11	99.81	0.61	99.86
20 -30	0.12	99.93	0.11	99.97
30 -40	0.04	99.97	0.02	99.99
40 -50	0.01	99.98	0.01	100.00
50 -60	0.01	100.00	0.00	100.00
60 -70	0.00	100.00	0.00	100.00
<b>Longueur moyenne</b>	<b>1.87 microns</b>		<b>1.56 microns</b>	

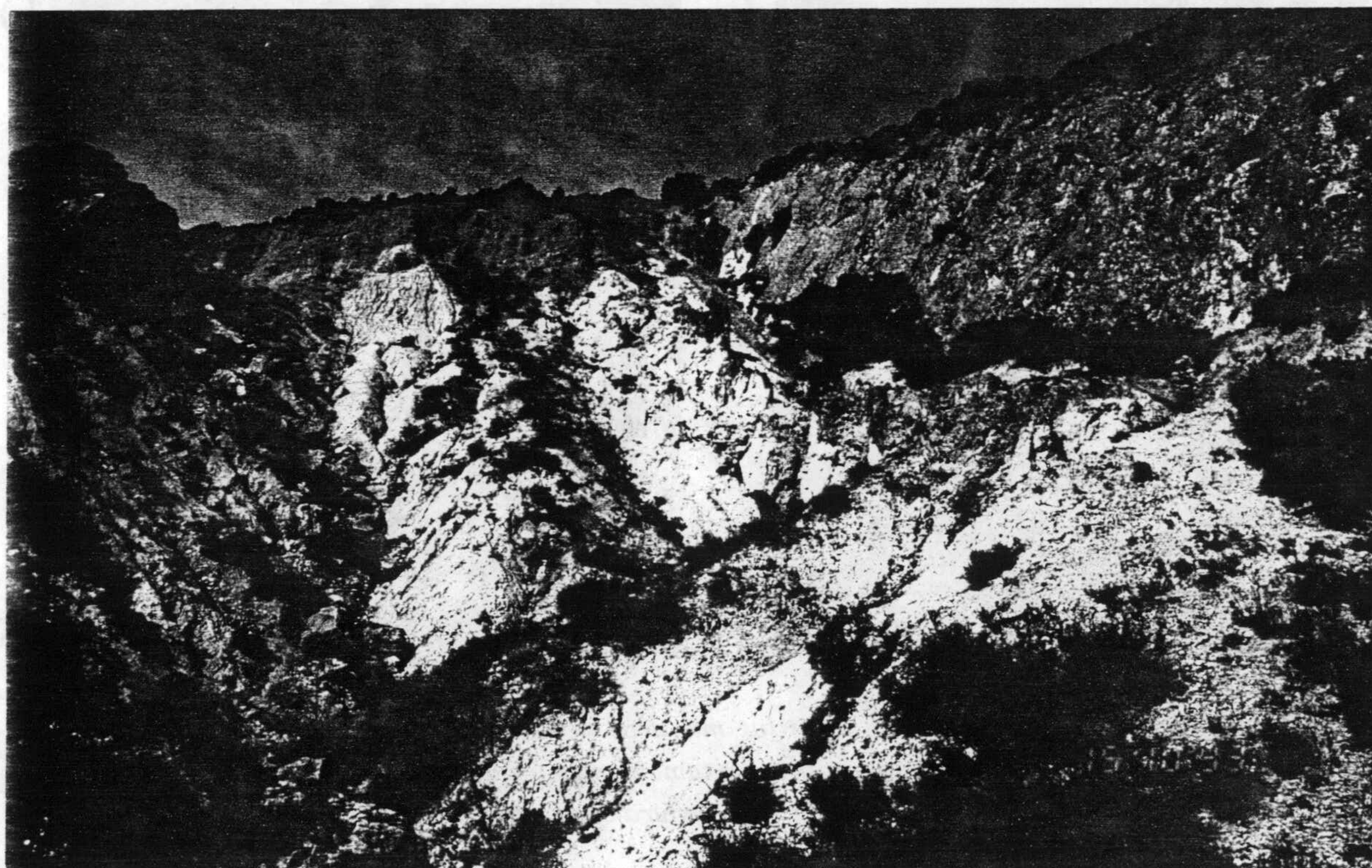


Lámina V.17. Aspecto general del afloramiento muestreado en Gabasa.



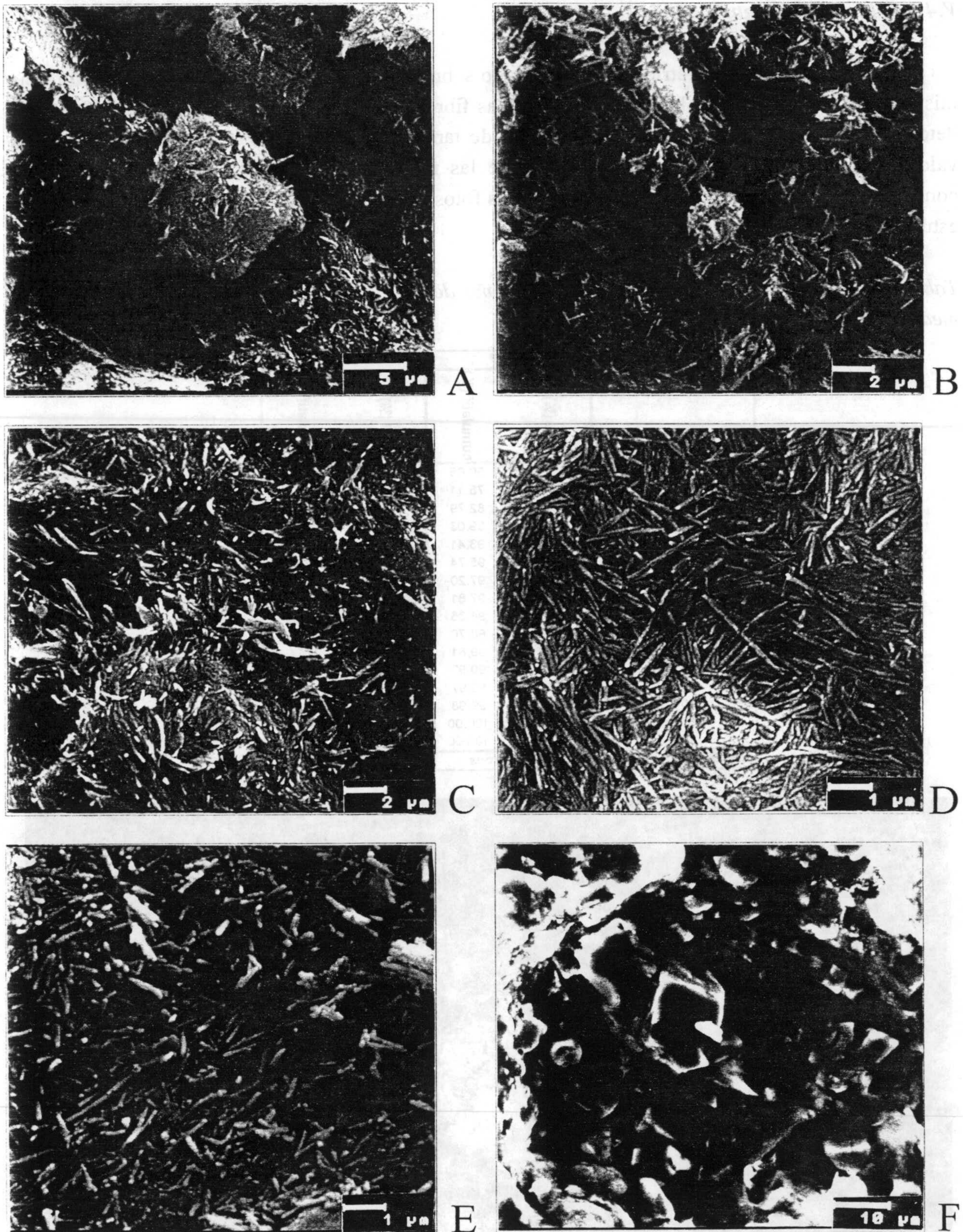


Lámina V.16. Texturas observadas al SEM en las muestras de Gabasa. A) Fibras formando agregados redondeados, GA-6; B) Masas formadas por fibras de tamaño muy pequeño, GA-6; C y D) Aspecto en masas entrelazadas de fibras de paligorskita, GA-7; E) Una textura con partículas más gruesas e individualizadas, GA-6; F) Cristales idiomorfos de calcita, GA-13.



## V.5. LOS CORTES DE TÚNEZ MERIDIONAL: LA ZONA ORIENTAL DE LA CADENA NORD DES CHOTTS.

Al sur de Túnez han sido estudiados dos cortes pertenecientes a la serie detrítica continental Eocena de la formación Bou-Loufa a lo largo de la cadena Nord des Chotts.

### V.5.1. El corte de Chebket Bou-Loufa

#### V.5.1.1. Localización geográfica y geológica

Este corte se sitúa a 25 Km al NO de la ciudad de El Hamma, más exactamente en Chebket Bou-Loufa. Su localización geográfica y geológica se muestra en la figura IV.11.

La serie estudiada en este sector es de edad Eoceno, y forma parte del Eoceno continental de la formación Bou-Loufa que se extiende a lo largo de la cadena Nord des Chotts (*cf.* Abdeljaoued, 1983).

El Eoceno continental de Chebket Bou-Loufa, al SE de Gafsa, está constituido por arcillas arenosas rojizas, lentes conglomeráticas y calizas dolomíticas. Reposa discordantemente sobre las arcillas y las calizas de edad Campaniense de la formación Aleg. El conjunto de la serie aflora con más de 150 metros de espesor. Estos sedimentos han sido depositados en un ambiente evaporítico confinado, con clima árido o semi-árido.

#### V.5.1.2. Descripción litológica

El corte estudiado es de un espesor del orden de 60 m. Está formada por una alternancia de niveles de calizas y margas. Estas últimas tanto de color blanco como de color rojo. La serie reposa sobre un banco calizo datado como Coniacense (Lámina V. 20).

#### V.5.1.3. Resultados mineralógicos

La litología del corte y la mineralogía total de las muestras estudiadas están recogidas en la figura V.5.1. Los minerales identificados en la muestra total, así como en la fracción arcilla y sus proporciones son los que se presentan en la tabla V.5.1. Las trazas identificadas en la fracción arcillosa no han sido tenidas en cuenta.

#### A) Mineralogía total

Las muestras Bou-Loufa están formadas por filosilicatos, carbonatos, cuarzo, yeso y trazas de feldespatos. En el seno de estas muestras los filosilicatos varían entre 20% y 27%. Los carbonatos, representados por la calcita y la dolomita, forman una parte bastante importante a nivel de estas serie, siendo generalmente la fase mineralógica más abundante, salvo en la muestra BL1, que contiene un 17% de calcita. Los valores de la calcita oscilan entre 10% y 62%, sólo la muestra BL5 no contiene. La dolomita varía entre 11% y 77%, y está ausente en el seno de las muestras BL1 y BL6. El cuarzo está presente con valores normalmente no superiores a 13%, salvo al nivel de la muestra BL1, tomada en la base de la serie, donde alcanza el 42%. El feldespatos y el yeso han sido



detectados solamente en algunas muestras en cantidades traza. El primero varía entre 2% y 3%, mientras la segunda está en una proporción del orden del 1%, a excepción de la muestra BL1, que contiene un 20%.

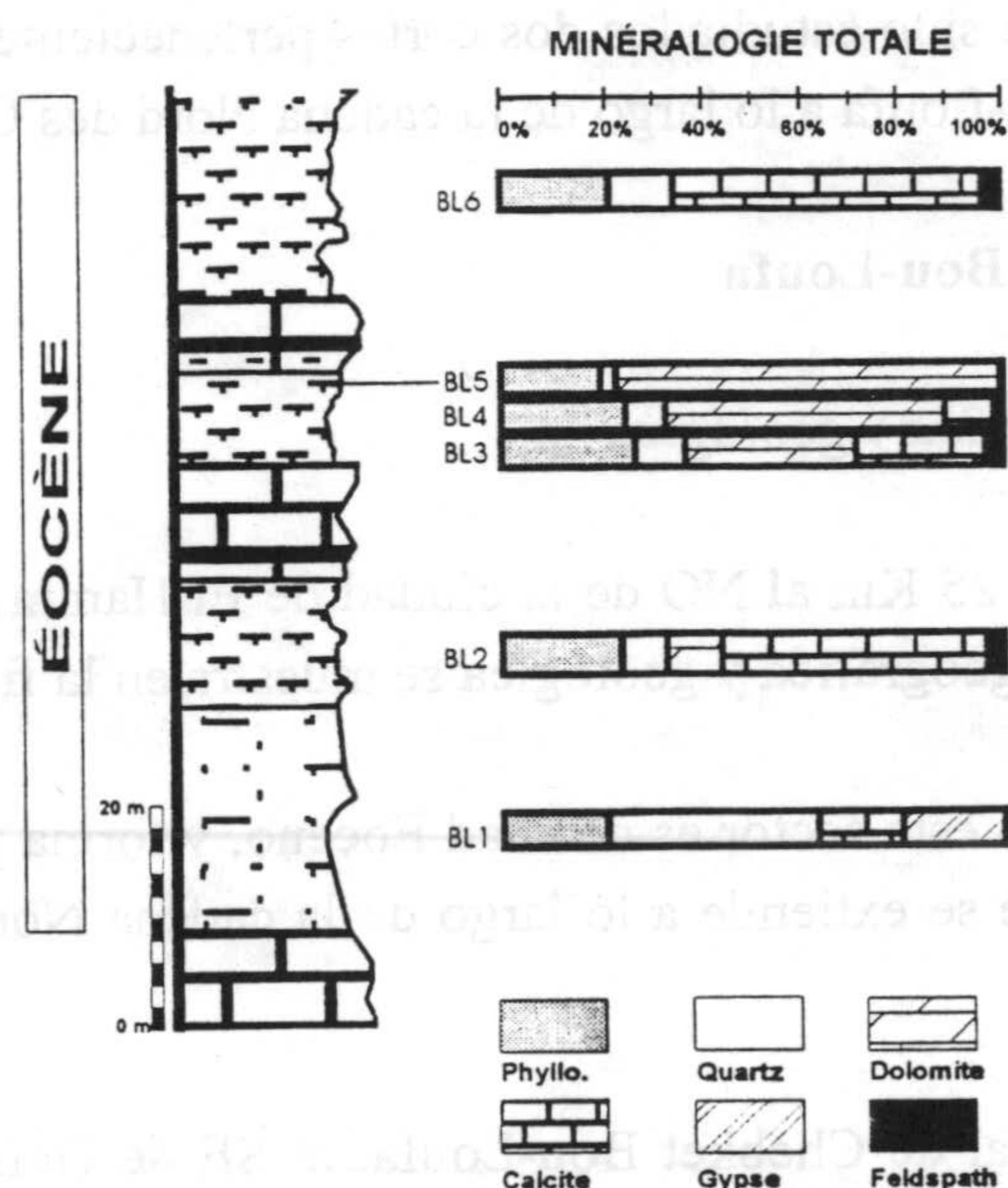


Figura V.5.1. Litología y distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie de Bou-Loufa.

Tabla V.5.1. Composición mineralógica de las muestras de Bou-Loufa.

Échantillon	Minéralogie totale						Minéralogie des argiles			
	Phyllosilicates	Quartz	Dolomite	Calcite	Yeso	Feldspath	Palygorskite	Illite	Kaolinite	Al-Smectite
BL1	21	42	-	17	20	-	36	30	27	7
BL2	24	9	11	53	1	2	58	36	1	5
BL3	27	10	34	26	-	3	56	30	6	8
BL4	25	8	56	10	1	-	87	12	-	1
BL5	20	3	77	-	-	-	77	19	-	4
BL6	22	13	-	62	-	3	83	11	4	2

B) Mineralogía de las arcillas

Los minerales que forman la fracción arcillosa son: palygorskita, illita, esmectita alumínica y caolinita. La figura V.5.2. presenta la distribución vertical de estos minerales a lo largo de la serie, así como la evolución de los elementos químicos mayoritarios.

Los resultados indican que la fase mineralógica dominante está formada por la palygorskita, que está en cantidades superiores al 50% en la fracción arcillosa de las muestras analizadas, a excepción de la muestra BL1, que contiene un 36%. Los porcentajes de este mineral oscilan entre



36% y 87%. La illita es el segundo componente principal de esta fracción, variando entre 11% y 36%. La esmectita, presente en cantidades traza, varía entre 1% y 8%, y es de naturaleza aluminica. La caolinita está presente sólo en algunas muestras, también como trazas, entre 1% y 6%. Sólo la muestra BL1, en la base de la serie, contiene una cantidad apreciable (27%).

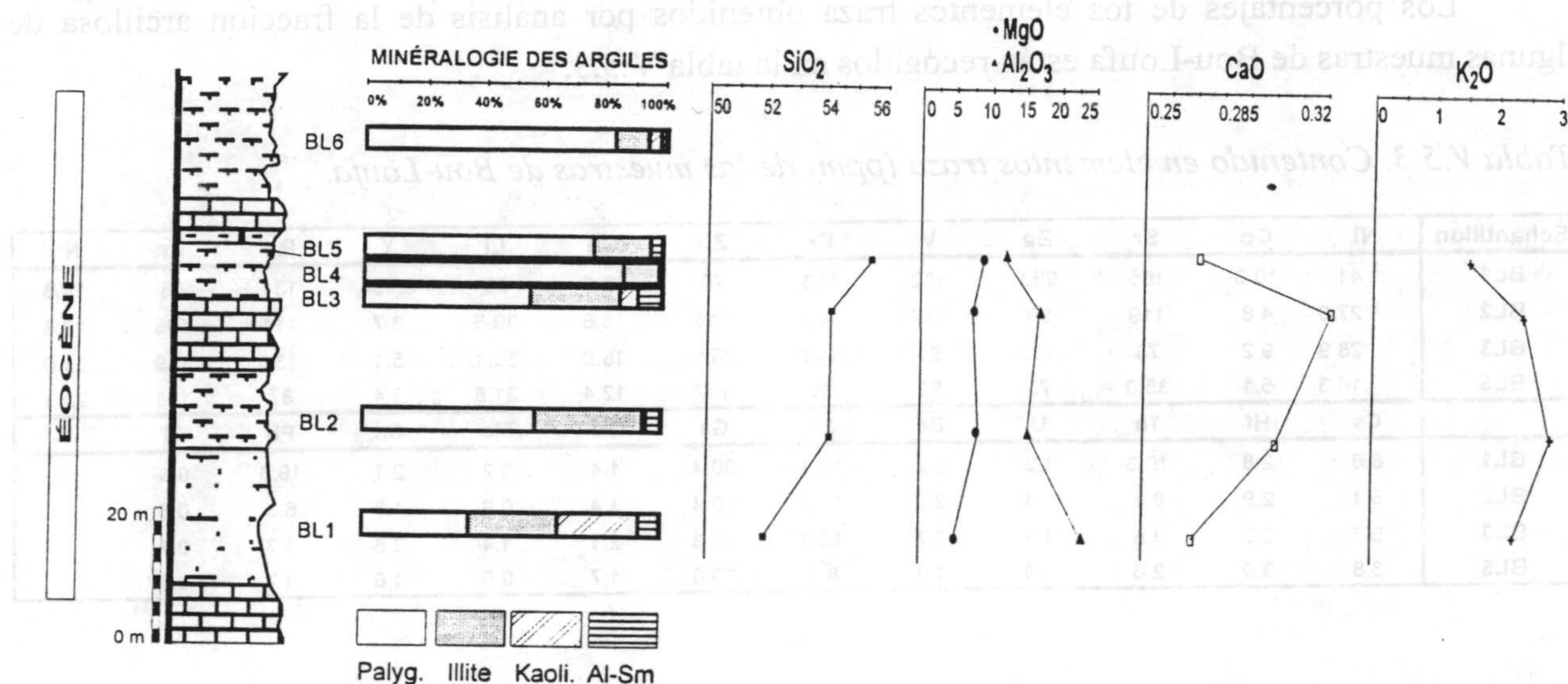


Figura V.5.2. Distribución vertical de la mineralogía de las arcillas y evolución de los elementos químicos mayoritarios a lo largo de la serie de Bou-Loufa.

#### V.5.1.4. Resultados geoquímicos

##### A) Elementos mayoritarios

Los análisis químicos de los elementos mayoritarios en las muestras de Bou-Loufa más ricas en paligorskita fueron realizados en la fracción arcillosa. Los resultados se presentan en la tabla V.5.2., en porcentajes en óxidos. En la figura V.5.2. se muestra su distribución vertical.

Tabla V.5.2. Composición química en elementos mayoritarios de las muestras de Bou-Loufa.

Echantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
BL1	51.99	22.79	2.86	5.08	0.27	0.20	2.29	0.18	0.03	14.04
BL2	54.11	15.43	3.84	7.52	0.30	0.20	2.75	0.21	0.04	15.14
BL3	54.10	16.27	3.63	7.30	0.32	0.22	2.36	0.19	0.04	15.16
BL5	55.33	11.86	3.76	9.06	0.27	0.16	1.60	0.14	0.04	17.23

El contenido en SiO<sub>2</sub> de las muestras de Bou-Loufa está comprendido entre 52% y 55%. El MgO presenta unos porcentajes variables entre 5% y 9%. Ambos elementos evolucionan de forma paralela a lo largo de la serie.

El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oscila entre 12% y 23%, manteniendo un comportamiento opuesto a aquél del MgO a lo largo de toda la serie.



El CaO varía entre 0.27% y 0.32% mientras que el K<sub>2</sub>O presenta porcentajes oscilantes entre 2% y 3%. Este último elemento está en relación bastante estricta con la ilita.

B) Elementos traza

Los porcentajes de los elementos traza obtenidos por análisis de la fracción arcillosa de algunas muestras de Bou-Loufa están recogidos en la tabla V.5.3.

Tabla V.5.3. Contenido en elementos traza (ppm) de las muestras de Bou-Loufa.

Échantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
BL1	41.6	10.3	165	283	132	113	70	12.8	59	9.094	131	88	14.8
BL2	27.8	4.8	119	99	117	105	118	18.6	39.5	3.7	111	108	18.5
BL3	28.9	9.2	73	112	91	108	171	16.0	38.1	5.1	131	159	31.0
BL5	16.3	5.1	35.0	73	89	79	112	12.4	21.8	3.4	87	121	23.3
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Pb	Tl	
BL1	8.6	2.8	10.3	1.3	3.2	13.1	30.4	1.4	5.2	2.1	19.3	0.6	
BL2	5.1	2.9	8.8	1.4	2.2	12.7	22.4	1.4	0.9	1.8	6.3	0.8	
BL3	5.7	3.8	4.6	1.3	2.7	13.0	28.3	2.1	1.4	2.8	6.7	0.7	
BL5	3.8	3.0	2.6	1.0	1.8	8.1	19.6	1.7	0.6	1.6	4.7	0.5	

C) Tierras raras

La tabla V.5.4. muestra las proporciones de tierras raras obtenidas por análisis químico de las arcillas de algunas muestras de la serie de Bou-Loufa.

Tabla V.5.4. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras de Bou-Loufa.

Echantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
BL1	47.54	83.64	7.44	22.92	3.17	0.60	2.23	0.33	1.84	0.36	1.08	0.18	1.18	0.18
BL2	15.62	21.23	2.60	8.15	1.29	0.29	0.89	0.15	0.96	0.21	0.55	0.08	0.58	0.09
BL3	22.17	30.19	3.48	10.80	1.73	0.31	1.17	0.17	1.04	0.19	0.57	0.09	0.62	0.10
BL5	12.45	18.63	2.16	7.13	1.14	0.22	0.75	0.11	0.71	0.15	0.41	0.07	0.48	0.08

V.5.1.5. Resultados de microanálisis puntuales

En algunas muestras de la serie de Bou-Loufa, se realizaron una treintena de microanálisis puntuales a nivel de partículas de paligorskita. Tales análisis nos permiten determinar la variación composicional de las partículas fibrosas en el seno de una misma muestra, así como calcular la fórmula estructural media de las paligorskitas de Bou-Loufa. Las fórmulas están dadas para 42 cargas negativas en el caso de la paligorskita y 22 en los casos de la ilita y la esmectita.

La fórmula estructural media de las paligorskitas de Bou-Loufa, calculadas a partir de la media ponderada de las muestras estudiadas, es la siguiente:

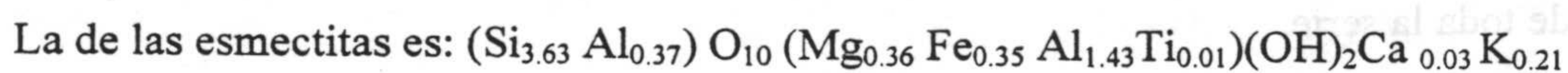
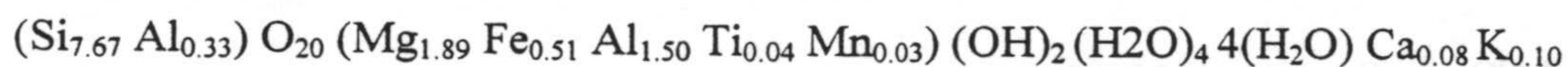




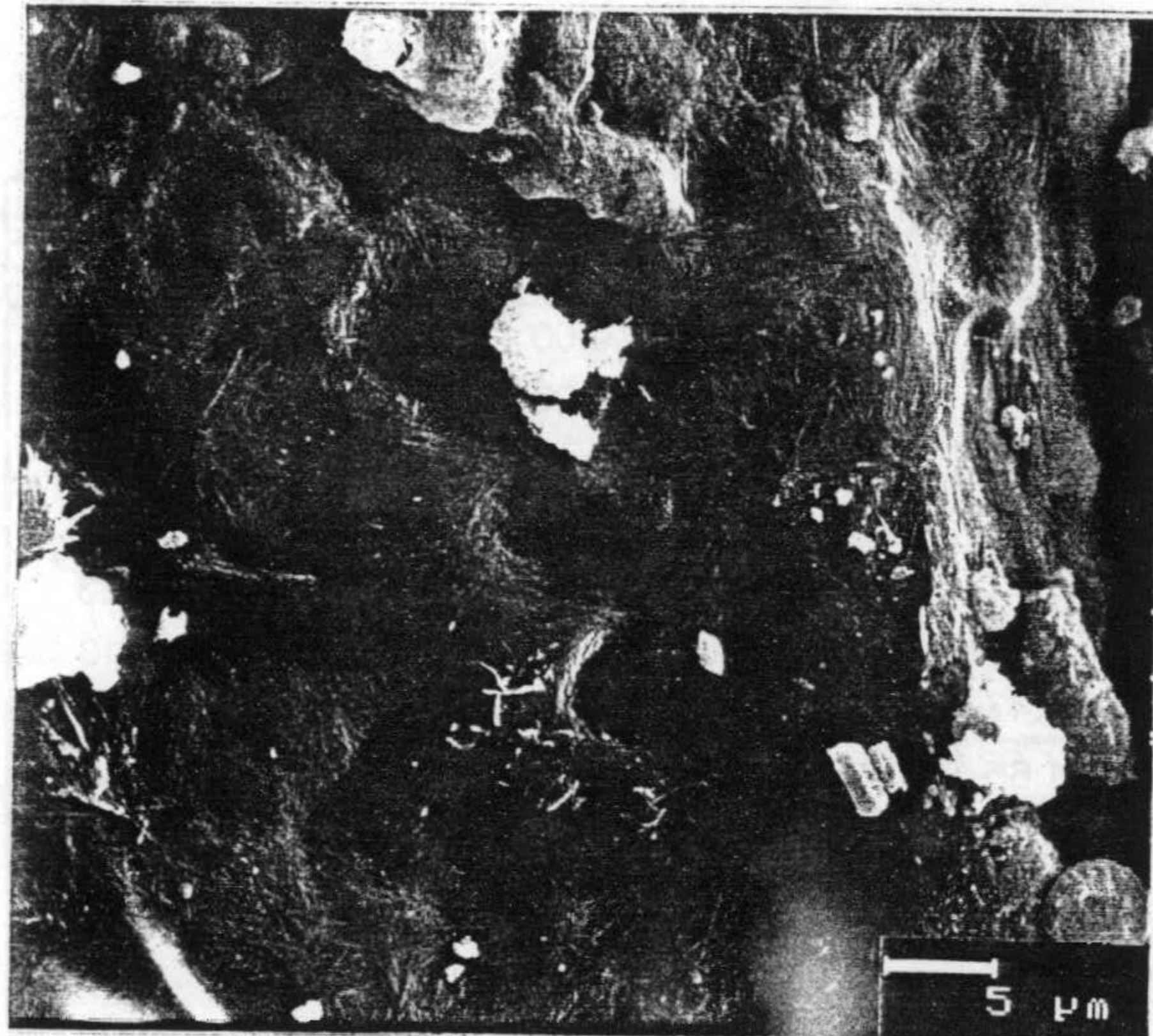
Tabla V.5.5. Fórmulas estructurales de las paligorskitas de Bou-Loufa.

		Couche tétraéd.		Couche octaédrique			Interfoliaire			
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
BL2	1	7.83	0.17	1.77	0.41	1.73	0.05	0.00	0.00	0.09
	2	7.64	0.36	1.90	0.39	1.54	0.12	0.03	0.06	0.24
	3	7.16	0.84	2.11	0.55	1.34	0.09	0.14	0.06	0.26
	4	7.94	0.06	2.12	0.00	1.83	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	7.56	0.44	2.03	0.52	1.12	0.17	0.12	0.16	0.23
	6	7.50	0.50	2.07	0.55	1.28	0.21	0.00	0.08	0.13
	Moyenne	7.61	0.39	2.00	0.40	1.47	0.11	0.05	0.06	0.16
BL3	1	7.66	0.34	2.19	0.28	1.65	0.03	0.06	0.00	0.00
	2	7.95	0.05	1.45	0.24	1.90	0.17	0.00	0.04	0.20
	3	7.74	0.26	2.07	0.15	1.75	0.09	0.00	0.05	0.07
	4	7.67	0.33	2.35	0.34	1.54	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	7.45	0.55	2.32	0.32	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00
	6	7.93	0.07	1.66	0.42	1.74	0.12	0.00	0.00	0.03
	7	7.86	0.14	1.48	0.34	1.91	0.11	0.04	0.00	0.14
	8	7.93	0.07	1.69	0.31	1.89	0.00	0.04	0.00	0.00
	9	7.55	0.45	1.60	0.74	1.59	0.00	0.07	0.00	0.15
	10	7.95	0.05	1.40	0.38	1.96	0.08	0.02	0.00	0.04
	11	7.61	0.39	1.68	0.47	1.69	0.09	0.00	0.08	0.05
Moyenne	7.76	0.24	1.81	0.36	1.75	0.06	0.02	0.02	0.06	
BL5	1	7.75	0.25	2.21	0.63	1.26	0.04	0.00	0.00	0.07
	2	7.61	0.39	1.93	0.78	1.36	0.00	0.04	0.00	0.00
	3	7.19	0.81	2.01	0.91	1.31	0.00	0.00	0.00	0.12
	4	7.79	0.21	1.98	0.40	1.61	0.09	0.00	0.00	0.05
	5	7.26	0.74	1.93	0.99	0.51	0.30	0.21	0.24	0.39
	6	7.89	0.11	1.53	0.63	1.57	0.14	0.00	0.04	0.00
	7	7.94	0.06	1.35	0.86	1.47	0.13	0.00	0.00	0.07
	8	7.69	0.31	2.03	1.02	0.92	0.00	0.00	0.08	0.10
	9	7.31	0.69	2.28	0.74	0.97	0.11	0.06	0.12	0.17
Moyenne	7.60	0.40	1.92	0.77	1.22	0.09	0.03	0.05	0.11	

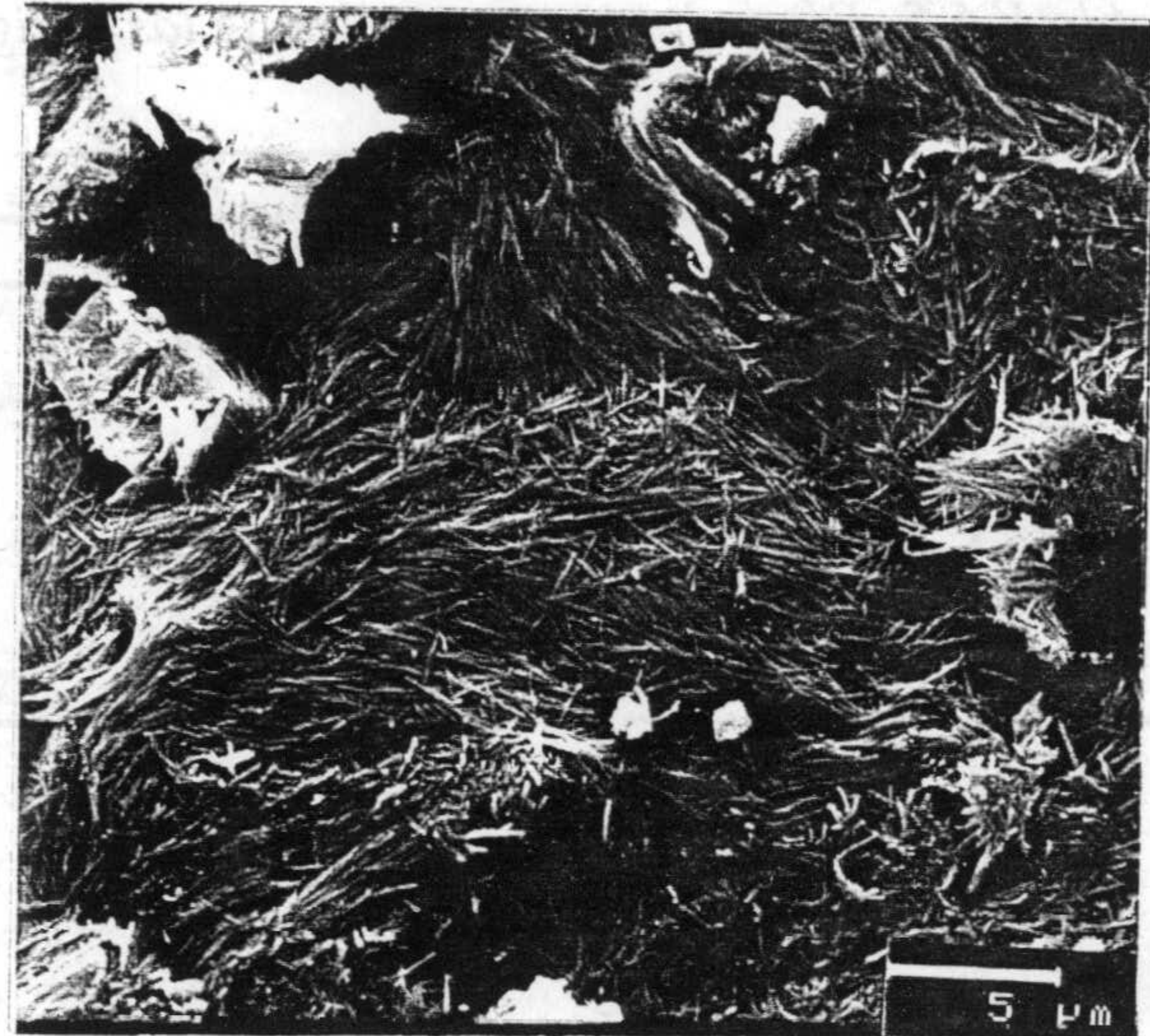
#### V.5.1.6. Micromorfología

Las muestras de Bou-Loufa observadas al microscopio electrónico de barrido muestran una textura con aspecto de tapiz fibroso (lámina V.18, A). A veces aparecen hojas que se descaman del tapiz, constituidas por fibras de paligorskita (B). Esta textura puede estar formada por fibras de longitud comprendida entre 1  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$  (C) o por partículas de longitud mayor, variable entre 2  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$  (D). Parece que existen dos generaciones de dolomita: la primera anterior a la paligorskita (E), y la segunda posterior (F).

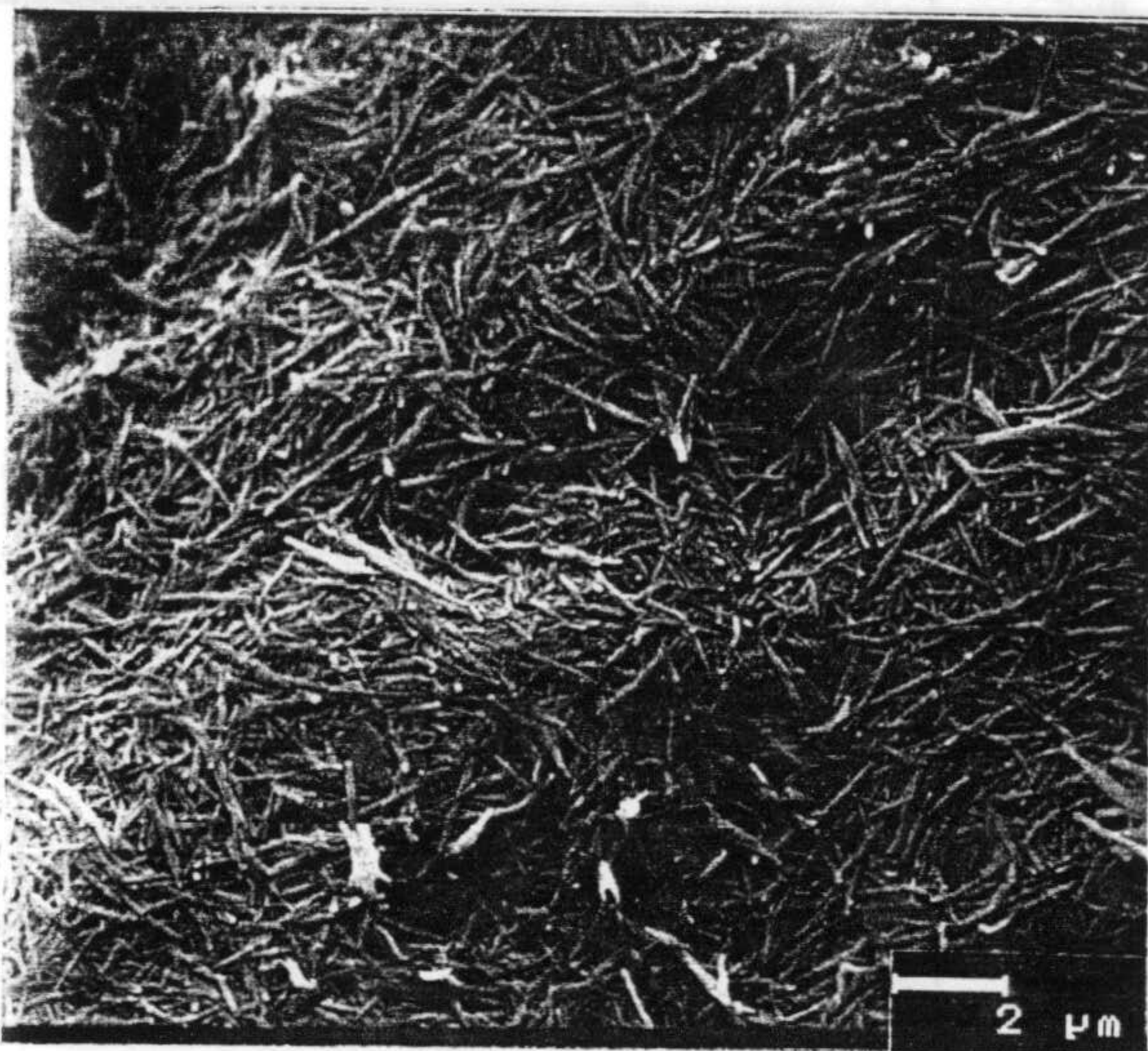




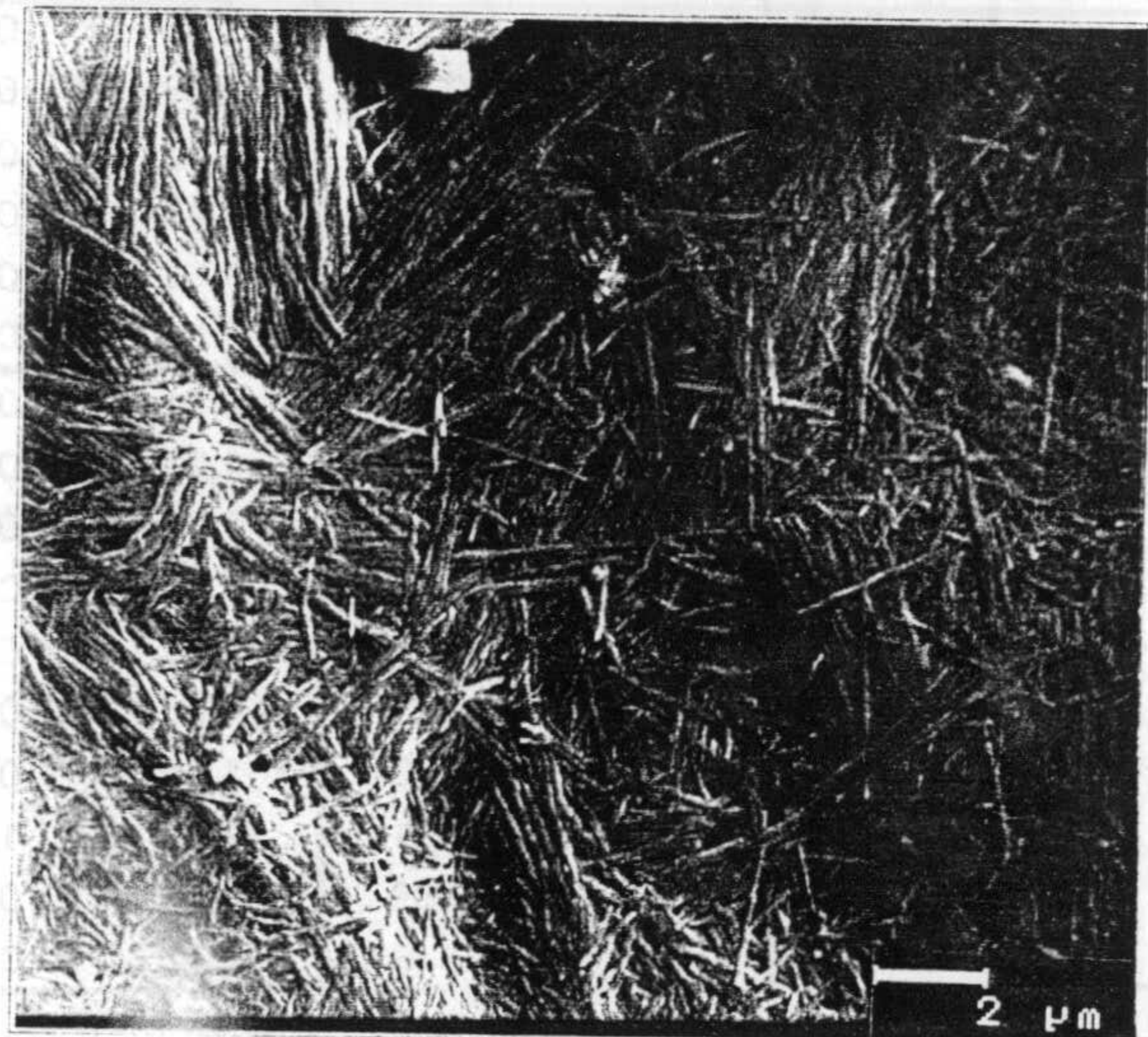
A



B



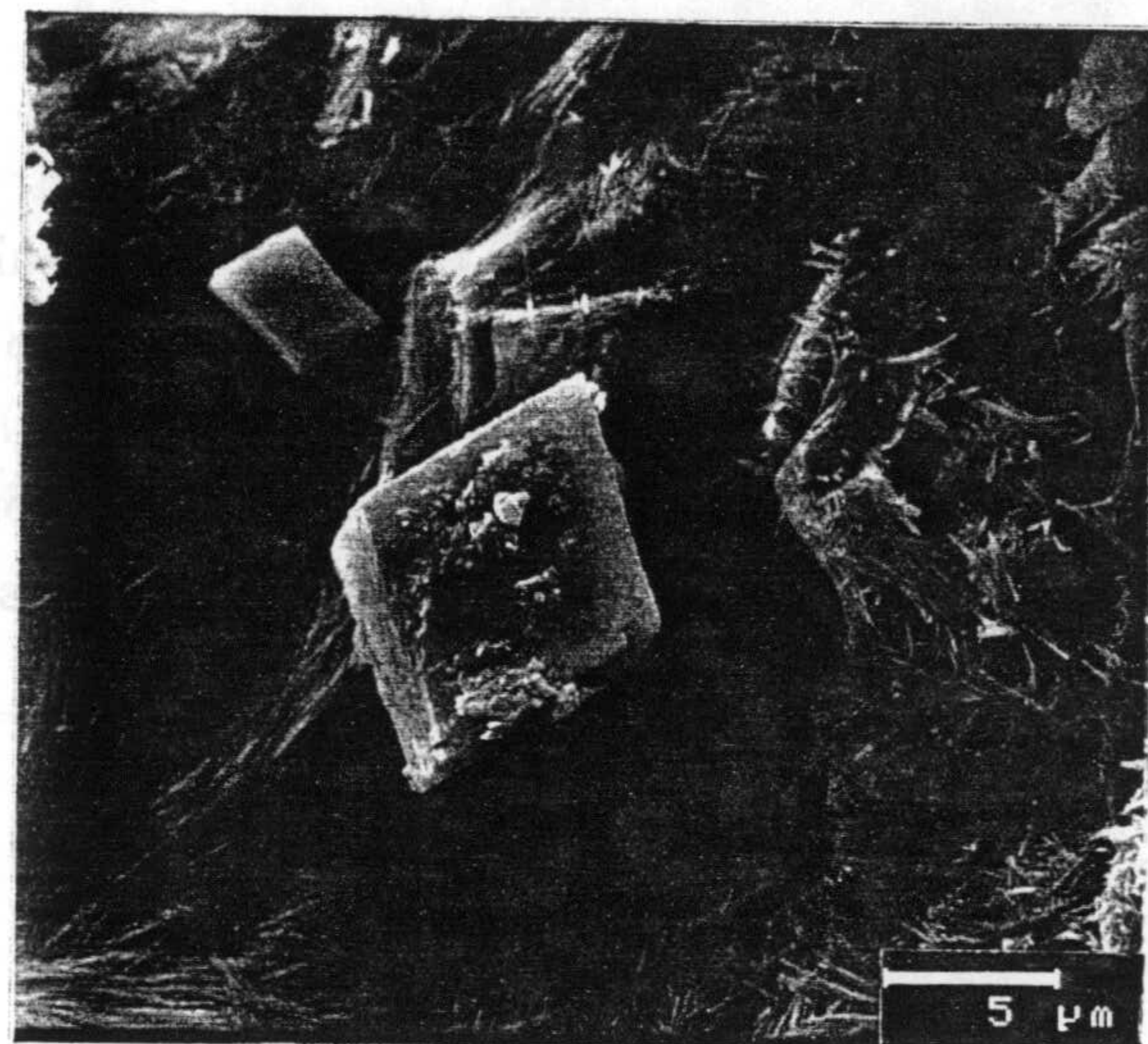
C



D



E



F

Lámina V.18. Aspecto al SEM de las muestras de Bou-Loufa. A) Textura general formada por un tapiz de fibras (BL-3); B) Aspecto mostrando hojas de fibras que se descaman de la textura (BL-4); C) Conjunto entrelazado de fibras de pequeño tamaño (BL-4); D) Morfología en fibras de longitud mayor en aspecto de "bundle-like" (BL-5); E) Cristales de dolomita relleno de huecos y tapizadas con paligorskita (BL-5); F) Cristales idiomorfos de dolomita en una matriz de fibras de paligorskita (BL-4).



Al TEM, las fibras de palygorskite se asocian con minerales laminares (ilita, esmectita y clorita) y óxidos de hierro, tal y como se puede apreciar en a lámina V.19.

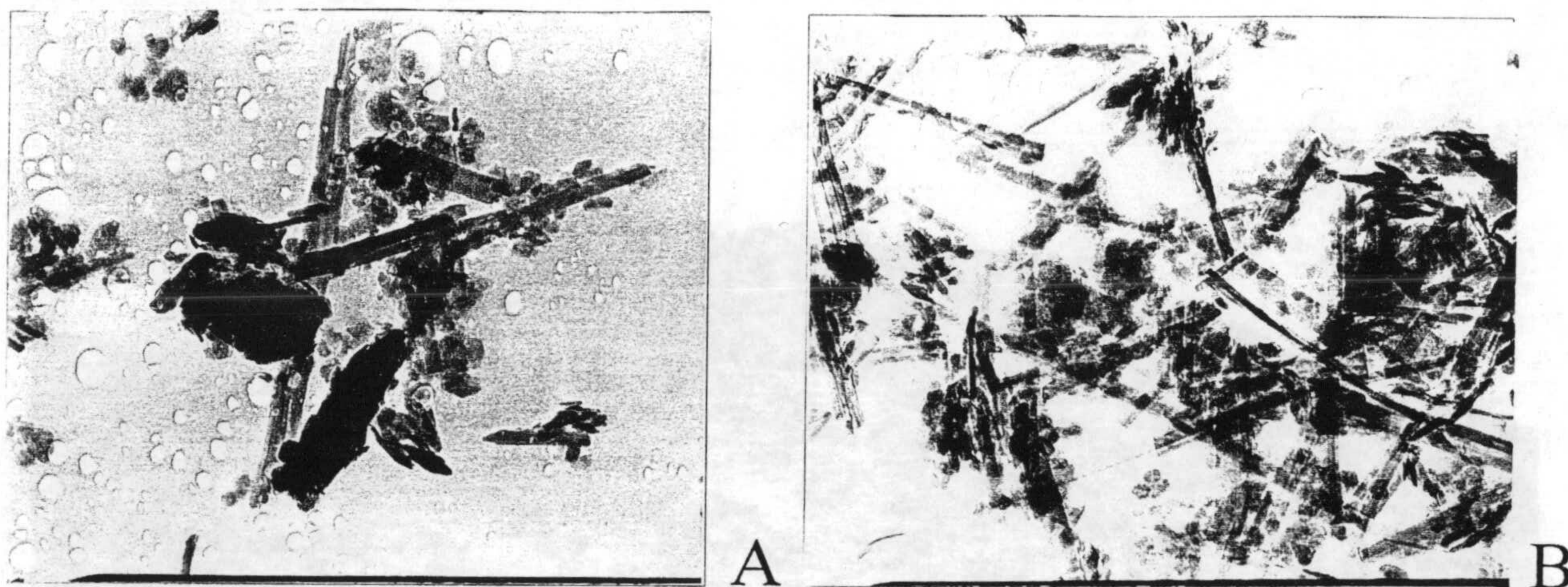


Lámina V.19. Aspecto al TEM de las muestras de Bou-Loufa. A) asociación de fibras de palygorskita con clorita, esmectita y óxido de hierro (BL2, 50000X); B) palygorskitas en presencia de ilitas y de esmectitas (BL3, 50000X).

#### V.5.1.7. Granulometría

El estudio granulométrico de las muestras de Bou-Loufa ha llevado a los resultados que se exponen en la tabla V.5.6. Como se ha dicho anteriormente, estos valores son de la distribución de la longitud de las fibras de las muestras de acuerdo con intervalos de variación de longitud bien definidos, así como sus longitudes medias en cada muestra.

Tabla V.5.6. Intervalos de distribución de la longitud de las fibras de palygorskita y sus longitudes medias en las muestras de Bou-Loufa.

Intervalle(microns)	BL3		BL4		BL5	
	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)
0 -1	74.14	74.14	81.10	81.10	79.18	79.18
1 -2	17.79	91.93	13.43	94.53	16.30	95.48
2 -3	3.99	95.92	2.37	96.90	2.01	97.49
3 -4	1.61	97.53	1.64	98.55	1.52	99.01
4 -5	1.26	98.79	0.73	99.28	0.43	99.44
5 -6	0.61	99.40	0.34	99.62	0.33	99.77
6 -7	0.22	99.62	0.16	99.77	0.12	99.89
7 -8	0.12	99.74	0.05	99.83	0.03	99.92
8 -9	0.04	99.78	0.05	99.88	0.01	99.94
9 -10	0.01	99.80	0.01	99.88	0.01	99.95
10 -20	0.17	99.96	0.10	99.98	0.04	99.99
20 - 30	0.03	99.99	0.02	100.00	0.01	100.00
30 - 40	0.01	99.99	0.00	100.00	0.00	100.00
40 -50	0.01	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00
Longueur moyenne	1.11 microns		0,99 microns		0,97 microns	





Lámina V.20. A) Vista mostrando la base de la serie de Bou-Loufa con un banco calizo de edad Coniacense.  
B) Banco calizo seguido por un nivel de margas blancas.



## V.5.2. El corte de Jebel Hamri

### V.5.2.1. Localización geográfica y geológica

Este corte se encuentra en el mismo contexto geológico que el precedente. También forma parte del Eoceno continental de la formación que se extiende a lo largo de la cadena Nord des Chotts. Está situado al SE del corte de Chebket Bou-Loufa estudiado anteriormente, aproximadamente a 6 Km, siempre al NO de El Hamma. Su localización geográfica y geológica está indicada en la figura IV.11

### V.5.2.2. Descripción litológica

Esta serie, del orden de 150 m de espesor, reposa sobre un miembro formado por arcillas verdes, y está constituida de muro a techo por un banco conglomerático, una sucesión de niveles de margas rojas o blancas en ocasionalmente conteniendo yeso y nódulos de sílex, dos niveles calcáreos (a veces arenoso o margosos), y niveles de arcilla arenosa.

Algunos niveles conglomeráticos contienen oolitos de hierro o de yeso laminar y fibroso que algunas veces se intercalan en el seno de la serie. En la parte inferior se localiza un nivel de costras de carbonatos. La secuencia termina con un paquete masivo de calizas margosas.

### V.5.2.3. Resultados mineralógicos

La figura V.5.3. muestra la distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie de Jebel Hamri, así como la litología del corte. La figura V.5.7. y la tabla V.5.7. reflejan, respectivamente, las fases minerales presentes tanto en la muestra total como en la fracción arcillosa, y las proporciones de las mismas. Las trazas de cuarzo presentes en la fracción arcilla son despreciables.

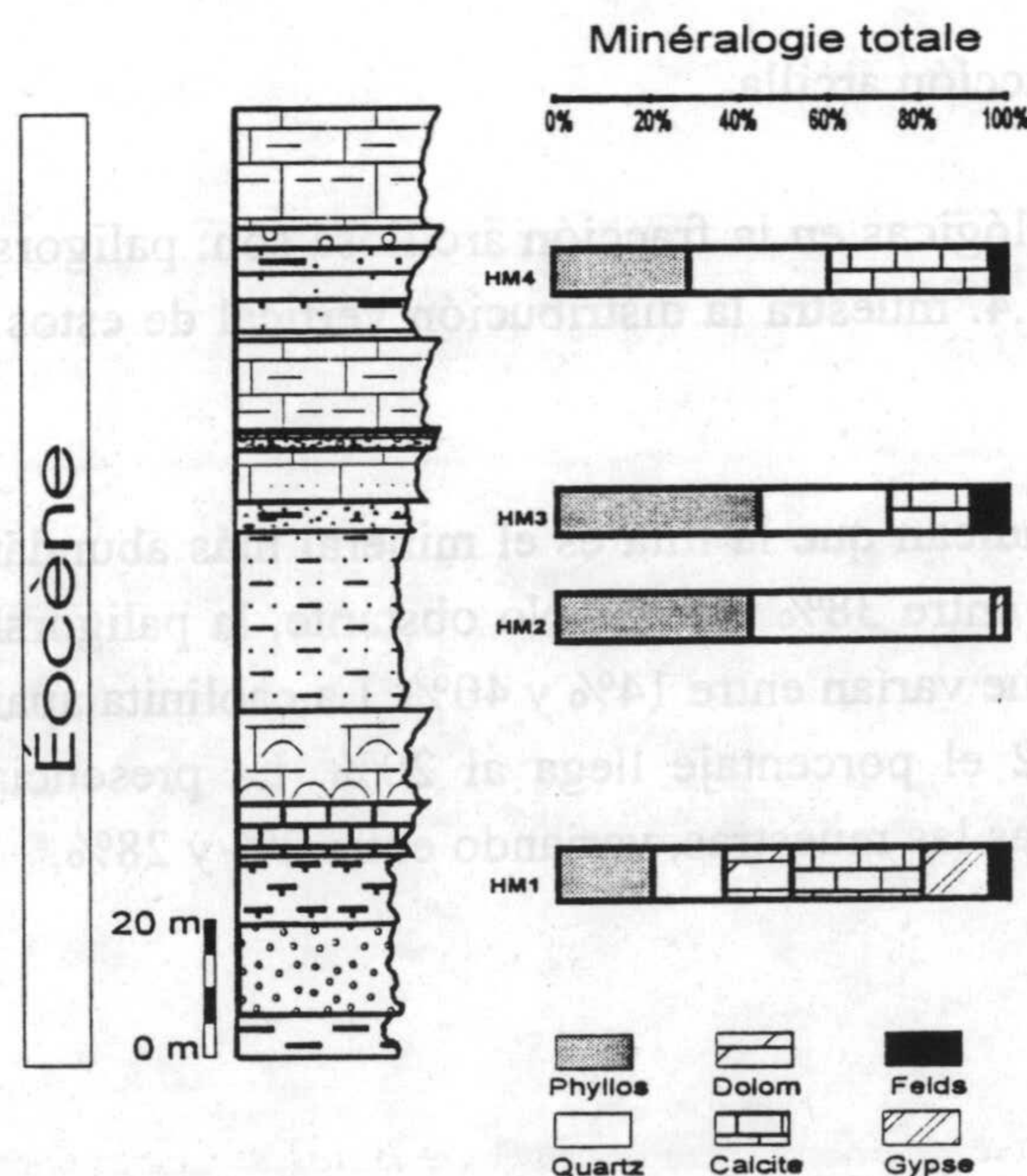


Figura V.5.3. Litología y distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie de Jebel Hamri.



Tabla V.5.7. Composición mineralógica de las muestras de Jebel Hamri

Échantillons	Minéralogie totale						Minéralogie des argiles			
	Phyllosilicates	Quartz	Dolomite	Calcite	Yeso	Feldspath	Palygorskite	Illite	Kaolinite	Al-Smectite
HM1	21	16	15	29	15	4	31	38	7	24
HM2	43	54	--	--	3	--	14	38	20	28
HM3	45	29	--	18	--	8	33	59	5	3
HM4	30	31	--	36	--	3	40	44	8	8

A) Mineralogía total

Las muestras de Jebel Hamri presentan una mineralogía total formada por las siguientes especies: filosilicatos, cuarzo, carbonatos, yeso y feldespatos. Estas dos últimas fases se encuentran en trazas. El análisis semi-cuantitativo indica que los filosilicatos varían su proporción entre 21% y 45%. El cuarzo, con proporciones oscilantes entre 16% y 54%, aparece de una manera constante en todas las muestras. Los carbonatos están generalmente formados por calcita, con un porcentaje de abundancia entre 18% y 36% cuando está presente. La dolomita se encuentra sólo en la base de la serie, en el seno de la muestra HM1, con una proporción del orden del 15%. Por otra parte, la muestra HM2 no presenta carbonatos. El feldespato, que se encuentra sólo a veces, varía entre 3% y 8%, y el yeso ha sido identificado solo en las dos primera muestras tomadas en la base de la serie, con porcentajes, respectivamente, de 15% y 3%.

B) Mineralogía de la fracción arcilla

Las fases mineralógicas en la fracción arcillosa son: paligorskita, ilita, caolinita, y esmectita aluminica. La figura V.5.4. muestra la distribución vertical de estos minerales a lo largo de la serie de Jebel Hamri.

Los resultados indican que la ilita es el mineral más abundante en la fracción arcillosa, con un porcentaje que oscila entre 38% y 59%. No obstante, la paligorskita presenta unas proporciones bastante considerables, que varían entre 14% y 40%. La caolinita aparece en trazas, entre 5% y 8%, y solo en la muestra HM2 el porcentaje llega al 20%. La presencia de la esmectita aluminica es bastante constante en todas las muestras, variando entre 3% y 28%.



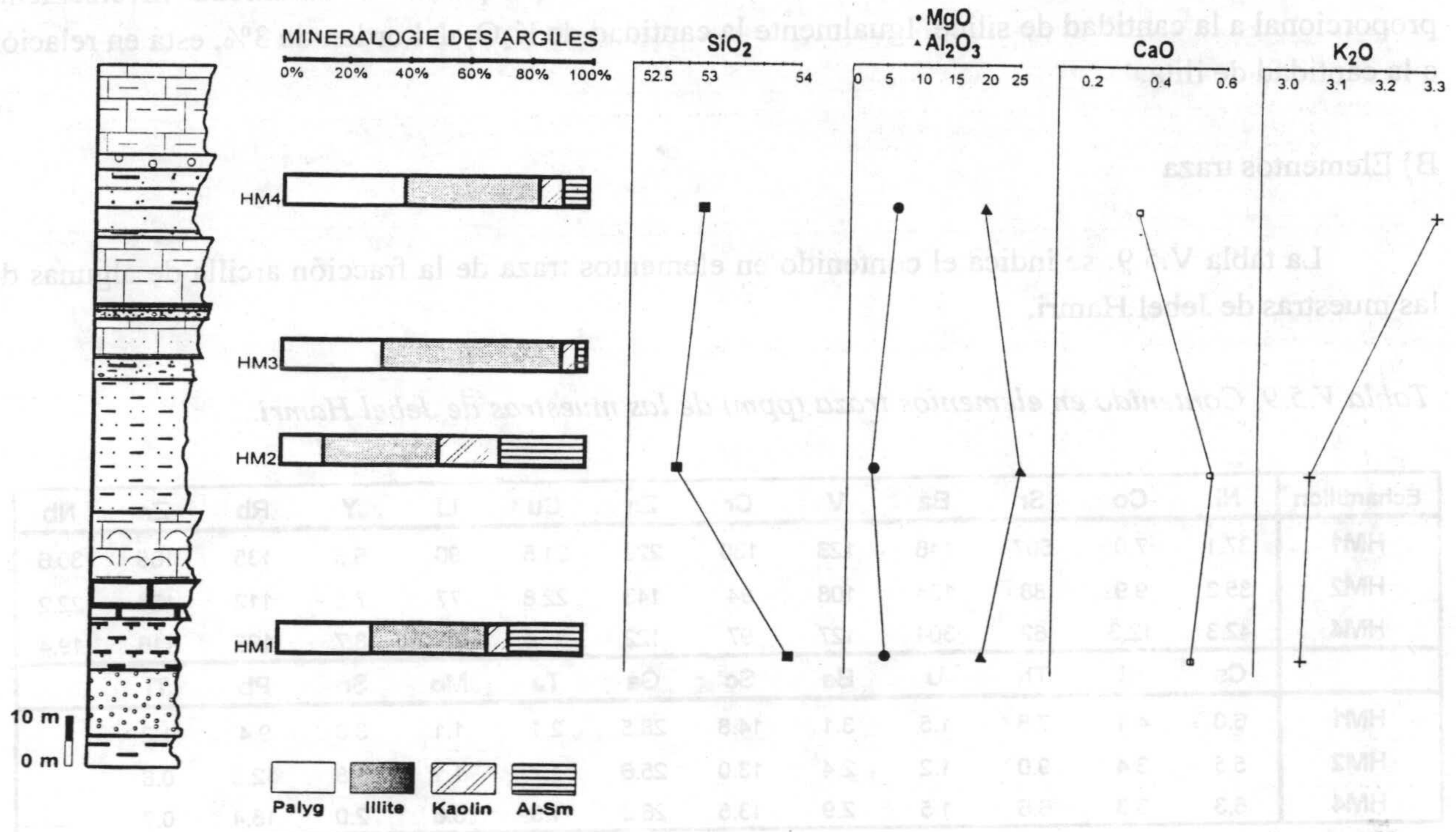


Figura V.5.4. Distribución vertical de la mineralogía de las arcillas y evolución de los elementos químicos mayoritarios a lo largo de la serie de Jebel Hamri.

V.5.2.4. Geoquímica

A) Elementos mayoritarios

La tabla V.5.8. muestra las proporciones de los elementos químicos mayoritarios analizados en la fracción arcilla. La figura V.5.4. representa la evolución vertical de los elementos más significativos.

Tabla V.5.8. Composición química en elementos mayoritarios de las muestras de Jebel Hamri.

Échantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
HM1	53.87	19.97	3.68	5.66	0.52	0.45	3.04	0.3	0.04	12.31
HM2	52.69	24.56	3.21	4.03	0.55	0.49	3.04	0.31	0.04	11.07
HM4	52.96	19.48	3.65	5.95	0.33	0.25	3.3	0.24	0.04	13.47

El porcentaje de sílice en las muestras de Jebel Hamri está comprendido entre 52.7% y 53.9%. El MgO oscila entre 4% y 6%. Ambos elementos presentan la misma tendencia en el seno de la serie.

El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varía entre 19% y 25%, y mantiene un comportamiento inverso a aquél del MgO a lo largo de toda la secuencia.



El CaO varía entre 0.3% y 0.6%. Este elemento aparece en cantidad inversamente proporcional a la cantidad de sílice. Igualmente la cantidad de K<sub>2</sub>O, del orden de 3%, está en relación a la cantidad de ilita.

B) Elementos traza

La tabla V.5.9. se indica el contenido en elementos traza de la fracción arcilla de algunas de las muestras de Jebel Hamri.

Tabla V.5.9. Contenido en elementos traza (ppm) de las muestras de Jebel Hamri.

Échantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
HM1	37.1	7.0	507	146	123	130	229	21.5	90	6.5	135	165	30.6
HM2	35.3	9.9	88	134	108	94	143	22.8	77	7.8	112	128	22.2
HM4	42.3	12.3	62	304	127	97	122	35.6	55	8.7	125	116	19.4
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Pb	Tl	
HM1	6.0	4.1	7.8	1.5	3.1	14.8	28.5	2.1	1.1	3.0	9.4	1.2	
HM2	5.5	3.4	9.0	1.2	2.4	13.0	25.6	1.7	1.1	1.8	12.5	0.8	
HM4	6.3	3.3	6.6	1.5	2.9	13.5	26.0	1.5	3.6	2.0	18.4	0.7	

C) Tierras Raras

La tabla V.5.10 presenta los resultados obtenidos en el análisis de lantánidos de las fracción arcilla en las muestras de Jebel Hamri.

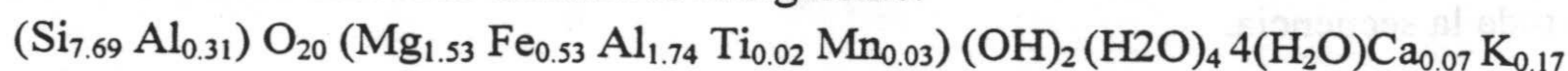
Tabla V.5.10. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras de Jebel Hamri.

Échantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
HM1	28.98	37.36	4.42	13.80	203	0.36	1.39	0.21	1.20	0.25	0.71	0.12	0.77	0.12
HM2	33.27	56.47	5.11	15.53	243	0.42	1.57	0.25	1.51	0.31	0.87	0.14	0.90	0.14
HM4	26.67	85.03	4.27	14.17	228	0.46	1.77	0.28	1.65	0.36	1.03	0.17	1.09	0.17

V.5.2.5. Resultados de microanálisis puntuales

La composición química de las paligorskitas en las muestras de Jebel Hamri se ha establecido mediante cerca de 30 análisis puntuales. Tales resultados nos permiten apreciar la variación composicional de las partículas en el seno de una misma muestra, así como la determinación de las paligorskitas a nivel del depósito de Jebel Hamri, a partir de la media de todas las muestras tratadas. Las fórmulas estructurales se ajustan a una red, es decir, a 42 cargas negativas, tal y como se observa en la tabla V.5.11.

La fórmula estructural media de las paligorskitas de Jebel Hamri calculada con la media ponderada de todas las muestras tratadas es la siguiente:





La fórmula media de las esmectitas es:

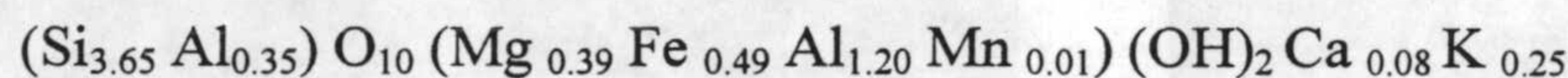


Tabla V.5.11. Fórmulas estructurales de las paligorskitas de Jebel Hamri.

		Couche tétraéd.		Couche octaédrique			Interfoliaire			
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
HM1	1	7.98	0.02	1.52	0.36	1.93	0.00	0.00	0.00	0.11
	2	7.99	0.01	1.66	0.13	2.10	0.00	0.00	0.00	0.00
	3	7.64	0.36	1.59	0.91	1.36	0.00	0.17	0.00	0.00
	4	7.97	0.03	2.32	0.25	1.49	0.00	0.04	0.00	0.10
	5	7.81	0.19	1.49	0.58	1.70	0.10	0.00	0.00	0.18
	6	7.73	0.27	1.94	0.34	1.59	0.15	0.07	0.00	0.17
	7	7.16	0.84	1.50	1.12	1.13	0.24	0.00	0.00	0.61
	Moyenne	7.76	0.24	1.72	0.53	1.61	0.07	0.04	0.00	0.17
HM3	1	7.91	0.09	1.42	0.48	1.94	0.00	0.00	0.00	0.00
	2	7.72	0.28	1.30	0.58	1.86	0.07	0.00	0.00	0.20
	3	7.69	0.31	1.21	0.54	1.81	0.13	0.00	0.08	0.26
	4	7.85	0.15	1.06	0.58	1.92	0.07	0.00	0.02	0.30
	5	7.64	0.36	1.09	0.74	1.80	0.10	0.00	0.00	0.33
	6	7.99	0.01	1.43	0.28	2.03	0.04	0.01	0.00	0.12
	7	7.79	0.21	1.27	0.40	2.02	0.04	0.04	0.00	0.26
	8	7.80	0.20	1.98	0.22	1.80	0.03	0.02	0.00	0.07
	9	7.67	0.33	1.92	0.28	1.78	0.07	0.00	0.00	0.16
	Moyenne	7.78	0.22	1.41	0.46	1.88	0.06	0.01	0.01	0.19
HM4	1	7.14	0.86	0.86	0.64	2.21	0.07	0.03	0.03	0.27
	2	7.66	0.34	1.63	0.40	1.82	0.10	0.00	0.00	0.19
	3	7.90	0.10	1.98	0.49	1.51	0.07	0.00	0.00	0.00
	4	7.31	0.69	1.91	0.63	1.32	0.15	0.00	0.15	0.12
	5	7.53	0.47	1.05	0.70	1.89	0.13	0.00	0.05	0.14
	6	7.87	0.13	1.34	0.69	1.80	0.00	0.00	0.00	0.00
	7	7.25	0.75	2.23	0.47	1.43	0.00	0.15	0.07	0.00
	8	7.67	0.33	1.90	0.44	1.63	0.04	0.06	0.00	0.11
	9	7.75	0.25	1.07	0.56	1.93	0.09	0.07	0.03	0.21
	10	7.39	0.61	1.05	0.91	1.51	0.22	0.00	0.10	0.38
Moyenne	7.55	0.45	1.50	0.59	1.70	0.09	0.03	0.04	0.14	

#### V.5.2.6. Micromorfología

El aspecto de las muestras de Jebel Hamri observadas al SEM muestra una textura formada por láminas de fibras (lámina V.21, A). Estas fibras presentan una longitud variable entre 1  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ , y pueden estar yuxtapuestas en las terminaciones en agregados bien orientados, dando el aspecto en lámina observado (B). Las muestras presentan también una textura fibrosa típica de las paligorskitas; estas últimas se presentan en forma de una masa compacta de fibras de pequeña longitud (0.5-1  $\mu\text{m}$ ), pero de grosor considerable (C y D). Algunas veces aparecen texturas con gránulos de sílice amorfa, que se agrupan dando una morfología fibrosa (E y F).



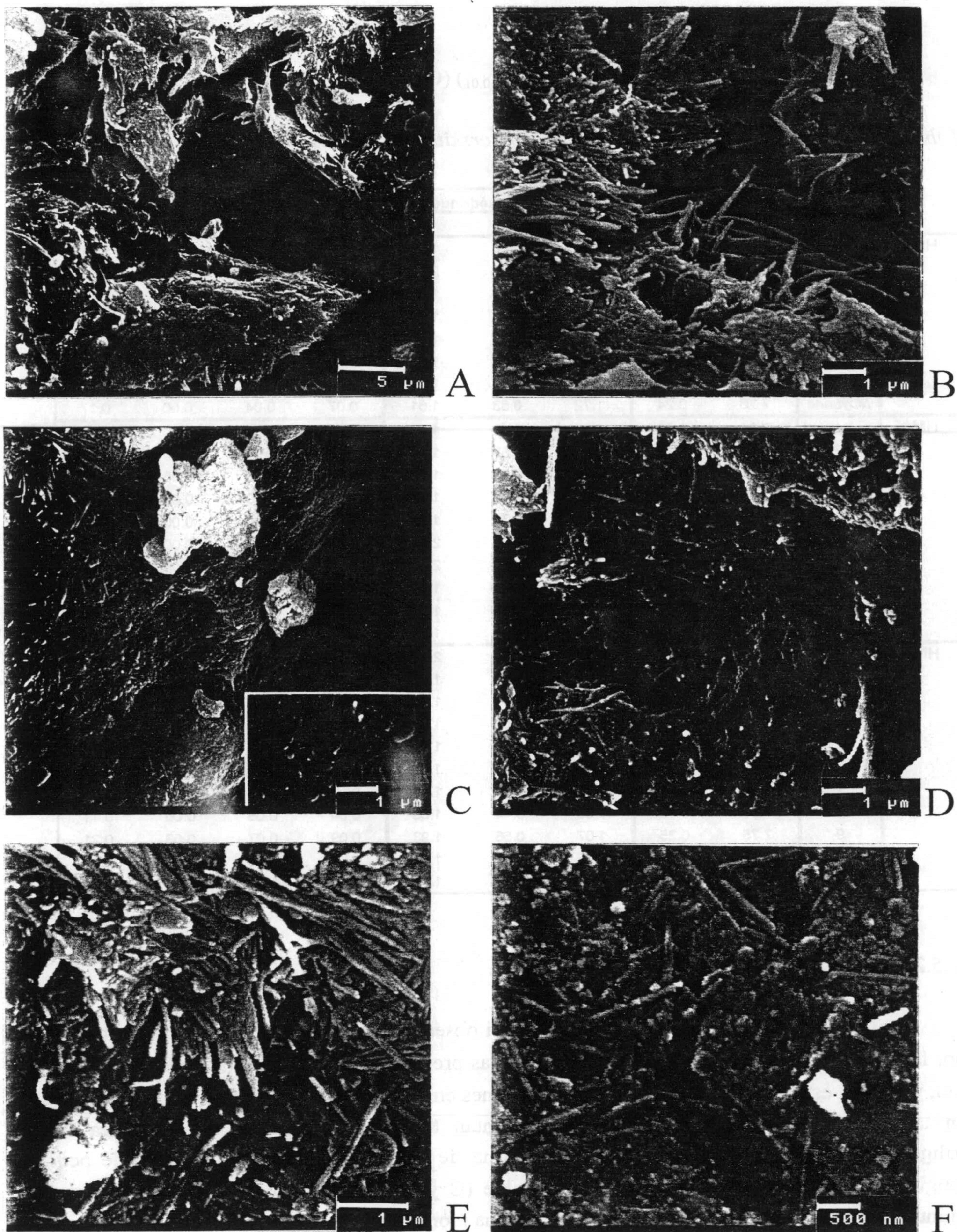


Lámina V.21. Micromorfologías al SEM de las muestras de Jebel Hamri. A) Textura formada por láminas de fibras de paligorskita. (HM-3); B) Aspecto mostrando las terminaciones en haces de fibras de paligorskita dando un aspecto en hojas (HM-3); C) Una textura típica formada por un tapiz de fibras de pequeño tamaño (HM-4); D) Une matriz formada por fibras relativamente pequeñas, y gruesas (HM-3); E) y F) Sílice amorfa constituyendo fibras (HM-4).



Al TEM, se puede observar la estructura típica fibrosa de las paligorskitas, en este caso las fibras son cortas y gruesas y están acompañadas por otras partículas laminares (ilitas y esmectitas).

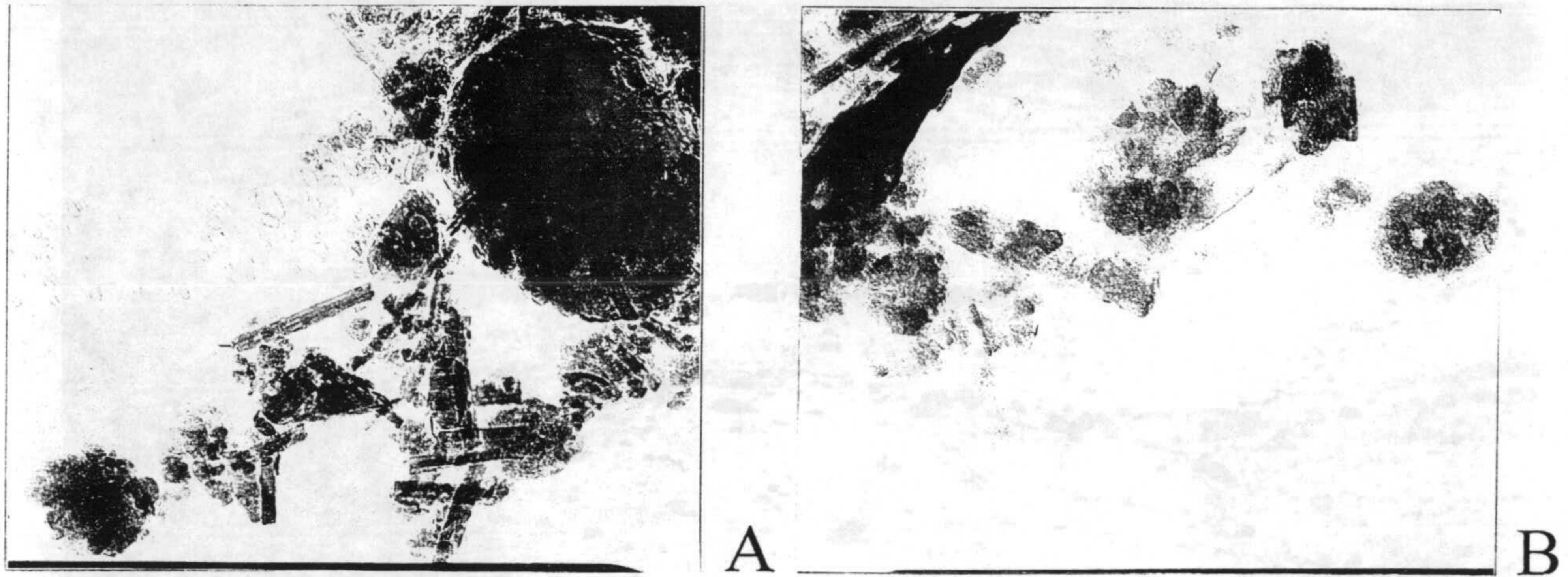


Lámina V.22. Aspecto al TEM de las arcillas palygorskíticas de Jebel Hamri. A) Asociación de fibras cortas de paligorskita con esmectitas (HM4, 50000X); B) Fibras gruesas de paligorskita con esmectita y óxido de hierro (HM1, 88000X).

#### V.5.2.7. Granulometría

La tabla V.5.12 recoge los resultados granulométricos, donde se observa la distribución de la longitud de las partículas fibrosas de acuerdo con intervalos de variación bien definidos, así como la longitud media de las fibras en el seno de algunas muestras de Jebel Hamri. Estas medias estadísticas sobre las fibras de paligorskita de Jebel Hamri nos permiten apreciar la variación de longitud de las partículas en el seno de este depósito.

Tabla V.5.12. Intervalos de distribución de la longitud de las fibras de paligorskita y su longitud media en las muestras de Jebel Hamri.

Intervalle(microns)	HM3		HM4	
	Local (%)	cumulatif (%)	Local (%)	cumulatif (%)
0-1	74.24	74.24	78.10	78.10
1-2	17.43	91.67	15.78	93.88
2-3	3.56	95.22	2.15	96.02
3-4	2.23	97.46	2.05	98.07
4-5	0.99	98.44	1.13	99.20
5-6	0.75	99.20	0.44	99.64
6-7	0.34	99.54	0.19	99.83
7-8	0.20	99.74	0.09	99.92
8-9	0.03	99.77	0.04	99.96
9-10	0.06	99.83	0.01	99.97
10-20	0.17	100.00	0.03	100.00
Longueur moyenne	1.12 microns		1.02 microns	





Lámina V.23. A) Vista general de la zona estudiada en Jebel Hamri. B) Alternancia de un nivel margoso y de un banco conglomerático.



## V.6. LOS CORTES DE TUNEZ CENTRAL

En Túnez central se han estudiado dos cortes de edad Eoceno, correspondientes a Jebel Rhéouis y Jebel Lessouda. Ambas series forman parte del Eoceno continental de Túnez central.

### V.6.1. El corte de Jebel Rhéouis

#### V.6.1.1. Localización geográfica y geológica

Este corte se localiza en el seno de Jebel Rhéouis al SE de la localidad de Sidi Bouzid, aproximadamente 10 Km al sur de Faïd. La figura IV.12. muestra su localización geográfica y geológica.

La serie estudiada en Jebel Rhéouis es de edad Eoceno, y forma parte del Eoceno continental de Túnez central. Esta última, datada mediante fauna de *Bulimes*, está constituida por una formación detrítica continental, de conglomerados, calizas y arcillas.

#### V.6.1.2. Descripción litológica

La secuencia estudiada es de aproximadamente 40 m de espesor, y reposa sobre un miembro inferior formado por Trías diapírico, sobre el cual se dispone el Cretácico superior formado por debris flow. Sobre el Cretácico aparece el Paleoceno, formado por arcillas oscuras. La serie continúa con una alternancia de calizas margosas, de margas blancas y grises, arcillas y calizas, con finas intercalaciones de yeso que aparecen eventualmente. La secuencia termina con un banco conglomerático datado como Eoceno superior (ver lámina V.26).

#### V.6.1.3. Resultados mineralógicos

La figura V.6.1. indica la distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie. La tabla V.6.1. muestra las fases mineralógicas identificadas en la muestra total, así como en la fracción arcilla, y sus proporciones. Las trazas de cuarzo presentes en la fracción arcillosa no fueron tomadas en consideración.

#### A) Mineralogía total

En esta serie, los minerales predominantes en muestra total son filosilicatos y carbonatos de naturaleza dolomítica. En ocasiones es posible encontrar cuarzo y clinoptilolita en cantidades traza. El análisis semi-cuantitativo indica que los filosilicatos presentan un porcentaje variable entre 22% y 83%. La dolomita es generalmente la fase mineralógica más abundante, oscilando entre 16% y 78%. La trazas de cuarzo y clinoptilolita no superan nunca el 2%.



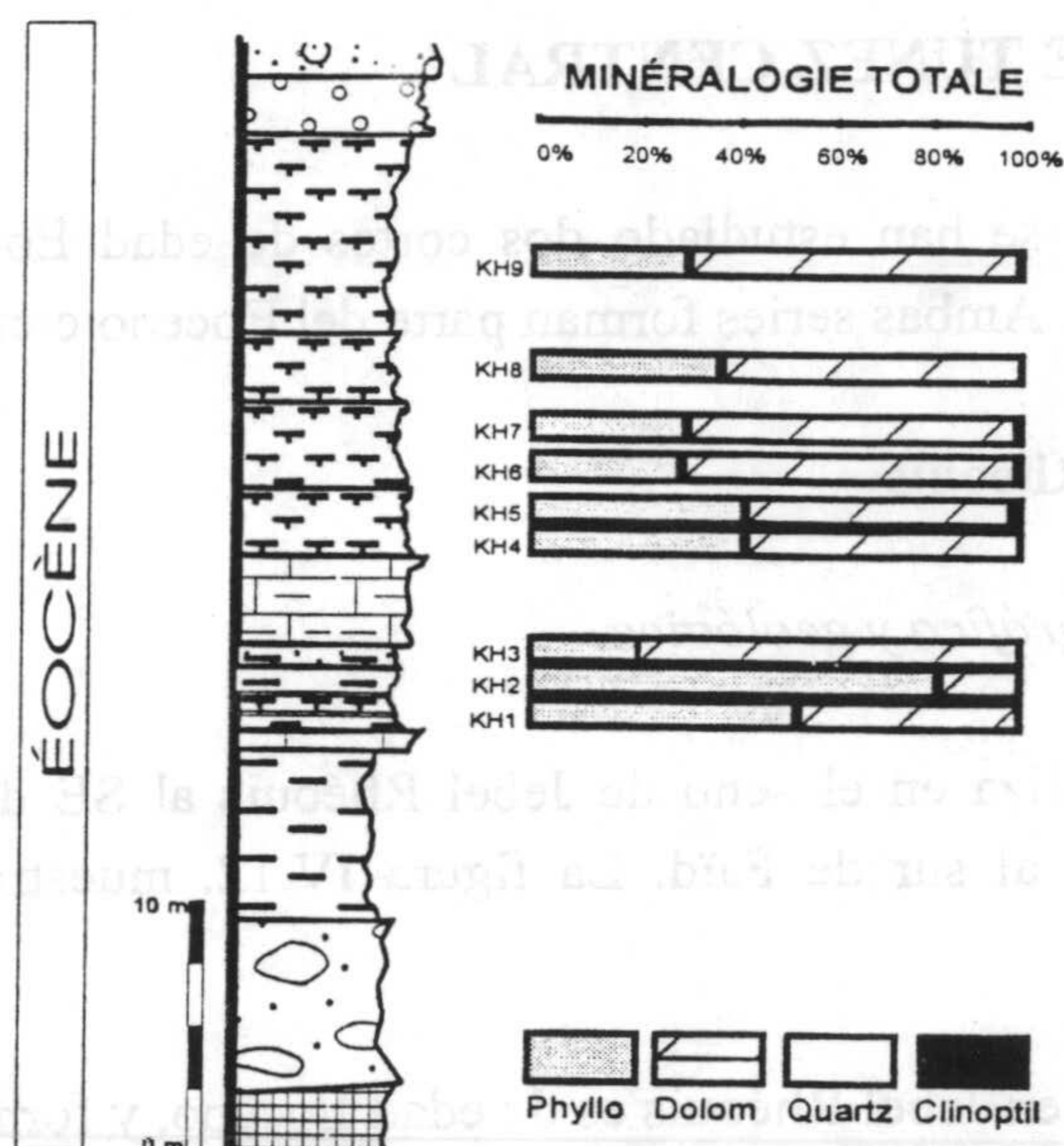


Figura V.6.1. Litología y distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie de Jebel Rhéouis.

Tabla V.6.1. Composición mineralógica de las muestras de Jebel Rhéouis

Échantillons	Minéralogie totale				Minéralogie des argiles				
	Phyllosilicates	Quartz	Dolomite	Clinoptilolite	Palygorskite	Illite+I-S	Al-Smectite	Mg-Smectite	Opale
KH1	54	1	45	-	79	6	3	10	2
KH2	83	1	16	-	70	11	6	4	9
KH3	22	-	78	-	96	3	1	-	-
KH4	43	1	56	-	58	21	10	4	7
KH5	43	1	54	2	90	9	1	-	-
KH6	30	1	68	1	64	23	6	3	4
KH7	31	1	67	1	84	15	1	-	-
KH8	38	1	61	-	63	16	4	8	9
KH9	31	1	67	1	60	21	5	7	7

B) Mineralogía de las arcillas

Las fases mineralógicas presentes en la fracción arcillosa están constituidas fundamentalmente por palygorskite, illita y esmectita aluminica y magnésica. En esta fracción se han identificado proporciones de ópalo. La figura V.6.2. presenta la distribución vertical de la mineralogía de las arcillas, así como la evolución de los elementos químicos mayoritarios a lo largo de la secuencia.

La palygorskita es el mineral mayoritario en el seno de la fracción arcillosa de las muestras de la serie de Jebel Rhéouis. Se presenta de manera constante en todas las muestras, con un porcentaje que oscila entre 58% y 96%, y puede llegar a 58% en el análisis de muestra total. La illita y la esmectita aluminica, de la misma manera, están presentes en todas las muestras, en un porcentaje



que varía, respectivamente, entre 3%-23% y 1%-10%. En cualquier caso, la esmectita magnésica está ausente en algunos niveles, y en aquéllos en los que aparece los porcentajes varían entre 3% y 10%. El ópalo, cuando se encuentra, oscila entre 2% y 9%.

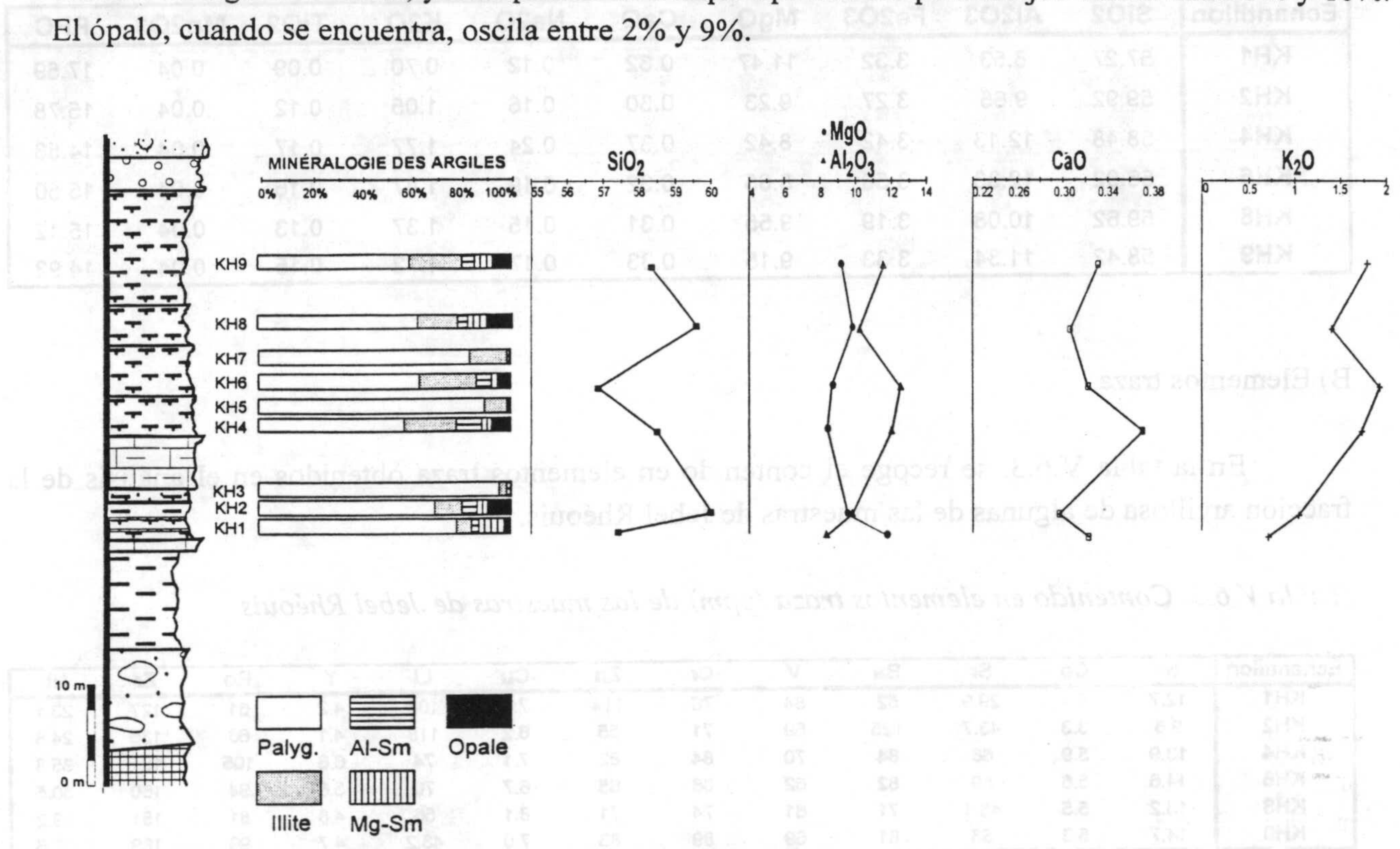


Figura V.6.2. Distribución vertical de la mineralogía de las arcillas y evolución de los elementos químicos mayoritarios a lo largo de la serie de Jebel Rhéouis.

#### V.6.1.4. Resultados geoquímicos

##### A) Elementos mayoritarios

En la tabla V.6.2. se presentan las proporciones de los elementos químicos mayoritarios en la fracción arcillosa de las muestras de Jebel Rhéouis, expresadas como porcentajes en óxidos. La figura V.6.2. muestra la evolución vertical de los elementos más significativos.

Se observan contenidos importantes en sílice (57%-60%), que puede encontrarse en los filosilicatos o bien como cuarzo.

El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta valores comprendidos entre 9% y 12%, mientras que el MgO oscila entre 8% y 11%. A lo largo de toda la serie se aprecia una evolución inversa bien definida entre el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el MgO.

En comparación, el K<sub>2</sub>O, con un porcentaje variable entre 1% y 2%, mantiene un comportamiento similar a aquél del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ambos elementos evolucionan juntos de forma paralela. El K<sub>2</sub>O, en general, es asimilado por la illita.

El CaO mantiene un valor del orden de 0.32% a lo largo de toda la secuencia, con una tendencia ligeramente inversa a aquélla del MgO.



Tabla V.6.2. Composición química en elementos mayoritarios de las muestras de Jebel Rhéouis.

Échantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
KH1	57.27	8.53	3.32	11.47	0.32	0.12	0.70	0.09	0.04	17.59
KH2	59.92	9.65	3.27	9.23	0.30	0.16	1.05	0.12	0.04	15.78
KH4	58.48	12.13	3.42	8.42	0.37	0.24	1.77	0.17	0.04	14.58
KH6	56.92	12.33	3.56	8.65	0.32	0.19	1.87	0.16	0.04	15.50
KH8	59.62	10.08	3.19	9.55	0.31	0.15	1.37	0.13	0.04	15.12
KH9	58.42	11.34	3.33	9.15	0.33	0.17	1.72	0.15	0.04	14.92

B) Elementos traza

En la tabla V.6.3. se recoge el contenido en elementos traza obtenidos en el análisis de la fracción arcillosa de algunas de las muestras de Jebel Rhéouis.

Tabla V.6.3. Contenido en elementos traza (ppm) de las muestras de Jebel Rhéouis

Echantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
KH1	12.7	5.4	29.9	52	84	76	114	7.8	108	4.2	61	127	23.1
KH2	9.6	3.3	43.7	125	69	71	55	6.2	118	4.1	66	135	24.8
KH4	13.9	5.9	68	84	70	84	82	7.1	74	6.6	105	181	35.8
KH6	14.6	5.6	59	82	62	86	65	6.7	70	5.6	94	160	30.5
KH8	13.2	5.5	46.1	71	61	74	71	8.1	56	4.8	81	151	29.2
KH9	14.7	5.3	53	81	69	89	83	7.0	43.2	4.7	99	169	32.6
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Tl	Pb	
KH1	3.3	3.2	4.3	1.1	1.7	8.2	16.7	1.6	0.6	2.2	0.2	5.7	
KH2	3.5	3.3	4.0	1.0	1.7	7.8	15.0	1.7	0.6	1.1	0.2	5.9	
KH4	4.8	4.3	5.9	0.9	1.7	8.5	20.7	2.4	0.8	2.4	0.3	7.5	
KH6	4.0	4.0	4.4	1.1	1.9	7.4	18.6	2.2	0.8	1.3	0.3	6.7	
KH8	4.1	3.7	4.6	0.8	1.5	7.3	17.1	2.0	1.0	1.1	0.3	6.6	
KH9	4.1	3.9	4.1	1.0	1.9	8.6	19.8	2.2	0.7	2.1	0.3	6.2	

C) Tierras raras

Los porcentajes de tierras raras obtenidos en el análisis de la fracción arcillas de algunas muestras de la serie de Jebel Rhéouis están recogidos en la tabla V.6.4.

Tabla V.6.4. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras de Jebel Rhéouis.

Échantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
KH1	17.17	27.00	2.80	9.24	1.37	0.28	0.96	0.15	0.90	0.17	0.49	0.08	0.55	0.09
KH2	19.54	29.12	3.02	9.60	1.50	0.28	0.95	0.15	0.92	0.18	0.50	0.09	0.58	0.10
KH4	27.34	41.88	4.27	13.46	2.04	0.43	1.57	0.24	1.35	0.26	0.72	0.12	0.77	0.13
KH6	23.48	34.92	3.62	11.64	1.77	0.38	1.26	0.20	1.16	0.23	0.70	0.11	0.70	0.10
KH8	20.81	30.76	3.22	10.41	1.60	0.32	1.15	0.17	1.08	0.21	0.56	0.09	0.61	0.10
KH9	21.15	30.22	3.17	10.26	1.48	0.31	1.08	0.17	0.99	0.20	0.53	0.09	0.61	0.09

V.6.1.5. Resultados de microanálisis puntual

Se realizaron cerca de 25 microanálisis en las paligorskitas de Jebel Rhéouis. Los resultados nos permiten, al igual que en los casos precedentes, apreciar la variación de composición química a nivel de las partículas, y determinar la composición media de la muestra. La composición de las

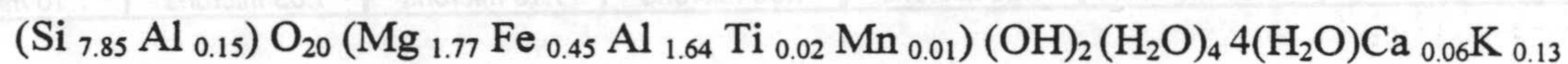


paligorskitas en el seno del depósito de Jebel Rhéouis fue determinada a partir del cálculo de la media ponderada. La fórmula de la paligorskita viene dada por ajuste a 42 cargas negativas.

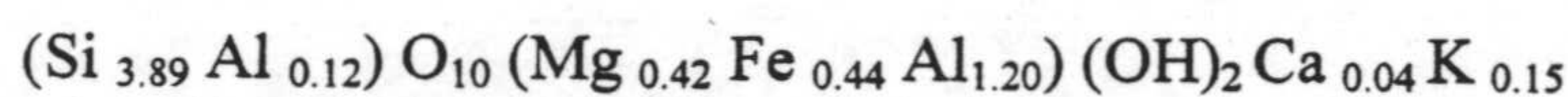
Tabla V.6.5. Fórmulas estructurales de las paligorskitas de Jebel Rhéouis

		Couche tétraéd.		Couche octaédrique			Interfoliaire			
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
KH1	1	7.87	0.13	2.15	0.36	1.52	0.02	0.00	0.03	0.04
	2	7.94	0.06	1.92	0.40	1.62	0.03	0.00	0.00	0.09
	3	8.00	0.00	2.57	0.17	1.43	0.02	0.00	0.00	0.03
	4	7.68	0.32	2.01	0.52	1.44	0.04	0.01	0.03	0.19
	5	7.67	0.33	1.95	0.59	1.39	0.13	0.00	0.00	0.25
	6	7.77	0.23	1.84	0.58	1.47	0.04	0.00	0.02	0.25
	7	7.86	0.14	1.79	0.49	1.56	0.06	0.00	0.00	0.30
	8	7.68	0.32	2.05	0.39	1.54	0.04	0.00	0.02	0.28
	Moyenne		7.81	0.19	2.04	0.44	1.50	0.05	0.00	0.01
KH2	1	8.00	0.00	1.92	0.68	1.36	0.03	0.00	0.00	0.00
	2	7.83	0.17	1.76	0.35	1.66	0.14	0.06	0.00	0.20
	3	7.99	0.01	1.97	0.43	1.44	0.07	0.00	0.04	0.17
	4	7.99	0.01	1.20	0.53	1.90	0.07	0.00	0.00	0.19
	5	7.73	0.27	0.88	0.57	2.13	0.11	0.00	0.02	0.13
	6	8.00	0.00	1.77	0.31	1.81	0.03	0.00	0.00	0.02
	7	7.83	0.17	1.94	0.37	1.48	0.11	0.04	0.07	0.14
	Moyenne		7.91	0.09	1.64	0.46	1.68	0.08	0.01	0.02
KH8	1	7.94	0.06	1.95	0.39	1.49	0.12	0.02	0.05	0.06
	2	7.84	0.16	1.44	0.43	1.83	0.05	0.03	0.03	0.22
	3	7.74	0.26	1.91	0.44	1.59	0.08	0.00	0.00	0.19
	4	7.85	0.15	1.88	0.29	1.83	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	7.90	0.10	1.90	0.34	1.70	0.03	0.01	0.02	0.02
	6	7.86	0.14	1.30	0.67	1.76	0.03	0.00	0.01	0.12
	7	7.80	0.20	1.35	0.56	1.87	0.00	0.03	0.03	0.04
	8	7.85	0.15	1.23	0.55	1.88	0.05	0.02	0.04	0.12
	Moyenne		7.85	0.15	1.62	0.46	1.74	0.04	0.01	0.02

La fórmula estructural media de las paligorskitas de Jebel Rhéouis, calculada a partir de la media ponderada de las muestras analizadas, es la siguiente:



La fórmula estructural media de las esmectitas es la siguiente:



#### V.6.1.6. Micromorfología

La morfología de las muestras de Jebel Rhéouis presentan al SEM el aspecto de una superficie formada por bolas de dolomita tapizadas por fibras de paligorskita secundaria (lámina V.24, A). Aparece también una textura en pequeñas láminas formadas por fibras de paligorskita (B). Otra variedad textural de las fibras de paligorskita de estas muestras es aquella en forma de bastones cortos y gruesos, de longitud variable entre 0.5  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ , formando láminas de fibras (C), o bien superficies compactas (D). Eventualmente, las fibras se agrupan y formen agregados que se orientan



en la misma dirección (E). A veces, las fibras de paligorskita tienen una longitud que puede alcanzar las 3 µm (F).

Al TEM las muestras de Jebel Rhéouis presentan las fibras de paligorskita en forma de bastoncillos asociados, como en los casos anteriores, a minerales laminares y a partículas de óxido de hierro de fuerte contraste (lámina V.25, A). En estas muestras se han encontrado partículas de ópalo en forma de flor (B).

V.6.1.7. Granulometría

El estudio granulométrico nos permite clasificar las fibras de paligorskita de acuerdo a unos intervalos de variación de longitud, así como determinar la longitud media de estas fibras en cada muestra. Los resultados aparecen expuestos en la tabla V.6.6.

Tabla V.6.6.. Intervalos de distribución de la longitud de las fibras de paligorskita y su longitud media en las muestras de Jebel Rhéouis.

Intervalle (microns)	KH1		KH2		KH4		KH5		KH8		KH9	
	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)
0 - 1	65.72	65.72	65.56	65.56	76.27	76.27	73.17	73.17	76.27	76.27	74.01	74.01
1 - 2	21.09	86.81	23.00	88.57	17.90	94.17	17.77	90.94	17.25	93.52	17.41	91.42
2 - 3	6.11	92.92	4.59	93.16	2.71	96.87	3.72	94.66	3.08	96.60	4.31	95.73
3 - 4	3.20	96.12	2.21	95.37	1.56	98.44	2.40	97.06	1.63	98.22	1.71	97.44
4 - 5	2.21	98.33	2.51	97.88	0.69	99.13	1.63	98.69	1.03	99.25	1.28	98.71
5 - 6	0.86	99.19	0.78	98.65	0.39	99.52	0.62	99.32	0.31	99.56	0.68	99.39
6 - 7	0.38	99.57	0.46	99.11	0.16	99.68	0.34	99.65	0.19	99.75	0.37	99.76
7 - 8	0.18	99.75	0.31	99.42	0.15	99.83	0.16	99.81	0.11	99.86	0.00	99.77
8 - 9	0.03	99.79	0.12	99.54	0.09	99.92	0.04	99.85	0.05	99.91	0.04	99.81
9 - 10	0.07	99.86	0.12	99.66	0.03	99.95	0.02	99.87	0.03	99.94	0.03	99.84
10 - 20	0.14	100.00	0.28	99.94	0.05	100.00	0.13	100.00	0.06	100.00	0.15	99.99
20 - 30	0.00	100.00	0.06	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.01	100.00
Longueur moyenne	1.26 microns		1.28 microns		1.03 microns		1.13 microns		1.03 microns		1,10 microns	



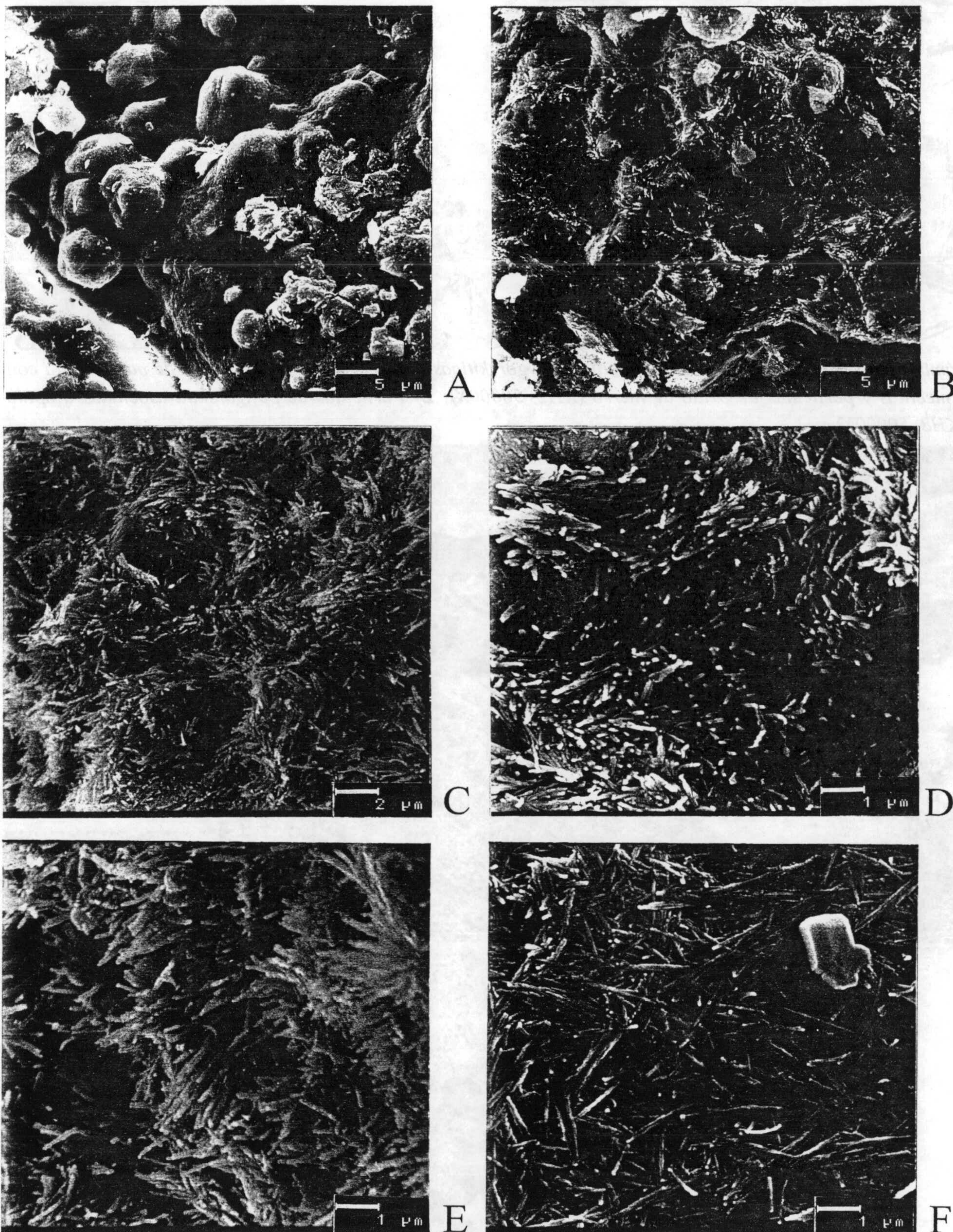


Lámina V.24. Aspecto al SEM de las arcilas palygorskíticas de Jebel Rhéouis. A) Cristales de dolomitas tapizados por fibras de palygorskita (KH5); B) Fibras de palygorskita en pequeñas láminas (KH9); C) Partículas cortas de palygorskita con aspecto lamelar (KH1); D) Aspecto en masas entramadas de fibras cortas de palygorskita (KH9); E) Grupos de fibras de palygorskita orientadas (KH1); F) Matriz formada por fibras bien individualizadas con un cristal de dolomita (KH2).



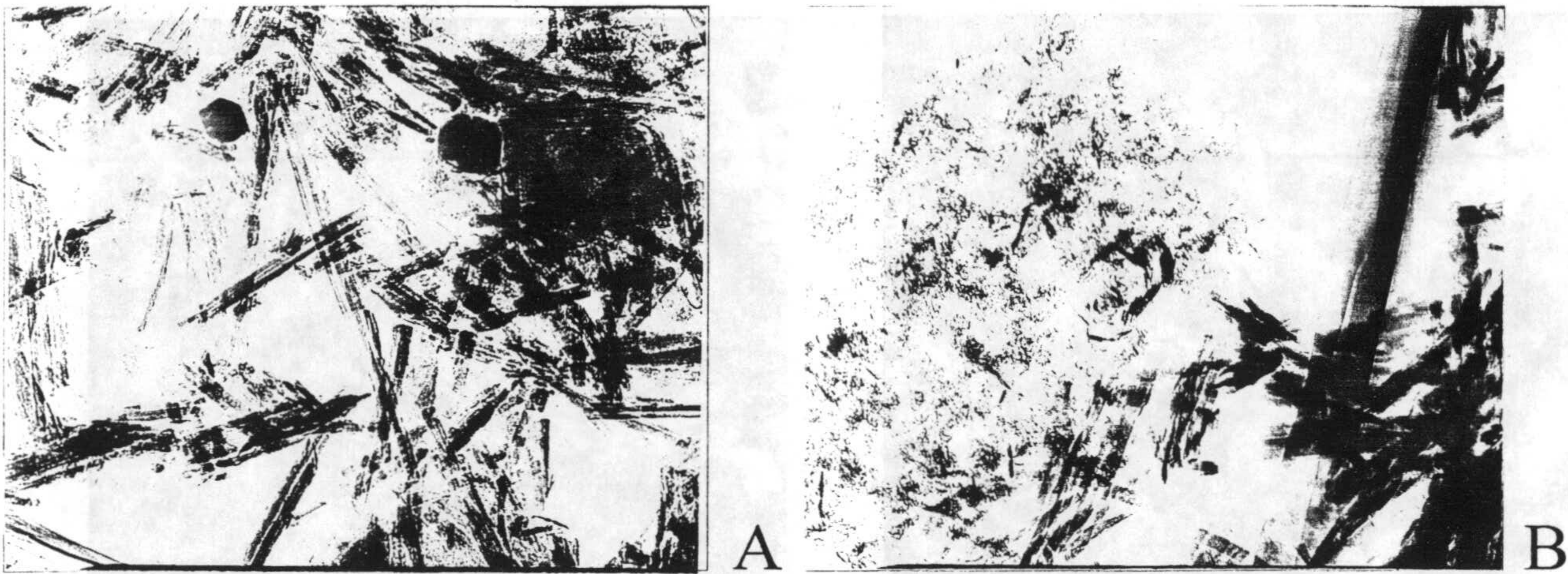


Lámina V.25. Aspecto al TEM de las arcillas palygorskíticas de Jebel Rhéouis. A) Fibras de palygorskita con esmectitas y partículas de óxido de hierro (KH2, 50000X); B) Partículas de palygorskita asociadas a ópalo (KH8, 50000X).

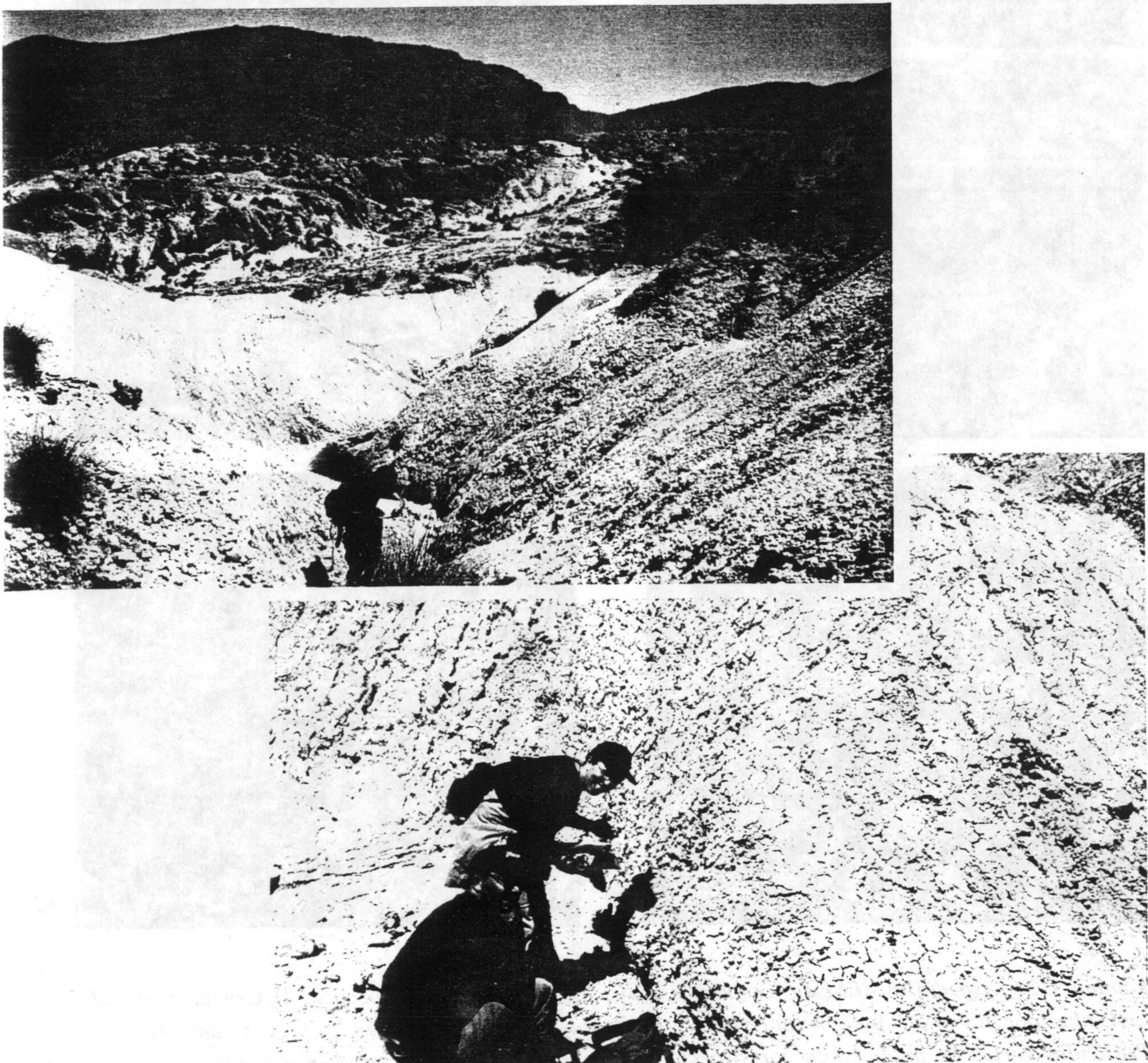


Lámina V.26. A) Vista general del afloramiento muestreado en Jebel Rhéouis, con una alternancia de margas blancas y grises. B) Nivel de arcillas palygorskíticas de color gris y rosado.



## V.6.2. El corte de Jebel Lessouda

### V.6.2.1. Localización geográfica y geológica

Este corte ha sido realizado en Jebel Lessouda, situado en el flanco NO, aproximadamente 10 Km al norte de Sidi Bouzid. Su localización geográfica y geológica están recogidas en la figura IV.12. La serie, elevada sobre el flanco occidental de la estructura, es de edad Eoceno, e igualmente forma parte del Eoceno continental de Túnez central.

El centro del anticlinal de Jebel Lessouda se encuentra ocupado por una serie margoso-calcárea de edad Senoniense. Los depósitos continentales de Túnez central, atribuidos al Eoceno (Sassi *et al.*, 1984), han sido datados mediante fauna de mamíferos fósiles.

### V.6.2.2. Descripción litológica

La serie muestreada en Jebel Lessouda es de 20 m de espesor. Está constituida por una alternancia de margas de colores diversos (blancas, rojas, verdes y grises). En el seno de estas margas se intercalan niveles finos de yeso laminar. La serie termina con una barra de costras de calizas (ver lámina V.29).

### V.6.2.3. Resultados mineralógicos

La distribución vertical de la mineralogía total a lo largo del corte Jebel Lessouda es la que se presenta en la figura V.6.3. La tabla V.6.7. muestra los porcentajes mineralógicos de las diferentes especies presentes. Las proporciones traza de cuarzo en la fracción arcilla son despreciables.

Tabla V.6.7. Composición mineralógica de las muestras de Jebel Lessouda

Échantillons	Minéralogie totale			Minéralogie des argiles					
	Phyllosilicates	Quartz	Dolomite	Palygorskite	Illite+I-S	Kaolinite	Al-Smectite	Mg-Smectite	Opale
JLS1	65	1	34	59	17	--	10	7	7
JLS2	48	2	50	76	9	10	5	--	--
JLS3	57	--	43	73	19	1	5	1	1
JLS4	50	--	50	90	5	3	2	--	--
JLS5	70	--	30	52	27	6	8	2	5
JLS6	42	6	52	85	13	1	1	--	--
JLS7	42	2	56	50	37	--	2	7	4
JLS8	27	--	73	36	36	2	12	3	11
JLS9	73	1	26	48	39	6	5	--	2



## A) Mineralogía total

Los dos constituyentes fundamentales de las muestras son los filosilicatos y los carbonatos, que son, al igual que en la serie de Jebel Rhéouis, de naturaleza dolomítica. El cuarzo está presente sólo en algunos niveles en cantidades traza. Los resultados del análisis semi-cuantitativo indican que las proporciones de filosilicatos oscilan entre 27% y 73%, mientras que la dolomita varía entre 26% y 73%. El cuarzo, cuando está presente, no supera el 6 %.

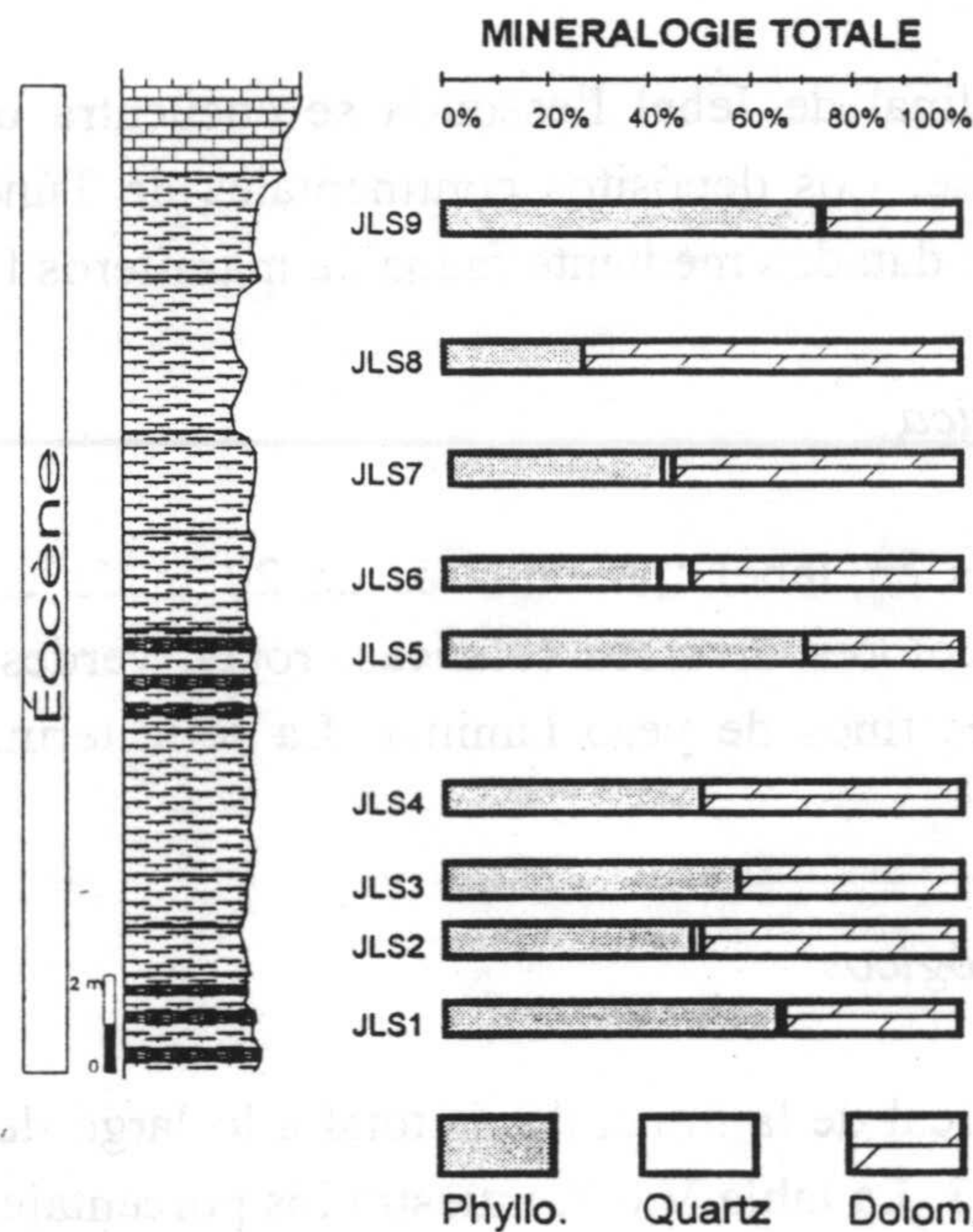


Figura V.6.3. Litología y distribución vertical de la mineralogía total a lo largo de la serie de Jebel Lessouda

## B) Mineralogía de las arcillas

Los minerales identificados en el seno de la fracción arcillosa en las muestras de la serie de Jebel Lessouda son: paligorskita, illita, esmectita alumínica, esmectita magnésica y caolinita. En esta fracción se han detectado también trazas de ópalo. La figura V.6.4. muestra la distribución vertical de la mineralogía de las arcillas, así como la evolución de los elementos químico mayoritarios a lo largo de la secuencia.

En la fracción arcillosa, la paligorskita es el mineral más abundante, variando entre 36% y 90%. Está constantemente presente en todos los niveles, y puede representar hasta un 45% de la muestra total. La illita, como segundo componente principal de la fracción arcillosa, varía entre 5% y 39%. La esmectita alumínica ha sido identificada en todas las muestras, con un porcentaje que oscila entre 1% y 12%. Sin embargo, la esmectita magnésica, cuando está presente, varía entre 1% y 7%. La caolinita ha sido también identificada en la mayor parte de los niveles, con un porcentaje variable entre 1% y 10%. El ópalo, presente sólo a veces, oscila entre 1% y 11%.



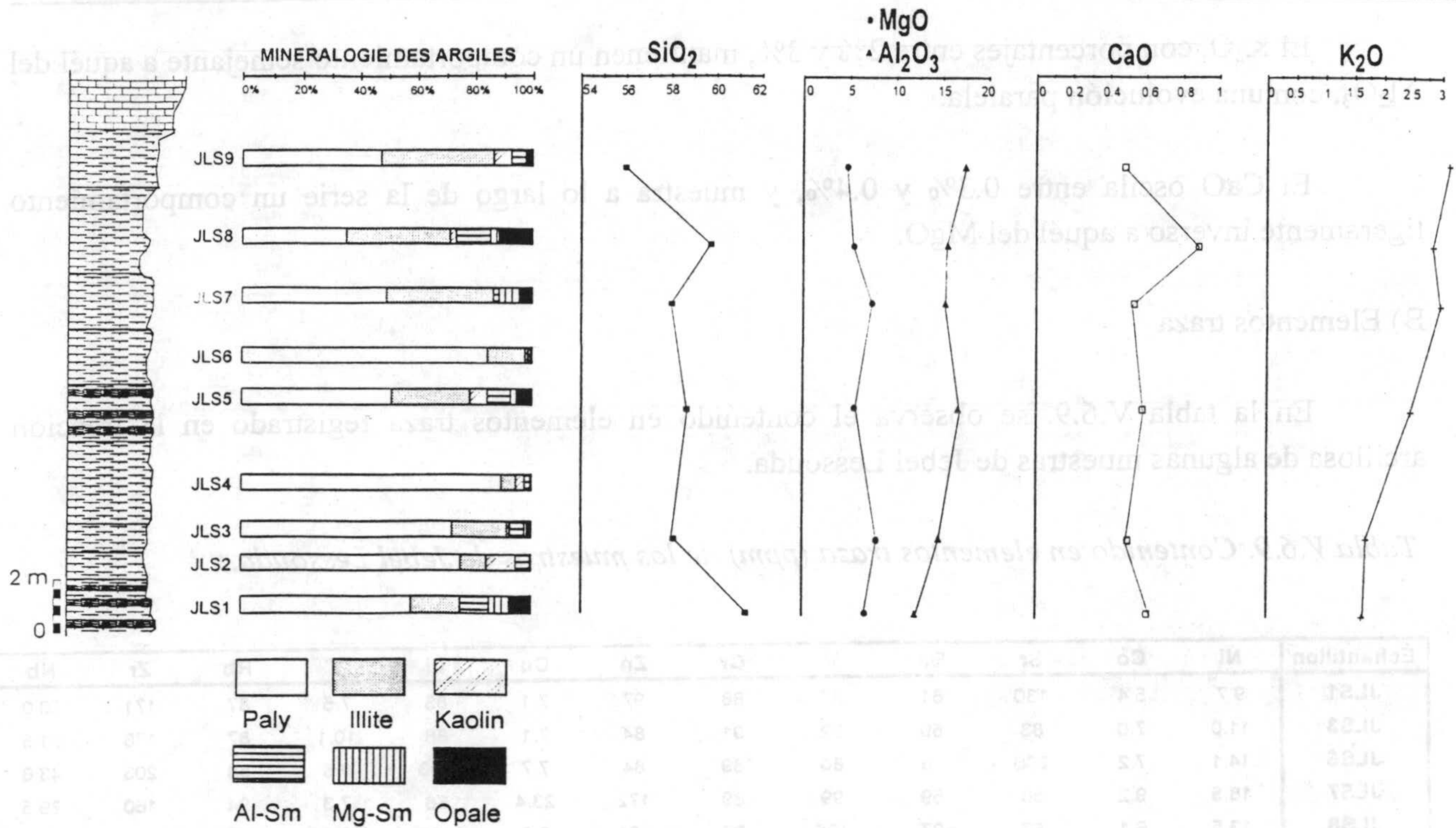


Figura V.6.4. Distribución vertical de la mineralogía de las arcilla y evolución de los elementos químicos mayoritarios en la serie de Jebel Lessouda.

V.6.2.4. Resultados geoquímicos

A) Elementos mayoritarios

La tabla V.6.8. recoge las proporciones de elementos mayoritarios analizados en la fracción arcilla de las muestras de Jebel Lessouda. La figura V.6.4. muestra, en porcentajes en óxido, la evolución vertical de los elementos mayoritarios más significativos.

Tabla V.6.8. Composición química en elementos mayoritarios de las muestras de Jebel Lessouda.

Échantillon	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	Mn2O3	PPC
JLS1	58.82	11.20	3.31	9.20	0.38	0.23	1.50	0.16	0.04	14.78
JLS3	55.71	12.15	3.67	8.94	0.29	0.17	1.60	0.14	0.04	16.77
JLS5	56.52	15.19	3.37	7.31	0.32	0.22	2.14	0.18	0.04	14.34
JLS7	55.96	14.17	3.54	8.36	0.32	0.16	2.78	0.20	0.04	14.07
JLS8	59.04	15.53	3.34	6.30	0.39	0.28	2.78	0.23	0.04	11.82
JLS9	54.28	17.41	3.61	6.52	0.29	0.20	2.93	0.21	0.04	14.11

En las muestras de Jebel Lessouda, la sílice presenta proporciones bastante importantes, variables entre 54% y 59%.

El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el MgO presentan valores que oscilan, respectivamente, entre 11% y 17% y entre 6% - 9%. Ambos elementos evolucionan en sentido contrario a lo largo de toda la serie.



El  $K_2O$ , con porcentajes entre 2% y 3%, mantienen un comportamiento semejante a aquél del  $Al_2O_3$ , con una evolución paralela.

El  $CaO$  oscila entre 0.3% y 0.4%, y muestra a lo largo de la serie un comportamiento ligeramente inverso a aquél del  $MgO$ .

#### B) Elementos traza

En la tabla V.6.9. se observa el contenido en elementos traza registrado en la fracción arcillosa de algunas muestras de Jebel Lessouda.

Tabla V.6.9. Contenido en elementos traza (ppm) de las muestras de Jebel Lessouda.

Échantillon	Ni	Co	Sr	Ba	V	Cr	Zn	Cu	Li	Y	Rb	Zr	Nb
JLS1	9.7	5.4	130	61	85	88	97	7.1	83	7.5	87	171	30.0
JLS3	11.0	7.0	83	69	92	91	84	7.1	88	10.1	87	176	31.5
JLS5	14.1	7.2	206	88	80	89	84	7.7	103	9.8	88	203	43.6
JLS7	18.5	9.2	53	59	99	89	172	23.4	66	7.3	94	160	29.5
JLS8	13.5	6.1	82	97	105	92	121	8.8	118	9.0	95	217	40.2
JLS9	13.1	6.5	81	80	106	100	93	8.1	61	11.8	107	227	42.6
	Cs	Hf	Th	U	Be	Sc	Ga	Ta	Mo	Sn	Tl	Pb	
JLS1	4.7	4.1	9.2	2.9	1.2	11.9	22.1	2.1	1.2	2.5	0.4	7.7	
JLS3	4.2	4.4	10.5	2.5	1.7	12.2	23.1	2.2	1.0	2.3	0.3	8.4	
JLS5	4.7	5.3	6.6	3.8	1.7	10.0	20.0	18.0	1.6	1.6	0.3	8.4	
JLS7	4.1	4.1	7.0	5.7	2.1	9.7	21.0	2.4	2.7	1.3	0.4	13.8	
JLS8	6.1	5.4	5.6	3.5	1.7	7.8	21.3	2.8	1.1	1.6	0.3	8.8	
JLS9	4.6	5.8	12.8	3.2	2.2	11.3	25.5	3.0	1.3	1.8	0.5	9.0	

#### C) Tierras raras

En la tabla V.6.10. se presentan las proporciones de tierras raras obtenidas en el análisis de la fracción arcillosa de algunas muestras de la secuencia de Jebel Lessouda.

Tabla V.6.10. Contenido en tierras raras (ppm) de las muestras de Jebel Lessouda.

Échantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
JLS1	29.74	46.43	4.63	14.78	2.23	0.44	1.57	0.25	1.45	0.29	0.84	0.14	0.96	0.15
JLS3	34.47	63.45	6.13	20.15	3.08	0.61	2.11	0.33	1.96	0.40	1.09	0.18	1.10	0.18
JLS5	31.14	46.95	4.83	15.28	2.34	0.47	1.75	0.29	1.94	0.42	1.15	0.18	1.15	0.18
JLS7	24.79	38.02	4.47	13.92	2.54	0.73	1.79	0.31	1.65	0.35	0.98	0.17	1.08	0.17
JLS8	26.72	38.66	3.95	12.52	2.05	0.41	1.48	0.27	1.73	0.37	1.01	0.17	0.98	0.16
JLS9	38.03	58.41	6.23	20.51	3.16	0.66	2.24	0.36	2.33	0.47	1.32	0.21	1.26	0.20

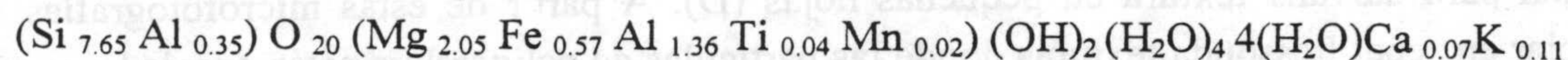
#### V.6.2.5. Resultados de microanálisis puntual

Han sido elaborados alrededor de 30 datos de microanálisis de fibras de paligorskita de Jebel Lessouda, que permiten determinar la variación composicional en el seno de una misma muestra, así como calcular las fórmulas estructurales de estas paligorskitas. Adicionalmente se han realizado otros análisis de minerales laminares (ilita y esmectita) asociados a ellas, con el fin de obtener una



idea sobre la composición química exacta de estas últimas. Las fórmulas estructurales vienen dadas por ajuste a 42 cargas negativas en el caso de la paligorskita, y de 22 cargas negativas en el caso de la illita y la esmectita. Los resultados se muestran en la tabla V.6.11.

La fórmula estructural media de las paligorskitas de Jebel Lessouda, calculada a partir de la media ponderada de las muestras analizadas, es la que sigue:



La fórmula estructural media de las esmectitas es la siguiente:

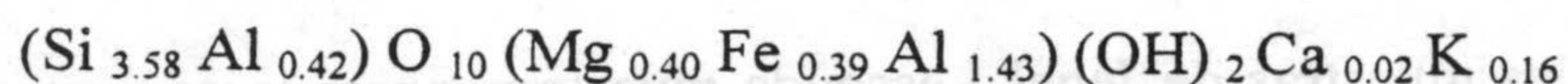


Tabla V.6.11. Fórmulas estructurales de las paligorskitas de Jebel Lessouda

		Couche tétraéd.		Couche octaédrique			Interfoliaire			
		Si	Al	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Ti	K
JLS1	1	7.80	0.20	2.40	0.43	1.31	0.06	0.00	0.00	0.06
	2	7.42	0.58	1.63	1.09	1.22	0.13	0.00	0.00	0.16
	3	7.75	0.25	1.48	0.56	1.71	0.11	0.00	0.05	0.08
	4	7.77	0.23	2.35	0.34	1.29	0.11	0.00	0.09	0.06
	5	7.61	0.39	2.19	0.63	1.12	0.12	0.07	0.06	0.16
	6	7.97	0.03	2.39	0.36	1.40	0.00	0.00	0.00	0.00
	7	7.51	0.49	2.49	0.53	1.08	0.15	0.00	0.05	0.19
	8	7.38	0.62	2.66	0.40	1.21	0.06	0.00	0.06	0.12
	9	7.63	0.37	2.65	0.53	1.08	0.04	0.00	0.04	0.00
	10	7.59	0.41	2.80	0.44	1.14	0.00	0.04	0.00	0.00
	Moyenne	7.64	0.36	2.30	0.53	1.25	0.08	0.01	0.04	0.08
JLS3	1	7.66	0.34	1.30	1.13	1.30	0.14	0.00	0.00	0.17
	2	7.72	0.28	2.18	0.59	1.26	0.07	0.00	0.03	0.11
	3	7.99	0.01	2.06	0.54	1.39	0.00	0.00	0.00	0.09
	4	7.70	0.30	2.04	0.56	1.48	0.05	0.00	0.00	0.00
	5	7.59	0.41	2.30	0.42	1.35	0.07	0.09	0.00	0.18
	6	7.76	0.24	2.04	0.55	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00
	7	7.59	0.41	1.79	0.58	1.57	0.06	0.08	0.00	0.11
	8	7.75	0.25	1.44	0.63	1.73	0.04	0.00	0.02	0.13
	9	7.84	0.16	1.86	0.65	1.35	0.00	0.05	0.07	0.07
	10	7.80	0.20	1.67	0.41	1.78	0.04	0.00	0.00	0.21
	Moyenne	7.74	0.26	1.87	0.60	1.47	0.05	0.02	0.01	0.11
JLS9	1	7.14	0.86	1.79	0.66	1.70	0.02	0.00	0.00	0.14
	2	7.29	0.71	1.72	0.77	1.46	0.15	0.00	0.00	0.24
	3	7.74	0.26	1.55	0.69	1.43	0.11	0.00	0.09	0.21
	4	7.97	0.03	2.13	0.52	1.32	0.00	0.00	0.00	0.23
	5	7.84	0.16	2.38	0.34	1.29	0.07	0.00	0.09	0.00
	6	7.21	0.79	2.08	0.57	0.81	0.24	0.24	0.39	0.00
	Moyenne	7.53	0.47	1.94	0.59	1.34	0.10	0.04	0.09	0.14

#### V.6.2.6. Micromorfología

Las texturas encontradas en las muestras de Jebel Lessouda, observadas al microscopio electrónico de barrido, son diversas. Las paligorskitas pueden reunirse para formar pequeñas hojas que se descaman dando un aspecto lamelar a la estructura. Estas fibras son de una longitud del orden



de 0.5  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$  (lámina V.27, A). Aparecen igualmente texturas mostrando un aspecto de minerales laminares que terminan en fibras. De hecho, se trata de las fibras paligorskita que se reúnen para formar las láminas. La textura muestra también cristales de dolomita que ocupan las cavidades de la estructura (B). Por otra parte, las partículas de paligorskita pueden aparecer con morfologías en matriz compacta formada por fibras de longitud comprendida entre 0.5  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$  (C). Eventualmente aparece también una textura con fibras de longitud hasta 4  $\mu\text{m}$ , que parece que se asocian para dar una textura en pequeñas hojas (D). A partir de estas microfotografías se puede apreciar en Jebel Lessouda texturas donde las partículas de paligorskita están asociadas a estructuras fibrosas en forma de zigzag. Estas últimas están formadas por granos de ópalo que se asocian unos al lado de los otros para dar este aspecto (E y F).

Al TEM, las muestras de Jebel Lessouda muestran fibras tanto cortas y gruesas como más largas, asociadas a arcillas laminares y partículas de rutilo.

#### V.6.2.7. Granulometría

Los resultados del análisis granulométrico permiten la determinación de intervalos de distribución de la longitud de las partículas fibrosas, así como sus longitudes medias en cada muestra. La tabla V.6.12. presenta los resultados obtenidos.

Tabla V.6.12. Intervalos de distribución de la longitud de las fibras de paligorskita y sus longitudes medias en las muestras de Jebel Lessouda.

Intervalle (microns)	JLS1		JLS2		JLS3		JLS4	
	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)
0 - 1	73.93	73.93	75.59	75.59	73.02	73.02	79.12	79.12
1 - 2	18.05	91.98	16.46	92.06	18.46	91.48	14.10	93.21
2 - 3	3.63	95.61	3.79	95.85	3.31	94.79	3.19	96.40
3 - 4	2.11	97.71	1.29	97.14	2.79	97.58	1.33	97.73
4 - 5	1.04	98.75	1.35	98.49	1.25	98.83	0.97	98.70
5 - 6	0.44	99.20	0.79	99.28	0.76	99.59	0.52	99.23
6 - 7	0.31	99.50	0.52	99.80	0.15	99.75	0.42	99.64
7 - 8	0.19	99.70	0.05	99.85	0.12	99.88	0.13	99.78
8 - 9	0.09	99.78	0.06	99.91	0.01	99.88	0.05	99.83
9 - 10	0.04	99.82	0.02	99.93	0.04	99.92	0.04	99.87
10 - 20	0.18	100.00	0.07	100.00	0.08	100.00	0.13	100.00
20 - 30	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00
Longueur moyenne	1.10 microns		1.09 microns		1.11 microns		1.04 microns	

Intervalle (microns)	JLS6		JLS7		JLS8		JLS9	
	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)	Local (%)	Cumulatif (%)
0 - 1	73.00	73.00	70.93	70.93	76.42	76.42	74.59	74.59
1 - 2	18.67	91.66	20.00	90.93	15.47	91.89	17.55	92.14
2 - 3	3.81	95.47	4.86	95.78	3.70	95.59	3.54	95.68
3 - 4	2.28	97.75	2.34	98.12	2.17	97.75	2.15	97.83
4 - 5	1.21	98.96	1.01	99.13	0.97	98.72	0.70	98.53
5 - 6	0.65	99.61	0.44	99.57	0.61	99.33	0.95	99.49
6 - 7	0.13	99.74	0.20	99.77	0.24	99.57	0.19	99.67
7 - 8	0.07	99.80	0.10	99.87	0.17	99.74	0.08	99.75
8 - 9	0.11	99.92	0.03	99.89	0.01	99.76	0.06	99.81
9 - 10	0.04	99.96	0.03	99.92	0.01	99.77	0.06	99.86
10 - 20	0.04	100.00	0.08	100.00	0.20	99.97	0.11	99.97
20 - 30	0.00	100.00	0.00	100.00	0.03	100.00	0.03	100.00
Longueur moyenne	1.10 microns		1.10 microns		1.09 microns		1.09 microns	





Lámina V.27. Aspecto al SEM de las arcillas palygorskíticas de Jebel Lessouda. A) Fibras de palygorskita de longitud más pequeña dando un aspecto en hojas (JLS2); B) Estructuras lamelares formadas por fibras de palygorskita con cristales de dolomita (JLS8); C) Matriz compacta de fibras de pequeña longitud (JLS7); D) Textura mostrando pequeñas hojas formadas por fibras largas (JLS8); (E y F) Fibras de palygorskita asociadas a granos de ópalo formando una estructura en zigzag (JLS7, JLS4).



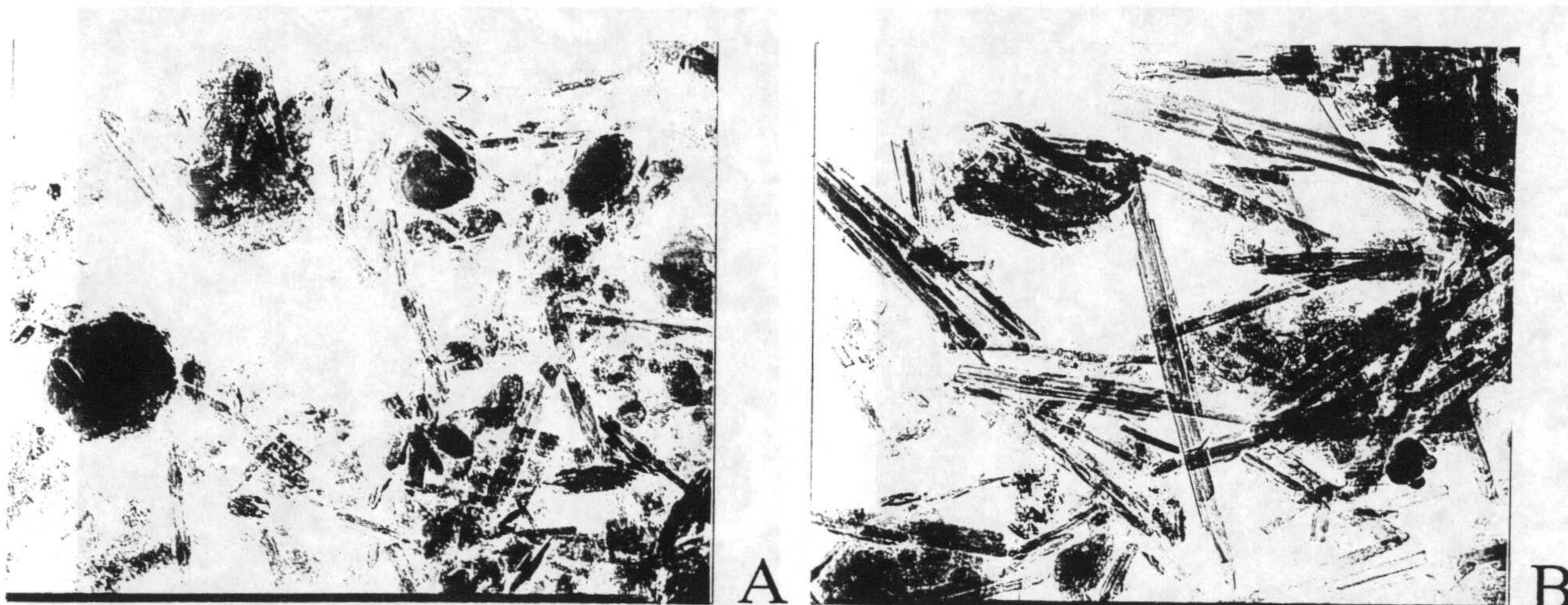


Lámina V.28. Aspecto al TEM des arcillas palygorskíticas de Jebel Lessouda. A) Fibras cortas de palygorskite asociadas a ilitas y esmectitas (JLS9, 50000X); B) Fibras de paligorskita más largas acompañadas de arcillas laminares y de rutilo (JLS3, 50000X).

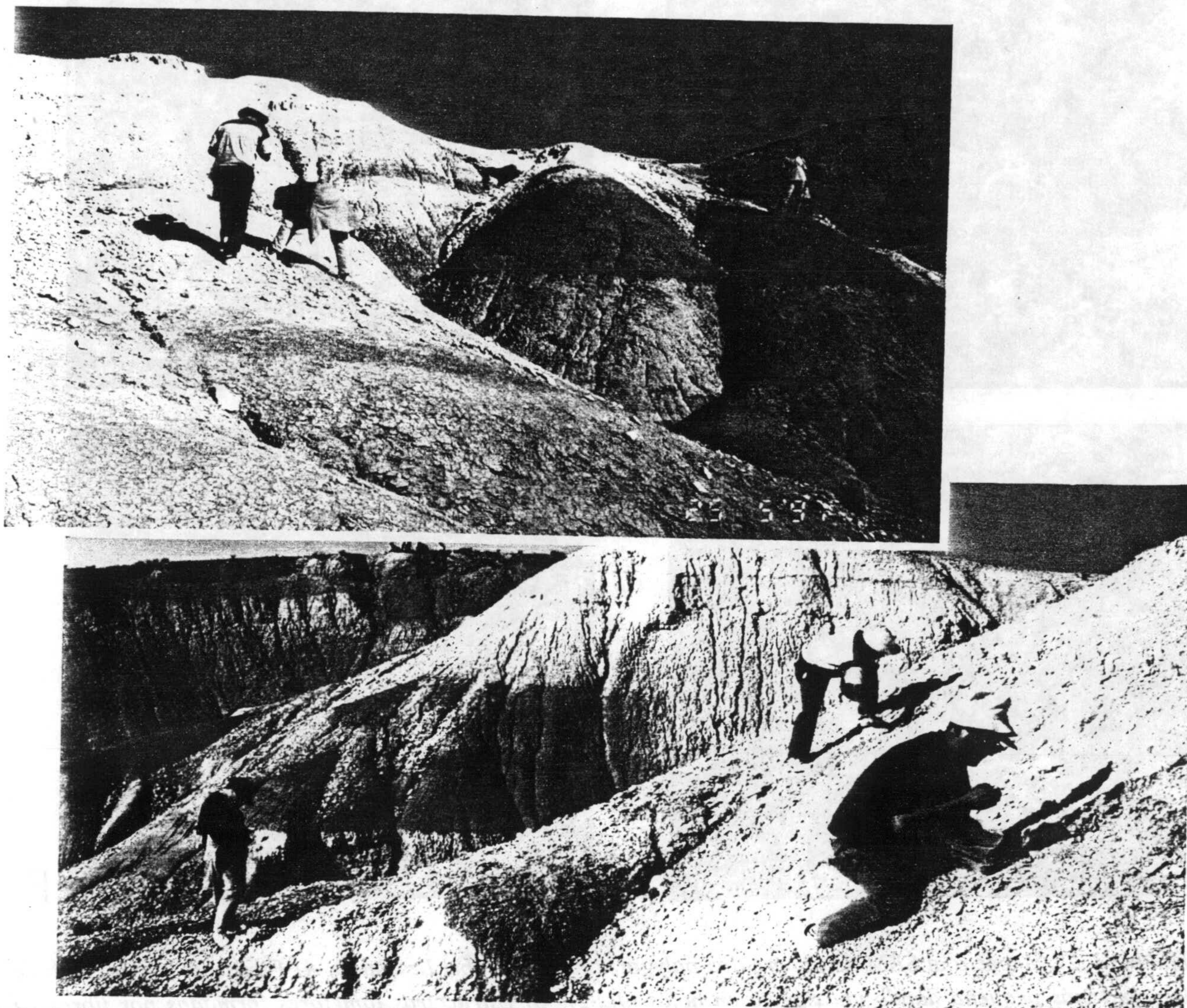


Lámina V.29. A) Aspecto general de la zona muestreada en Jebel Lessouda con las colinas donde los niveles margosos son de color blanco, rojo, verde y gris. B) une alternancia de niveles margosos rojos y blancos.



## VI. DISCUSION





AL DISCRESSION





## VI. DISCUSIÓN

### VI.1 INTRODUCCIÓN: PROBLEMÁTICA DE LA PALIGORSKITA: SUS DIFERENTES ORÍGENES.

En el primer capítulo de esta memoria, hemos realizado una síntesis bibliográfica relativa a las arcillas fibrosas y especialmente la paligorskita. No obstante recordemos aquí que se trata de un mineral que se origina en diversos ambientes: lacustres, marinos, edáficos o hidrotermales (Millot, 1964). A pesar de la gran variabilidad de los tipos de ambientes, la paligorskita es un mineral relativamente raro. Las condiciones climáticas áridas o semiáridas y una fuerte actividad del Si y Mg, así como un pH alcalino, son imprescindibles para la aparición de este mineral, particularmente en ambientes lacustres. Los depósitos de gran interés económico, se encuentran generalmente en las cuencas lacustres o peri-marinas terciarias. (Weaver y Beck, 1977; Galán y Castillo, 1984).

Los principales yacimientos de este mineral son de tipo peri-marino o continental. Según Callen (1984), dicho mineral es abundante a finales del Cretáceo y durante el Terciario, independientemente del tipo de ambiente. A través de reconstituciones paleogeográficas, el autor supone que la mayoría de los depósitos de arcillas fibrosas a escala mundial se formaron entre las latitudes 30 y 40 Norte y Sur durante los periodos anteriormente mencionados. Este hecho sugiere un efecto favorable de la temperatura en los procesos de formación y sedimentación de este mineral.

Se han llevado a cabo varios estudios relativos a la formación de este mineral en diferentes tipos de ambientes. En particular, podemos mencionar el trabajo de Isphording (1973) y el artículo de revisión de Singer (1979). En la mayoría de los casos, la génesis de este mineral está asociada con medios básicos ricos en Si y Mg. La paligorskita puede formarse en cuencas continentales, lacustres así como en medios marinos cerrados o en comunicación muy estrecha con el mar abierto. En estas condiciones, la evaporación conduce a una fuerte concentración iónica y un pH alcalino, factores que favorecen la formación y la estabilidad de este mineral.

En esta memoria nos hemos interesado particularmente por los índices de paligorskitas continentales lacustres. La paligorskita ha sido descrita como mineral de neoformación o de transformación. En efecto, Millot (1964) y Huertas *et al.*, (1974) propusieron modelos de precipitación en cuencas endorreicas a sedimentación básica donde los minerales detríticos ocupaban los bordes de la cuenca mientras que las arcillas fibrosas se han neoformado en el centro. Esta distribución indica una disminución de aluminio y aumento de magnesio a medida que se acerca al centro de la cuenca. La paligorskita ha sido descrita como mineral de neoformación en medios restringidos en varias ocasiones (Galán *et al.*, 1975; Callen, 1977; Singer, 1979; Leguey *et al.*, 1984; Chahi *et al.*, 1993 entre otros). Según estos autores este mineral debió cristalizarse gracias a las condiciones que favorecieron su estabilidad en el medio.

Numerosos autores piensan que el proceso de formación de la paligorskita no se hace por precipitación directa, sino que su génesis evoca un mecanismo de transformación en presencia de la sílice y del magnesio a partir de otro filosilicato que puede ser illita y/o esmectita. En este contexto, numerosos trabajos han apoyado esta hipótesis (a título de ejemplo podemos citar los de Wiersma, 1970; Mc Lean *et al.*, 1972; Sánchez San Román et Blanco, 1986; Martín de Vidales *et al.*, 1988;



Pozo *et al.*, 1990; Bellanca *et al.*, 1992; Suarez *et al.*, 1994; 1995; Sánchez et Galán, 1995, entre otros).

El mecanismo de transformación ha sido descrito como una alteración de la fase aluminosilicatada primaria. Estas transformaciones se realizan por procesos de disolución-precipitación con un estadio intermedio que puede ser o un gel silico-alumínico (Pozo *et al.*, 1990); o bien un interestratificado (Jones et Galán, 1988; Suarez *et al.*, 1994; 1995). Este mecanismo de transformación requiere un aumento de la concentración de sílice y magnesio así como del pH en el medio.

En definitiva, el origen de la paligorskita en condiciones de superficie es objeto de varias controversias. Según la bibliografía podemos hablar de dos grupos de partidarios: los neoformistas y los transformistas. El primer grupo apoya la teoría de la neoformación según la cual este mineral se genera a partir de una solución natural que cumple las condiciones necesarias para su cristalización. El segundo grupo explica que la génesis de este mineral se realiza por fenómeno de transformación a partir de otro filosilicato como puede ser la illita y/o esmectita alumínica.

En este trabajo, nos hemos interesado particularmente a caracterizar las paligorskitas asociadas a un cortejo arcilloso en depósitos sedimentarios terciarios continentales, situados en torno al Mediterráneo Occidental (España, Marruecos y Túnez). Estos materiales fueron acumulados en ambientes confinados, generalmente de tipo lacustre o fluvio-lacustre. Como ya mencionado en el capítulo II, los tres principales objetivos que encaminaron este estudio fueron los siguientes:

- ✓ *Confirmar la presencia de este mineral en estos sedimentos terciarios.*
- ✓ *Determinar exhaustivamente sus características mineralógicas, geoquímicas y micromorfológicas.*
- ✓ *Precisar la génesis de este mineral. ¿Cómo demostrar que se trata de un mineral cuya génesis ha sido efectuada a partir de una transformación?*

A este efecto, se ha emprendido un estudio mineralógico, geoquímico y micromorfológico de estas paligorskitas. Por otra parte un estudio geoquímico basado en tierras raras y elementos trazas de transición podría ser de utilidad para establecer con precisión el origen de este mineral. Los resultados obtenidos podrían ofrecer una percepción referente a la génesis de este mineral.

## VI.2. SÍNTESIS DE LA MINERALOGÍA

En este capítulo pretendemos dar una visión global de los resultados presentados en el capítulo anterior. Por ello comparamos los datos correspondientes a los diferentes depósitos estudiados; en Marruecos, en España y en Túnez. En primer lugar, realizamos una síntesis mineralógica global a partir de la cual comparamos los diferentes depósitos de Marruecos, España y Túnez. Después tratamos de comparar la mineralogía total y la de las arcillas de todos los depósitos estudiados basándonos sobre sus respectivas localizaciones geográficas y las edades durante las cuales se han formado. Por último intentamos obtener conclusiones sobre las asociaciones mineralógicas o sobre la paragénesis mineral relativa a este tipo de depósitos en los alrededores del Mediterráneo.



## VI.2.1. Los depósitos de Marruecos

### VI.2.1.1. Mineralogía total

Los sedimentos estudiados en las diferentes series marroquíes están formados fundamentalmente por filosilicatos, carbonatos (calcita y/o dolomita) y por el cuarzo. Por otro lado, otras fases mineralógicas fueron encontradas de manera discontinua como minoritarios o accesorios; es el caso del apatito y del yeso. Por fin el rutilo, la clinoptilolita, la celestina, el feldespato (ortosa y albita), el zircón, los óxidos de hierro y el fosfato Al-Sr aparecen puntualmente en las series.

Como continuación de los datos redactados en el capítulo de resultados, resumimos en la figura VI.1 la composición mineralógica de las cuatro series estudiadas en Marruecos. Los diagramas ternarios fueron construidos para destacar los tres componentes principales: carbonatos (calcita y dolomita), filosilicatos y el cuarzo.

Las situaciones mostradas por la figura VI.1 son diversas. Por una parte, existen secuencias cuya diversidad mineralógica cuantitativa es evidente, está se pone de manifiesto por la amplitud de la variabilidad en los campos de composición. Es el caso de las series del alto Atlas occidental; Ida Ou Gaïlal (A) y Imin Tanout (B).

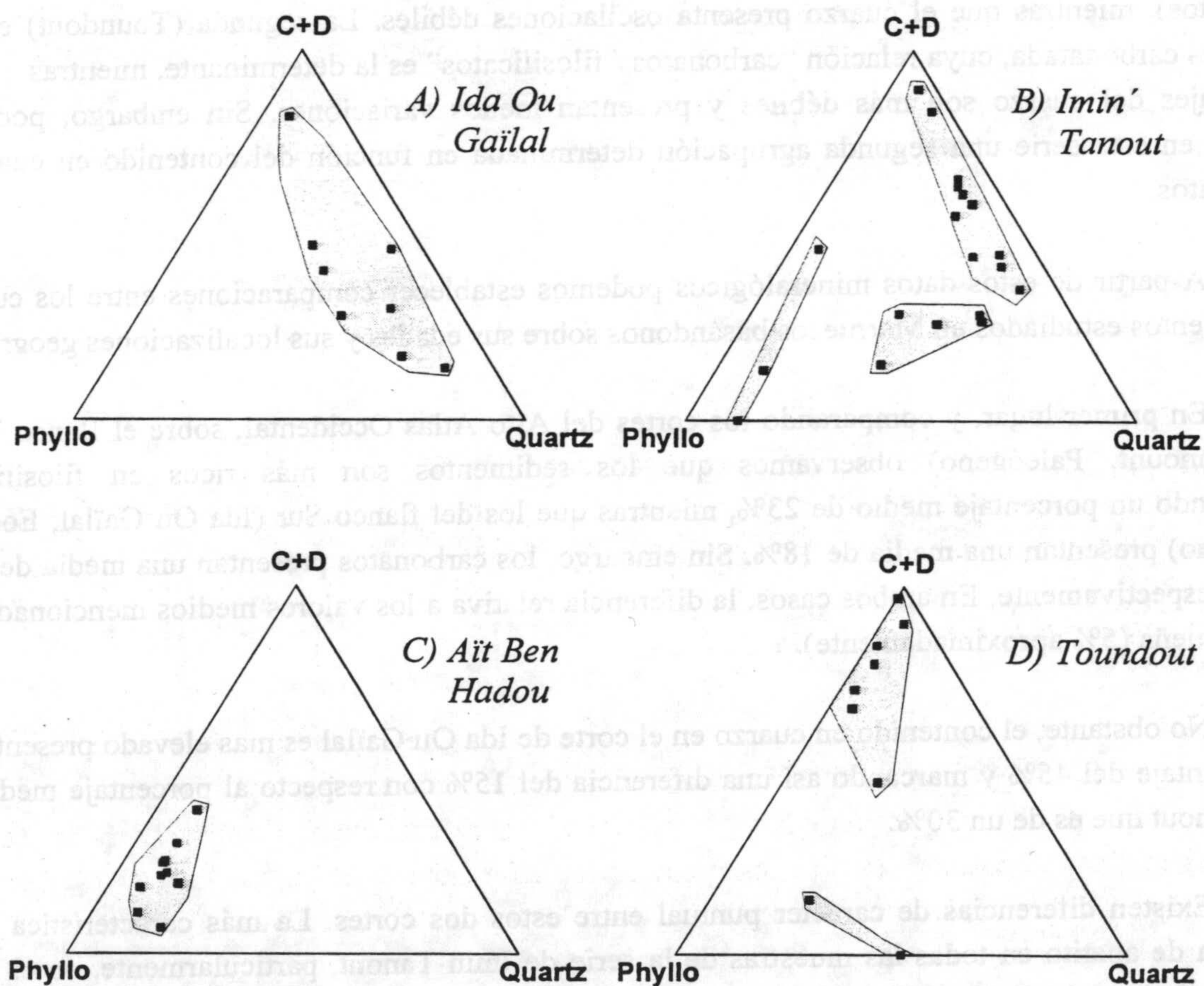


Figura VI.1. Representación triangular de la mineralogía total de los depósitos marroquíes.



En la serie de Ida Ou Gaïlal, la posición de las muestras en el diagrama de composiciones ofrece un campo cuyos extremos están definidos por el contenido en carbonatos y cuarzo; las oscilaciones del porcentaje de los filosilicatos son menos importantes

Por otra parte, esta misma tendencia se ha podido observar en una población en la serie de Imin'Tanout, salvo que el grado de oscilación relativo al porcentaje del cuarzo es ligeramente menos importante. No obstante se ha podido observar en esta misma serie la existencia de otras dos poblaciones que se definen por sus composiciones: Una primera población central caracterizada por un ligero predominio del cuarzo sobre los filosilicatos siendo el contenido en carbonatos casi constante; y una segunda población que se caracteriza por el predominio de los filosilicatos sobre los carbonatos y también por el bajo y constante contenido de cuarzo.

Otras secuencias muestran más homogeneidad mineralógica y por consiguiente sus muestras se agrupan en poblaciones con bajos rangos de variabilidad, cuya disposición es paralela a la línea filosilicatos-carbonatos. Este es el caso de las series pertenecientes al alto Atlas central: Aït Ben Hadou (C) y Toundout (D). Estos dos últimos muestran dos poblaciones extremas, una situada en el polo de los filosilicatos y la otra en el de los carbonatos.

La primera (Aït Ben Hadou) es el ejemplo de una serie rica en filosilicatos, donde el contenido en carbonatos juega un papel secundario (todas las muestras contienen menos del 50% de carbonatos), mientras que el cuarzo presenta oscilaciones débiles. La segunda (Toundout) es una serie más carbonatada, cuya relación "carbonatos / filosilicatos" es la determinante, mientras que los porcentajes del cuarzo son más débiles y presentan menos variaciones. Sin embargo, podemos apreciar en esta serie una segunda agrupación determinada en función del contenido en cuarzo y filosilicatos.

A partir de estos datos mineralógicos podemos establecer comparaciones entre los cuatros afloramientos estudiados en Marruecos basándonos sobre sus edades y sus localizaciones geográfica.

En primer lugar, y comparando los cortes del Alto Atlas Occidental, sobre el flanco Norte (Imin'Tanout, Paleógeno) observamos que los sedimentos son más ricos en filosilicatos presentando un porcentaje medio de 23%, mientras que los del flanco Sur (Ida Ou Gaïlal, Eoceno-Oligoceno) presentan una media de 18%. Sin embargo, los carbonatos presentan una media de 41% y 38% respectivamente. En ambos casos, la diferencia relativa a los valores medios mencionados es muy pequeña (5% aproximadamente).

No obstante, el contenido en cuarzo en el corte de Ida Ou Gaïlal es mas elevado presentando un porcentaje del 45% y marcando así una diferencia del 15% con respecto al porcentaje medio de Imin'Tanout que es de un 30%.

Existen diferencias de carácter puntual entre estos dos cortes. La más característica es la presencia de apatito en todas las muestras de la serie de Imin'Tanout, particularmente, en el nivel más bajo de la serie. Este apatito proviene del desarrollo de los fosfatos en el Maestrichtense y en la base del Eoceno. Por otra parte, la sílice es más abundante en las muestras de la serie perteneciente al flanco Sur (Ida Ou Gaïlal).



Respecto a los minerales accesorios, la presencia del rutilo es constante en ambas series. La halita fue encontrada en forma de trazas únicamente en la serie de Ida Ou Gaïlal.

A partir de los diagramas triangulares, se puede notar una diversidad de composiciones cuantitativa relativa a la disposición de estas dos secuencias (flanco Norte y flanco Sur del, Alto Atlas Occidental). En general, esta variabilidad mineralógica no es tan significativa dado que la diferencia entre los componentes mineralógicos es muy pequeña. Sin embargo la única diferencia es atribuida a la cantidad del cuarzo registrada en los dos afloramientos. Estos resultados mineralógicos incitan a suponer que los dos depósitos paleógenos de paligorskita estudiados en el Alto Atlas Occidental tienen características mineralógicas semejantes. Este hecho está en concordancia con la hipótesis que admite que a partir del Eoceno tanto en la zona Norte (Imin´Tanout) como en la del Sur (Cuenca de Erguita), las condiciones de sedimentación son prácticamente idénticas (Daoudi, 1991). En efecto, durante esta época la existencia de medios poco profundos cerrados a semi-cerrados, químicamente confinados, bajo clima relativamente caloroso constituye condiciones favorables para el desarrollo de arcillas paligorskíticas. Dichas condiciones reinaban en el flanco Norte así que en el flanco Sur. El corte Imin´Tanout constituye la simétrica respecto a la cadena axial del Alto Atlas de la cuenca de Erguita (corte de Ida Ou Gaïlal).

En lo referente a la mineralogía global media de las series estudiadas en el Alto Atlas Central, hemos constatado la existencia de una diferencia notable relativa a la composición. Estos cortes del Mio-Plioceno son de carácter mineralógico diferente. En efecto, los filosilicatos, de la serie Aït Ben Hadou, representan una media del 66%, mientras que en Toundout, el valor global no supera el 26%. Por otra parte, en este último afloramiento los carbonatos son mucho más abundantes, mostrando una media de 61%, mientras que en Aït Ben Hadou, son bajos y muestran una media que no supera el 22%. El contenido medio en cuarzo de ambas series es prácticamente el mismo (10% en Aït Ben Hadou y 12% en Toundout).

La presencia de ciertos minerales trazas es similar para los dos cortes. Es el caso del yeso y del rutilo. Sin embargo diferencias puntuales pueden ponerse de manifiesto por la existencia de zircón, celestina, clinoptilolita, albita y ortosa en el depósito de Aït Ben Hadou.

De lo anterior se puede deducir la existencia de una gran variabilidad mineralógica respecto a los dos depósitos de paligorskita estudiados en el Alto Atlas Central, que se traduce por la diferencia existente entre los valores medios de los componentes mineralógicos principales. Esta variabilidad es debida a la naturaleza de sedimentación desarrollada en estos dos sectores durante el Mio-Plioceno y regida por las condiciones espaciales. Esta es arcillosa en Aït Ben Hadou, mientras que es carbonatada cada vez más al Este hacia Toundout. En estos dos sectores estudiados las características de asociación de los facies son idénticas a los de tipo sebkha continental-lacustre (El Harfi, 1994). Esta última, bajo las condiciones climáticas que reinaban durante el Mio-Plioceno, ha contribuido en el desarrollo de esos depósitos de paligorskita.

En conclusión, podemos deducir de lo anterior que en Alto Atlas Occidental, durante el Paleógeno, los depósitos de paligorskita muestran características mineralógicas casi similares. Sin embargo, en el Alto Atlas Central, independientemente de la edad de los depósitos de paligorskita estudiados, las características mineralógicas globales son diferentes. Esta variabilidad esta controlada por la distribución espacial que a su vez es función de la sedimentación.



### VI.2.1.2. Mineralogía de arcillas.

La asociación de minerales de arcillas que constituyen los sedimentos estudiados se compone de paligorskita, illita, caolinita, clorita, esmectita alumínica y esmectita magnésica. La paligorskita esta presente de manera constante en cantidades bastante consideradas en los depósitos estudiados.

La mineralogía de las arcillas descrita en el capítulo anterior, y indicada en la figura VI.2. Esta misma composición esta representada en diagramas ternarios en cuyos vértices se sitúan los siguientes componentes: paligorskita + Mg-smectita, illita + Caolinita + clorita y Al-smectita.

Respecto a la serie de Ida Ou Gaïlal (A) y Imin´Tanout (B), la posición de las muestras en el diagrama representa un campo definido entre los dos extremos siguientes: “paligorskita + esmectita magnésica” e “illita + caolinita + clorita”; las variaciones que presentan las proporciones de la esmectita alumínica son de menor importancia. A partir de estos diagramas se puede observar que los dos campos de composiciones no muestran gran diferencia, es decir que la mayoría de las muestras se concentran en una zona bien definida entre los dos polos extremos citados y muestran un aspecto semejante en ambos casos. En efecto, el componente “paligorskita + esmectita Mg” tiene una proporción del 55% en Ida Ou Gaïlal y de 54% en Imin´Tanout, mientras que los componentes “illita + caolinita + clorita” presentan una media del 39% y 38% respectivamente.

La esmectita alumínica muestra valores más bajos, respectivamente del 6% y del 8%. A partir de estos diagramas, se puede observar que las arcillas paligorskíticas estudiadas en cada una de las series de Ida Ou Gaïlal y Imin´Tanout presentan una diversidad mineralógica cuantitativa. No obstante, los campos de composiciones de estas arcillas se sitúan en zonas prácticamente idénticas, formando casi la misma superficie. Esta semejanza mineralógica cuantitativa entre las dos series se refleja en los valores representativos de la media de los componentes. En los dos casos, la diferencia relativa a los valores medios citados es muy baja y lo supera jamás el 2%. Estos resultados indican que, durante el Paleógeno, la paragénesis mineralógica de estos depósitos de paligorskita se produjo en condiciones espaciales idénticas.

Respecto a las arcillas de las series Aït Ben Hadou (C) y Toundout (D), se puede destacar en la primera que el campo de composiciones se sitúa en posición similar a la de los dos casos anteriores. El componente “paligorskita + emectita Mg” presenta una media del 47%; igualmente, el extremo “illita + caolinita + clorita” es prácticamente idéntico (48%). Por otra parte, la esmectita alumínica presenta bajas oscilaciones, mostrando una media del 5%. Se puede notar que estos valores no se alejan demasiado de los de las dos series anteriores. En efecto, la diferencia entre estas medias no pasa el 10%. El único carácter que diferencia este depósito es la homogeneidad de la composición de diferentes muestras que por consiguiente forman un campo menos extendido respecto a los dos anteriores pero siempre situado en una posición similar. El depósito de las arcillas paligorskíticas de Aït Ben Hadou forma así un campo de composiciones que puede situarse dentro de un contexto mineralógico similar al de los depósitos del Alto Atlas Occidental.



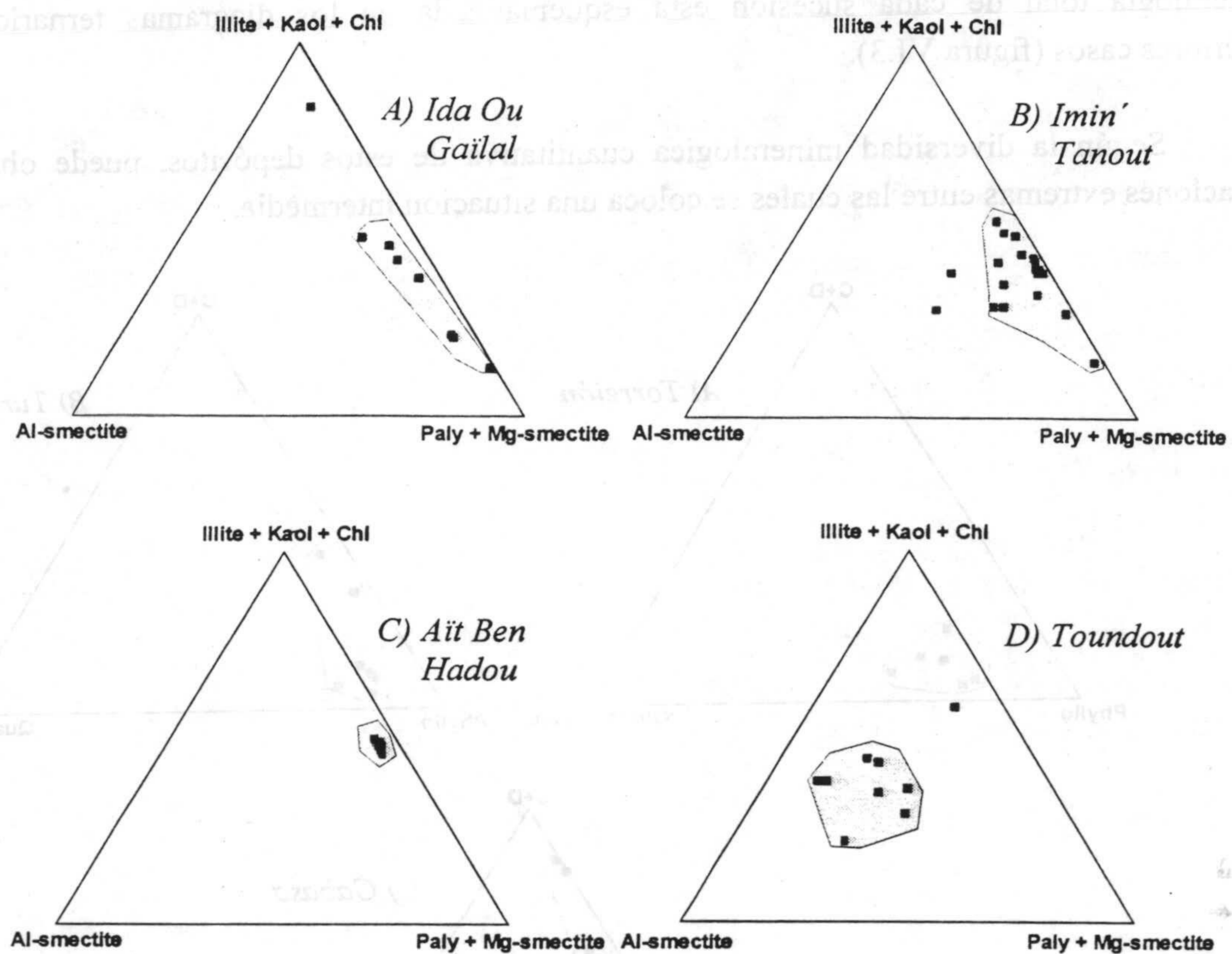


Figura VI.2. Representación triangular de la mineralogía de arcillas de los depósitos marroquíes.

Por otra parte, la composición de las arcillas de Toundout (D) muestran algunas diferencias respecto a los casos anteriores. Las muestras de Toundout forman un campo de composiciones más heterogéneo recubriendo una zona situada casi en el centro del diagrama ternario. Esta posición es evidente dado que la composición de las muestras es diferente de los casos anteriores pero conservando la misma asociación mineral. En efecto, esta diferencia puede reflejarse al nivel de los valores medios de diferentes constituyentes que son del 24% para la fracción paligorskita y del 38% para el componente illita y para la esmectita aluminica. El depósito de las arcillas paligorskíticas estudiado a Toundout presenta así la misma paragénesis mineral como los demás depósitos, sin embargo, muestra un campo de composiciones distinto. Esta variabilidad de composición se debe probablemente a las condiciones espaciales que encaminaron la sedimentación de estas arcillas en aquella época.

## VI.2.2. Los depósitos de España

### VI.2.2.1. Mineralogía total

La asociación mineralógica que constituye los sedimentos estudiados en España está generalmente formada principalmente por los filosilicatos, los carbonatos (calcita y/o dolomita) y el cuarzo. A parte de estos componentes fundamentales, indicios de feldespato han sido a veces detectados. Estos sedimentos terciarios presentan una riqueza mineralógica reducida comparada con los de Marruecos, eso significa que carecen de una gran diversidad mineralógica cualitativa. La



mineralogía total de cada sucesión esta esquematizada en los diagramas ternarios como los anteriores casos (figura VI.3).

Según la diversidad mineralógica cuantitativa de estos depósitos, puede observarse dos situaciones extremas entre las cuales se coloca una situación intermedia.

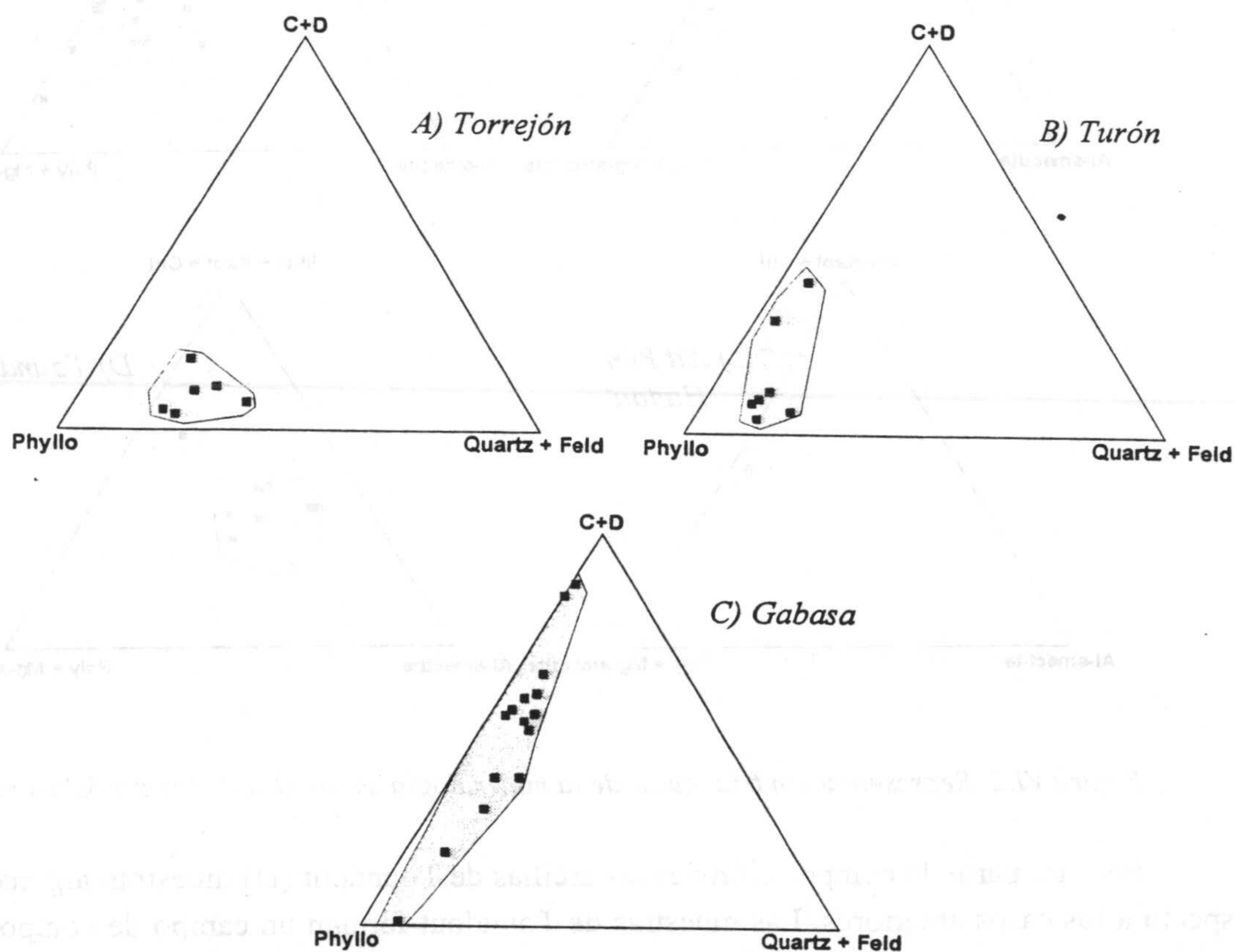


Figura VI.3. Representación triangular de la mineralogía total de los depósitos españoles.

En efecto, en el nivel de Torrejón (A), la posición de las muestras dentro del diagrama triangular muestra una gran homogeneidad de composiciones. Las muestras forman un campo bastante estricto definido paralelamente a la línea filosilicatos-cuarzo, este campo está situado cerca del polo de los filosilicatos dado que este es el componente principal de estas muestras. Las variaciones que presentan los carbonatos son de menor importancia. Sin embargo se puede observar una situación opuesta en la serie Gabasa (C) mostrando una heterogeneidad de composiciones cuantitativa. Las muestras forman una población dispersa cuya límites extremas son en función del contenido de carbonatos y filosilicatos, las oscilaciones del cuarzo son demasiadas bajas.

La situación intermedia está presentada por la serie de Turón (B). Las muestras forman un campo reflejando más variabilidad que el de Torrejón, y cuyos componentes más determinantes son los filosilicatos y los carbonatos, siendo el primero, el componente mayoritario. El cuarzo presenta variaciones muy débiles.

Partiendo de estos diagramas y basándonos en las posiciones geográficas y la edad de los diferentes sedimentos, podemos establecer lo siguiente:



✓ en primer lugar, notamos que los sedimentos de Turón (Mioceno) son más ricos en filosilicatos, mostrando una media del 74%, respecto a los de Torrejón (Mioceno) que presentan una media del 67%. Por otra parte, los carbonatos presentan una media respectivamente de un 15% y un 9%, esta diferencia está relacionada con la presencia de dos muestras en Turón que se alejan un poco del valor medio. En general, la diferencia entre los valores medios de estos dos componentes es muy baja (aprox. 7%). No obstante el cuarzo es más importante en las muestras de Torrejón con una media del 24%; sin embargo, en las muestras de Turón representa solo el 11%.

✓ por otra parte, podemos observar en Gabasa (Oligoceno) que el contenido medio en filosilicatos es de un 43%, alejándose de los valores medios de los dos depósitos anteriores. La mayoría de las muestras de la serie Gabasa muestra una riqueza en carbonatos alcanzando una media de 50%, lo que provoca una dilución de los filosilicatos. En esta serie, el contenido en cuarzo es muy bajo con una media del 7%.

A partir de estos datos, se puede deducir que los depósitos de la paligorskita en Torrejón y en Turón muestran una similitud relativa a la composición mineralógica global. Esta última se revela en los campos de composiciones cuyo emplazamiento en el diagrama presenta casi la misma forma y se sitúa a nivel del polo de los filosilicatos. Todos estos datos, en definitiva indican una similitud en las condiciones de sedimentación espacial durante el Mioceno.

Por otro lado, podemos notar que durante el Oligoceno, la sedimentación es más carbonatada, esto se refleja en la composición mineralógica de las muestras de Gabasa. Esta variabilidad de las características mineralógicas mostrada por este depósito es probablemente controlada por la naturaleza de la sedimentación que se producía en aquella época en este sector.

#### VI.2.2.2. Mineralogía de arcillas

La asociación de los minerales arcillosos que constituyen los depósitos estudiados en España esta formada por la paligorskita, illita y I/S, esmectita aluminica y esmectita magnésica. En estos depósitos, la paligorskita forma una parte importante. La figura VI.4 muestra la proyección de los datos mineralógicos de las arcillas sobre los diagramas triangulares construidos de la misma manera como en los casos anteriores.

A nivel del depósito de Torrejón (A), las muestras forman un campo muy homogéneo situado a nivel del polo "paligorskita + esmectita Mg"; este componente presenta una media del 95%. Las oscilaciones de la illita y de la esmectita aluminica son muy bajas, con valores medios del 4% y 2%. La concentración de las muestras en este polo y los valores medios bajos de la illita y de la Sm-Al, indican la riqueza de este depósito en paligorskita, así como la homogeneidad de composición mineralógica.

Por otra parte, el campo de composiciones de las muestras del depósito de Turón (B) forma una población homogénea definida paralelamente a la línea "Pali+Sm-Mg" – "illita + I/S". Este depósito muestra menos riqueza en paligorskita y esmectita magnésica que el de Torrejón; la media calculada para este componente es del 58%, y de ahí el desplazamiento del campo de composición hacia el polo "illita + I/S". Este último componente muestra una proporción media del 34%. Las



oscilaciones de las proporciones de esmectita aluminica son muy débiles, mostrando una media del 7%.

En el caso de las arcillas de la serie Gabasa (C), notamos que el campo de composición es más extendido que en los dos casos anteriores, estas arcillas muestran mucha heterogeneidad referente a la composición mineralógica cuantitativa, así recubren una zona bastante ancha entre los dos extremos “paligorskita + esmectita-Mg” e “ilita + I/S”. La media del primer compuesto es 55% mientras que la del segundo sólo alcanza un 41%. El porcentaje de la esmectita aluminica sigue siendo débil, con una media de 4%. Se puede notar que la diferencia entre los valores medios de los distintos componentes en Gabasa y Turón no supera el 7%; sin embargo estos dos depósitos muestran distribuciones muy diferentes, no siendo, en este caso, la media tan significativa. Por consiguiente, esta variabilidad está controlada por las condiciones y por la naturaleza de la sedimentación durante el Mioceno y el Oligoceno. No obstante, y a pesar de las variaciones cuantitativas, la serie de Gabasa muestra la misma paragénesis mineralógica que las de Torrejón y Turón

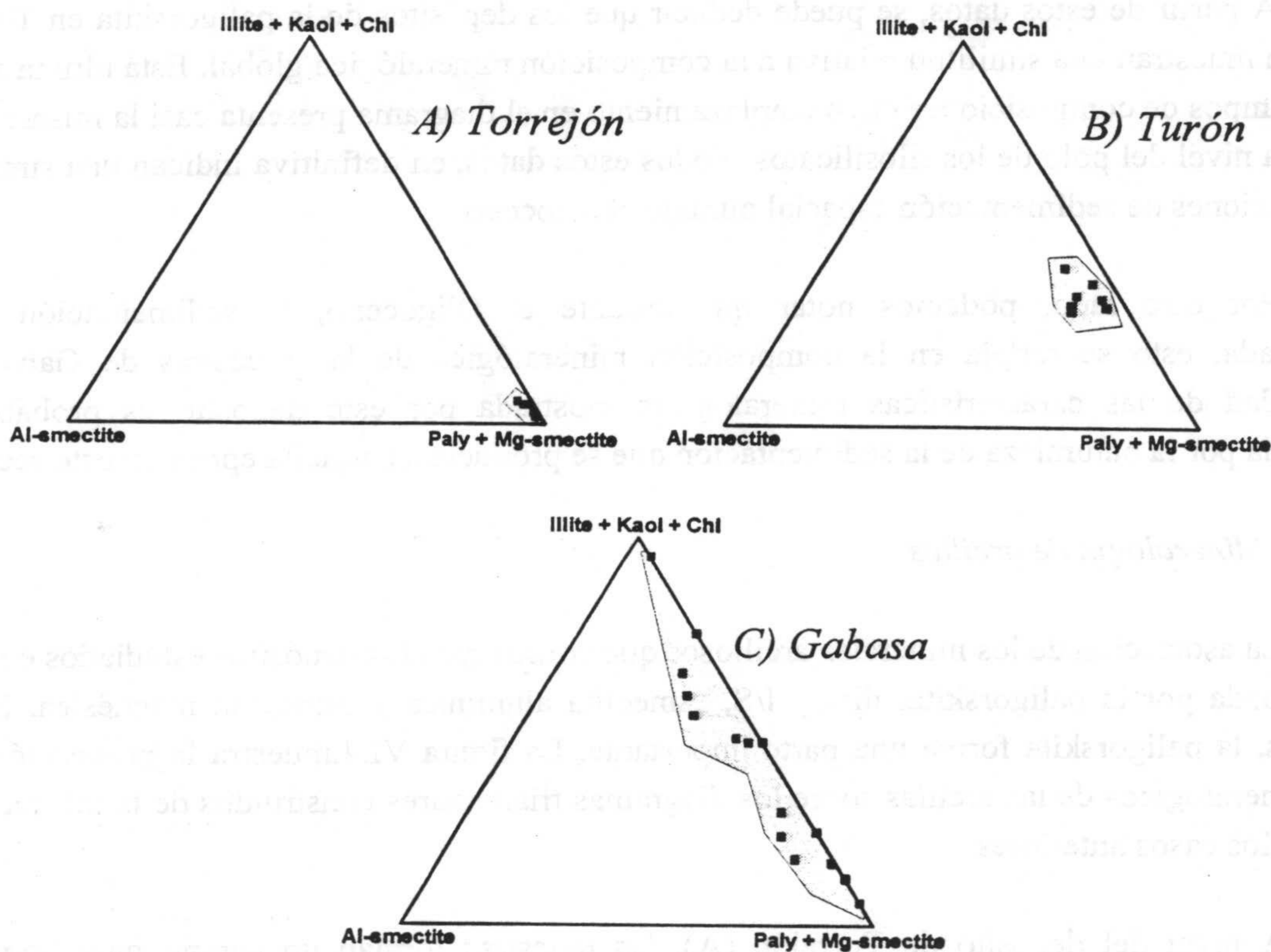


Figura VI.4. Representación triangular de la mineralogía de arcillas de los depósitos españoles.

### VI.2.3. Los depósitos de Túnez

#### VI.2.3.1. Mineralogía total

Las series estudiadas en Túnez muestran una mineralogía global constituida fundamentalmente por filosilicatos, carbonatos (calcita y/o dolomita) y cuarzo, que constituyen casi el 100%. Sin embargo, otros minerales minoritarios están a veces presentes, como es el caso del



yeso, feldespato y el opalo. El rutilo, la clinoptilolita y los óxidos de hierro han sido detectados puntualmente. Estas fases mineralógicas minoritarias son las mismas que aquellas encontradas en los sedimentos estudiados en Marruecos. La mineralogía total de las diferentes series de Túnez se muestran en la figura VI.5.

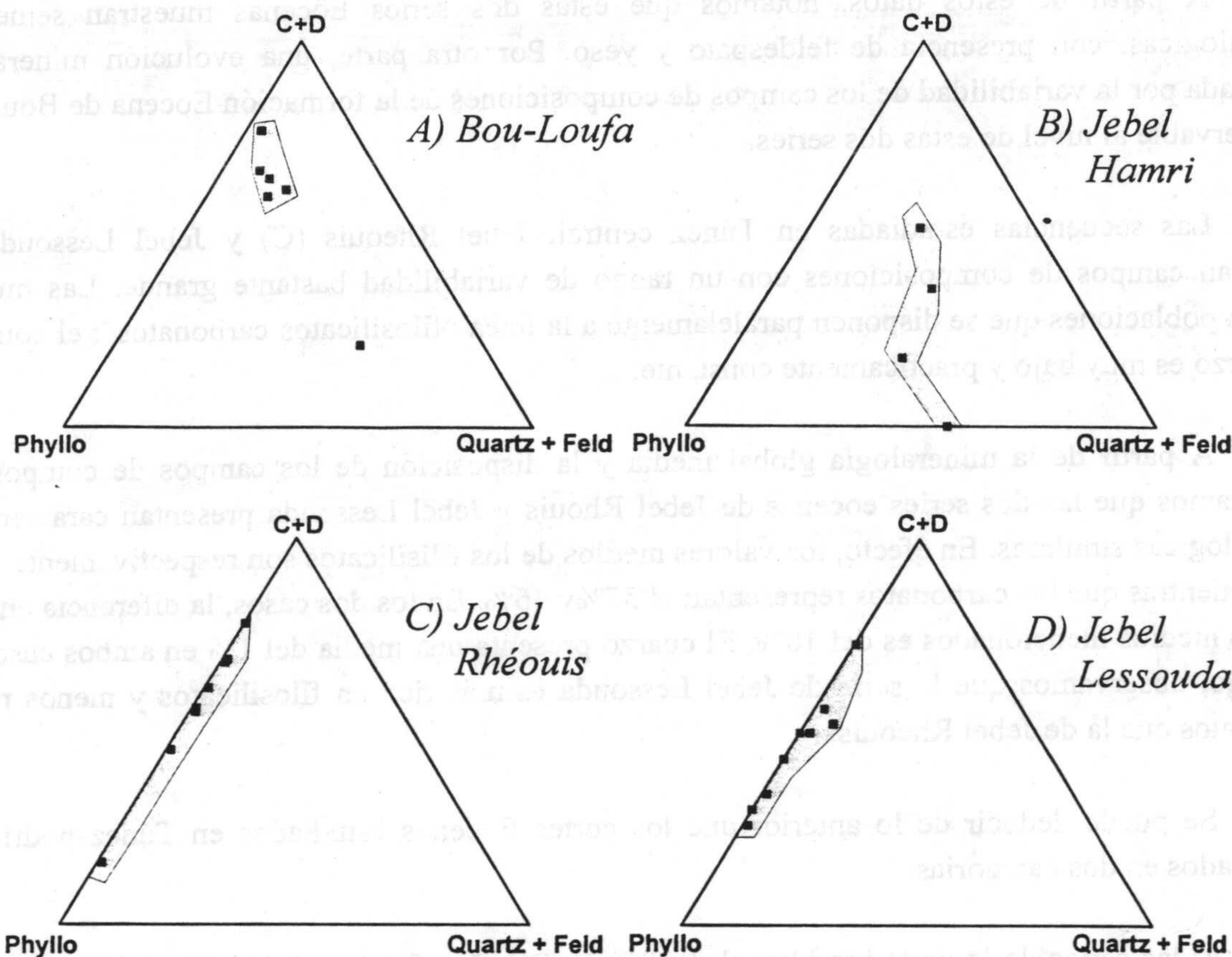


Figura VI.5. Representación triangular de la mineralogía total de los depósitos tunecinos.

Las posiciones de las muestras en el diagrama ternario forman unos campos de composición que pueden clasificarse en dos categorías. Por una parte las series de la región meridional de Túnez, Bou-Loufa (A) y Jebel Hamri (B), y por otra las de parte central, como Jebel Rhéouis (C) y Jebel Lessouda (D). Se puede observar que todas las series presentan una diversidad mineralógica cuantitativa, que se pone de manifiesto por la amplitud de los campos de composición, excepto en la serie de Bou-Loufa, que presenta una cierta homogeneidad salvo en una sola muestra, cuyo contenido en cuarzo y feldespato se aleja de conjunto.

Al nivel de la serie Bou-Loufa (A), observamos que las muestras forman una población agrupada cerca del polo de los carbonatos, y alejada del polo "filosilicatos" y del "cuarzo + feldespatos", lo que implica una riqueza en carbonatos. En estos mismos sedimentos, si seguimos la evolución mineralógica cuantitativa al nivel de Jebel Hamri (B), se puede constatar que hay un progresivo enriquecimiento en filosilicatos y "cuarzo + feldespatos", de allí el desplazamiento del campo de composición de Bou-Loufa a una posición más hacia el centro del diagrama, pasando así a la serie de Jebel Hamri (B). En efecto, las medias calculadas por los filosilicatos y el cuarzo-



feldespatos en la serie Bou-Loufa son 23% y 16% respectivamente. Sin embargo, estas medias en Jebel Hamri es del 35% y 36%. El aumento de estos dos componentes está acompañado por una disminución del porcentaje de los carbonatos, que se refleja por un notable descenso del 58% al 25%.

A partir de estos datos, notamos que estas dos series Eocenas muestran semejanzas mineralógicas, con presencia de feldespato y yeso. Por otra parte, una evolución mineralógica expresada por la variabilidad de los campos de composiciones de la formación Eocena de Bou-Loufa es observable al nivel de estas dos series.

Las secuencias estudiadas en Túnez central, Jebel Rheouis (C) y Jebel Lessouda (D), muestran campos de composiciones con un rango de variabilidad bastante grande. Las muestras forman poblaciones que se disponen paralelamente a la línea "filosilicatos-carbonatos"; el contenido en cuarzo es muy bajo y practicamente constante.

A partir de la mineralogía global media y la disposición de los campos de composición, constatamos que las dos series eocenas de Jebel Rhouis y Jebel Lessouda presentan características mineralógicas similares. En efecto, los valores medios de los filisilicatos son respectivamente 42% y 53%, mientras que los carbonatos representan el 57% y 46%. En los dos casos, la diferencia entre los valores medios mencionados es del 10%. El cuarzo presenta una media del 1% en ambos casos. Sin embargo, observamos que la serie de Jebel Lessouda es más rica en filosilicatos y menos rica en carbonatos que la de Jebel Rheouis.

Se puede deducir de lo anterior que los cortes Eocenos estudiados en Túnez podrían ser clasificados en dos categorías:

a) las series de la parte meridional de Túnez (Bou-Loufa, A, y Jebel Hamri, B) mostrando una cierta semejanza mineralógica, con una evolución que se manifiesta por una disminución del contenido en carbonatos y un aumento de filosilicatos y del cuarzo desde el sur de Bou-Loufa a Jebel Hamri. Las características mineralógicas registradas en las dos series eocenas de la parte meridional de Túnez muestran un desarrollo mineralógico al nivel de estos dos sectores, debido probablemente a la naturaleza de la sedimentación que se producía en aquella época en Bou-Loufa.

b) las series eocenas de Túnez central (Jebel Rhéouis, C, y Jebel Lessouda, D). Muestran características mineralógicas similares, que se ponen de manifiesto al nivel de los campos de composición. Estas series difieren de las de la parte meridional de Túnez por el hecho de que sólo los filosilicatos y los carbonatos son los componentes determinantes; la cantidad de cuarzo es muy baja y tiende hacia valores del orden del 1%.

Todos estos datos nos conducen a la conclusión de que durante el Eoceno, la sedimentación presentaba características diferentes según las condiciones espaciales.

#### VI.2.3.2. Mineralogía de las arcillas

Los minerales arcillosos que constituyen los sedimentos estudiados en Túnez son la paligorskita, la illita, la caolinita, la esmectica alumínica y la esmectita magnésica. La paligorskita,



presente de forma constante, forma uno de los componentes principales de esta fracción; sin embargo, la esmectita magnésica está ausente en las series de Bou-Loufa y en Jebel Hamri. La mineralogía de las arcillas de las diferentes series muestreadas en Túnez está indicada en la figura VI.6.

En la serie de Bou-Loufa (A) las muestras forman un campo definido entre los dos polos extremos (paligorskita e illita + caolinita); las variaciones de la esmectica alumínica son escasas. Los campos composicionales se sitúan más cerca del polo de la paligorskita que del de la illita+caolinita, lo cual implica la riqueza que presenta este mineral al nivel de la fracción arcillosa. En efecto, la media de este componente es de un 66%, mientras que de la illita+caolinita es de un 29%. La esmectica presenta una media bastante baja, del orden del 5%. Por otra parte, el campo de composiciones de la serie de Jebel-Hamri (B) muestra más diversidad mineralógica cuantitativa, lo que se traduce en una población más dispersa. El campo de composición se desplaza, en este caso, hacia el polo de la illita+caolinita, indicando la riqueza de la fracción arcillosa en este componente, que presenta un valor medio del orden del 55%. La paligorskita, aquí, presenta una media del orden del 30%, mientras que la esmectita alumínica exhibe más variabilidad, con unos valores más elevados que en el caso anterior, del orden del 16% de media.

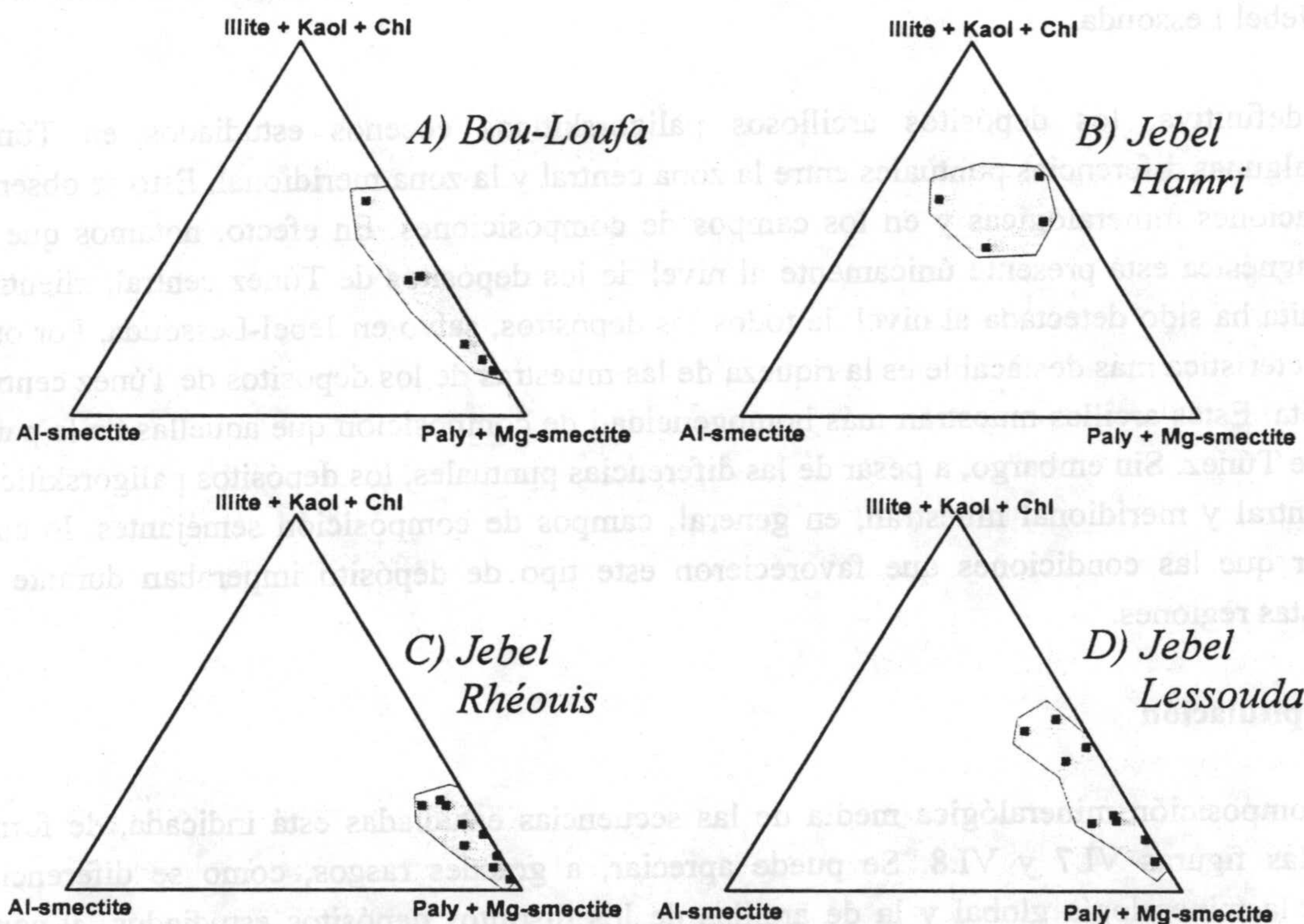


Figura VI.6. Representación triangular de la mineralogía de arcillas de los depósitos tunecinos.

Los depósitos arcillosos paligorskíticos estudiados en la parte meridional de Túnez (Bou-Loufa y Jebel Hamri) muestran una diversidad mineralógica cuantitativa. Sin embargo, estos depósitos presentan la misma paragénesis mineral. A partir de los valores medios de diferentes componentes podemos poner de manifiesto un desarrollo antagónico entre la paligorskita y la illita+caolinita, partiendo de Bou-Loufa hacia Jebel Hamri.



Las series de Jebel Rheouis (C) y Jebel Lessouda (D) muestran campos de composiciones semejantes, que se colocan paralelamente a la línea "paligorskita + esmectita Mg" – "ilita + caolinita + clorita". No obstante, se pueden señalar algunas pequeñas diferencias. Éstas se traducen por el aumento de la cantidad de paligorskita+esmectita magnésica al nivel de la primera serie. Por ello, la posición del campo de composición está más cerca de este polo. La media presentada por este componente es del orden del 78%, mientras que la ilita presenta un 14%; las oscilaciones de la esmectita alumínica son bajas, mostrando una media del 4%. Por otra parte, el campo de composición de la serie de Jebel Lessouda presenta más variabilidad mineralógica, lo que se manifiesta en una ligera dispersión de las muestras con respecto al caso anterior, debido a un aumento de la cantidad de ilita y una disminución de paligorskita y de la esmectita magnésica. Este hecho se manifiesta al nivel de los valores medios, que son del orden del 26% para la ilita y del 65% para la paligorskita. La esmectita alumínica presenta, como antes, variaciones débiles, con una media del 6%.

A partir de lo mencionado anteriormente, podemos deducir que los depósitos de paligorskita estudiados en Túnez central presentan campos de composiciones similares. Sin embargo, muestran algunas fluctuaciones relativas a las cantidades de los dos componentes principales de la fracción arcilla. La única diferencia entre estos dos depósitos es la presencia de indicios de caolinita en el depósito de Jebel Lessouda.

En definitiva, los depósitos arcillosos paligorskíticos eocenos estudiados en Túnez manifiestan algunas diferencias puntuales entre la zona central y la zona meridional. Esto se observa en las asociaciones mineralógicas y en los campos de composiciones. En efecto, notamos que la esmectita magnésica está presente únicamente al nivel de los depósitos de Túnez central, mientras que la caolinita ha sido detectada al nivel de todos los depósitos, salvo en Jebel-Lessouda. Por otra parte, la característica más destacable es la riqueza de las muestras de los depósitos de Túnez central en paligorskita. Estas arcillas muestran más homogeneidad de composición que aquellas de la parte meridional de Túnez. Sin embargo, a pesar de las diferencias puntuales, los depósitos paligorskíticos de Túnez central y meridional muestran, en general, campos de composición semejantes, lo cual hace suponer que las condiciones que favorecieron este tipo de depósito imperaban durante el Eoceno en estas regiones.

#### VI.2.4. Recapitulación

La composición mineralógica media de las secuencias estudiadas está indicada, de forma general, en las figuras VI.7 y VI.8. Se puede apreciar, a grandes rasgos, como se diferencian gráficamente la mineralogía global y la de arcillas de los distintos depósitos estudiados y como varían las proporciones de los minerales en los diferentes afloramientos muestreados. A partir de los diagramas triangulares se puede establecer lo siguiente:

a) según la media de la mineralogía total (fig. VI.7), existen cuatro grupos de secuencias. Los parámetros fundamentales que las controlan son el contenido en carbonatos, filosilicatos y cuarzo, el feldespatos no está presente más que como trazas en alguna de las series. Así, desde el extremo de los filosilicatos hasta el de los carbonatos, el primer grupo está formado por las series de Turón, Torrejón y Aït Ben Hadou, que es el más rico en filosilicatos. El segundo grupo está formado por las series de Toundout y de Bou-Loufa, que es el más carbonatado. Entre estos dos casos extremos se



sitúa el tercer grupo, formado por las series de Gabasa, Jebel Rhéouis y Jebel Lessouda. El cuarto grupo es más detrítico, en el cual el contenido en cuarzo y feldspato es determinante, estando formado este último por las series d'Ida Ou Gaïlal, Imnt'Tanout y Jebel Hamri. Ello evidencia, por consiguiente, la diversidad composicional de los diferentes depósitos estudiados. No obstante, se puede hablar de un extremo más detrítico (Ida Ou Gaïlal, Imnt'Tanout y Jebel Hamri); otro más carbonatado (Toundout, Bou-Loufa) en donde pueden integrarse también las series de Gabasa, Jebel Rhéouis y Jebel Lessouda, cuyos contenidos en carbonatos son bastante considerables; y finalmente, un tercero rico en filosilicatos, que engloba las series de Turón, Torrejón y Aït Ben Hadou.

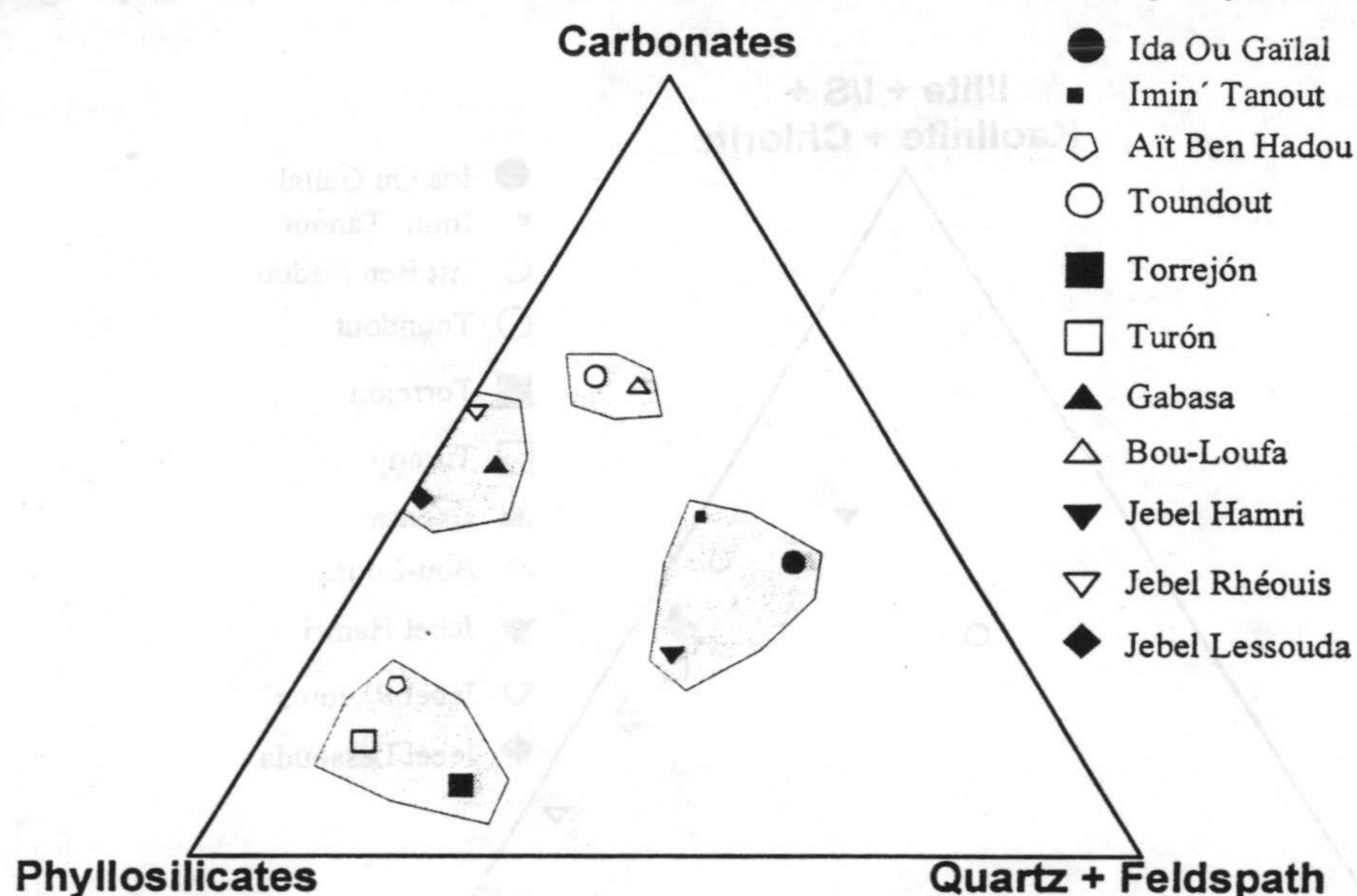


Figura VI.7. Representación triangular de las medias de la mineralogía total de los depósitos estudiados.

b) según la media de la mineralogía de las arcillas de los depósitos estudiados (fig. VI.8), se puede deducir que la paragénesis mineral más frecuente está formada por paligorskita, illita y esmectitas que pueden ser alumínicas y/o magnésicas. La caolinita y/o la clorita no siempre están presentes. A partir de la citada figura se constata que los componentes más determinantes para estas arcillas son por una parte la paligorskita y la esmectita magnésica, por otra la illita, caolinita y la clorita. El valor medio del contenido en esmectita alumínica es prácticamente constante en todos los depósitos, a excepción de Jebel Hamri y de Toundout en donde llega a ser más importante y en consecuencia estos dos depósitos se alejan de los otros. Las series difieren unas de otras, principalmente, por los dos componentes fundamentales citados anteriormente y que constituyen los dos extremos del diagrama. Se observa una evolución lineal de los diferentes depósitos paralelamente a la línea "Paly+Mg-Sm" e "Illita+Kaol+Chl".

### VI.3. GEOQUÍMICA DE LOS DEPÓSITOS MARROQUÍES, ESPAÑOLES Y TUNECINOS.

En este capítulo el estudio geoquímico, basado sobre todo el conjunto de elementos en traza (pero especialmente en los elementos de transición y de las tierras raras), ha ayudado a establecer la hipótesis genética de la paligorskita que constituye el objeto principal de este estudio. A este respecto se exponen los datos de las correlaciones realizadas en los diferentes depósitos estudiados y



los análisis estadísticos de los datos geoquímicos y mineralógicos. Las muestras analizadas han sido seleccionadas según su riqueza en paligorskita, deducida a partir del estudio realizado en el capítulo anterior. Con objeto de determinar la génesis de este mineral en estos medios lacustres continentales terciarios se ha realizado este estudio geoquímico para establecer la relación de las tierras raras y los elementos e de transición en trazas con los filosilicatos detríticos y la paligorskita. Las matrices de correlación y los análisis factoriales de los componentes principales permiten establecer las relaciones entre los diferentes elementos químicos y las fases mineralógicas e, igualmente, seleccionar los elementos más significativos en la determinación de la génesis de la paligorskita.

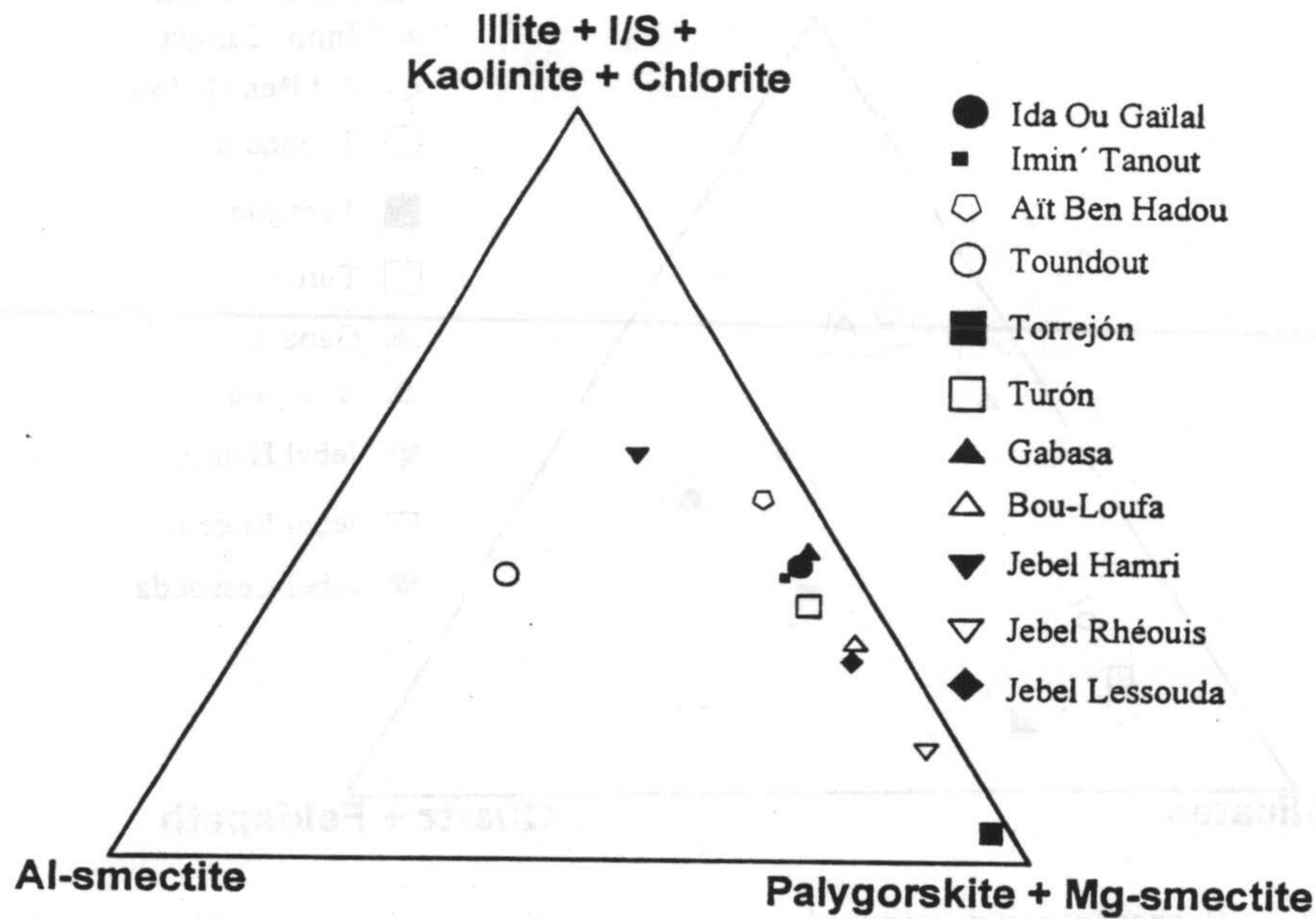


Figura VI.8. Representación triangular de la mineralogía de arcillas (valores medios) de los depósitos estudiados.

### VI.3.1. Los depósitos de Marruecos

Se han obtenido las correlaciones de todas las variables geoquímicas (elementos mayores, trazas y tierras raras) y mineralógicas de los depósitos marroquíes. El análisis de las correlaciones lineales y la comparación de los resultados obtenidos para los depósitos de Ida Ou Gaïlal y de Toundout han permitido establecer las consideraciones que se citan a continuación (se presentan los TRTE y las REE agrupados ya que estos elementos se comportan de la misma manera).

- 1) Todos los lantánidos (REE) se comportan de la misma manera, y presentan una buena correlación entre ellos, con un coeficiente  $r > 0.9$ . Ellos se acumulan en los filosilicatos detríticos (illita, esmectita aluminica, caolinita y clorita), con  $r = 0.78$  (ver figura VI.9).
- 2) Los elementos Ni, Co, Sr, V, Cr, Cu, Li, Rb, Cs, Th, Be, Sc y Ga se correlacionan bien entre ellos ( $0.60 \leq r \leq 0.98$ ). También presentan una buena correlación con las REE ( $0.60 \leq r \leq 0.91$ ) así como con los filosilicatos detríticos citados anteriormente ( $0.80 \leq r \leq 0.98$ ). Además, la asociación del grupo de los elementos de la primera serie de transición (TRTE) con los filosilicatos detríticos se ha puesto de manifiesto por la significativa correlación existente entre ellos,  $r = 0.98$  (figura VI.10)



3) La  $Al_2O_3$  presenta una fuerte correlación positiva con el  $Fe_2O_3$  (0.91),  $K_2O$  (0.89) y  $TiO_2$  (0.74). Ello ha permitido atribuir estos elementos a los aluminosilicatos detríticos. Además, estos elementos mayores se correlacionan perfectamente con los elementos en traza y las tierras raras ( $0.60 \leq r \leq 0.99$ ).

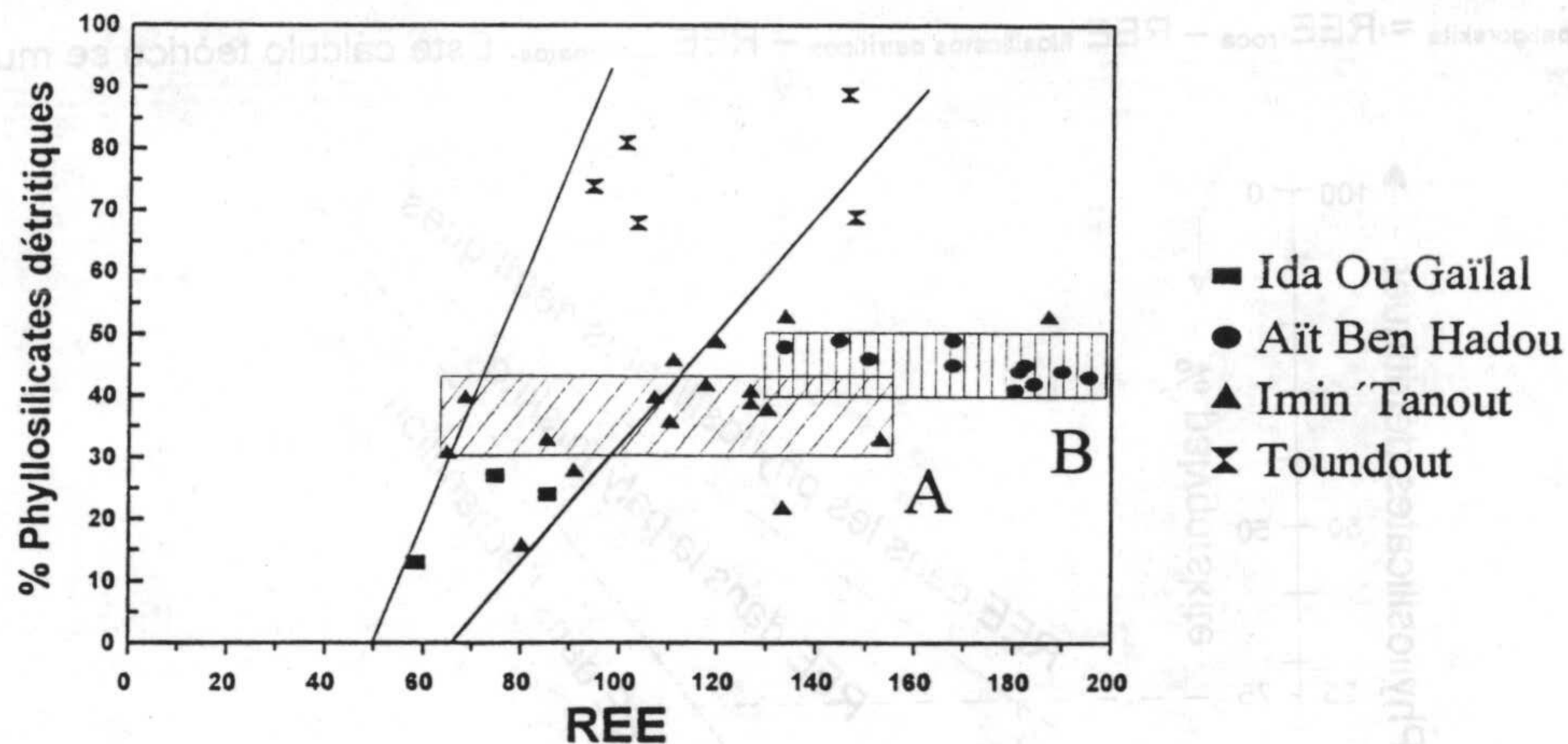


Figura VI.9. Contenido en tierras raras en función del porcentaje de filosilicatos detríticos en las muestras estudiadas.

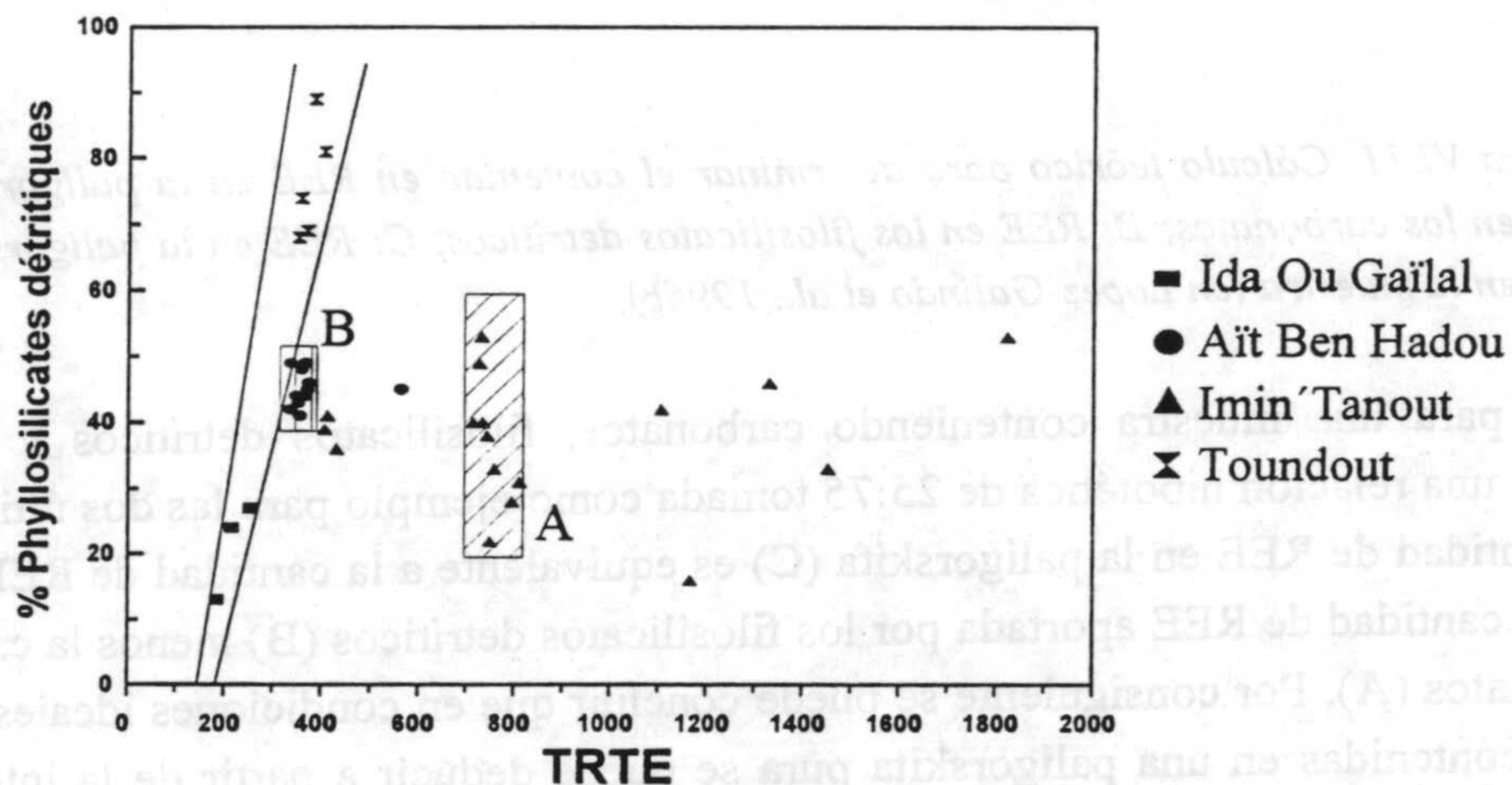


Figura VI.10. Contenido en elementos de transición en función del porcentaje de filosilicatos detríticos en las muestras estudiadas.

Como ya se ha señalado anteriormente, para determinar el origen de la paligorskita en los diferentes depósitos, el estudio de las tierras raras y los elementos de transición ha permitido establecer la relación existente entre estos elementos traza y los filosilicatos detríticos y la paligorskita.

Con objeto de determinar la cantidad de REE en los filosilicatos detríticos y en la paligorskita y teniendo en cuenta las buenas correlaciones encontradas se ha establecido un cálculo teórico basándose en los siguientes criterios (López-Galindo et al., 1996b):



- 1) El cuarzo no acumula prácticamente nada de tierras raras (Haskin *et al.*, 1966).
- 2) La calcita y la dolomita contienen pequeñas cantidades de tierras raras ( $\Sigma$ REE es aproximadamente de 10 ppm en la calcita, y de 20 ppm en la dolomita (Ronov *et al.*, 1974). Este hecho ha estado confirmado para aquellas muestras constituidas prácticamente por carbonato puro.
- 3)  $REE_{\text{paligorskita}} = REE_{\text{roca}} - REE_{\text{filosilicatos detríticos}} - REE_{\text{carbonatos}}$ . Este cálculo teórico se muestra en la figura VI.11.

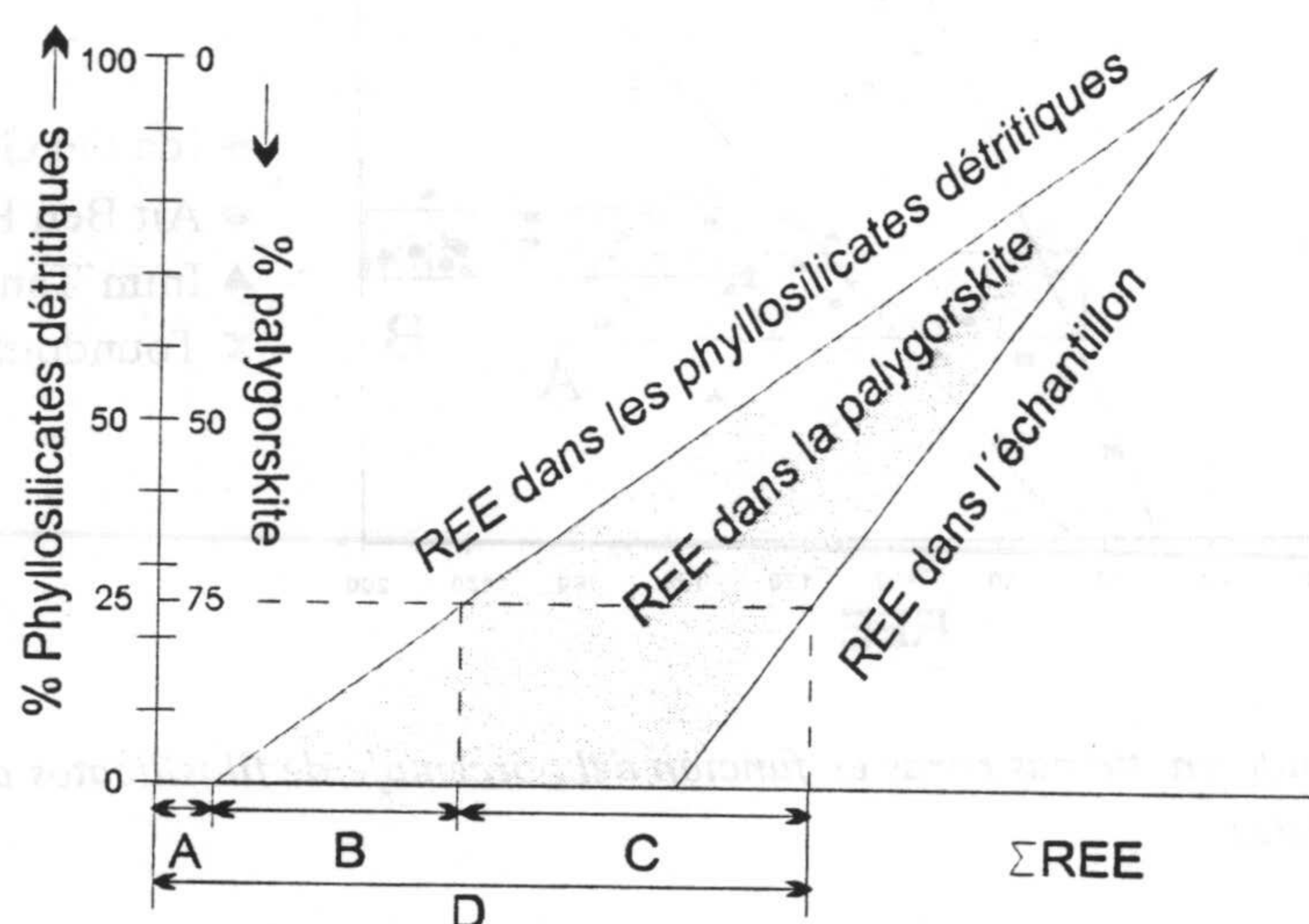


Figura VI.11. Cálculo teórico para determinar el contenido en REE en la paligorskita. A: REE en los carbonatos; B: REE en los filosilicatos detríticos; C: REE en la paligorskita; D: REE en la muestra (en López-Galindo *et al.*, 1996b).

Así, para una muestra conteniendo carbonatos, filosilicatos detríticos y paligorskita, y considerando una relación hipotética de 25:75 tomada como ejemplo para las dos últimas (ver figura VI.11), la cantidad de REE en la paligorskita (C) es equivalente a la cantidad de REE en la muestra (D) menos la cantidad de REE aportada por los filosilicatos detríticos (B) menos la cantidad de REE de los carbonatos (A). Por consiguiente se puede concluir que en condiciones ideales la cantidad de tierras raras contenidas en una paligorskita pura se puede deducir a partir de la intersección de la línea de regresión "REE en la muestra" con el eje de abscisas. El mismo principio puede aplicarse para la determinación de la cantidad de elementos traza de transición (TRTE) en la paligorskita.

Las regresiones lineales sobre las gráficas y el % de filosilicatos detríticos en función de las REE y TRTE, para los depósitos estudiados en Marruecos, están representadas en las figuras VI.9 y VI.10 respectivamente.

Teniendo en cuenta las buenas correlaciones encontradas y conociendo el cálculo teórico citado, la cantidad de REE en una paligorskita pura (intersección de las líneas de regresión con el eje de abscisas) de Ida Ou Gaïlal y de Toundout varia de 50 ppm a 65 ppm (fig. VI.9). El mismo principio aplicado para la determinación de la cantidad de TRTE en la paligorskita da un contenido en TRTE de 145 a 180 ppm (fig. VI.10)



En relación con el depósito de Imnt'Tanout, se ha observado una problemática respecto a la determinación de la cantidad de REE y de TRTE en la paligorskita. Las muestras tienen contenidos en REE diferentes para proporciones de filosilicatos detríticos similares (ver figura VI.9, zona A), o contenidos diferentes en filosilicatos detríticos para proporciones similares de TRTE (ver figura VI.10, zona A). El valor más elevado de REE (875 ppm) se ha registrado para la muestra IM1 (no representada en la figura), que contiene 24% de apatito. Además, el contenido en elementos traza de transición llega también a valores bastante altos que varían considerablemente de 400 ppm a 4000 ppm. Estos contenidos ponen de manifiesto que estas muestras no se correlacionan con las de los otros depósitos y, por consiguiente, el modelo del cálculo teórico propuesto no es aplicable en este caso. En efecto la presencia de apatito en las arcillas paligorskíticas de Imnt'Tanout explica los elevados valores de REE y de TRTE obtenidos. En efecto este mineral retiene estos elementos traza por sustitución de calcio en su estructura (Henderson, 1984; Manheim y Gulbrandsen, 1979).

De la misma forma, las muestras de Aït Ben Hadou no presentan correlación con el resto de las muestras y no caen en el intervalo de las REE determinadas para Ida Ou Gaïlal y Toundout. En efecto, los porcentajes de filosilicatos detríticos presentes en cada muestra dan cantidades poco variables (41% - 49%, figura VI.9, zona B) y forman una franja de variación bastante reducida (para contenidos en REE variables, los valores de filosilicatos son casi similares). Por otra parte hay que señalar que en el seno de este depósito las cantidades de REE registradas en las muestras son superiores a las de los otros depósitos. Este hecho se debe, probablemente, a la naturaleza de los filosilicatos detríticos, que las han heredado de la roca madre o las han adsorbido en cantidades apreciables durante su alteración (*weathering*) (Roaldset, 1975). Por otra parte, la presencia de algunos minerales pesados ricos en tierras raras (baritocelastina, circón, fosfatos) detectados por TEM en algunas muestras de este depósito puede también explicar estas concentraciones. Por el contrario, este fenómeno no se ha observado para los elementos de transición y en consecuencia las muestras que caen en la zona B de la figura VI.10 pueden entrar perfectamente en el intervalo de TRTE determinado para las muestras Ida Ou Gaïlal y Toundout.

A partir del cálculo teórico citado anteriormente se puede deducir que en condiciones ideales la cantidad de tierras raras en una paligorskita pura viene dada por la intersección de la línea de "REE en la muestra" con el eje de abscisas. Esto parece ser cierto para cada una de las tierras raras, teniendo en cuenta las buenas correlaciones observadas entre ellas en los depósitos estudiados. El contenido teórico (en ppm) para cada elemento es: La: 7-10; Ce: 15-20; Pr: 2.5-2.8; Nd: 7-10; Sm: 1-2; Eu: 0.2-0.4; Gd: 1-2; Tb: 0.1-0.2; Dy: 0.75-1.25; Ho: 0.2-0.3; Er: 0.5-0.9; Tm: 0.10-0.14; Yb: 0.7-0.9; Lu: 0.13-0.15.

Las curvas de distribución de las REE normalizadas a NASC (fig. VI.12) muestran un enriquecimiento en tierras raras ligeras (LREE) y un empobrecimiento en tierras raras pesadas (HREE) ( $0.91 < La/Lu < 2.39$ ) observable en todos los depósitos. No se ha detectado ninguna anomalía significativa, salvo para la muestra IM1, rica en apatito, situada en la base de la serie de Imnt'Tanout, la cual presenta una anomalía negativa en Cerio característica de este mineral. Esta anomalía está relacionada con la eliminación del Ce como consecuencia de la oxidación de  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$ , que caracteriza los medios marinos y las fases que han precipitado en equilibrio con esta (Fleischer y Altschuler, 1969; Altschuler, 1980; McLennan, 1989). El contenido en tierras raras de los depósitos marroquíes varía de 0.3 a 1.1 veces el contenido de NASC, a excepción de la muestra IM1.



Cuando los valores de cada una de las tierras raras citadas anteriormente para una paligorskita pura están normalizados a NASC, se obtienen curvas similares a las presentadas la figura VI.12, pero siempre en una situación más baja (ver figura VI.13).

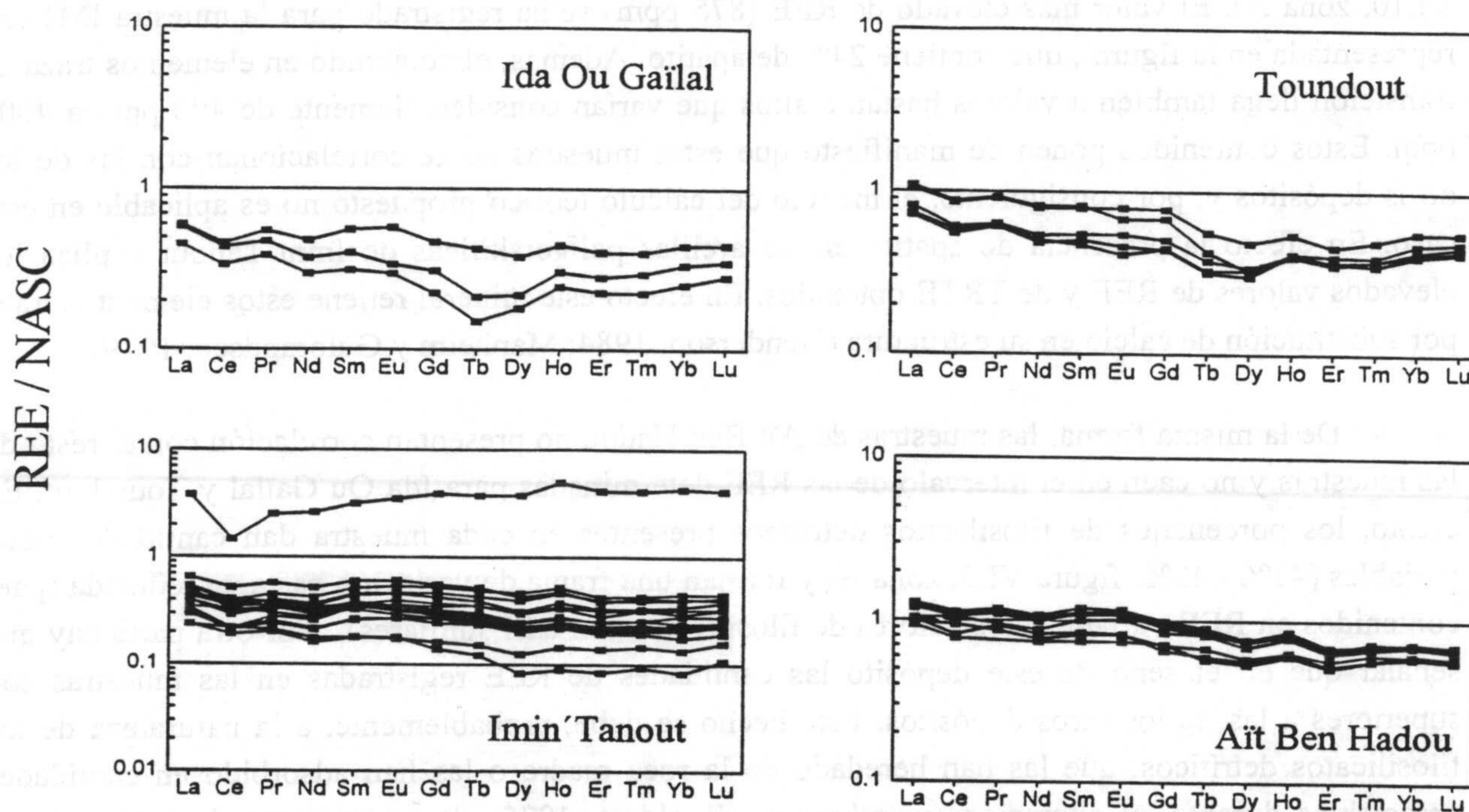


Figura VI.12. Curvas de distribución de tierras raras normalizadas a NASC en las muestras estudiadas de Marruecos.

El análisis factorial de los componentes principales conduce a diferenciar tres factores principales, F1, F2 y F3, que explican casi la totalidad de la varianza del sistema. Así, los tres factores representan respectivamente los porcentajes de varianza siguientes: 48%, 25% y 7%, que constituyen el 80 % de la totalidad de la varianza (fig. VI. 14).

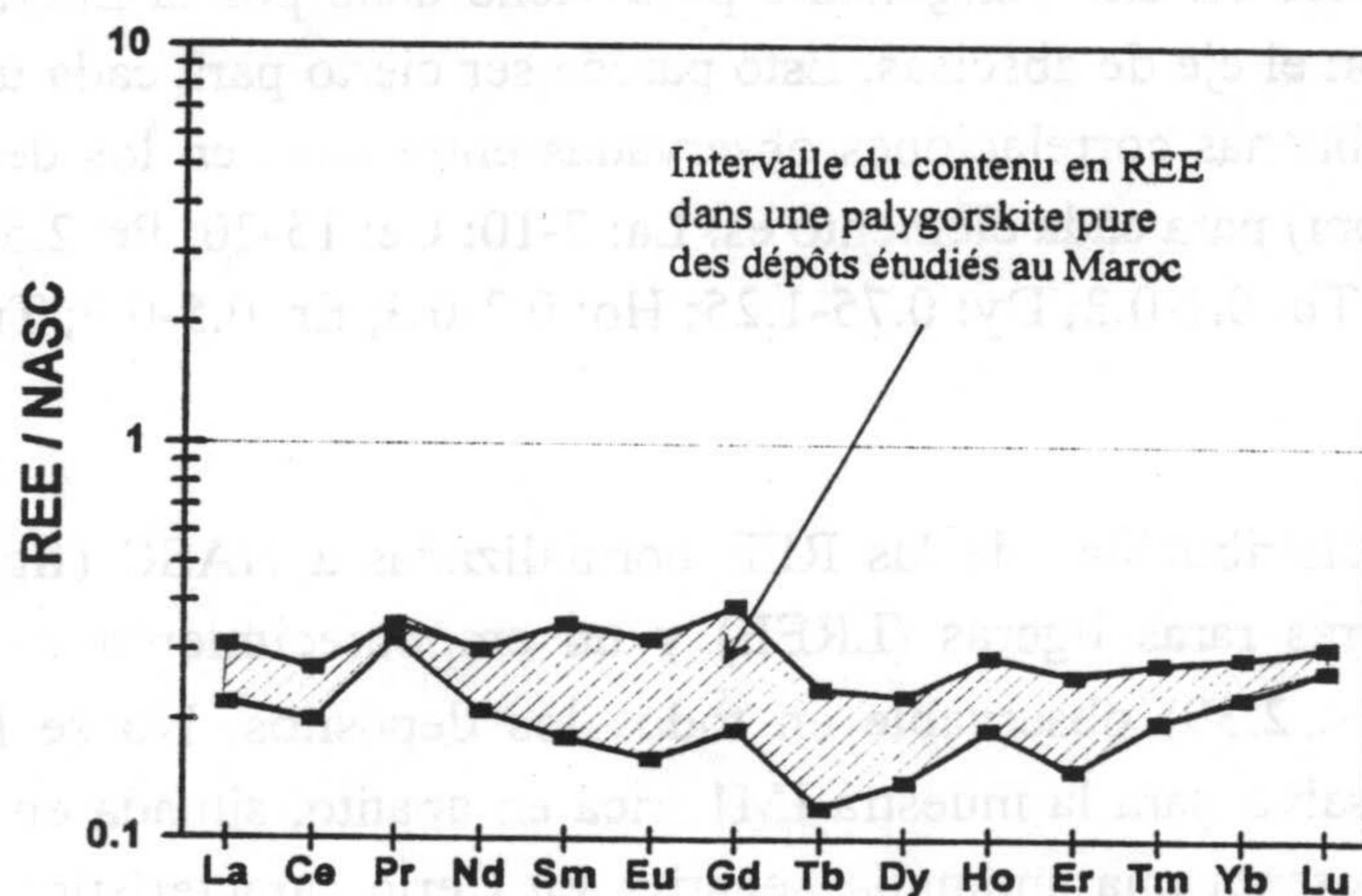


Figura VI.13. Curvas de distribución de las tierras raras normalizadas a NASC en las paligorskitas puras de Marruecos, deducidas a partir de los cálculos teóricos realizados.



Los tres factores permiten comparar y separar claramente los filosilicatos magnésicos (paligorskita, esmectita magnésica) y los principales elementos químicos asociados ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ), para los cuales los factores 1 y 2 son negativos, de los otros componentes mineralógicos y geoquímicos (Sm- Al, K+Chl, I, Qtz, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , REE, TRTE, SUM).

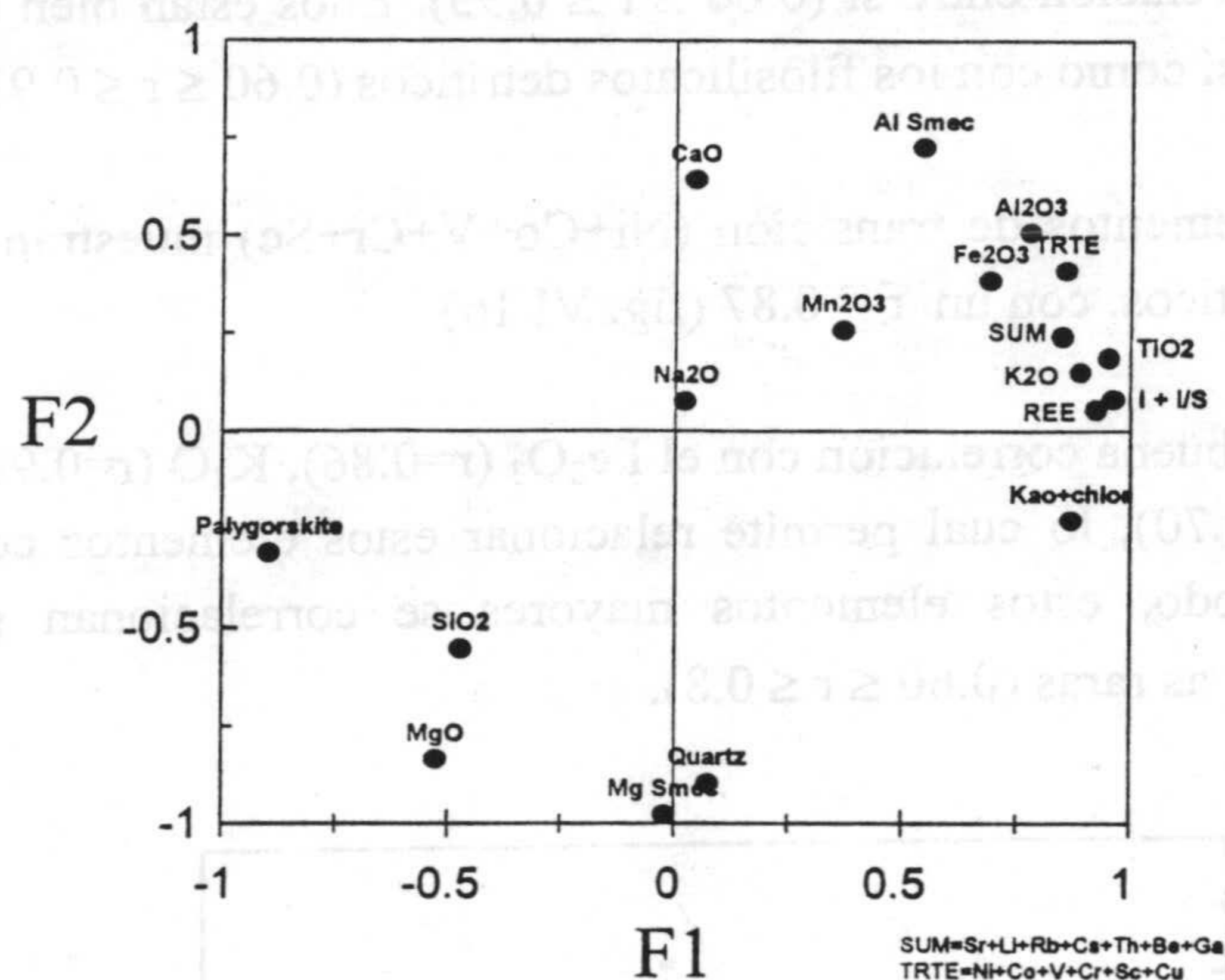


Figura VI.14. Análisis factorial de los componentes principales de las variables mineralógicas y geoquímicas.

Este análisis de los componentes principales pone de manifiesto la diferenciación determinada por el factor F1, entre las especies mineralógicas de carácter detrítico de una parte (esmectita alumínica, illita, caolinita y clorita y cuarzo) que son positivos, y por otra parte los de naturaleza química (paligorskita y esmectita magnésica) que son negativos. Además, este análisis muestra una diferenciación similar en función del factor 1, determinado por los elementos asociados a los componentes arcillosos detríticos que son de signo positivo y por los otros que constituyen la paligorskita y la esmectita magnésica que están indicados por un signo negativo.

En conclusión, la caracterización que se puede deducir de este análisis es la existencia de dos grupos de minerales: los que son de naturaleza detrítica (cuarzo, illita, esmectita alumínica, caolinita, clorita), y los que representan un ambiente de carácter químico (paligorskita y esmectita magnésica)

### VI.3.2. Los depósitos de España.

El mismo razonamiento precedente se ha seguido aquí para establecer la relación que existe entre las diferentes variables geoquímicas y mineralógicas. La general similitud observada en todos los casos ha permitido presentar las figuras con la totalidad de las muestras. Las correlaciones de estas variables en los depósitos españoles (Turón, Torrejón y Gabasa) han permitido establecer las siguientes consideraciones:



a) todas las tierras raras presentan un comportamiento similar y muestran una buena correlación entre ellas con un coeficiente  $r > 0.85$ . Se acumulan, igualmente, en los filosilicatos detríticos (illita, interestratificados illita- esmectita aluminica), con un  $r = 0.86$  (fig. VI.15).

b) los elementos: Cr, V, Co, Ni, Y, Li, Ba, Zn, Rb, Zr, Nb, Sn, Tl, Cs, Hf, Th, U, Be, Sc y Ga presentan una buena correlación entre si ( $0.60 \leq r \leq 0.95$ ). Ellos están bien correlacionados con las REE ( $0.60 \leq r \leq 0.95$ ), así como con los filosilicatos detríticos ( $0.60 \leq r \leq 0.93$ ).

c) por otra parte, los elementos de transición (Ni+Co+V+Cr+Sc) muestran una buena correlación con los filosilicatos detríticos, con un  $r = 0.87$  (fig. VI.16)

d) el  $Al_2O_3$  muestra una buena correlación con el  $Fe_2O_3$  ( $r=0.86$ ),  $K_2O$  ( $r=0.99$ ),  $Na_2O$  ( $r=0.75$ ),  $TiO_2$  ( $r=0.98$ ) y  $Mn_2O_3$  ( $r=0.70$ ), lo cual permite relacionar estos elementos con los aluminosilicatos detríticos. De igual modo, estos elementos mayores se correlacionan perfectamente con los elementos traza y las tierras raras ( $0.60 \leq r \leq 0.8$ ).

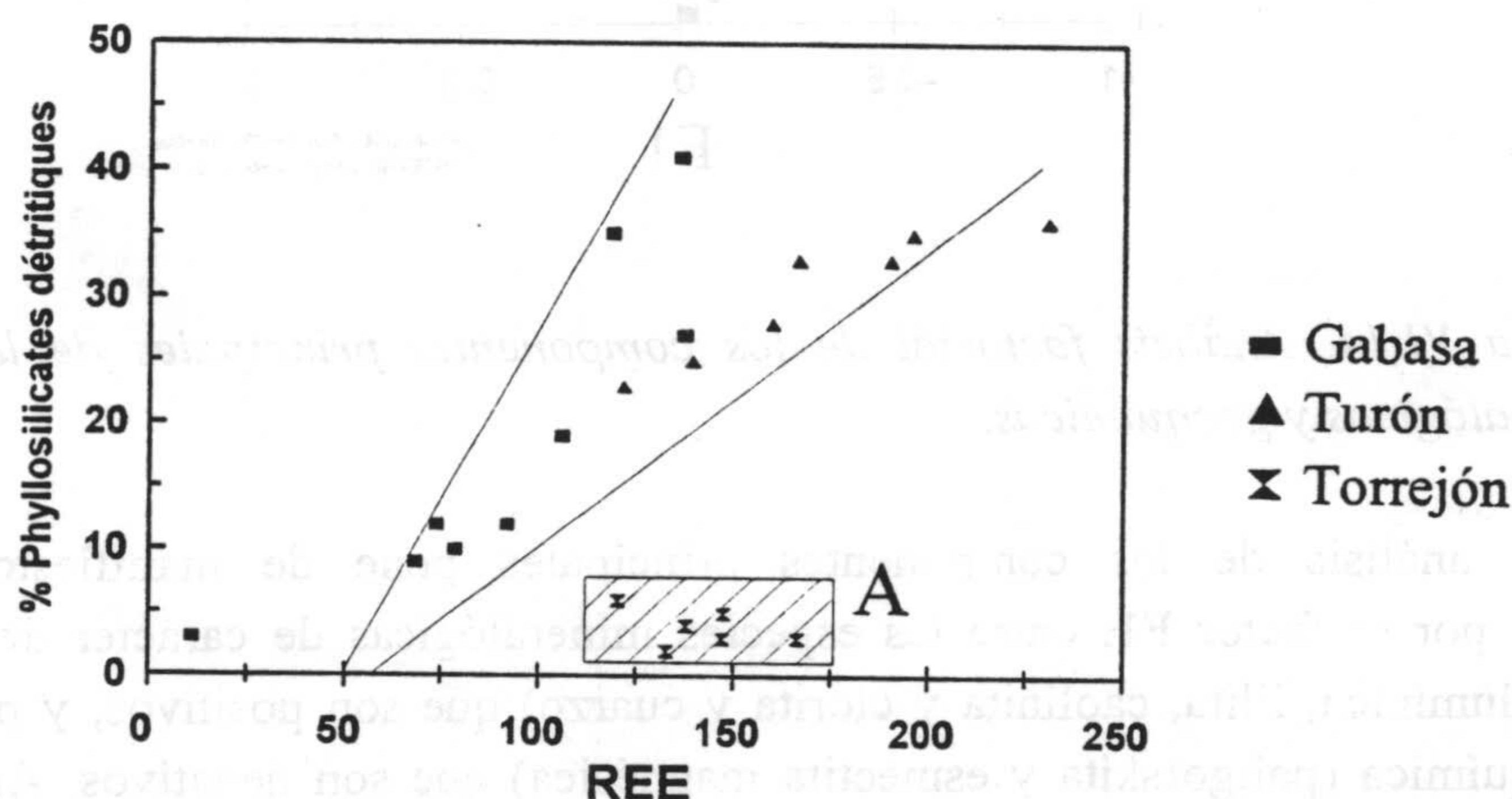


Figura VI.15. Contenido en tierras raras en función del porcentaje de filosilicatos detríticos en las muestras estudiadas.

Se observa en la figura VI.15 que las muestras de Torrejón se sitúan en una zona (zona sombreada A) que esta excluida del intervalo de las REE determinado por las muestras de Gabasa y de Turón. Estas muestras presentan cantidades de REE variables para casi el mismo contenido en filosilicatos detríticos. Este hecho se debe, probablemente, a una diversidad en el tipo de aporte detrítico a partir de la roca madre, la cual proporciona composiciones diferentes en los materiales precursores y, por consiguiente, contenidos en REE bastante variables.

Dadas las buenas correlaciones encontradas, también se ha utilizado en este caso el mismo principio basado en el cálculo teórico mencionado precedentemente para la determinación de la cantidad de REE y de TRTE en la paligorskita. Así, la cantidad de REE en la paligorskita varia de 50 à 60 ppm, como se puede observar en la figura VI.15. No obstante, la cantidad de TRTE en esta varia de 85 à 120 ppm (ver figura VI.16).

El contenido teórico (en ppm) para cada una de las REE en una paligorskita pura dentro en estos depósitos es la siguiente: La: 5-8; Ce: 12-15; Pr: 1-1.5; Nd: 3-7; Sm: 1-2; Eu: 0.1-0.3; Gd: 1-2;



Tb: 0.15-0.35; Dy: 0.6-1.5; Ho: 0.15-0.35; Er: 0.5-1; Tm: 0.05-0.12; Yb: 0.4-0.7; Lu: 0.05-0.12.

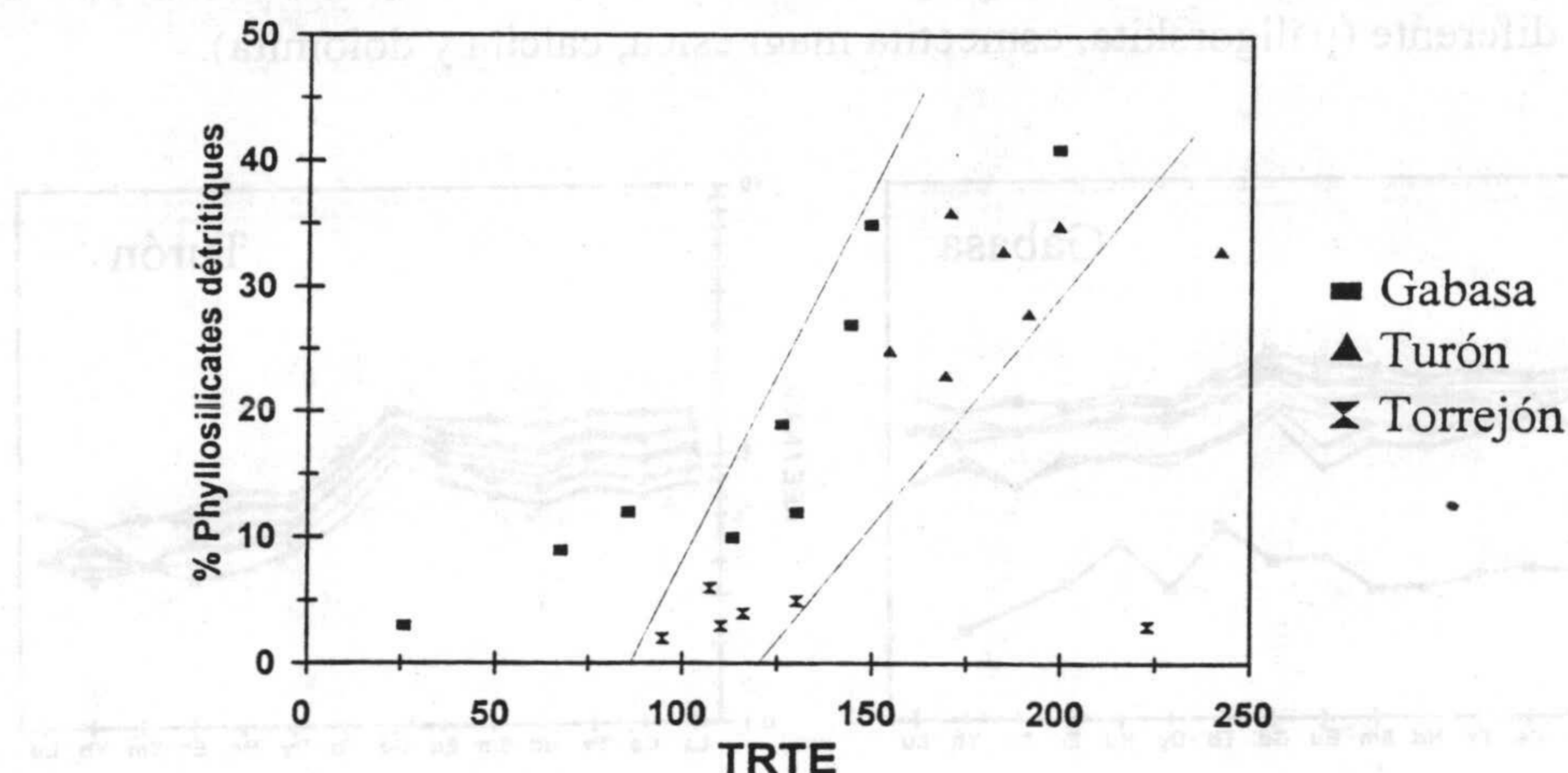


Figura VI.16. Contenido en elementos de transición en función del porcentaje de filosilicatos detríticos en las muestras estudiadas.

Las curvas de distribuciones de REE normalizadas a NASC (fig. VI.17) muestran un aspecto similar al que presentan las del apartado anterior. En efecto, se constata un enriquecimiento en tierras raras ligeras (LREE) y un empobrecimiento en tierras raras pesadas (HREE) ( $1.36 < La/Lu < 3.06$ ) en todos los depósitos. No se ha detectado ninguna anomalía significativa, salvo para la muestra GA6, la más rica en paligorskita correspondiente al depósito de Gabasa, la cual presenta una anomalía positiva en Cerio y una anomalía ligeramente negativa en Eu. La anomalía en Ce puede explicarse por la presencia de un medio oxidante, en donde el mineral se ha formado. En efecto, la forma oxidada del Ce (valencia 4+) es bastante insoluble (Bonnot-Courtois, 1981; Brookins, 1989) y por consiguiente queda inmovilizado durante la disolución y así se alcanza un enriquecimiento relativo de este elemento respecto de las otras REE. El mismo ambiente oxidante puede explicar la anomalía negativa del Eu por la estabilización de la forma oxidada  $Eu^{3+}$  de este elemento (Cullers *et al.*, 1975). Además, estas anomalías pueden también ser heredadas del material de origen (o de la roca madre). El contenido en tierras raras de los depósitos españoles varía de 0.4 a 1.3 veces el contenido de NASC.

Los valores de cada una de las tierras raras determinados para una paligorskita pura de estos depósitos españoles, normalizados a NASC, muestran curvas parecidas a las observadas. No obstante, ellas ocupan una posición más baja y no reflejan el empobrecimiento en HREE encontrado en las muestras naturales.

El análisis factorial de los componentes principales permite diferenciar tres factores: F1, F2 y F3 que explican el 81% de la totalidad de la varianza del sistema. Así, los porcentajes de estos factores son respectivamente 34 %, 31 % y 16 %.

El factor 1 (34%) determina la diferenciación de los filosilicatos detríticos y de los elementos químicos asociados de los otros componentes, probablemente de origen diferente, por ej., paligorskita, sílice amorfa, esmectita magnésica, así como la calcita de la dolomita (ver figura VI.18). El factor 2 (31%) diferencia entre los carbonatos y los filosilicatos detríticos, mientras que el



factor 3 (16%) separa la dolomita de la calcita. A partir de este análisis factorial, se puede deducir que existen dos grupos de minerales: los de naturaleza netamente detrítica (cuarzo, illita, interestratificados illita-esmectita y esmectita alumínica), y los representantes de un ambiente probablemente diferente (palyorskita, esmectita magnésica, calcita y dolomita).

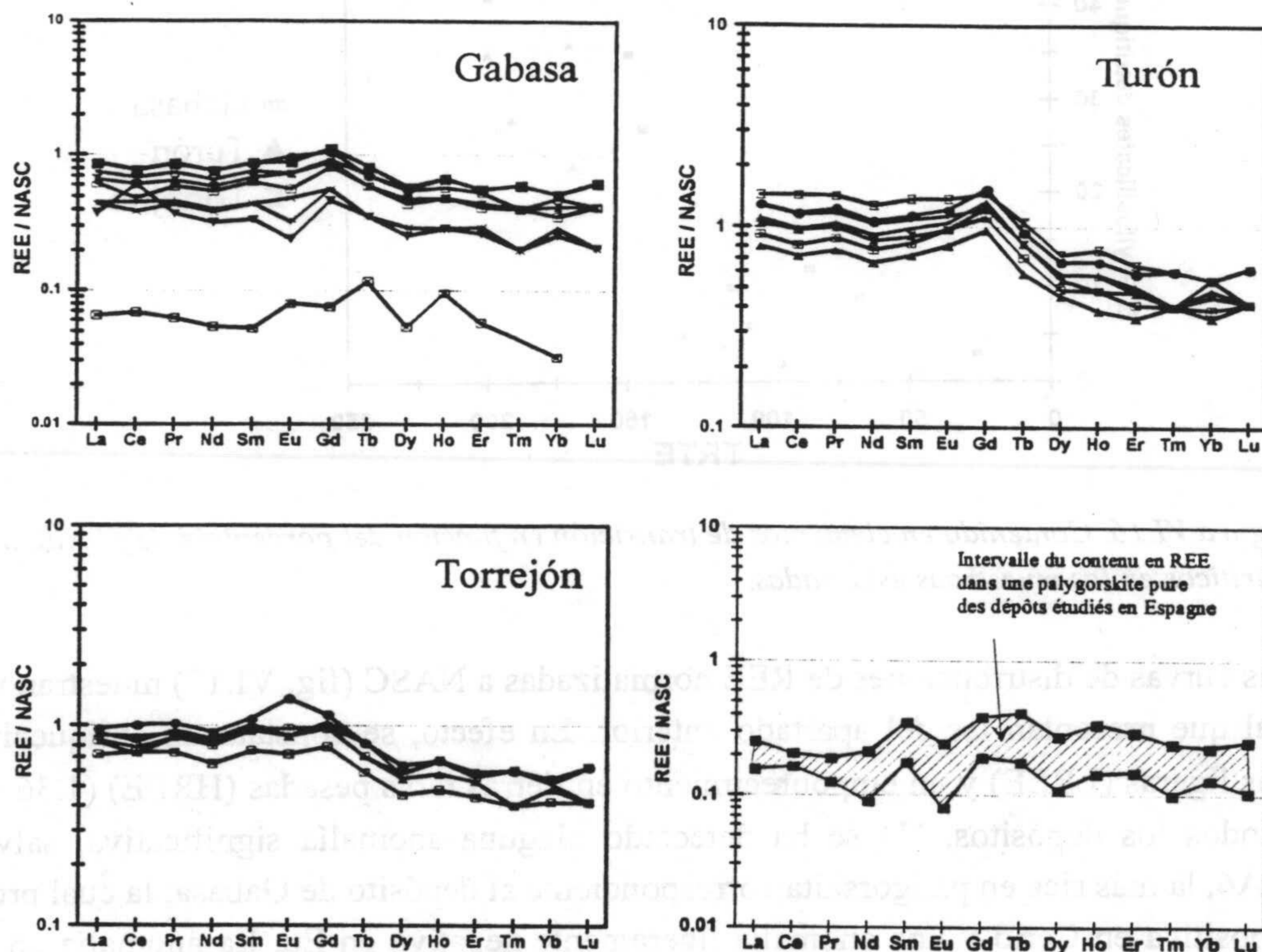


Figura VI.17. Curvas de distribución de tierras raras normalizadas a NASC de las muestras españolas estudiadas.

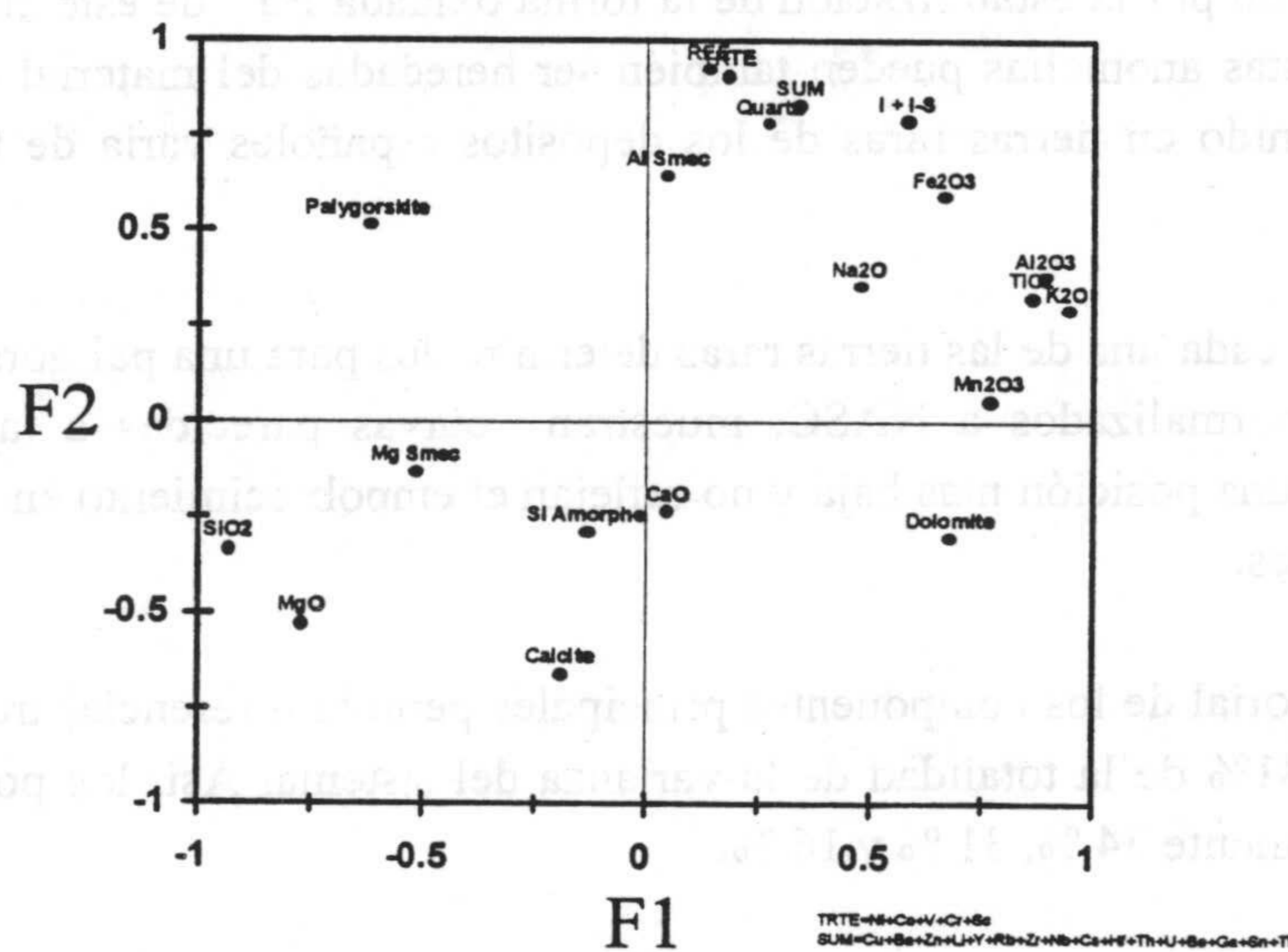


Figura VI.18. Análisis factorial de los componentes principales de las variable mineralógicas y geoquímicas de las muestras de los depósitos españoles.



### VI.3.3. Los depósitos de Túnez

En el estudio geoquímico de los depósitos de Túnez (Bou-Loufa, Jebel Hamri, Jebel Lessouda y Jebel Rhéouis) se han obtenido, siguiendo la misma pauta precedente, las matrices de correlación de todas las variables geoquímicas (elementos mayores y todo el conjunto de elementos traza y de tierras raras) y mineralógicas. Los resultados obtenidos indican lo siguiente:

a) las tierras raras en este caso muestran también una analogía entre ellas, es decir, se comportan de forma similar y dan una correlación bastante significativa entre ellas, con un  $r \geq 0.8$ . Igualmente, presentan una buena correlación con los filosilicatos detríticos (illita, interestratificados illita-smectita, esmectita alumínica y caolinita), con un  $r = 0.82$  (fig. IV.19).

b) los siguientes elementos traza: Ni, Co, Ba, V, Cr, Cu, Y, Rb, Cs, Th, U, Be, Sc, Ga, Mo, Tl y Pb, manifiestan también una correlación bastante significativa entre ellos ( $0.60 \leq r \leq 0.99$ ). También se correlacionan bastante bien, tanto con las REE ( $0.60 \leq r \leq 0.99$ ) como con los filosilicatos detríticos mencionados anteriormente ( $0.60 \leq r \leq 0.95$ ). Por otra parte los elementos de transición (Ni, Co, V, Cr, Sc, Cu) están bastante asociados a los filosilicatos detríticos, como así lo demuestra la existencia de la buena correlación entre ellos, con un  $r = 0.89$  (fig. VI.20).

c) el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se correlaciona fuertemente con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = 0.97$ ),  $\text{K}_2\text{O}$  ( $r = 0.98$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $r = 0.98$ ) y  $\text{Mn}_2\text{O}$  ( $r = 0.70$ ). Esto explica la asociación de estos elementos con los aluminosilicatos detríticos. Además, estos elementos mayores manifiestan también las fuertes correlaciones con los elementos traza y las tierras raras ( $0.60 \leq r \leq 0.99$ ).

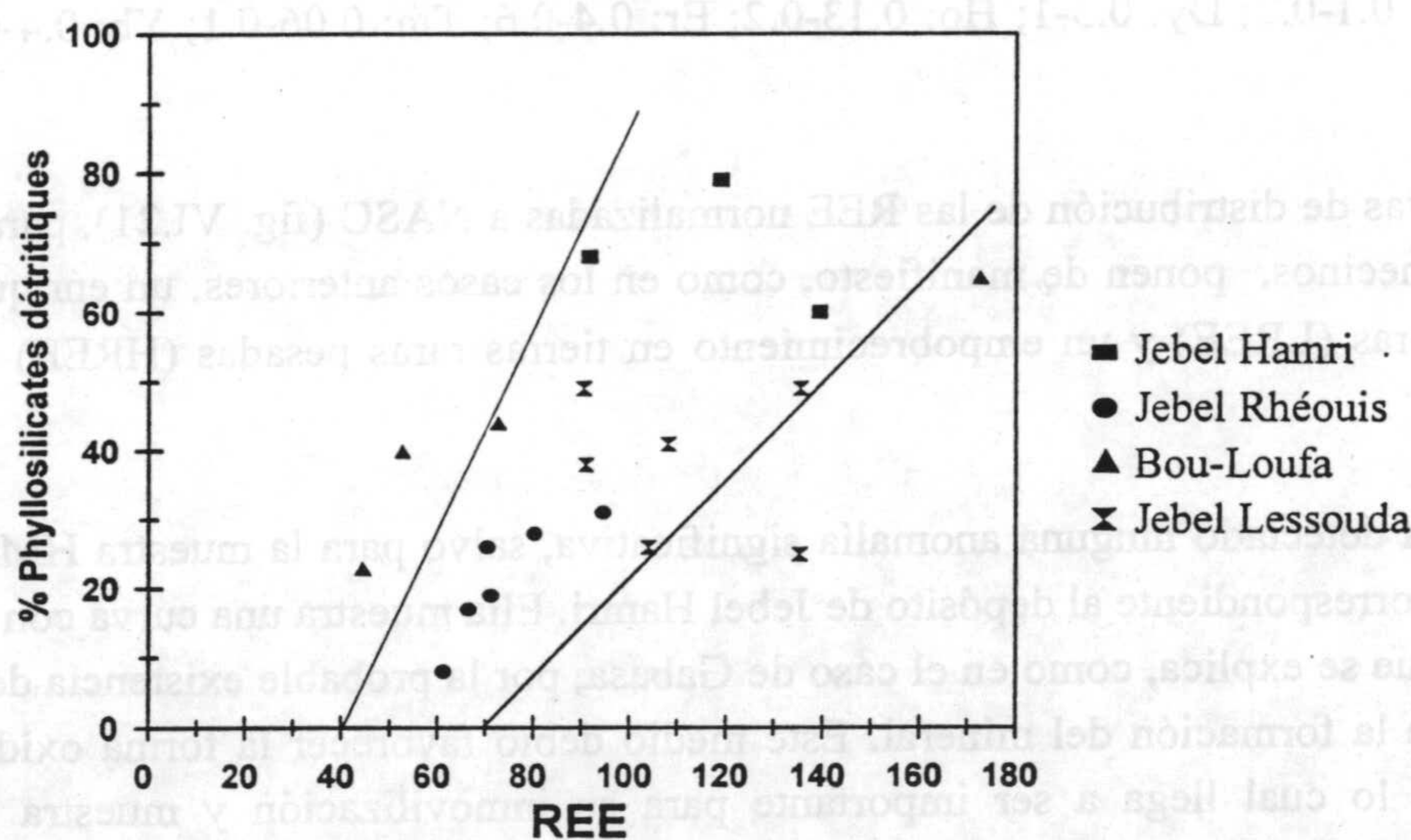


Figura VI.19. Contenido en tierras raras en función del porcentaje de filosilicatos detríticos en las muestras de Túnez estudiadas.

Basándose en todas las correlaciones encontradas en los depósitos tunecinos y teniendo en cuenta el cálculo teórico establecido, se procedió a determinar, como en los casos anteriormente descritos, las cantidades de REE y TRTE en una paligorskita pura en estos depósitos. Así, la cantidad de REE en una paligorskita pura varía aproximadamente de 40 ppm (Bou-Loufa, Jebel



Hamri), 50 ppm (Jebel Rhéouis) a 70 ppm (Jebel Lessouda). Esto se puede observar en la figura VI.19, en donde se ha representado la línea de regresión entre los porcentajes de los filosilicatos detríticos y el contenido en REE. Igualmente, la cantidad de TRTE en la paligorskita varía de 125 a 175 ppm, como se muestra en la figura VI.20.

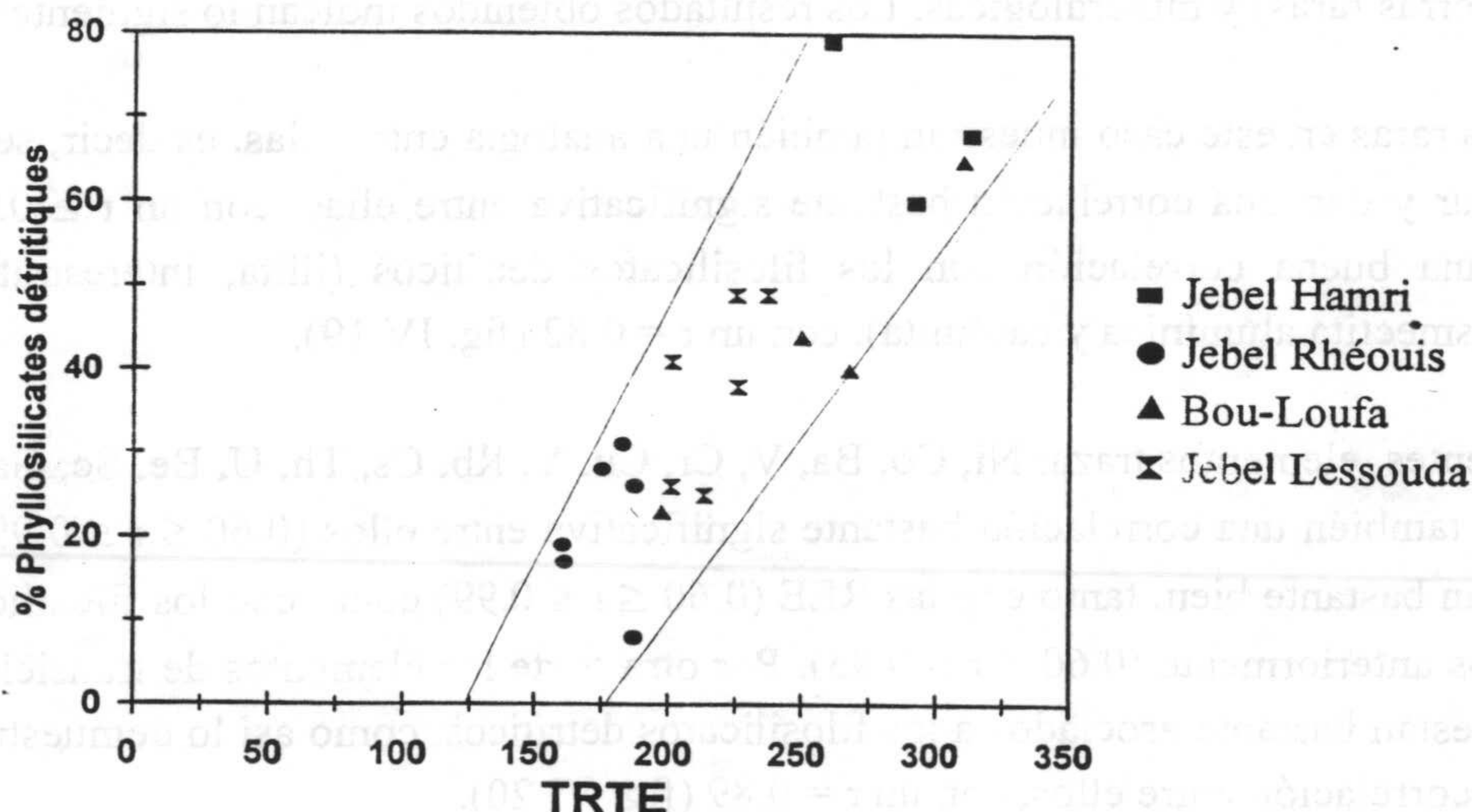


Figura VI.20. Contenido en elementos de transición en función del porcentaje de filosilicatos detríticos en las muestras tunecinas estudiadas.

El contenido teórico (en ppm) para cada una de las REE en una paligorskita pura de los depósitos tunecinos es el siguiente: La: 10-20; Ce: 10-30; Pr: 2-4; Nd: 6-12; Sm: 1-2; Eu: 0.2-0.4; Gd: 0.8-1.4; Tb: 0.1-0.2; Dy: 0.5-1; Ho: 0.13-0.2; Er: 0.4-0.6; Tm: 0.06-0.1; Yb: 0.4-0.6; Lu: 0.06-0.1.

Las curvas de distribución de las REE normalizadas a NASC (fig. VI.21), para cada uno de los depósitos tunecinos, ponen de manifiesto, como en los casos anteriores, un enriquecimiento en tierras raras ligeras (LREE) y un empobrecimiento en tierras raras pesadas (HREE) ( $2 < La/Lu < 4.5$ ).

No se ha detectado ninguna anomalía significativa, salvo para la muestra HM4, la más rica en paligorskita correspondiente al depósito de Jebel Hamri. Ella muestra una curva con una anomalía positiva en Ce que se explica, como en el caso de Gabasa, por la probable existencia de un ambiente oxidante durante la formación del mineral. Este medio debió favorecer la forma oxidada insoluble del cerio ( $Ce^{4+}$ ) lo cual llega a ser importante para su inmovilización y muestra entonces una anomalía respecto a las otras tierras raras (Bonnot-Courtois, 1981; Brookins, 1989). Por otra parte, en el depósito de Jebel Lessouda, aparece una anomalía positiva en Eu bastante notable en la muestra JLS7. Esta anomalía puede ser debida, probablemente, a un ambiente reductor durante la formación del mineral, ya que la forma  $Eu^{2+}$  del europio es estable en la naturaleza en condiciones reductoras (Brookins, 1989). Esta anomalía no puede estar relacionada con los feldespatos, - que no están presentes -, sin embargo, puede ser consecuencia de la herencia del material de origen.



El contenido en tierras raras de los depósitos tunecinos varía de 0.26 a 1 vez el contenido de NASC. Los valores de cada una de las REE determinados mas arriba para una palygorskita pura, cuando están normalizados a NASC (figura VI.22), ofrecen curvas similares a las de la figura VI.21, con una posición ligeramente más baja.

El análisis factorial de los componentes principales ha permitido diferenciar tres factores, F1, F2 y F3, que explican el 80 % de la varianza del sistema. Los valores de la varianza explicados por estos factores son respectivamente 40 %, 24 % y 16 %.

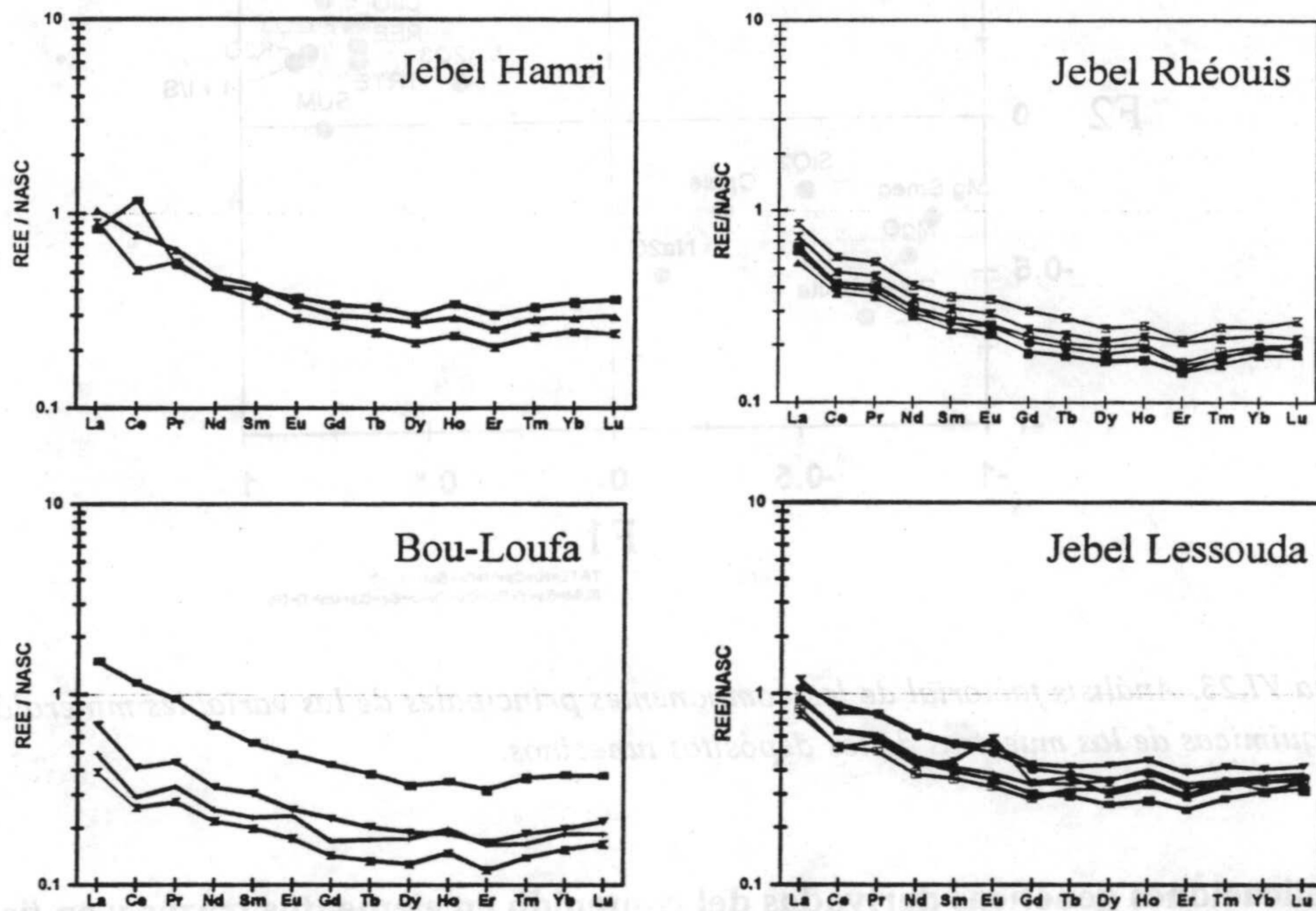


Figura VI.21. Curvas de distribución de tierras raras normalizadas a NASC de las muestras tunecinas.

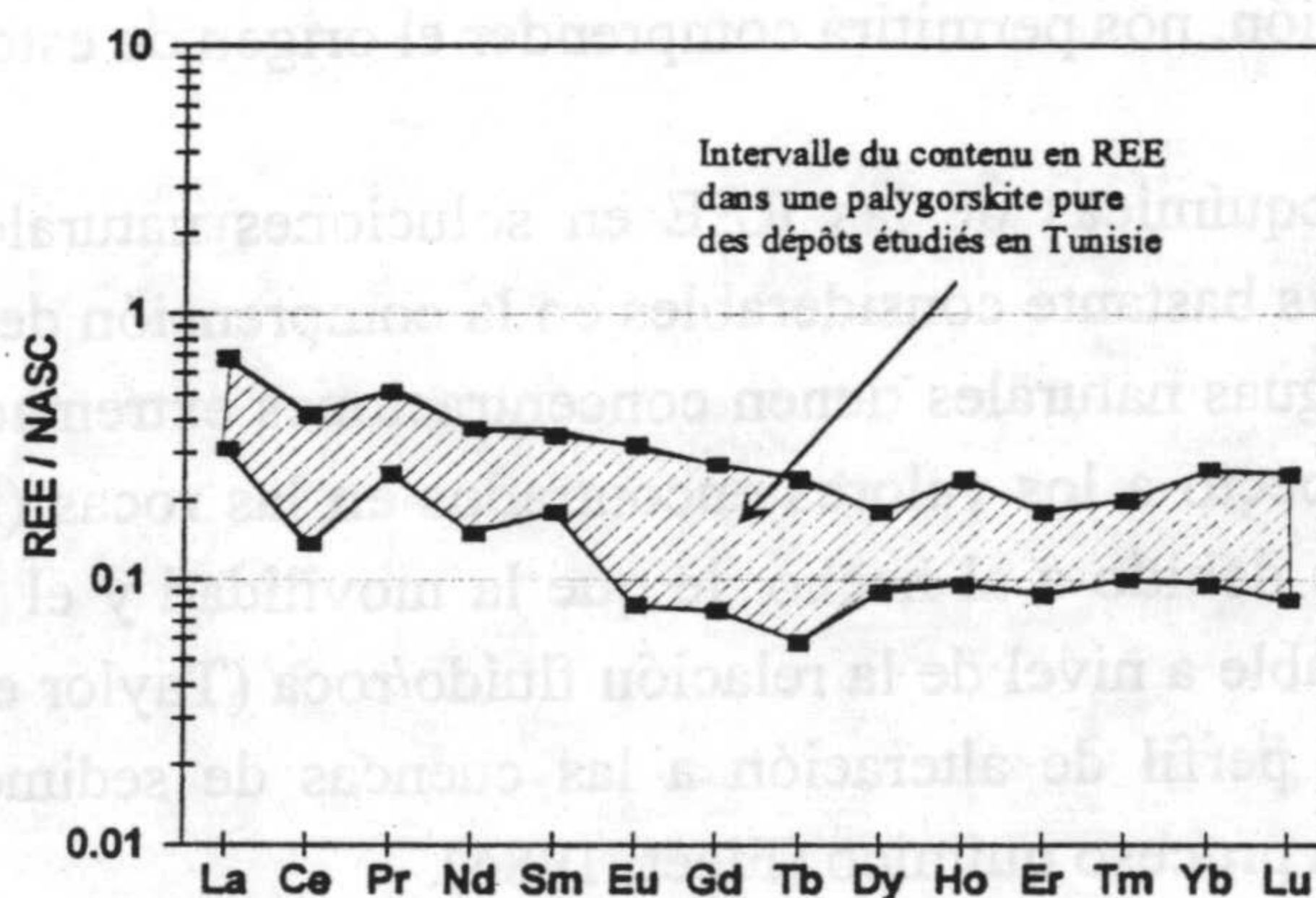


Figura VI.22. Curvas de distribución de tierras raras normalizadas a NASC de palygorskitas puras tunecinas deducidas a partir del cálculo teórico realizado.

El factor 1 separa todos los filosilicatos detríticos y los elementos químicos que están asociados a ellos, de la sílice amorfa, palygorskita y esmectita magnésica que muestran un signo



negativo en este análisis factorial (figura VI.23). El factor 2 separa el mismo tipo de variables, mientras que, el factor 3 separa los silicatos de la dolomita. Se puede, pues, deducir de este análisis que existen dos fases: una claramente detrítica, representada por los filosilicatos de origen detrítico y otra, de carácter netamente diferente, a la cual pertenecen la paligorskita y la esmectita magnésica.

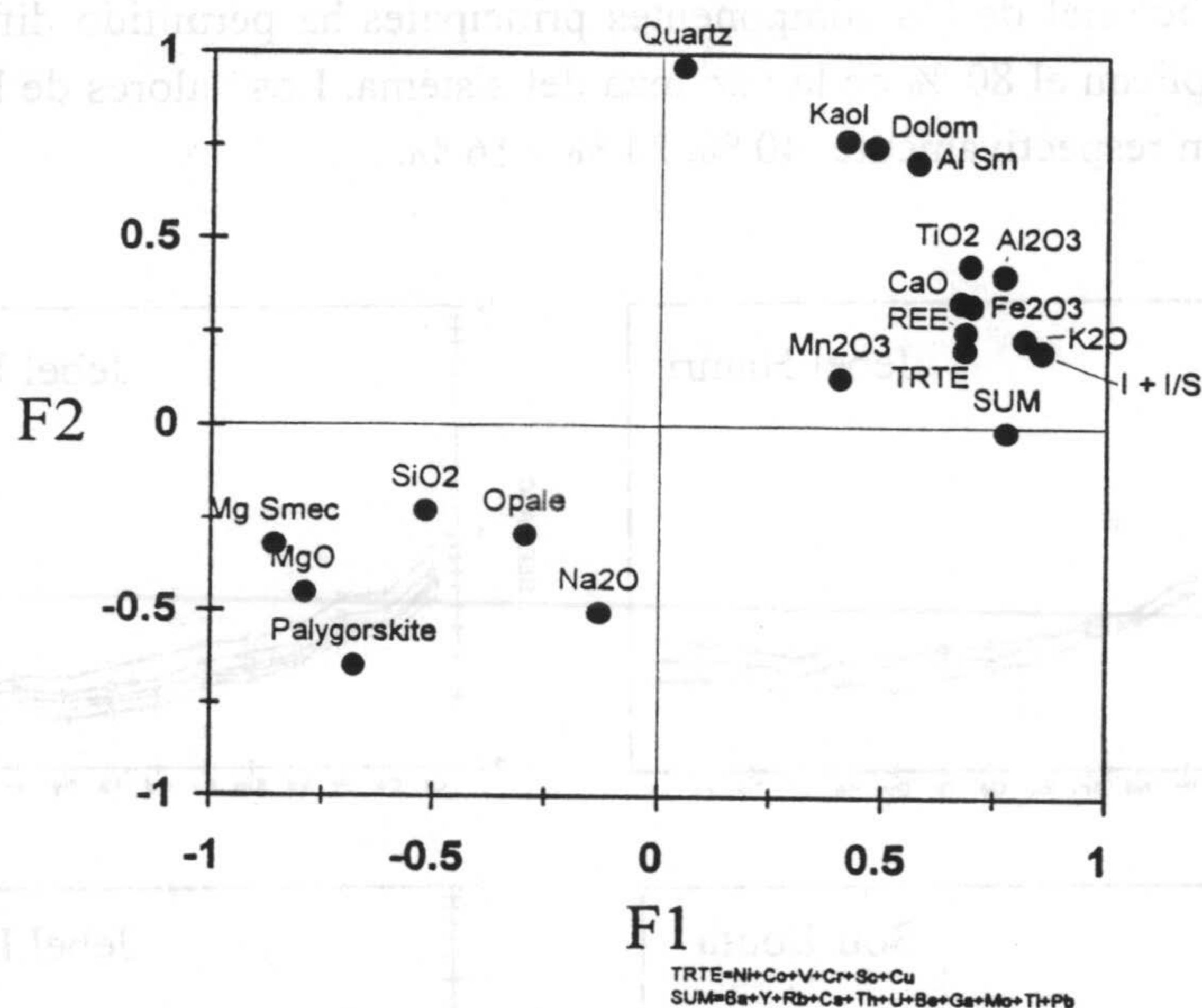


Figura VI.23. Análisis factorial de los componentes principales de las variables mineralógicas y geoquímicas de las muestras de los depósitos tunecinos.

#### VI.3.4. Implicaciones genéticas derivadas del contenido en elementos trazas y en tierras raras

Con la intención de definir la génesis de la paligorskita en estos depósitos terciarios continentales, el estudio geoquímico precedente basado en las tierras raras y en los elementos trazas, especialmente en los de transición, nos permitirá comprender el origen de este material.

Las características geoquímicas de las REE en soluciones naturales y en los materiales detríticos tendrán consecuencias bastante considerables en la comprensión de la génesis mineral. En efecto, la mayor parte de las aguas naturales tienen concentraciones extremadamente bajas de REE, del orden de  $10^{-7}$ - $10^{-2}$  con respecto a los valores encontrados en las rocas (Mc Lennan, 1989). En general, esto es supuestamente debido a al hecho de que la movilidad y el fraccionamiento de las tierras raras es muy poco probable a nivel de la relación fluido/roca (Taylor et McLennan, 1985), es decir, que las REE pasan del perfil de alteración a las cuencas de sedimentación sin participar durante su transporte en ningún proceso químico (Fleet, 1984).

En efecto, el comportamiento de las tierras raras en el curso de las alteraciones continentales está gobernado por el fenómeno de herencia, según el cual, las arcillas detríticas transportadas a las cuencas de sedimentación guardan su signatura continental, sin variaciones importantes en la mineralogía de los filosilicatos detríticos (Bonnot-Courtois, 1981; Fleet, *op. cit.*). Así, la distribución de las REE en las arcillas está directamente relacionada con la de la roca madre (Cullers *et al.*,



1975). Por otro lado, estos elementos son absorbidos por el sólido. Por ello se encuentran grandes cantidades de REE en los minerales detríticos y muy bajas concentraciones de estos elementos en las cuencas sedimentarias y, por tanto, en los minerales de neoformación formados a partir de estas soluciones.

En lo concerniente a los elementos trazas de transición, el Sc, cuyo comportamiento geoquímico es muy similar a Ni, Co, V y Cr, se comporta de la misma forma que las REE en las soluciones acuosas naturales de baja temperatura y muestra concentraciones excepcionalmente bajas (Mc Lennan, 1989).

Teniendo en cuenta las buenas correlaciones encontradas entre las muestras estudiadas, y conociendo el cálculo ya efectuado, la cantidad de REE y de TRTE determinadas en la paligorskita pura de los depósitos de Marruecos varía entre 50 y 65 ppm y entre 145 y 180 ppm, respectivamente. Por otro lado, la cantidad de estos dos grupos de elementos trazas en la paligorskita pura de los depósitos españoles varía entre 50 y 60 ppm (REE) y entre 85 y 120 ppm (TRTE). Por otra parte, la cantidad de tierras raras y elementos trazas de transición determinadas en la paligorskita pura de los depósitos de Túnez varía entre 40 y 70 ppm y entre 125 y 175 ppm respectivamente.

Los valores registrados aquí son ligeramente más bajos que los determinados por Torres-Ruiz *et al.* (1994) en los depósitos de sepiolita-paligorskita españoles. Estos autores indican que las cantidades de REE y de TRTE en los filosilicatos de detríticos y en las fases neoformadas (sepiolita, estevensita y carbonatos) difieren considerablemente. Así, las cantidades de REE que son determinadas en los minerales detríticos son aproximadamente de 250 ppm, mientras que en las fases neoformadas son inferiores a 20 ppm. Para las TRTE, esta cantidad es de 450 ppm en los minerales detríticos e inferior a 80 ppm en las fases neoformadas. La paligorskita tiene cantidades intermedias (80-120 ppm para las REE y 100-250 ppm para las TRTE) en relación a los valores más bajos registrados en las fases neoformadas (sepiolita, estevensita y carbonatos) y los elevados valores encontrados en los filosilicatos detríticos.

Las cantidades de REE y de TRTE determinadas en las paligorskitas de los depósitos estudiados están comprendidas entre 40-70 ppm y 85-180 ppm respectivamente. Estos valores coinciden con los determinados en los depósitos de sepiolita-paligorskita estudiados en España y, por otro lado, indican que el contenido de estos elementos en la paligorskita son intermedios entre los de los dos grupos de minerales mencionados anteriormente.

Los criterios citados anteriormente sugieren que la génesis de la paligorskita no puede ser ni un precipitación química directa a partir de soluciones en la cuenca de sedimentación ni un fenómeno de herencia.

Los diagramas de distribución de tierra raras normalizados a NASC muestran que, en general, las muestras de los depósitos de Marruecos, de España y de Túnez aquí estudiados presentan curvas horizontales, indicando un ligero empobrecimiento en HREE. Este mismo aspecto ha sido ya observado en paligorskitas de otros depósitos españoles (*i.e.* Pareja, Vicalvaro, Cerro Batallones y Parla; Torres-Ruiz *et al.*, 1994). Este empobrecimiento puede ser atribuido al pH de las soluciones de alteración, que favorecen al mismo tiempo la acumulación de LREE en condiciones de alteración alcalinas. En efecto, el fraccionamiento de las tierras raras ligeras (LREE) en relación con



las tierras raras pesadas (HREE) podría estar en relación con el pH de las soluciones de alteración (Nesbitt, 1979). Las LREE se acumulan preferencialmente en los perfiles de alteración durante los estadios alcalinos de la alteración, siendo por el contrario lixiviadas durante los estadios ácidos (Ronov *et al.*, 1967). Por otra parte, el empobrecimiento en HREE es debido probablemente a su movilidad en las soluciones naturales por su capacidad de formar complejos bicarbonatados y orgánicos más soluble que las LREE (Balashov y Khitrov, 1961; Fleet, 1984; McLennan, 1989). Por otra parte, otro modelo presentado por Turner et Whitfield (1979), basado en el poder polarizante de los lantánidos y en su número de coordinación, permiten explicar la adsorción de los lantánidos sobre las partículas hidrogenadas. En efecto, el poder polarizante de los lantánidos aumenta desde el La al Lu y, así, las tierras raras pesadas tendrán más capacidad de ser absorbidas por las partículas, dando lugar a un déficit en el medio.

Las REE están fundamentalmente concentradas en los aluminosilicatos detríticos. A partir de los cálculos de regresión realizados por Torres-Ruiz *et al.* (1994) entre las REE y los componentes mineralógicos de las muestras prácticamente monominerálicas, estos autores concluyen que el contenido en tierras raras de los minerales está ordenado como sigue: ilita > interstratificados ilita-esmectita > paligorskita > esmectita Mg  $\approx$  sepiolita  $\approx$  carbonatos.

Los curvas de distribución de tierras raras en los carbonatos y en las arcillas sepiolíticas, normalizadas a NASC, se proyectan siempre en la parte inferior del diagrama (entre 0.01 y 0.1 veces el NASC). Este fenómeno puede ser observado en algunas muestras ricas en sepiolita y en carbonatos de la cuenca de Calatayud (*cf.* Mayayo *et al.*, 1995; 1998), así como en una muestra rica en carbonato de la serie de Gabasa estudiada por López-Galindo *et al.* (1996b). Esta situación se explica por el efecto de diluyente de los carbonatos y de las arcillas fibrosas de neoformación, que ponen en evidencia las pocas cantidades de REE en las soluciones continentales y, en consecuencia, su nula participación en los procesos de químicos del medio sedimentario (Fleet, 1984; Mc Lennan, 1989). Por el contra, las curvas de distribución de tierras raras de diferentes muestras estudiadas aquí ocupan posiciones los niveles más altos del diagrama (entre 0.1 y 1.2 veces el NASC), indicando valores más altos en tierras raras en relación a los casos citados anteriormente y, por otra parte, el carácter detrítico que poseen algunos componentes mineralógicos de estas muestras.

Todos estos datos geoquímicos expuestos relativos a las paligorskitas estudiadas están a favor de la génesis de por un mecanismo diferente a la neoformación. En consecuencia, la transformación de un precursor aluminosilicatado detrítico es postulada para la neogénesis de este mineral. Otras observaciones microcomposicionales y micromorfológicas relativas a estas paligorskitas serán posteriormente favorables a la confirmación de este fenómeno.

#### VI.4. MICROCOMPOSICIÓN

La paligorskita es una arcilla que puede admitir sustituciones bastante importantes en el octaedro, es típicamente de composición intermedia entre dioctaédrica y trioctaédrica (Weaver et Pollard, 1975; Martin-Vivaldi et Cano, 1955), y pueden incluso cubrir un largo dominio de composición dioctaédrica (Duplay, 1988).



En este capítulo se intenta dar una visión global sobre las composiciones octaédricas de diferentes paligorskitas estudiadas y, en consecuencia, de definir sus campos composicionales y poner en evidencia las variaciones de composición en las poblaciones analizadas. Intentaremos en este capítulo comparar las composiciones obtenidas para cada uno de los depósitos estudiados. Las composiciones de algunas paligorskitas estudiadas en esta memoria serán comparadas con ciertos casos descritos en la literatura. Los diagramas triangulares del reparto octaédrico, donde los vértices están ocupados por los cationes Fe, Al y Mg octaédricos, están representados en la figura VI.24.

#### VI.4.1. Los depósitos de Marruecos

Los resultados de los microanálisis puntuales de las paligorskitas d'Ida Ou Gaïlal indican que estas paligorskitas son alumino-magnésicas, con poco contenido en Fe. La composición octaédrica de estas paligorskitas es variable, observándose en las muestras una evolución casi lineal de la composición de las diferentes partículas. Por el contrario, se puede ver que en la muestra IG2, la población de paligorskitas parece más homogénea que en IG3 y IG4.

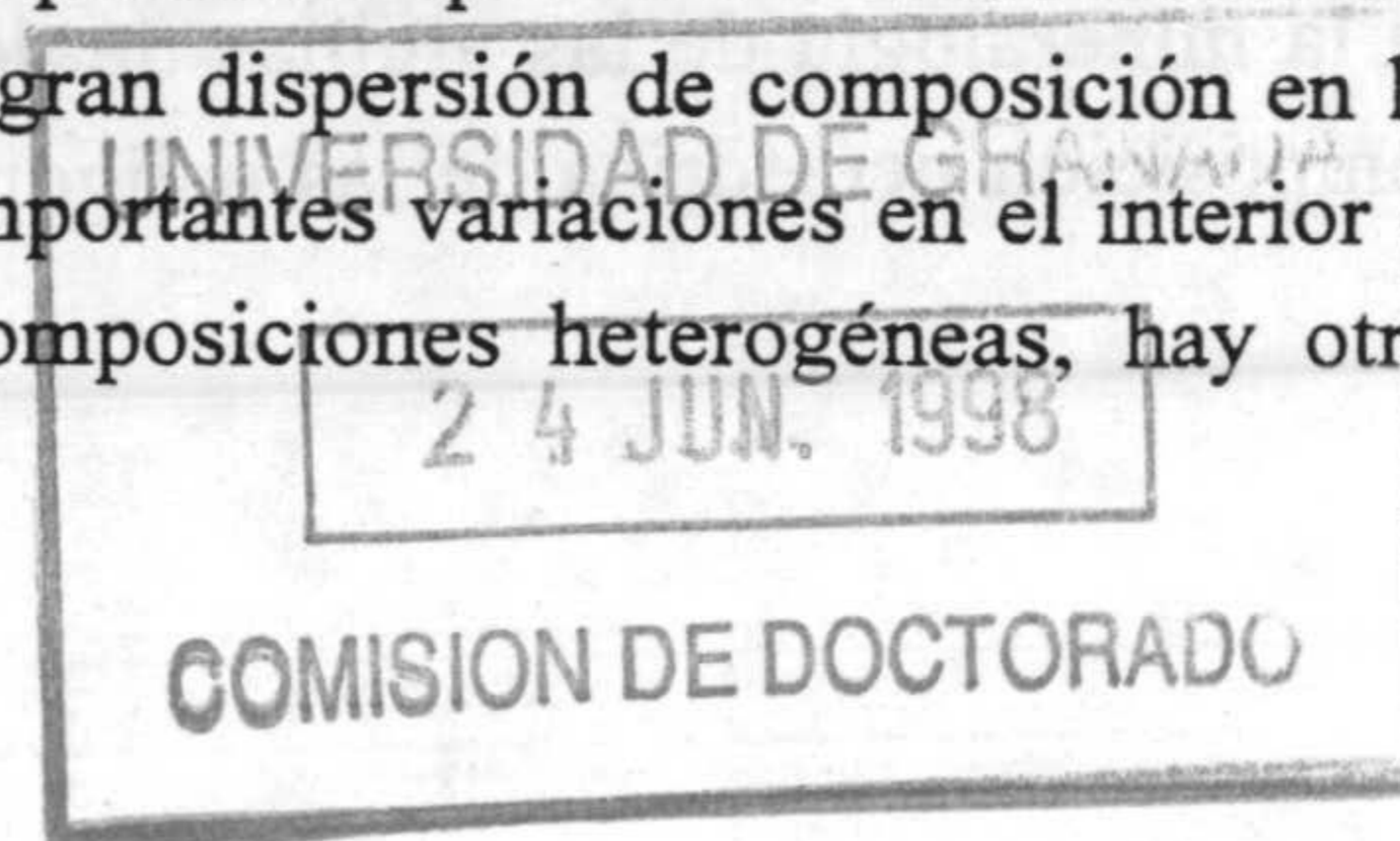
Las composiciones octaédricas de las paligorskitas de Imn'Tanout indican que son alumino-magnésicas, con un bajo valor de Fe. Aunque se observa la existencia de poblaciones de partículas con un intervalo de composición más o menos largo (IM6, IM15, IM17), hay también poblaciones en las que las partículas de paligorskitas muestran menos variación composicional (IM9, IM19), formando así un campo más reducido. En las muestras estudiadas, se puede apreciar una evolución generalmente lineal en la composición de las partículas.

Las composiciones octaédricas de las paligorskitas de Imin'Tanout muestran que son más ricas en magnesio que las de Ida Ou Gaïlal. En el flanco Nord-Atlásico, las soluciones mineralizadoras parecen ser más ricas en magnesio y el medio más confinado, siendo más detrítico en el flanco Sud-atlásico. Esto está de acuerdo con los resultados mineralógicos discutidos anteriormente.

El reparto entre los cationes octaédricos de la paligorskita de Aït Ben Hadou es variable. El magnesio es sin embargo el catión octaédrico frecuentemente dominante, mientras que los valores de Fe bajos y se muestran ligeramente más variabilidad que en los casos anteriores. Las partículas de paligorskita forman grupos en los cuales la composición es homogénea (AB5, AB7); no obstante, aparecen poblaciones en las cuales la composición está más dispersada (AB2, AB9, AB11).

Según el contenido en magnesio octaédrico, se pueden situar a las paligorskitas de Aït Ben Hadou entre las de Ida Ou Gaïlal y las de Imn'Tanout. En efecto, se puede pasar de una población en la cual la composición octaédrica es rica en aluminio (IG2), a otra población con un contenido en Mg octaédrico bastante considerable (IM6), teniendo varias poblaciones de composiciones intermedias entre estos dos casos extremos (muestras de Aït Ben Hadou).

Se constata que en los niveles de las paligorskitas de Toundout los intervalos de variación de las composiciones octaédricas observados son mucho más importantes que en los casos anteriores. En efecto, los campos composicionales pueden mostrar una gran dispersión de composición en las poblaciones de las partículas (AG4, AG7, AG9), indicando importantes variaciones en el interior de cada población entre Mg y Al. Aunque aparecen estas composiciones heterogéneas, hay otras





poblaciones de partículas agrupadas, indicando una composición octaédrica más homogénea (AG1, AG8). El contenido en Fe en cada una de las muestras de Toundout es más o menos constante; sin embargo, es más importante que en los casos antes citados.

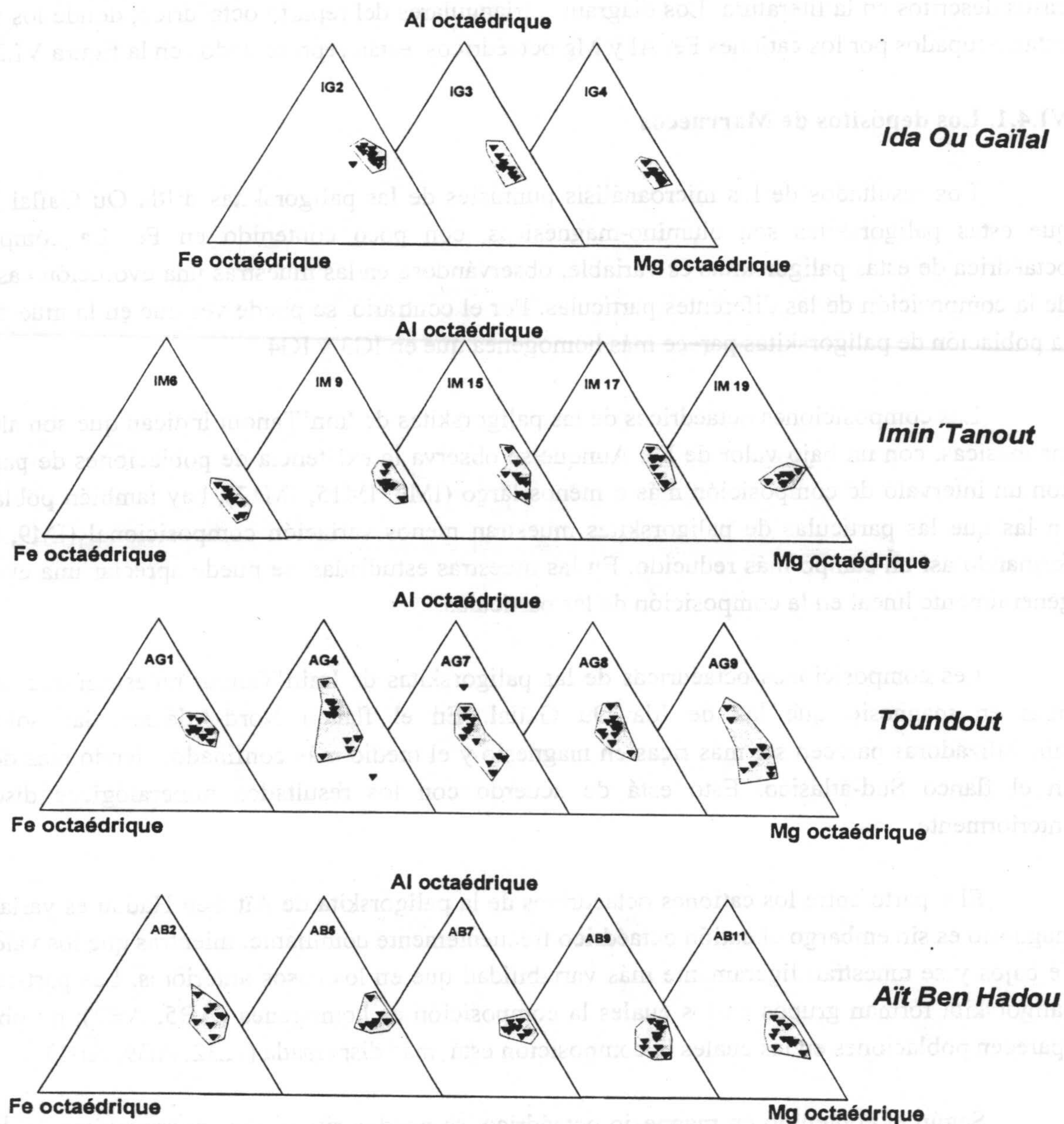


Figura VI.24. Composición octaédrica de las paligorskitas estudiadas en Marruecos.

Las paligorskitas de Toundout son más férricas que las de los otros depósitos de Marruecos estudiados aquí. Ellas muestran un intervalo de variación composicional bastante mayor desde del extremo del Al (AG4) hasta el extremo del Mg (AG9). Se hace notar que el aluminio puede ser frecuentemente el catión más dominante en el octaedro. La heterogeneidad mineralógica observada en la mineralogía de las arcillas de del depósito de Toundout se pone de manifiesto también en la composición octaédrica de las paligorskitas. Todos estos datos pueden indicar que en la Cuenca de



Ouarzazate, el medio estaba más confinado hacia el interior, al Oeste (Aït Ben Hadou) que hacia el borde (Toundout).

En los depósitos de Marruecos estudiados, el catión octaédrico dominante en la estructura de la paligorskita es generalmente el magnesio, con la excepción del depósito de Toundout, donde la composición octaédrica de las paligorskitas muestra generalmente un enriquecimiento en aluminio.

#### **VI.4.2. Los depósitos de España.**

En Torrejón, el campo de composición octaédrica de las muestras analizadas indica que las paligorskitas son alumino-magnésicas (figura VI.25). Las variaciones de composición a veces considerables en el interior de las poblaciones. Se puede constatar que la muestra Torrej 2 muestra las mayores variaciones, con un dominio de composición bastante disperso y lineal. La muestra Torrej 5 parece más homogénea, con una población de partículas menos dispersa. El catión octaédrico dominante en este caso es generalmente el magnesio. El hierro es más o menos constante.

El reparto de los cationes octaédricos en la estructura de las paligorskitas de Turón está indicado en la misma figura. En ella se muestra que estas partículas pueden agruparse en una población de composición homogénea rica en magnesio (Turón 2/3), como pueden mostrar más variabilidad en el octaedro con un predominio en aluminio (Turón 2/4). El contenido en Fe es constante en cada una de las poblaciones.

Se puede constatar que las paligorskitas de Turón presenta menos variabilidad composicional octaédrica que las de Torrejón. En estos dos depósitos parece que, en su mayoría, el catión octaédrico dominante es el Mg. Aunque el Fe es generalmente constante para cada una de las poblaciones, este elemento muestra ligeramente más fluctuaciones en las paligorskitas de Torrejón.

Se observa que las paligorskitas del depósito de Gabasa son de composición bastante homogénea y muestran campos restringidos en los cuales las partículas pueden a veces incluso juxtaponerse (GA6 et GA 7). Las paligorskitas de Gabasa son generalmente de carácter magnésico. El Fe es constante en este caso.

En general, en los depósitos españoles, la paligorskita no presenta un gran variabilidad en la composición octaédrica, los campos composicionales no son largos, sólo las paligorskitas de Torrejón muestran un poco más de fluctuación entre el Mg y el Al, lo que hace que su campo sea ligeramente más extendido. El Fe es generalmente constante para cada uno de los tres casos.

#### **VI.4.3. Los depósitos de Túnez**

La composición octaédrica de las paligorskitas de Bou-Loufa es variable (ver figura VI.26). Los campos de composición octaédrica muestran una cierta dispersión. El magnesio queda sin embargo, en general, como el catión octaédrico dominante, incluso con la existencia de partículas ricas en aluminio. El Fe muestra a veces un contenido casi constante (BL2, BL3), no obstante el Fe puede manifestar mas variabilidad que en algunas poblaciones (BL5). En la formación Bouloufa, composiciones similares a las de aquí han sido descritas por Abdeljaoued (1992).



En Jebel Hamri, la composición octaédrica des paligorskitas pone de manifiesto una situación opuesta. En efecto, el catión octaédrico dominante en este caso es casi siempre el aluminio, a pesar de la presencia de algunas partículas ricas en magnesio en el octaedro. El Fe mantiene una composición con una ligera variación en un rango bien determinado (HM3, HM4); no obstante, manifiesta en algunas poblaciones fluctuaciones bastante considerables (HM1).

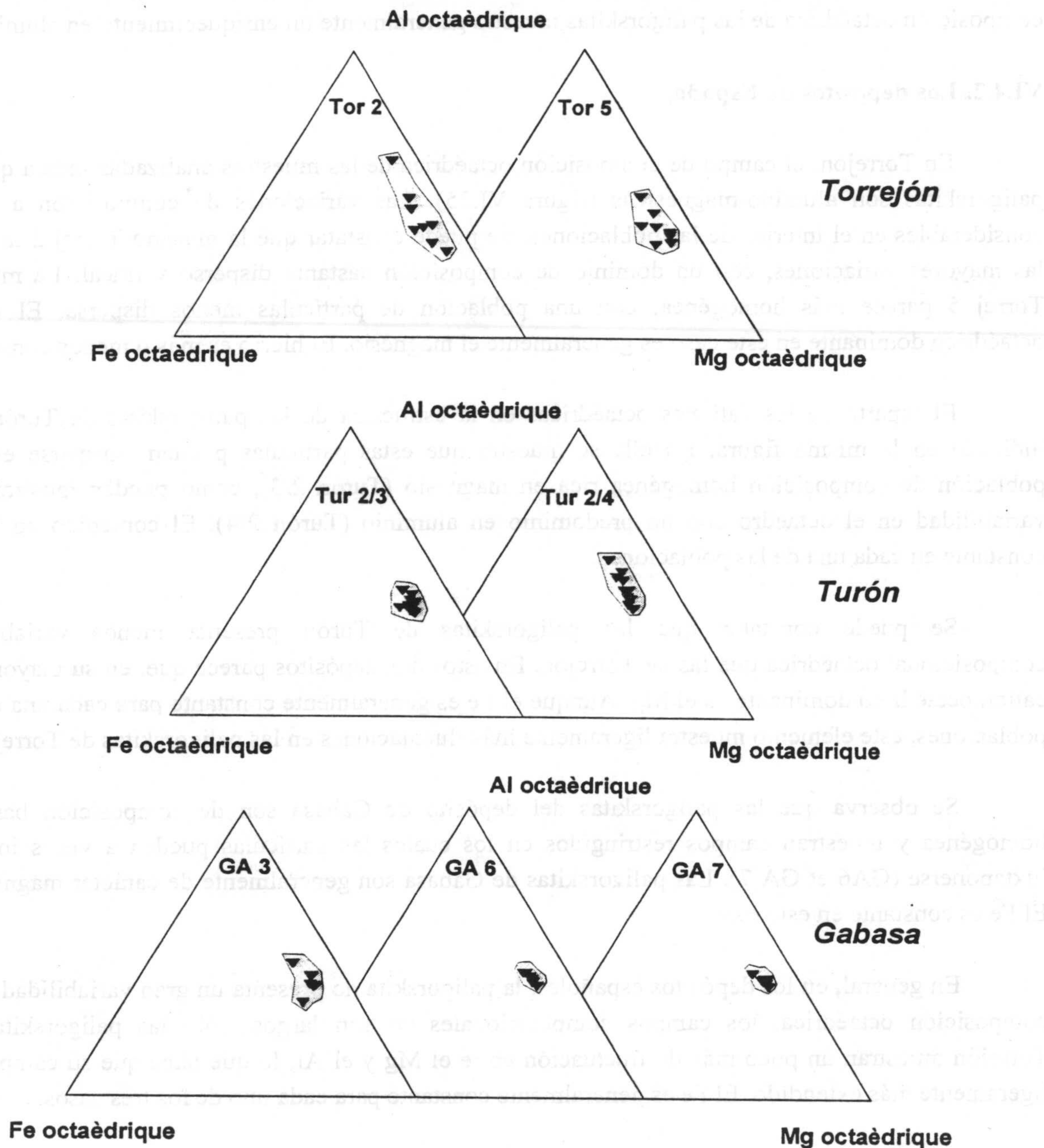


Figura VI.25. Composición octaédrica de las paligorskitas estudiadas en España.

Hacia el sur, de Bou-Loufa a Jebel Hamri a lo largo de la formación eocena de Bou-Loufa, se observa una evolución en la composición de octaédrica de las paligorskitas. Se pasa de una composición octaédrica rica en magnesio a una composición rica en aluminio. Esto indica la riqueza del medio en magnesio en Bou-Loufa y pone de manifiesto el carácter más detrítico del depósito de Jebel Hamri, como se había deducido del estudio mineralógico.



El reparto de los cationes octaédricos en la paligorskita de Jebel Rhéouis está indicado en la misma figura. Se constata que las poblaciones de partículas están generalmente en un campo reducido y que no muestran una gran variabilidad composicional (KH1, KH8). El catión octaédrico dominante en la estructura es casi siempre magnesio. El Fe presenta contenidos generalmente constantes.

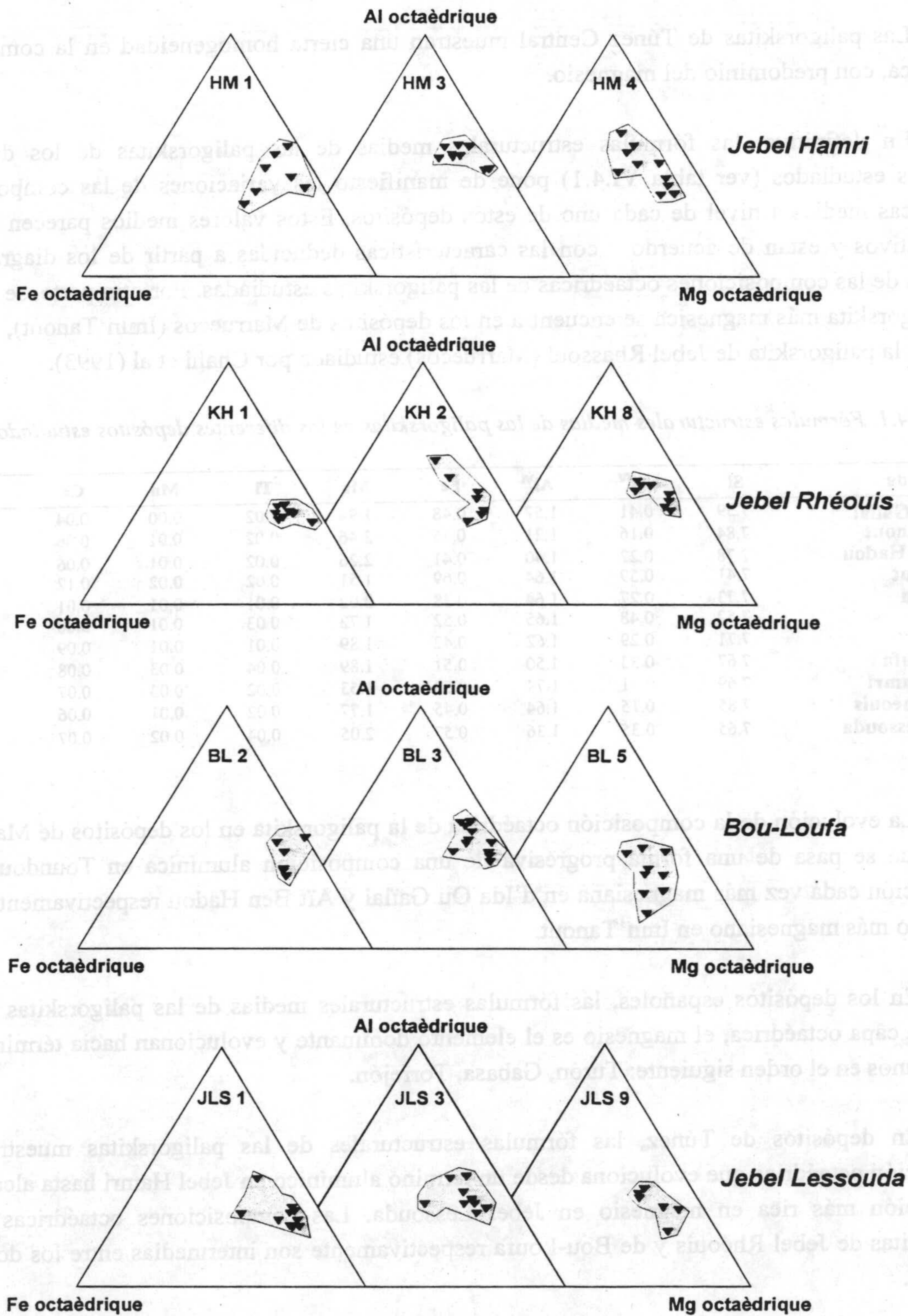


Figura VI.26. Composición octaédrica de las paligorskitas estudiadas en Túnez.



En Jebel Lessouda, las composiciones octaédricas de las paligorskitas muestran una cierta similitud con las de Jebel Rhéouis. Los campos composicionales no son muy largos y no muestran una gran dispersión en el interior de las poblaciones. El magnesio es siempre el catión predominante en la posición octaédrica y muestra generalmente contenidos sensiblemente superiores a los de la paligorskita de Jebel Rhéouis. El Fe muestra algo más de fluctuaciones que en los casos precedentes.

Las paligorskitas de Túnez Central muestran una cierta homogeneidad en la composición octaédrica, con predominio del magnesio.

En definitiva, las fórmulas estructurales medias de las paligorskitas de los diferentes depósitos estudiados (ver tabla VI.4.1) pone de manifiesto las variaciones de las composiciones octaédricas medias a nivel de cada uno de estos depósitos. Estos valores medios parecen ser muy significativos y están de acuerdo con las características deducidas a partir de los diagramas de ternarios de las composiciones octaédricas de las paligorskitas estudiadas. Por otra parte, se remarca que paligorskita más magnésica se encuentra en los depósitos de Marruecos (Imin'Tanout), esto nos recuerda la paligorskita de Jebel Rhassoul (Marruecos) estudiada por Chahi et al (1993).

Tabla VI.4.1. Fórmulas estructurales medias de las paligorskitas de los diferentes depósitos estudiados

Origine	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe	Mg	Ti	Mn	Ca	K
Ida Ou Gaïlal	7.59	0.41	1.57	0.48	1.94	0.02	0.00	0.04	0.23
Imin'Tanout	7.84	0.16	1.21	0.45	2.46	0.02	0.01	0.06	0.03
Aït Ben Hadou	7.78	0.22	1.40	0.41	2.26	0.02	0.01	0.06	0.07
Toundout	7.41	0.59	1.64	0.69	1.51	0.02	0.02	0.12	0.21
Torrejon	7.73	0.27	1.64	0.38	2.02	0.01	0.01	0.01	0.13
Turón	7.52	0.48	1.65	0.52	1.72	0.03	0.01	0.08	0.29
Gabasa	7.71	0.29	1.62	0.42	1.89	0.01	0.01	0.09	0.13
Bou-Loufa	7.67	0.33	1.50	0.51	1.89	0.04	0.03	0.08	0.10
Jebel Hamri	7.69	0.31	1.74	0.53	1.53	0.02	0.03	0.07	0.17
Jebel Rhéouis	7.85	0.15	1.64	0.45	1.77	0.02	0.01	0.06	0.13
Jebel Lessouda	7.65	0.35	1.36	0.57	2.05	0.04	0.02	0.07	0.11

La evolución de la composición octaédrica de la paligorskita en los depósitos de Marruecos indica que se pasa de una forma progresiva de una composición alumínica en Toundout a una composición cada vez más magnésica en d'Ida Ou Gaïlal y Aït Ben Hadou respectivamente, hasta el término más magnésico en Imn'Tanout.

En los depósitos españoles, las fórmulas estructurales medias de las paligorskitas indican que en la capa octaédrica, el magnesio es el elemento dominante y evolucionan hacia términos más magnésicos en el orden siguiente: Turón, Gabasa, Torrejón.

En depósitos de Túnez, las fórmulas estructurales de las paligorskitas muestran una composición octaédrica que evoluciona desde un término alumínico en Jebel Hamri hasta alcanzar la composición más rica en magnesio en Jebel Lessouda. Las composiciones octaédricas de las paligorskitas de Jebel Rhéouis y de Bou-Loufa respectivamente son intermedias entre los dos casos extremos.



En lo concerniente a las composiciones de la capa tetraédrica y a los otros cationes presentes en la estructura, se debe indicar que prácticamente la totalidad de las paligorskitas estudiadas muestran:

- 1) Una sustitución de Si por Al relativamente moderada en la capa tetraédrica. Esta sustitución varía entre 0.59 átomos por celdilla en los depósitos de Toundout, a 0.15 átomos en Jebel Rhéouis. El contenido medio en Al es del orden de 0.30 átomos.
- 2) Una débil presencia de Ti y/o Mn en la capa octaédrica. Cuando estos cationes están presentes, su cuantía no pasa nunca los 0.04 átomos por celdilla.
- 3) Presencia sistemática de K y Ca en la interlamina. EL K es el catión dominante, con contenidos que pueden alcanzar hasta los 0.29 átomos por celdilla. El Ca, al contrario, se sitúa de forma general por debajo de 0.1 átomos.

#### VI.4.4. Recapitulación relativa a la composición octaédrica de las paligorskitas

Ciertas composiciones octaédricas se manifiestan intermedias entre las arcillas dioctaédricas y las trioctaédricas. Se sitúan en un dominio calificado de imposible, fuera de los límites teóricos de definidos por Weaver et Pollard (1975) y Foster (1960). Estos autores indican que una arcilla dioctaédrica debe contener un mínimo de 1.3 cationes octaédricos trivalentes por media celdilla y una arcilla trioctaédrica debe contener al menos 1.83 cationes trivalentes.

Si se estudia en detalle el reparto de cationes divalentes y trivalentes en el octaedro, llevando a un diagrama el número de cationes trivalentes expresados en función de Mg y se indican los límites teóricos citados, se observa que en los depósitos de Marruecos (figura VI.27), las paligorskitas son en la mayor parte de los casos de composición intermedia, salvo para el depósito de Toundout donde cubren una parte del dominio dioctaédrico y evidencian la variedad posible de la composición.

En los depósitos españoles, la mayor parte de las paligorskitas se sitúan en el dominio intermedio (figura VI.28). Sin embargo, se observa en Torrejón que una de las partículas ocupa una posición en el dominio dioctaédrico y muestra igualmente en este caso una variabilidad eventual de las paligorskitas.

Las paligorskitas estudiadas en Túnez muestran una variabilidad composicional que se manifiesta por un intervalo de composición más largo que se puede prolongar en ciertos casos hasta el dominio dioctaédrico. En efecto, se constata que la mayor parte de las paligorskitas se sitúan en el dominio intermedio (figura VI.29); no obstante, en Jebel Hamri y en Jebel Rhéouis se constata que existen partículas con composición dioctaédrica.

Si se sigue la evolución de la composición octaédrica media de cada una de las paligorskitas en un diagrama que representa el reparto de cationes divalentes y trivalentes en el octaedro (figura VI.30), se observa que las medias de las diferentes paligorskitas caen en el dominio intermedio. Sin embargo, la media de las paligorskitas de Toundout se aproxima al dominio de dioctaédrico,



mientras que las de Imin'Tanout se aproximan al dominio trioctaédrico con una evolución lineal de las otras paligorskitas entre estos dos casos extremos.

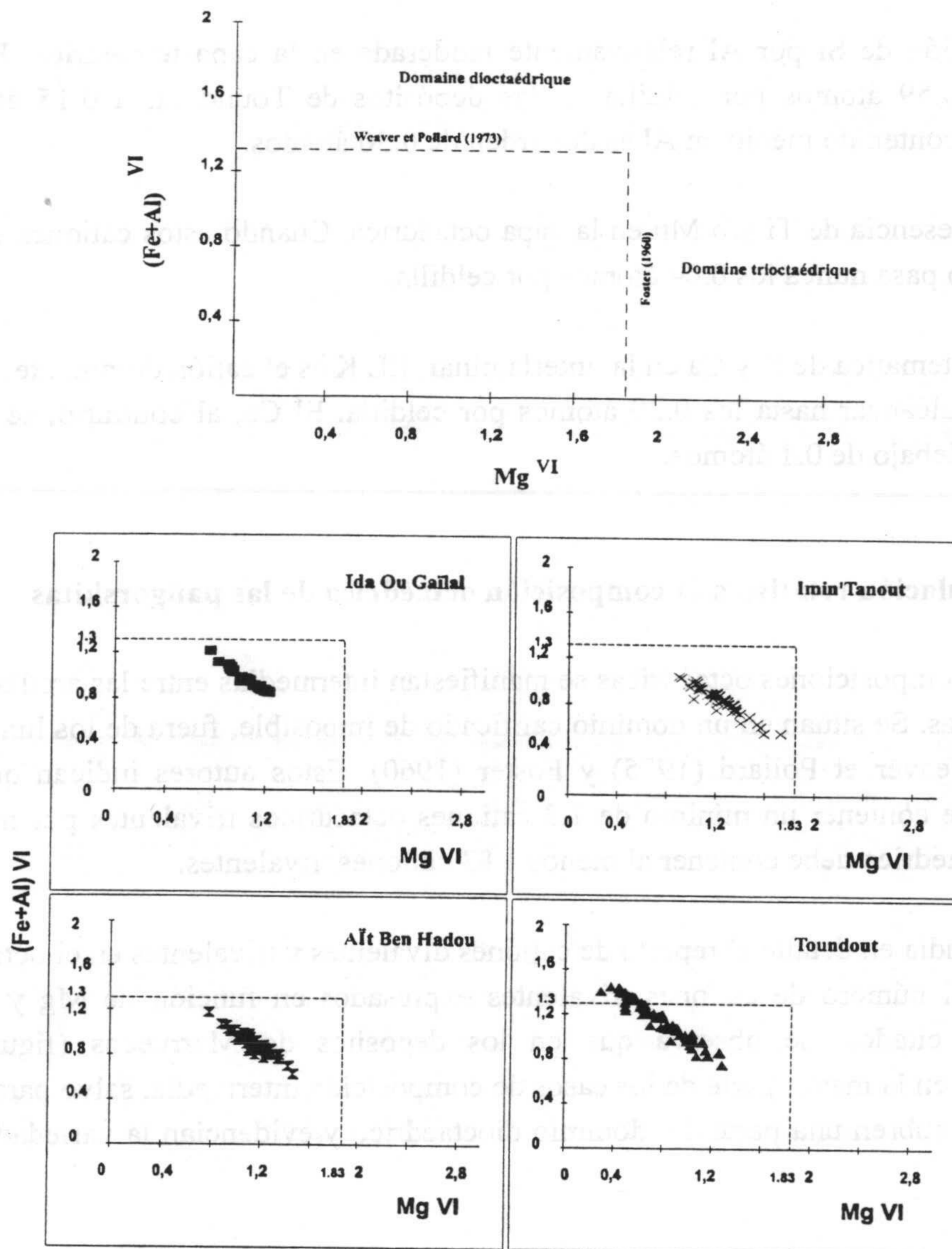


Figura VI.27. Reparto de los cationes octaédricos trivalentes (Al-Fe) en función de los cationes divalentes (Mg) en las fibras de paligorskita de los depósitos de Marruecos. Los campos composicionales de los dominios dioctaédricos y trioctaédricos están representados arriba.

En los depósitos estudiados, las composiciones octaédricas se sitúan esencialmente entre el dominio dioctaédrico y el dominio trioctaédrico. Varios autores (Martin Vivaldi et Cano, 1955; Weaver et Pollard 1975) han descrito que las paligorskitas son el paso entre las arcillas dioctaédricas y las trioctaédricas. Las importantes variaciones de composición observadas están aseguradas por la estructura de la paligorskita, que permite sustituciones octaédricas bastante importantes. Los estudios realizados por Paquet *et al.* (1987) y Duplay (1988) han puesto de manifiesto que el intervalo de variación de las composiciones en las paligorskitas es mucho mas largo y que cubre un largo dominio de composiciones dioctaédricas, más allá de la zona intermedia. Las paligorskitas



estudiadas en nuestro caso son un testimonio de este fenómeno, el cual ha podido ser observado en ciertos casos (Toundout, Torrejón, Jebel Hamri y Jebel Rhéouis).

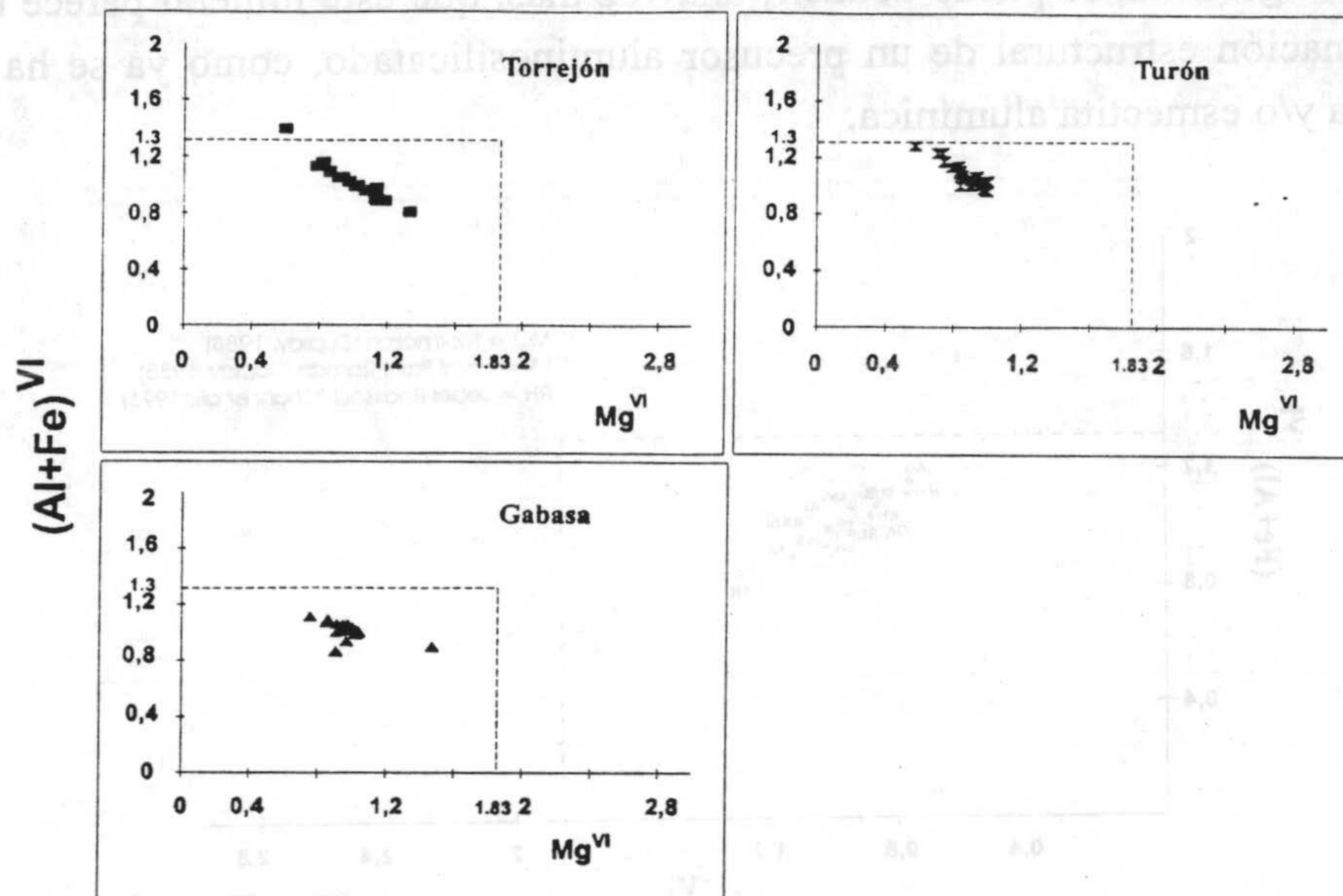


Figura VI.28. Reparto de los octaédricos trivalentes (Al-Fe) en función de los cationes divalentes (Mg) en las fibras de paligorskita de los depósitos españoles.

Según la procedencia de la paligorskita, se pone de manifiesto que puede manifestar algunas variaciones en el comportamiento octaédrica, es decir, que los análisis pueden situarse casi con la misma densidad tanto en los dominios dioctaédricos como en los dominios intermedios. Este es el caso de algunas paligorskitas de Mormoiron y de Laval Saint-Roman (Francia) estudiadas por Duplay (1988), que pueden situarse esencialmente en el dominio intermedio, como es el caso de las paligorskitas estudiadas en esta memoria.

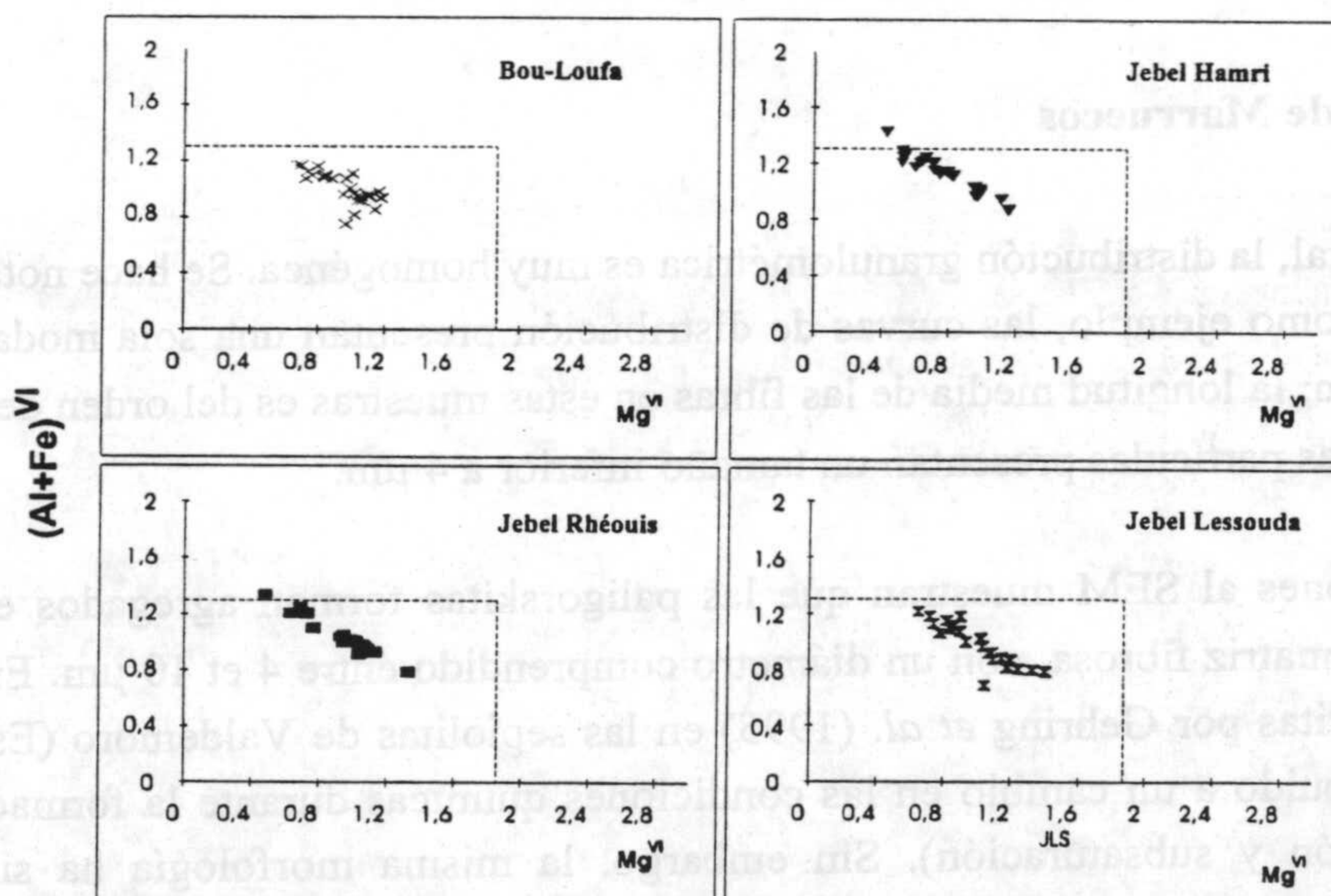


Figura VI.29. Reparto de los cationes octaédricos trivalentes (Al-Fe) en función de los cationes divalentes (Mg) en las fibras de paligorskita de los depósitos de Túnez.



A partir de los considerables valores de Fe y aluminio en la capa octaédrica, así como de los contenidos elevados en de K y Ca en la interlaminar determinados por EDX en una gran población de partículas de paligorskita, se puede deducir, una vez más, que este mineral parece estar formado por una transformación estructural de un precursor aluminosilicatado, como ya se ha mencionado, que puede ser illita y/o esmectita aluminica.

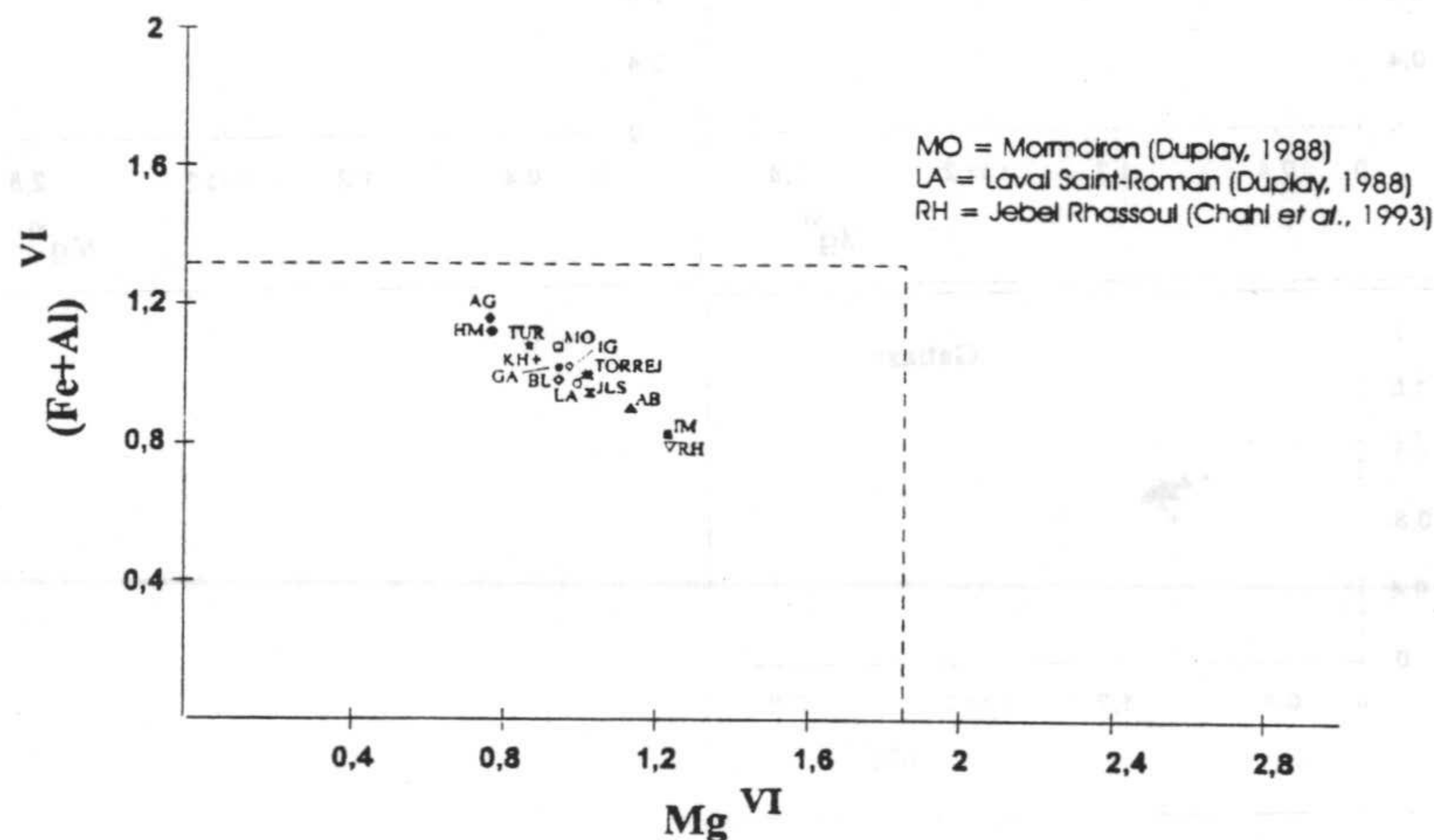


Figura VI.30. Reparto medio de cationes octaédricos en las fibras de paligorskita de todos los depósitos estudiados, así como de algunas muestras tomadas de la bibliografía.

## VI.5. GRANULOMETRÍA Y MORFOLOGÍA

El estudio granulométrico realizado nos ha permitido clasificar las partículas según la variación de su tamaño. A modo de ejemplo, se presentan algunas histogramas y curvas de distribución de su tamaño (locales y acumulativas, ver figura VI.31).

### VI.5.1. Los depósitos de Marruecos

En Ida Ou Gailal, la distribución granulométrica es muy homogénea. Se hace notar que, en la muestra IG2 tomada como ejemplo, las curvas de distribución presentan una sola moda, localizada en el intervalo [0-1]  $\mu\text{m}$ ; la longitud media de las fibras en estas muestras es del orden de 1.15 a 1.35  $\mu\text{m}$ . Más del 97 % de las partículas presentan un tamaño inferior a 4  $\mu\text{m}$ .

Las observaciones al SEM muestran que las paligorskitas forman agregados en forma de bolas incluidas en una matriz fibrosa, con un diámetro comprendido entre 4 et 10  $\mu\text{m}$ . Estas mismas texturas han sido descritas por Gehring *et al.* (1995) en las sepiolitas de Valdemoro (España). Este fenómeno ha sido atribuido a un cambio en las condiciones químicas durante la formación de este mineral (sobresaturación y subsaturación). Sin embargo, la misma morfología ha sido también interpretada como debida a un recubrimiento de fibras de sepiolita sobre microesférulas de ópalo (Mayayo *et al.*, 1998).



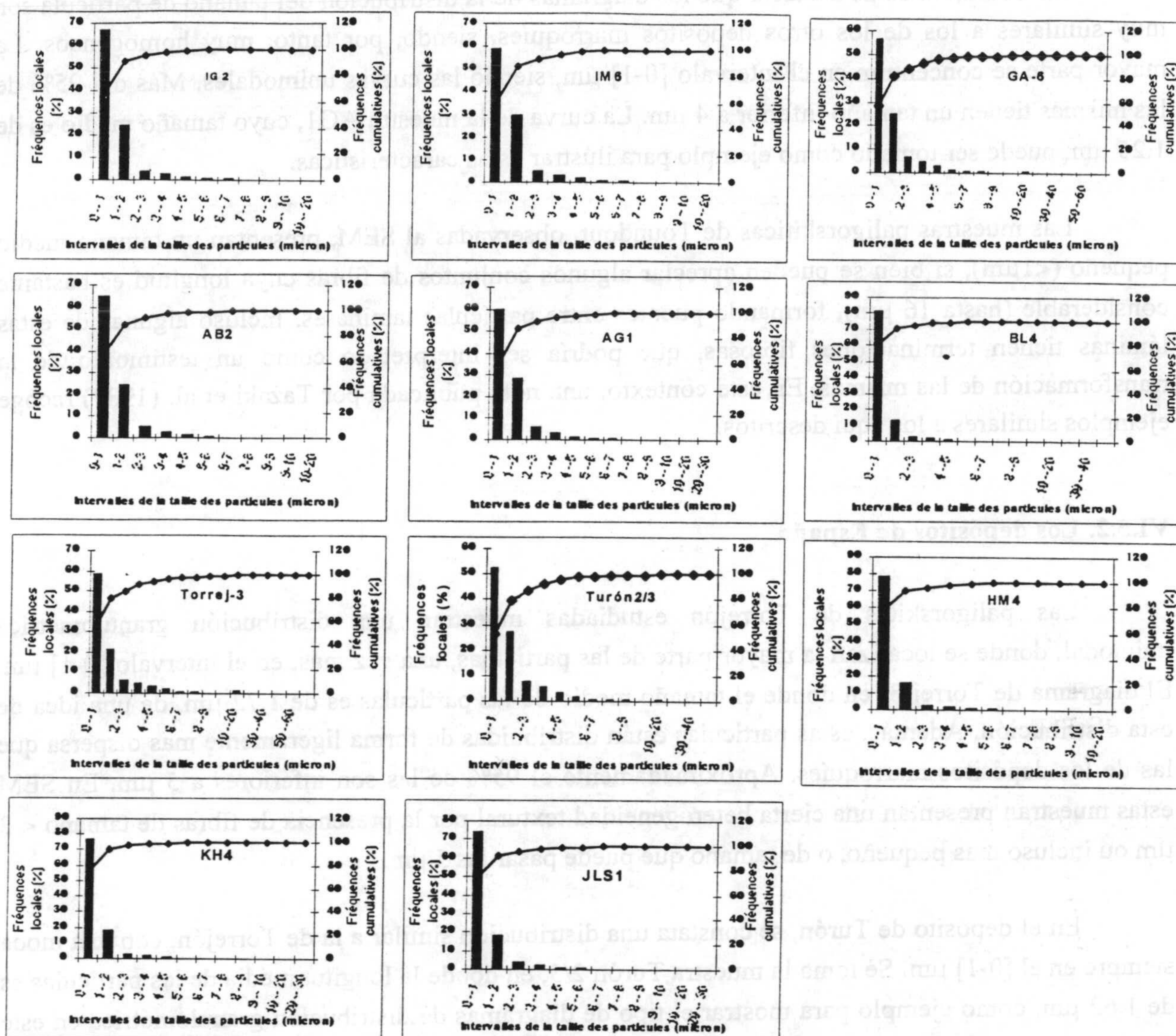


Figura VI.31. Distribución granulométrica de algunas muestras estudiadas

Los diagramas de distribución del tamaño de las partículas de las muestras de Imin'Tanout muestran, igualmente, una homogeneidad granulométrica general, que se manifiesta por barras de aspecto casi similar a las de Ida Ou Gaïlal (se toma como ejemplo la muestra IM6, cuya longitud media es de  $1.25 \mu\text{m}$ ). Estas distribuciones presentan una moda que se sitúa, como en los casos precedentes, en el intervalo  $[0-1] \mu\text{m}$ . Casi el 98% de las partículas se encuentran por debajo de 4 micras, lo que está de acuerdo con las observaciones realizadas al SEM. No obstante, con esta técnica se pone de manifiesto que existen algunas fibras con un tamaño mayor ( $> 5 \mu\text{m}$ ).

Las curvas granulométricas de Aït Ben Hadou presentan el mismo aspecto, con una distribución homogénea, y una moda situada en el intervalo  $[0-1] \mu\text{m}$ . Todas las curvas son similares a las de la muestra AB2, e indican que el 95% de las fibras tienen un tamaño inferior a  $3 \mu\text{m}$ , con una media del orden de  $1.1$  à  $1.2 \mu\text{m}$ .



En Toundout es de destacar que los diagramas de la distribución del tamaño de partícula son muy similares a los de los otros depósitos marroquíes, siendo, por tanto, muy homogéneos. La mayor parte se concentran en el intervalo  $[0-1] \mu\text{m}$ , siendo las curvas unimodales. Más del 95% de las mismas tienen un tamaño inferior a  $4 \mu\text{m}$ . La curva de la muestra AG1, cuyo tamaño medio es de  $1.25 \mu\text{m}$ , puede ser tomado como ejemplo para ilustrar estas características.

Las muestras paligorskíticas de Toundout, observadas al SEM, presentan un tamaño medio pequeño ( $<1 \mu\text{m}$ ), si bien se pueden apreciar algunos conjuntos de fibras cuya longitud es bastante considerable (hasta  $16 \mu\text{m}$ ), formando puentes entre partículas laminares. Incluso algunas de estas láminas tienen terminaciones fibrosas, que podría ser interpretado como un testimonio de la transformación de las mismas. En este contexto, una nota publicada por Tazaki et al. (1987) recoge ejemplos similares a los aquí descritos.

### VI.5.2. Los depósitos de España

Las paligorskitas de Torrejón estudiadas muestran una distribución granulométrica unimodal, donde se localizan la mayor parte de las partículas, una vez más, en el intervalo  $[0-1] \mu\text{m}$ . El diagrama de Torrej-3, en donde el tamaño medio de las partículas es de  $1.72 \mu\text{m}$ , da una idea de esta distribución. Además, estas partículas están distribuidas de forma ligeramente más dispersa que las de los depósitos marroquíes. Aproximadamente el 95% de las son inferiores a  $5 \mu\text{m}$ . En SEM estas muestras presentan una cierta heterogeneidad textural por la presencia de fibras de tamaño  $< 3 \mu\text{m}$  o incluso más pequeño, o de tamaño que puede pasar las  $5 \mu\text{m}$ .

En el depósito de Turón, se constata una distribución similar a la de Torrejón, con una moda siempre en el  $[0-1] \mu\text{m}$ . Se toma la muestra Turón 2/3, en donde la longitud media de las partículas es de  $1.62 \mu\text{m}$ , como ejemplo para mostrar el tipo de diagramas de distribución granulométrica en este depósito. Casi el 96% de las partículas están por debajo de  $5 \mu\text{m}$ . Las observaciones al SEM indican que las paligorskitas son generalmente de tamaño más pequeño y se reúnen formando agregados planares. Estos últimos pueden indicar en el momento del análisis del tamaño de partículas por el sistema laser valores más altos, que no reflejan el tamaño real. Por otra parte se han podido observar igualmente partículas cuyo tamaño puede alcanzar hasta  $3 \mu\text{m}$ , debiéndose concluir que existe una cierta dispersión de tamaños en este afloramiento.

Los diagramas de distribución de Gabasa son idénticos a los anteriores, exhibiendo, por tanto, una cierta dispersión en el tamaño. La muestra GA-6, tomada como ejemplo, tiene un tamaño medio de  $1.56 \mu\text{m}$ . más del 95% de las partículas se encuentran por debajo de  $5 \mu\text{m}$ . El estudio al SEM nos ha confirmado esta dispersión: hay tamaños de fibras muy pequeñas ( $< 0.5 \mu\text{m}$ ), que forman agregados de tamaño comprendido entre  $5$  y  $10 \mu\text{m}$ , así como existen fibras de tamaño entre  $1$  y  $2 \mu\text{m}$ , que forman una matriz entrelazada.

Los resultados de las paligorskitas estudiadas en Marruecos muestran una clara homogeneidad granulométrica, e indican que casi el 70% de las partículas son inferiores a  $1 \mu\text{m}$ . Por el contrario, las paligorskitas de los depósitos españoles manifiestan mayor dispersión, siendo aproximadamente el



60% de las partículas inferiores a 1  $\mu\text{m}$ . Los agregados de fibras, observados en SEM en los depósitos españoles, pueden ser la causa de esta dispersión de tamaño.

### VI.5.3. Los depósitos de Túnez

En Bou-Loufa, la distribución granulométrica de las partículas parece ser homogénea. Los diagramas de distribución presentan una única moda situada en el intervalo [0-1]  $\mu\text{m}$ , como en el caso de la muestra BL-4. El tamaño medio de las partículas calculado para estas muestras es del orden de 1  $\mu\text{m}$ . Casi el 95% de las partículas tienen un tamaño inferior a 2  $\mu\text{m}$ . En SEM, las paligorskitas no muestran ninguna textura particular, son de tamaño < 2  $\mu\text{m}$ , pero pueden alcanzar valores de hasta 4  $\mu\text{m}$ .

Un aspecto similar es el presentado por las curvas de distribución granulométrica de las muestras de Jebel Hamri, que exhiben una moda en el intervalo [0-1]  $\mu\text{m}$ . El 94% de las partículas tienen un tamaño inferior a 2  $\mu\text{m}$ , y en la muestra HM4, por ejemplo, el tamaño medio es 1.02  $\mu\text{m}$ . Al SEM, como en el caso de Bou-Loufa, se observa que las fibras de paligorskita son de tamaño muy pequeño, comprendido entre 0.5  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ .

La distribución granulométrica de las muestras de Jebel Rhéouis y de Jebel Lessouda es muy similar, con una clara homogeneidad. En Jebel Rhéouis, el 94% de las partículas tienen un tamaño < 2  $\mu\text{m}$ . La muestra KH-4, tomada como ejemplo, presenta partículas cuya longitud media es de 1.03  $\mu\text{m}$ . La morfología observada al SEM es la típica de las paligorskitas, con un tamaño bastante pequeño de fibra, situado entre 0.5  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ . No obstante, a veces superan las 3  $\mu\text{m}$ .

En Jebel Lessouda, el 92% de las partículas son de tamaño inferior a 2  $\mu\text{m}$ . La muestra JLS1, tomada como modelo en este caso, contienen partículas cuya tamaño medio es de 1.10  $\mu\text{m}$ . Al SEM, las paligorskitas de Jebel Lessouda son generalmente de tamaño similar a las de Jebel Rhéouis, variando entre 0.5  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ , y pudiendo alcanzar, a veces, hasta 4  $\mu\text{m}$ .

Como en los depósitos marroquíes, las paligorskitas estudiadas en Túnez manifiestan una homogeneidad granulométrica, y muestran que casi el 80% de las partículas tienen un tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ .

En definitiva, la diversidad granulométrica y morfológica observada entre los diferentes depósitos estudiados puede ser una respuesta a las condiciones locales, donde pueden intervenir claramente factores tales como la naturaleza del material precursor, la concentración iónica (hipo o hipersaturación de sílice y/o Mg), así como otras variables físico-químicas.







## **VII. CONSIDERACIONES FINALES**





THE INTERNATIONAL FINANCE





## VII. CONSIDERACIONES FINALES: SINTESIS DE LA MINERALOGIA, GEOQUIMICA Y GÉNESIS DE LA PALIGORSKITA EN LOS DEPOSITOS MARROQUÍES, ESPAÑOLES Y TUNECINOS

Las arcillas fibrosas (sepiolita y paligorskita) son de gran interés económico debido a sus amplias aplicaciones industriales. España posee importantes depósitos continentales terciarios de este tipo de arcillas, que se han acumulado bajo condiciones alcalinas, con una fuerte actividad de Si y Mg y un clima árido a semi-árido.

En el marco del proyecto de investigación que aborda el estudio mineralógico, geoquímico y micromorfológico de los depósitos españoles de arcillas fibrosas, hemos emprendido, paralelamente, el estudio de estas mismas características relativas a las paligorskitas continentales terciarias de Marruecos y Túnez, que se han formado en condiciones paleoambientales similares. Un estudio comparativo relativo a las características mineralógicas de estos depósitos podría dar una idea sobre las reservas y posibilidades económicas de este mineral.

Este trabajo ha pretendido, en primer lugar, confirmar la presencia de paligorskita en estos sedimentos terciarios lacustres o fluvio-lacustres, y determinar sus características mineralógicas, geoquímicas y micromorfológicas. En segundo lugar, precisar su génesis basándose en el contenido en tierras raras y elementos traza. La génesis de la paligorskita ha sido objeto de una gran polémica; en efecto, existen dos hipótesis principales relativas a su origen: neoformación y transformación. Aunque, en muchas ocasiones, ha sido señalado que la paligorskita se neoforma a partir de una solución (Singer, 1979; Leguey *et al.*, 1984; Chahi *et al.*, 1993), el mecanismo más frecuentemente invocado recientemente es el de la transformación a partir de un precursor aluminosilicatado (ilita y/o esmectita aluminica por un mecanismo de disolución-precipitación (Suarez *et al.*, 1994; Sanchez y Galán, 1995). En este contexto, se ha pretendido aportar un nuevo criterio que puede contribuir en esta disyuntiva. En cada capítulo de la discusión se han establecido conclusiones parciales. De manera global, se ofrecen aquí las conclusiones relativas a los objetivos generales marcados para esta tesis.

**Primer objetivo: confirmar la presencia de paligorskita en sedimentos terciarios continentales de Marruecos, España y Túnez.**

Los depósitos de arcillas paligorskíticas estudiados en España han sido objeto de importantes explotaciones desde hace bastante tiempo (*i.e.* Torrejón y Turón), si bien el depósito de Gabasa ha sido descubierto recientemente y estudiado por López Galindo y *al.* (1996b). La paligorskita puede alcanzar, en ciertos niveles de esta última serie (GA-6) cantidades muy importantes, hasta el 69% de la muestra total.

En Marruecos se han señalado muchos índices de paligorskita. Están ligados, normalmente, a una actividad hidrotermal (Caillère, 1951; Caillère y Dietrich, 1972), en relación con suelos (Badraoui *et al.*, 1992) o a procesos pedogenéticos en encostramientos carbonatados (calcretes) (Milot *et al.*, 1969; Paquet *et al.*, 1969; Pascal *et al.*, 1989). En estos procesos de epigénesis (Milot *et al.*, 1977) la paligorskita precede o acompaña el comienzo de la formación de las calcretes.



Cuando se alcanza el máximo de calcificación, la paligorskita se destruye de forma progresiva, volviéndose inestable y, finalmente, se sustituye por calcita. En los horizontes superficiales, sometidos a condiciones climáticas más húmedas, la paligorskita tiende a transformarse en esmectita o a desaparecer (Paquet, 1983). Sin embargo, pocos índices de paligorskita de origen lacustre han sido identificados en Marruecos. Es el caso de la paligorskita que pertenece a la formación roja Mio-Pliocena de Jbel Rhassoul (Chahi *et al.*, 1993).

Con el fin de confirmar la presencia de paligorskita en los sedimentos continentales marroquíes distintos a los citados de Jebel Rhassoul, se ha llevado a cabo un muestreo en el Alto Atlas Central (cuenca de Ouarzazate y sinclinal de Tiniguert). Son los afloramientos de Aït Ben Hadou y de Toundout, respectivamente, así como en el Alto Atlas Occidental, flanco Nord-atlásico (region de Imin'Tanout) y flanco Sud-atlásico (Ida Ou Gaïlal). La mineralogía total, así como la de arcillas, ha sido identificada. Estos cuatro afloramientos han mostrado cantidades bastante apreciables de paligorskita. Ésta puede constituir hasta el 35% de la muestra total al nivel de Aït Ben Hadou (cuenca de Ouarzazate). Teniendo en cuenta las condiciones paleogeográficas y paleoclimáticas de esta cuenca, se puede esperar que la región occidental de la misma tenga grandes perspectivas relativas a este mineral.

En Túnez, la paligorskita ha sido identificada por Abdeljaoued (1992) y Srasra *y al.* (1995) en la zona de Túnez meridional, en la serie continental eocena de la parte E de la Cadena Norte de los Chotts. En esta memoria hemos muestreado la formación Bou-Loufa y Jebel Hamri. Paralelamente, la paligorskita ha sido identificada en el Eoceno continental de Túnez Central, en Jebel Rhéouis y Jebel Lessouda. El estudio mineralógico evidencia que los porcentajes de este mineral pueden alcanzar hasta el 45% y 58% en Jebel Lessouda y Jebel Rhéouis, respectivamente. Esta riqueza podrá dar lugar a una investigación en Túnez Central en vista de una futura explotación.

**Segundo objetivo: caracterización mineral. Comparación y relaciones temporales.**

La mineralogía total media de los depósitos estudiados nos ha permitido clasificarlos, según su riqueza en filosilicatos, carbonatos y cuarzo, en cuatro conjuntos:

- ✓ El grupo más rico en filosilicatos incluye los depósitos de Turón, Torrejón y Aït Ben Hadou
- ✓ El grupo más carbonatado comprende a Toundout y Bou-Loufa
- ✓ El grupo de composición intermedia está formado por los depósitos de Gabasa, Jebel Rhéouis y Jebel Lessouda.
- ✓ El grupo más rico en fases detríticas incluye a Ida Ou Gaïlal, Imin'Tanout y Jebel Hamri.

Esta clasificación pone en evidencia la similitud mineralógica existente entre los depósitos españoles y algunos de aquellos tunecinos y marroquíes estudiados en esta memoria.

La mineralogía de arcillas de los diferentes depósitos estudiados indica que la paragénesis mineral más frecuente está formada por paligorskita, illita, esmectitas di y/o trioctaédricas y, a veces, se pueden encontrar trazas de caolinita y/o clorita. Por otra parte, de forma ocasional, se han identificado otros minerales como zeolitas (clinoptilolita), sulfatos (yeso y celestina), fosfatos (apatito) y sílice amorfa (ópalo). Las asociaciones mineralógicas encontradas aquí son las típicas de



este tipo de depósitos, y han sido descritas en otras ocasiones por Millot (1964) y Velde (1985, 1992), entre otros.

La mineralogía media de las arcillas indica que, en casi la totalidad de los depósitos estudiados, el componente “paligorskita + esmectita magnésica” está presente con cantidades generalmente del orden del 50% en la fracción arcilla. Los depósitos exhiben, en general, una composición linear, de acuerdo a las cantidades de los dos componentes principales: “paligorskita + esmectita Mg” e “ilita + I/S + caolinita + clorita”).

Teniendo en cuenta que los depósitos de Turón y Torrejón son explotables, y vista la analogía mineralógica encontrada con algunos depósitos marroquíes y tunecinos, por una parte, y la riqueza en paligorskita, por otra, se pueden esperar, en consecuencia, ciertas perspectivas en vista a una posible explotación mineral en estas regiones africanas.

Existe, por otra parte, una concordancia relativa a la edad de los diferentes depósitos estudiados. Se puede concluir lo siguiente:

- ✓ Durante el Mio-Plioceno, los depósitos de paligorskita en Marruecos y España son muy similares desde el punto de vista mineralógico, siendo muy ricos en filosilicatos.
- ✓ Durante el Eoceno-Oligoceno, los depósitos de paligorskita de Marruecos y Túnez presentan características mineralógicas detríticas.
- ✓ En esta misma edad, Eoceno-Oligoceno, existe una cierta semejanza mineral entre los depósitos de paligorskita de España y Túnez. Estos últimos son de composición intermedia entre los ricos en filosilicatos y en carbonatos.
- ✓ En el conjunto más carbonatado, que incluye a los depósitos de Bou-Loufa y de Toundout, el primero, de edad Eocena, puede integrarse con los depósitos de composición intermedia de España y Túnez, mientras que el segundo, de edad Mio-Pliocena, es una excepción. Se debe concluir, por tanto, que en Marruecos, durante, esa esta edad, los depósitos de paligorskita se han formado bajo condiciones de sedimentación diferentes, una carbonatada y otra rica en filosilicatos.

### ***Tercer objetivo: Caracterización geoquímica y micromorfológica de estas paligorskitas***

El estudio geoquímico, basado en los elementos mayores y trazas, y en particular, las tierras raras y los elementos traza de transición, nos ha conducido a establecer las relaciones existentes entre estos elementos y los filosilicatos detríticos presentes en las muestras y, en consecuencia, caracterizar las arcillas paligorskíticas. En efecto, las correlaciones entre las distintas variables geoquímicas y mineralógicas permiten subrayar los puntos siguientes:

- ✓ Todos los lantánidos se comportan de manera similar, y presentan una fuerte correlación positiva entre ellos. Se acumulan esencialmente en los filosilicatos detríticos (ilita, interestratificados ilita-esmectita, esmectita alumnínica, caolinita y clorita).



- ✓ Globalmente, los elementos traza (Cr, V, Co, Sr, Ni, Y, Li, Ba, Zn, Cu, Rb, Zr, Nb, Sn, Tl, Cs, Hf, Th, U, Be, Sc, Ga, Mo, Pb) correlacionan entre ellos, así como con las REE y con los filosilicatos detríticos presentes en las muestras
- ✓ En particular, existe una relación bastante estrecha entre los elementos de la primera serie de transición (TRTE) y los filosilicatos detríticos
- ✓ El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  correlaciona con los siguientes elementos:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , lo que indica que estos elementos forman parte esencialmente de los filosilicatos detríticos. Estos mismos elementos correlacionan perfectamente con REE y TRTE.

Se puede hablar, en general, de dos grupos de elementos químicos, que están en estrecha relación con los filosilicatos detríticos. Son el grupo de los elementos mayores (Al, Ti, Fe, K) y el de los elementos traza (REE y TRTE). Las REE, en particular, están en posición interfoliar o en sitios intercambiables, por lo que su adsorción en las arcillas se hace de un modo rápido, siendo por contra relativamente difícil su desorción. La carga trivalente de estos elementos debe estabilizarlos en las posiciones intercambiables de los minerales de la arcilla (Bonnot-Courtois, 1981, 1982). Estos elementos son, pues, relativamente inmóviles y, en consecuencia, su concentración global en los filosilicatos detríticos es bastante elevada, mientras que es muy baja en las soluciones naturales.

Vista la imposibilidad de separar mecánicamente las distintas arcillas, López-Galindo *et al.* (1996b) establecieron un cálculo teórico para poder determinar la cantidad de REE y TRTE en las distintas fases minerales en muestras con arcillas fibrosas. Aplicando este cálculo, y teniendo en cuenta las buenas correlaciones citadas anteriormente, se puede concluir lo siguiente:

- ✓ las cantidades de REE y TRTE registradas por las paligorskitas puras de dos diferentes depósitos estudiados son del orden de 40-70 ppm y 85-180 ppm, respectivamente. Estos valores están de acuerdo con los encontrados en los depósitos españoles y marroquíes de paligorskita (Ben Aboud *et al.*, 1996, 1997; López-Galindo *et al.*, 1995) y en los depósitos españoles de sepiolita-paligorskita (Torres-Ruiz *et al.*, 1994). Son intermedios entre los de los minerales neoformados y los de los filosilicatos detríticos.
- ✓ los intervalos de los valores de REE y TRTE registrados en nuestros casos son ligeramente inferiores a los de otros depósitos españoles estudiados con anterioridad. Esto debe estar en relación con la diversidad de las zonas de muestreo, con aportes de naturaleza diversa que, en consecuencia, resultan en una diferencia en el tipo y cantidad de aluminosilicatos que forman parte de las muestras.

En comparación con las paligorskitas citadas en la bibliografía, los contenidos en Fe y Al determinados por EDX en las paligorskitas estudiadas en esta memoria son bastante considerables. Estas composiciones químicas, junto con todas las características geoquímicas ya citadas, nos ayudan a afirmar que este mineral debe su origen a una transformación estructural de un precursor aluminosilicatado.

En general, las morfologías observadas al SEM en las diferentes muestras son las propias de este mineral fibroso. Se han podido observar, además, algunas texturas particulares, como es el caso



de paligorskitas en forma de ovillos de lana. Estas texturas pueden testimoniar una cierta inestabilidad en el ambiente de depósito, o bien cambios químicos del medio. Por otra parte, se han observado igualmente minerales laminares cuyos bordes terminan en fibras, cuya interpretación puede estar ligada a las transformaciones estructurales anteriormente citadas.

**Cuarto objetivo: precisar la génesis de la paligorskita en estos depósitos terciarios continentales .**

Todos los datos geoquímicos relativos a las paligorskitas estudiadas están en favor de la génesis de este mineral por transformación a partir de un precursor aluminosilicatado: ilita y/o esmectitas alumínicas.

Se sugiere, en consecuencia, que las paligorskitas de estos depósitos terciarios se han originado en los primeros estadios de la diagénesis, como resultado de la inestabilidad y disolución de la estructura de los filosilicatos detríticos existentes. Las condiciones paleogeográficas de los medios estudiados indican que los materiales se han acumulado durante periodos lacustres o de inundación fluvial, que alternaron con otros periodos de fuerte evaporación, en un clima árido a semiárido, puesto en evidencia por la presencia de halita y yeso en algunos cortes. Se produjo un aumento de la concentración iónica, así como del pH y de la salinidad, provocando, así, la inestabilidad de los minerales detríticos y, en consecuencia, su alteración en beneficio de la génesis de paligorskita. No se ha podido determinar si el precursor es de naturaleza ilitica o esmectítica, dado que no se ha observado ninguna relación entre el aumento de una fase y la disminución de la otra. En todos los casos, el elevado contenido en REE y otros elementos traza poco móviles sugiere un precursor alumínico, sabiendo la excelente correlación existente entre estos elementos y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Desde el punto de vista químico, y sabiendo que la paligorskita necesita una relación Si/Al y Mg/Al más elevada que en el caso de la ilita y la montmorillonita, debió tener lugar un aporte de Si y Mg en la fase acuosa durante el proceso de disolución de los aluminosilicatos y de la formación de la paligorskita. A este particular, existen cristales idiomorfos de dolomita, lo que demuestra que los fluidos intersticiales eran ricos en Mg, que provendría de la erosión de facies circundantes a las cuencas de sedimentación y de los propios aluminosilicatos detríticos. Además, la presencia de sílice amorfa en algunas muestras manifiesta, igualmente, la abundancia de este compuesto, cuyo origen está en relación con la disolución de los aluminosilicatos y del cuarzo (epigénesis caliza de Millot *et al.*, 1977). Eventualmente, y cuando la concentración de Si y Mg y el pH son apropiados, la esmectita magnésica precipita. En este punto, se debe mencionar que el análisis factorial de componentes principales reúne a las variables "paligorskita", "esmectita magnésica" y "sílice amorfa" en un mismo cuadrante.

Todos los argumentos geoquímicos citados anteriormente indican que las condiciones que reinaron en las cuencas marroquíes, españolas y tunecinas estudiadas (pH, salinidad, concentraciones iónicas de Al, Mg y Si) eran las adecuadas para la génesis de la paligorskita. En estos sedimentos, los aluminosilicatos y el cuarzo han sufrido un proceso progresivo de alteración post-sedimentaria, que ha favorecido la formación de paligorskita a partir de la alteración de la estructura de un precursor aluminosilicatado detrítico, ilita y/o esmectita alumínica, puesto en evidencia por las características geoquímicas de las REE y TRTE.







## **VIII. REFERENCIAS**



VIII. REFERÊNCIAS



## VIII. REFERENCIAS

- Abdeljaoued, S. (1983). Signification paléogéographique des croûtes calcaires et dolomitiques de l'extrémité orientale de la chaîne Nord des Chotts (Tunisie méridionale). *Notes Serv. géol. Tunisie*, **47**, 21-25.
- Abdeljaoued, S. (1987). Sur l'âge paléocène supérieur-miocène des dépôts continentaux à calcrètes ou dolocrètes de la formation Bou-Loufa en Tunisie méridionale. Conséquences paléogéographiques. *Bull. Soc. géol. France*, **8**, t. III, 4, 777-781.
- Abdeljaoued, S. (1992). Mode de genèse des palygorskites dans la série continentale eocène de Tunisie méridionale. *Notes Serv. Géol. Tunisie*, **61**.
- Abdel-Samad, F.A., Hassanein, S.A. et Rabei, F.H. (1989). Stability diagram of palygorskite-smectite system and its application in calcareous soils. *Egypt. J. Soil Sci.*, **29**, 3, 237-249.
- Akin, H. (1977). Das Meerschaumvorkommen Sepetçi (Eskisehir/Türkei). *Aufschluss*, **28**, n° 2, 49-56.
- Akinci, O. (1967). Geologia des kartenblattes eskisehir und die darin befindlichen geschichteten meerschaumvorkommen. *MTA Bull*, **68**, Ankara.
- Alpan, S. (1969). *Türkiye'nin yeraltı serveti potansiyeli*. Mad. Müh. Od., Ankara.
- Altschuler, Z.S. (1980). The geochemistry of trace elements in marine phosphorites. 1. Characteristic abundances and enrichment. *Soc. Econ. Paleon. Min. Spec. Pub*, **29**, 19-30.
- Alvarez, A. (1984). Sepiolite: properties and uses. In: A. Singer et E. Galán, eds., *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, genesis and uses*. Developments in Sedimentology **37**, Elsevier, Amsterdam, 253-287.
- Alvarez, A., Castillo, A., Pérez Castell, R., Santarén, J. et Sastre, J.L. (1985). New trends in the use of sepiolite. *Proc. Abstrs. Int. Clay Conf.*, Denver, 7.
- Alvarez, A., Duch, I. et Del Valle, B. (1994). Composición a base de sepiolita sincronizada, procedimiento para su preparación y su aplicación en la limpieza y restauración de edificios y monumentos. Pat. española n° 9400075.
- Ambroggi, R. (1963). Étude géologique du versant méridional du Haut Atlas occidental et de la plaine de Souss. *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, **157**, (4), 322 pp.
- Arauzo, M., González-López, J.M. et López-Aguayo, F. (1989). Primeros datos sobre la mineralogía y génesis del yacimiento de sepiolita de Mara (Prov. de Zaragoza). *Bol. Soc. Esp. Miner.*, **12**, 329-340.
- Arnold, D. (1967). Sak Lu'um in Maya culture and its possible relation to Maya Blud. Unpublished ph.D. Thesis, Dept. of Anthropology, Univ. of Illinois, 53 pp.
- Arnold, D. (1971). Ethnominerology of Ticul Yucatan potters. *Am. Antiquity*, **36**, 20-40.
- Austin, G.S. et Leininger, R.K (1976). The effect of heat-treating sedimented mixed-layer illite-smectite as related to quantitative clay minerals determinations, *Jour. of Sedim. Petrol.*, **46** (1), 206-215.
- Bachman, G.O. et Machette, M.N. (1977). Calcic soils and calcretes in the southwestern United States. *U. S. Geological Survey Open-File Rept.*, **77-794**, 163 pp.
- Badraoui, M., Bloom, P.R., et Bouabid, R. (1992). Palygorskite-Smectite in Xerochrept of the High Chaouia Region of Morocco. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 1640-1646.
- Bailey, S.W., Brindley, G.W., Johns, W.D., Martin, R.T. et Ross, M. (1971). Clay Mineral Soc. Report of Nomenclature Committee 1969-1970. *Clays and Clay Minerals*, **19**, 132-133.
- Balashov, J.A. and Khitrov, L.M. (1961). Distribution of the rare earths in the waters of the Indian Ocean. *Geochem. Int.*, **9**, 877-890.
- Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. *Tesis Doctoral*, Secret. Public. Univ. Granada, 398 pp
- Barahona, E. et Palumbo, P. (1981). La separación del residuo insoluble de rocas carbonatada. *Tecniterrae*, **44**, 6-9.
- Bastida, J., Besteiro, J., Lago, M., Pocovi, A. et Reventos, M. (1994). Occurrence of fibrous sepiolite in alkaline basalt in the valley of Alfara (Baix-Ebre, Tarragona, Spain). *Clay Minerals*, **29**, 137-142.
- Bellanca, A., Calvo, J.P., Censi, P. Neri, R. et Pozo, M. (1992). Recognition of lake-level changes in Miocene lacustrine units, Madrid Basin, Spain. Evidence from facies analysis, isotope geochemistry and clay-mineralogy. *Sedim. Geol.*, **76**, 5-153



- Ben Aboud, A., López-Galindo, A., Fenoll Hach-Alí, P. et Chellaï, E.H. (1997). Caractéristique minéralogiques et géochimiques des palygorskites tertiaires d'Ida Ou Gaïlal (nord-est de Taroudannt et de Toundout (nord-est de Ouarzazate). Implications génétiques. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **324**, série IIa, 189-195.
- Ben Aboud, A., López-Galindo, A., Fenoll Hach-Alí, P., Chellaï, E.H. et Daoudi, L. (1996). The presence, genesis and significance of palygorskite in some Moroccan Tertiary sequences. In *Advances in Clay Minerals* (M. Ortega-Huertas, A. López-Galindo, I. Palomo-Delgado, Eds), 87-89.
- Bield, A. et Preisinger, A. (1962). *Fortschr. Min.* **40**, pp. 50-51.
- Bigham, J.M., Jaynes, W.F. et Allen, B.L. (1980). Pedogenic degradation of sepiolite and palygorskite on the Texas High Plains. *Soil Sci. Soc. Amer. Bull.*, **44**, 159-167.
- Biscaye, P.E. (1965). Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **76**, 803-832.
- Bish, D.L. et Post, J.E. (1989). Modern powder diffraction. *Rev. in Miner.*, **20**, 369 pp.
- Boggild, O.B. (1951). Gunnbjarnite, a new mineral from East Greenland. *Medd. Gronland*, **142**, 3-11.
- Bonatti, E., Joensuu, O. (1968). Palygorskite from the deep sea: a reply. *Am. Mineral.*, **53**, 975-983.
- Bonnefous, J. et Bismuth, H. (1982). Les faciès carbonatés de plateforme de l'Éocène moyen et supérieur dans l'Offshore tunisien nord-oriental et en mer pélagienne: Implications paléogéographiques et analyse micropaléontologique. *Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine*, **6**, 337-403.
- Bonnot-Courtois, C. (1981). *Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles*. PhD thesis, Univ. Paris-Sud, France. 217 pp.
- Bonnot-Courtois, C. et Jaffrezic-Renault, N. (1982). Étude des échanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argiles. *Clay Minerals*, **17**, 409-420.
- Boummane, K. (1995). Évolution tectonique et sédimentaire du bassin Méso-Cénozoïque d'Erguita. Bordure sud de la chaîne intracratonique du Haut Atlas. Massif ancien de Marrakech, Maroc). *Thèse de 3ème cycle*, Uni. Cadi Ayyad, Marrakech, 176 pp.
- Bowles, F.A., Angino, E.A., Hosterman, J.W. et Galle, O.K. (1971). Precipitation of deep-sea palygorskite and sepiolite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **11**, 324-332.
- Bradley, G.W. et Grim, R.E. (1961). Mica clay minerals. In: X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals, 2<sup>a</sup> Edic, (G. Brown, ed), *Mineralogical Society*, London, 544 pp.
- Bradley, W.F. (1940). The structural scheme of attapulgite. *Am. Mineral*, **25**, 405-410.
- Brauner, K. et Preisinger, A. (1956). Struktur und Entstehung des sepioliths. *Tschermaks Miner. Petrog. Mitt.*, **6**, 120-140.
- Brindley, G.H. et Brown, G. (1980). Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society*, London, 495 pp.
- Brochant, A.S.M. (1802). *Traité de Minéralogie*. Villier, Paris, 451 pp.
- Brongniart, A. (1807). *Traité élémentaire de minéralogie*. Crapalet. Paris, 490 pp.
- Brookins, D.G. (1989). Aqueous geochemistry of Rare Earth Elements. In: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (B.R. Lipin & G.A. McKay, editors). *Reviews in Mineralogy*, **21**, 201-225. *Mineralogical Society of America*.
- Burollet, P.F. (1956). Contribution à l'étude stratigraphique de la Tunisie centrale. *Thèse Doct. Es Sc. Paris. Ann. Mine et Géol. Tunis*, **18**, 350 pp.
- Caillère, S. (1936). Neckeliferous sepiolite. *Bull. Soc. Fr. Min.*, **59**, 163-326.
- Caillère, S. (1951). La présence d'une palygorskite à Tafraout (Maroc). *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **233**, 697-698.
- Caillère, S. (1951). Sepiolite. In G.W. Brindley, ed, *X-ray Identification and Structures of clay minerals*. *Mineral. Soc.*, London, 224-233.
- Caillère, S. et Dietrich, J.E. (1972). Palygorskite du gîte de cuivre de Bou-Skour (Anti-Atlas marocain). *Notes Serv. géol. Maroc.*, **32**, **241**, 31-33.
- Caillère, S. et Henin, S. (1963). *Minéralogie des argiles*. Masson et Cie., Paris.
- Caillère, S., Henin, S. et Meriaux, S. (1948). *C. R. Acad. Sci. Paris.*, **227**, 855-856.
- Caillère, S., Henin, S. et Rautureau, M. (1982). *Minéralogie des argiles*. 1. Structure et propriétés physico-



- chimiques. 2. Classification et nomenclature. Masson, Paris, 186 pp et 189 pp.
- Callen, R.A. (1977). Late Cainozoic environments of part of northeastern South Australia. *J. Geol. Soc. Aust.*, **24**, 151-169.
- Callen, R.A. (1978). The palygorskite event. *10<sup>th</sup> Int. Cong. Sedimentology, Abst*, **1**, 117-118.
- Callen, R.A. (1984). Clays of the palygorskite-sepiolite group: depositional environment, age and distribution. In: A. Singer et E. Galán, eds., Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. *Developments in Sedimentology* **37**, Elsevier, Amsterdam, 1-37.
- Carrington Da Costa, J. (1950). Quelques remarques sur la tectonique du Portugal. *Bol. Soc. Geol. Portugal*, **8**, 193-206.
- Carroll, D. (1970). Clay minerals: a guide to their X-ray identification. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, **126**, 80 pp.
- Carroll, D. et Starkey, H.C. (1971). Reactivity of clay minerals with acids and alkalies. *Clays and Clay Minerals*, **19**, 321-333.
- Castell, R.P., Santaren, J. et Alvarez, A. (1987). Improvements in FRC processability by using wet micronized sepiolite. *Proc. Euroclay 87*, Sevilla, 163-166.
- Chahi, A., Duplay, J. and Lucas, J. (1993). Analyses of palygorskites and associated clays from the Jebel Rhassoul (Morocco): Chemical characteristics and origin of formation. *Clays and Clay Minerals*, **41-4**, 401-411.
- Chamayou, J. et Ruhard, J.P. (1977). Sillon préafricain à l'Est du Siroua: les bassins de Ouarzazate et de Errachidia (Ksar-Es-Souk), Boudenib. In *Ressources en Eau du Maroc*, tome 3, domaines atlasique et sud-atlasique. *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*, **231**, 224-242.
- Chamley, H. (1975a). Sédimentation argileuse en Mer Ionienne au Plio-pleistocène d'après l'étude des forages 115 DSDP. *Bull. Soc. Geol. Franc.*, **17**, 1131-1143.
- Chamley, H. (1975b). Sédimentation argileuse en Mer Tyrrhenienne au Plio-Pleistocène d'après l'étude du forage JOIDES 132. *Bull. Gr. Franc. Argiles.*, **27**, 97-137.
- Chamley, H. (1989). *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin, 623.
- Chamley, H. et Millot, G. (1970). Séquences sédimentaires à attapulгите dans une carotte profonde prélevée en Mer Ionienne (Méditerranée orientale). *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **270**, 1084-1087.
- Chamley, H. et Millot, G. (1975). Observations sur la répartition et la genèse des attapulgités plio-quatérnaires de Méditerranée. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **281**, 1215-1218.
- Chamley, H., Colomb, E. et Roux, M.R. (1980). Dépôts lacustres à argiles fibreuses dans le Miocène supérieur de la Basse-Durance (Sud-Est de la France). *Ann. Soc. Géol. Nord.*, **100**, 43-56
- Chamley, H., Diester-Haass, L. et Lange, H. (1977). Terrigenous material in East Atlantic sediment cores as an indicator of NW African climates. *Meteor Forsch. Ergebnisse., Reihe C*, **26**, 44-59.
- Chamley, H., Giroud d'Argoud, G. et Robert, C. (1978). Clay mineralogy of Cretaceous and Cenozoic sediments off the Morocco margin. *Leg 50 DSDP* (U.S. Gov. Printing. Office).
- Choubert, G. (1946). Note préliminaire sur le Pontien au Maroc. Essai de synthèse orogénique du Maroc atlasique. *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, **65**, 87 pp.
- Choubert, G. (1978). La carte géologique du Maroc au 1/500 000. Feuille de Marrakech. Notes et Mémoires, n 70.
- Christ C.L., Hostetler P.B. et Siebert R.M. (1973). Studies in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (III): The activity product constant of sepiolite. *Am. J. Sci.*, **273**, 65-83.
- Christ, C.L., Hathaway, J.C., Hostetler, P.B. et Shepard, A.O. (1969). Palygorskite: New X-ray data. *Am. Mineral.*, **54**, 198-205.
- Church T.M. et Velde B. (1979). Geochemistry and origin of a deep-sea Pacific palygorskite deposit. *Chem. Geol.*, **25**, 31-39.
- Clarke, G.M. (1985). Special Clays. *Industrial Minerals*, **216**, 25-52.
- Comte, D. et Dufaure, P. (1973). Quelques précisions sur la stratigraphie et la paléogéographie tertiaire en Tunisie centrale et centro-orientale du cap Bon à Mezzouna. *Ann. Mines et de la géol. Tunis*, **26**, 241-256.
- Couture R.A. (1977). Composition and origin of palygorskite-rich and montmorillonite-rich zeolite-containing sediments from the Pacific Ocean. *Chem. Geol.*, **19**, 113-130.



- Couture R.A. (1978). Miocene of the S.E. United States: a model for chemical sedimentation in a peri-marine environment. *Comments. Sediment. Geol.*, **21**, 149-154.
- Cronsted, A.J. (1758). In: J.D. Dana, *A System of Mineralogy*, 6th de., 1892. John Wiley and Sons, 696 pp.
- Crusafont, M., Riba, O. et Villena, J. (1966). Nota preliminar sobre un nuevo yacimiento de vertebrados aquitanienses en Santa Cilia (Huesca, Río Formiga) y sus consecuencias geológicas. *Not. y Com. IGME*, **83**, 7-14.
- Cullers, R.L., Chaudhuri, S., Arnold, B., Lee, M. And Wolf, C.W. (1975). Rare earth distributions in clay minerals and in the clay-sized fraction of the lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 1691-1703.
- Dalloni, M. (1910). Étude géologique des Pyrénées de l'Aragón, *Ann. Fac. Sci. Marseille*, **3**, 1-444.
- Daoudi, L. (1991). Sédimentation et diagénèse des argiles du Jurassique supérieur à l'Éocène dans le bassin du Haut Atlas occidental (Maroc). *Thèse Univ. Lille-1, France*, 196 pp.
- Davis, D.W., Rochow, T.G., Rowe, F.G., Fuller, M.L., Kerr, P.F. et Hamilton, P.K. (1950). Electron micrographs of reference clay minerals. Prelim. Rep. n° 6 of reference Clay Minerals, A.P.I. Research Project, n° 49, Columbia Univ., New York.
- Del Hoyo, C., Rives, V. et Vicente, M.A. (1996). Electronic-spectra of phenyl salicylate momtmorillonite and sepiolite complexes obtained by grinding and melting. *Spectroscopy Letters*, **28**, 1225-1234.
- Delpont, G. (1978). Synthèse des données bibliographiques dans le bassin de Ouarzazate. Les substances énergétiques. *Rapport DBS.*, **3**, 32 pp.
- Desprairies, A. (1981). Authigenic minerals in volcanogenic sediments cored during DSDP leg 60. In: D.M. Hussong, S. Uyeda *et al.*, eds., *Init. Rep. DSDP.*, **60**, (U.S. Gov. Print. Off, Washington, D.C.), 455-466.
- Drits, V.A. et Sokolova, G.V. (1971). Structure of palygorskite. *Soviet Phys. Crystallogr.*, **16**, 183-185.
- Duffaud, F. (1960). Contribution à l'étude stratigraphique du bassin secondaire du Haut Atlas occidental (Sud-Ouest marocain). *Bull. Soc. géol. France*, **7**, (6), 728-734.
- Duplay J. (1982). *Populations de monoparticules d'argiles. Analyse chimique par microsonde électronique.* Thèse Sci., Univ. Strasbourg, 110 pp.
- Duplay J. (1988). *Géochimie des argiles et géothermométrie des populations monominérales de particules.* Thèse Sci., Univ. Strasbourg, 222 pp.
- Echle, W. (1974). Zur mineralogie und petrogenese jungtertiärer tuffitischer sedimente im Neogen becken nördlich mihaliççik (Westanatolien, Türkei)., *N. Jb. Miner.*, **121**, 1, 43-84.
- Efremov, N.E. (1939). Some magnesium silicates and their alumino-analogues. *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, **24**, 287-289 (Abstract in *Am. Mineral.*, **25**, 313).
- Ehlmann, A.J., Sand, L.B. et Regis, A.J. (1962). Occurrence of sepiolite in Utah and Nevada. *Econ. Geol.*, **57**, 1085-1094.
- El Harfi, A. (1994). Dynamique sédimentaire du Néogène continental au sud du Haut Atlas central (région de Ouarzazate et Anzal, Maroc). Faciès et milieux de dépôt. Évolution diagénétique et pédogénétique. *Thèse Univ. Dijon*, 313 pp.
- Elprince, A.M., Mashhady, A.S. et Aba-Husayn, M.M. (1979). The occurrence of pedogenic palygorskite (attapulgitite) in Saudi Arabia. *Soil Sci.*, **128**, 211-218.
- Erkki, A. (1956). The fibrous sepiolite deposit of Stansvic. *Bull. Com. Géol. Finl.*, **172**, 13-40.
- Esteoule-Choux, J. (1967). Contribution à l'étude des argiles du Massif Armorican. *Thèse Sci. Nat.*, Rennes. 319 pp.
- Esteoule-Choux, J. (1984). Palygorskite in the Tertiary deposits of the Armorican Massif. In: A. Singer et E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurences, Genesis and Uses.* Developments in Sedimentology, **37**, Elsevier, Amsterdam, 75-86.
- Fahey, J.J., Ross, M. et Axelrod, J.D. (1960). Loughlinite, a new hydrous sodium magnesium silicate. *Am. Mineral.*, **45**, 270-281.
- Ferla, P. (1974). Per una standarizzazione dei preparati per analisi mediante diffrazione X dei materiali argillosi. *La ceramica*, 18-14.
- Fersman, A.E. (1908). Ueber die Palygorskitegruppe. *Bull. Acad. Sci., St. Petersburg*, **2**, 255-274.



- Fersman, A.E. (1913). Research on magnesium silicates. *Zap. imp. Akad. Nauk*, **32**, 321-430.
- Fersman, A. (1955). Magnesia Silicates Studies. Selected writings. *USSR Acad. Sci. Publishers*, **1**, 125-512.
- Firman, R.J. (1966). Sepiolite from the Malvern Hill. *Mercian Geologist*, **1**, 247-253.
- Fleet, A.J. (1984). Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: *Rare Earth Element Geochemistry* (Henderson, P. Ed). Elsevier Science Pubs., Amsterdam, 343-373.
- Fleischer, M. and Altschuler, Z.S. (1969). The relationship of the rare earth composition of minerals to geological environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 725-732.
- Fleischer, P. (1972). Sepiolite associated with Miocene diatomite Cruz Basin, California. *Amer. Min.*, **57**, 903-913.
- Fontes J.C., Fritz P., Gauthier J. et Kulbicki G. (1967). Minéraux argileux, éléments traces et compositions isotopiques ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  et  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) dans les formations gypsifères de l'Éocène Supérieur et dans l'Oligocène de Cormeilles-en-Parisis. *Bull. Cent. Rech. Pau- SNPA*, **1**, 315-366.
- Forteza, M. (1987). Estudio de la interaccion de dexanetasona con sepiolita, palygorskita y montmorillonita. Thèse de Doctorat, Université de Seville, 227 pp.
- Foster M. (1960). Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper*, **354 B**, 11-43.
- Fournie, D. (1978). Nomenclature lithostratigraphique des séries du Crétacé supérieur au Tertiaire de Tunisie. *Bull. Centre Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine*, **2**, 1.
- Fraissinet, C., Zouine, E.M., Morel, J.L., Poisson, A., Andrieux, J et Faure-Muret, A. (1988). Structural evolution of the Southern and Northern central High Atlas in Paléogène and Miopliocène times. In: Jacobshagen, H. ed., *The Atlas system of Morocco. Lecture Notes in Earth Science*, **15**, Springer-Verlag.
- Friedel, G. (1901). Termietite et Lassalite. *Bull. Soc. Franc. Min.*, **24**, 12-17.
- Friedel, G. (1907). Sur un nouveau gisement de pilolite. *Bull. Soc. franc. Min.*, **30**, 80-83.
- Froget, G. et Chamley, H. (1977). Présence de sépiolite détritique dans les sédiments récents du golfe d'Arzew (Algérie). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **285**, 307-310.
- Frye, J.C., Glass, H.D., Leonard, A.B. et Coleman, D.D. (1974). Caliche and clay mineral zonation of the Ogallala Formation, Central-Eastern New Mexico. *New Mexico Bur. Mines and Miner. Res., Circ.* **144**, 16 pp.
- Furbish, W.J. et Sando, T.W. (1976). Palygorskite by direct precipitation from hydrothermal solution. *Clay Minerals.*, **11**, 147-152.
- Galán, E. (1992). Palygorskita y sepiolita. In: J. García Guinea et J. Martínez Frías, eds. *Recursos minerales de España*. CSIC., Madrid, 1448 pp.
- Galán, E. (1996). Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, **31**, 443-453.
- Galán E. et Ferrero F. (1982). Palygorskite-Sepiolite clays of Lebrija, Southern Spain. *Clays and Clay Minerals*, **30**, 191-199.
- Galán, E. et Castillo, A. (1984). Sepiolite-palygorskite in Spanish Tertiary basins: genetical patterns in continental environments. In: A. Singer et E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. Developments in Sedimentology, **37**, Elsevier, Amsterdam, 87-124.
- Gálan, E., Breli, J.M., La Iglesia, A. and Robertson, R.H.S. (1975). The Cáceres palygorskite deposit. Spain. *Proc. Int. Clay Conf. Mexico City*, **V**, **1**, 81-94.
- Gard, J.A. et Follet, E.A. (1968). A structural scheme of palygorskite. *Clay Minerals*, **7**, 367-369.
- Gault, H.R. et Weiller, K.A. (1955). Studies of carbonate rocks. III. Acetic acid for insoluble residues. *Pensylvania Acad. Sci. Proc.*, **29**, 181-195.
- Gauthier, H. (1960). Contribution à l'étude géologique des formations post-liasiques des bassins du Dadès et du Haut-Todra (Maroc méridional). *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, **119**, 212 pp.
- Gehring, A.U., Keller, P., Frey, B. et Luster, J. (1995). The occurrence of spherical morphology as evidence for changing conditions during the genesis of a sepiolite deposit. *Clay Minerals*, **30**, 83-86.
- Gheorghitescu, D. et Medesan, A. (1972). Hydrothermales sepiolith von varad (Moldova Noua-Banat). *Tsch. Min. Petr. Mitt.*, **17**, 189-195.
- Gieskes, J.M., Kastner, M. et Warner, T.B. (1975). Evidence of extensive diagenesis, Madagascar basin,



- DSDP site 245. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **39**, 1385-1393.
- Glocker, E.F. (1847). Synopsis. In: J.D. Dana, *A System of Mineralogy*, 5th ed., 1868. Trubner and Co., London, 456 pp.
- González García, F. et Sánchez Camazano, M. (1968). Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with dimethylsulfoxide. *Clay Minerals*, **7**, 447.
- Gorbunova, Z.N. (1979). Clay minerals of the north-western Pacific (Materials of leg 6 of the Glomar Challenger). *Okeanologiya.*, **19**, 658-665.
- Görler, K. et Zucht, M. (1986). Stratigraphie und tectonik des kontinentalen Neogens im Süden des Zentralen Hohen Atlas, Provinz Ouarzazate (Marokko). *Berliner geowiss*, **66**, 471-494.
- Görler, K., Helmdach, F.F., Gaemers, P., Heibig, K., Hinsch, W., Mädler, K., Schwarzhan, W., and Zucht, M. (1988). The uplift of the central High Atlas as deduced from Neogene continental of the Ouarzazate province, Morocco. In: Jacobshagenv. H. ed., *The Atlas system of Morocco. Lecture Notes in Earth Science*, **15**, Springer-Verlag, 363-404.
- Haden, W.L. et Schwint, I.A. (1967). Attapulgitite: Its properties and applications. *Ind. Engine. Chem.*, **59**, 58-69.
- Haji-Vassiliou, A. et Puffer, J.H. (1975). A macrocrystalline attapulgitite-palygorskite occurrence in calcite veins. *Amer. Min.*, **60**, 328-330.
- Hardie L.A. et Eugster H.P. (1970). The evolution of closed-basin brines. *Min. Soc. Amer. Spec. Pap.*, **3**, 273-290.
- Hartenberger, J.L., Martinez, C. et Ben Said., A. (1985). Découverte de mammifères d'âge Eocène inférieur en Tunisie centrale. *C. R. Acad. Sci., Paris*, **9**, 649-652.
- Haskin, L.A., Wildeman, T.R., Frey, F.A., Collins, K.A., Keedy, C.R. and Haskin, M.A. (1966). Rare earth in sediments. *J. Geophys. Res.*, **71**, 6091-6105.
- Hassouba, H. et Shaw. H.F. (1980). The occurrence of palygorskite in Quaternary sediments of the coastal plain of North-West Egypt. *Clay Miner.*, **15**, 77-83.
- Hathaway, J.C. et Sachs P.L. (1965). Sepiolite and clinoptilolite from the mid-Atlantic ridge. *Am. Miner.*, **50**, 852-867.
- Hauy, R.J. (1801). *Traité de Minéralogie*. Paris, 443 pp. Nouvelle edition de 1968. Culture et Civilisation. Bruxelles.
- Hay, R.L. et Stoessel, R.K. (1984). Sepiolite in the Amboseli basin of Kenya: a new interpretation. In: A. Singer et E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. Developments in Sedimentology, **37**, Elsevier, Amsterdam, 125-136.
- Hay, R.L., Pexton, R.E., Teague, T.T. et Kyser, T.K. (1986). Spring-related carbonate rocks, Mg clays, and associated minerals in Pliocene deposits of the Amargosa Desert, Nevada and California. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **97**, 1488-1503.
- Heddle, M.F. (1879). Pilolite. *Mineral. Mag.* **2**, 206-219.
- Heezen, B.C., Nesteroff, W.D., Oberlin, A. et Sabatier, G. (1965). Découverte d'attapulgitite dans les sédiments profonds du golfe d'Aden et de la mer Rouge. *C. R. Acad. Sci., Paris*, **260**, 5819-5821.
- Helmdach, F.F. (1988). The ostracods fauna of the Aït-Kandoula region, systematic description In: Jacobshagenv. H. ed., *The Atlas system of Morocco. Lecture Notes in Earth Science*, **15**, Springer-Verlag, 405-423.
- Henderson, P. (1984). *Rare earth elements geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 510 pp.
- Herbig, H.G. (1986). Lithostratigraphisch-fazielle Untersuchungen im marinen Altertiä Südlich des Zentralen Hohen Atlas (Marokko). *Berliner geowiss*, **66**, 343-380.
- Hermann, R. (1845). Untersuchungen russischer mineralien, *J prakt. Chem.*, **34**, 177-181.
- Hermosin, M.C., Cornejo, J., White, J.L. et Hem, S.L. (1981). Sepiolite, a potential excipient for drugs subject to oxidative degradation. *J. Pharm. Sci.*, **70**, 189-192.
- Hoffert, M., Lalou, C., Brichet, E., Bonte, P. et Jehanno, C. (1975). Présence en Atlantique Nord de nodules de manganèse à noyaux d'attapulgitite et de phillipsite authigènes. *C. R. Acad. Sci., Paris*, **281**, 231-233.
- Huertas, F., Linares, J. et Martin Vivaldi, L. (1974). Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas (cuencas del Guadalquivir, Ebro y depresión de Granada). Consideraciones genéticas. *Estudios*



- Geológicos.*, **XXX**, 359-366.
- Humbert, R.P. et Shaw, B. (1941). Studies of clay particles with the electron microscope. *Soil Sci.*, **52**, 481-487.
- Icame, N. (1994). Sédimentation, stratigraphie séquentielle et diagénèse carbonatée des faciès du Crétacé moyen du Bassin d'Essaouira (Haut Atlas occidental, Maroc). *Thèse Univ. Tunis II*, Tunis.
- IGME (1980). Mapa geológico de España, escala 1: 200.000. Hoja y memoria explicativa nº. 23 (Huesca). Inst. Geol. Min. España, 54 pp.
- IGME. (1982). Mapa geológico de España, escala 1: 200.000. Hoja y memoria explicativa nº. 61 (Ciudad Real). Inst. Geol. Min. España, 17 pp.
- IGME. (1986). Mapa geológico de España, escala 1: 200.000. Hoja y memoria explicativa nº 51 (Cáceres). Inst. Geol. Min. España, 23 pp.
- IGME. (1987). Mapa geológico de España, escala 1: 50.000. Hoja y memoria explicativa de Serradilla. Inst. Geol. Min. España, 56 pp.
- Imai, N. et Otsuka, R. (1984). Sepiolite and palygorskite in Japan. In: A. Singer et E. Galán, eds., Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. *Developments in Sedimentology* **37**, Elsevier, New York, 211-232.
- Isphording, W.C. (1973). Discussion of the occurrence and origin of sedimentary palygorskite-sepiolite deposits. *Clays and Clay Minerals.*, **21**, 391-401.
- Isphording, W.C. (1984). The clays of Yucatan, Mexico: a contrast in genesis. In: A. Singer et E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology*, **37**, Elsevier, Amsterdam, 59-74.
- Jackson M.L. (1965). Clay transformation in soil genesis during the Quaternary. *Soil. Soc.*, **99**, 15-22.
- Jamoussi, F. (1992). Minéralogie et géochimie des séries du Néogène du bassin phosphaté de Gafsa (Sud de la Tunisie). *Notes Serv. Géol. Tunisie.*, **59**, 121-131.
- Jones, B.F. (1983). Occurrence of clay minerals in surficial deposits of southwestern Nevada. *Sci. Geol. Mem.*, **72**, 81-92.
- Jones, B.F. (1986). Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *U.S. Geological Survey Bull.*, **1578**, 291-300.
- Jones, B.F. et Galán, E. (1988). Sepiolite and Palygorskite. In S.W. Bailey, ed., *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*. Reviews in Mineralogy. Miner. Soc. of America., **19**, 631-674.
- Jossen, J.A. et Filali, J. (1988). Le bassin de Ouarzazte, synthèse stratigraphique et structurale. Contribution à l'étude des aquifères profonds. Progr. Nat. Unies Dévelop, *Dep.Coop. Techn.Dévelop. Projet MOR 86/004*, 36 pp.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, D. et Conde, L. (1974). Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, escala 1:1.000.000. Servicio Publicaciones IGME.
- Kadri, A., Matmati, F., Ben Ayed, N. et Bel Hadj Ali, M. (1986). Découverte de l'Eocène inférieur continental au Jebel Lessouda (Tunisie Centrale). *Note du Serv. Géol. Tunisie*, **51**, 53-59.
- Karpoff, A.M., Lagabrielle, Y., Boillot, G. et Girardeau, J. (1989). L'authigenèse océanique de palygorskite par halmyrolyse de péridotites serpentinisées (Marge de Galice): ses implications géodynamiques. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **308**, 647-654.
- Karup-Moller, S. et Peterson, O.V. (1984). Tuperssuatsiaite, a new mineral species from the Ilimaussaq intrusion in South Greenland. *N. Jb. Mineral*, 501-502 (In *Am. Mineral.*, **70**, 1332).
- Kirwan, R. (1794). *Elements of Mineralogy*. 2nd ed., Elmsly, London, 144-145.
- Klaproth, M.H. (1794). *Beobachtungen und Entdeckungen an der Naturkunde*. Berlin, 5, 149 pp.
- Kossowskaya, A.G., Gushchina, E.B., Drita, V.A., Dmitrik, A.L., Lomova, O.S. et Serebrennikova, N.D. (1975). Mineralogy and genesis of Meso-Cenozoic deposits of the Atlantic based on materials of DSDP., leg 2. Lithol.Useful Min., *Acad. NAUK S.S.S.R.*, **6**, 12-26.
- Koster, H.M., Kholer, E.E., Krahl, J., Kroger, I. et Vogt, K. (1973). Veränderungen und montmorillonite durch Einwirkung von 0.1 m AEDTE-lösungen. In iva Cl-lösung und 0.1d Salzaure. *N. Jb. Mineral. Abh.*, **119**, 83-100.
- Kukovsky, Y.G. (1960). Palygorskite clays in the Ukraine. *Soviet Geology*, **7**, 117-119.



- La Iglesia A. (1978). Síntesis de la sepiolita a temperatura ambiente por precipitación homogénea. *Bol. Geológico y Minero*, **LXXXIX-III**, 258-265.
- Lancelot, Y., Hathaway, J.C. et Hollister, C.D. (1972). Lithology of sediments from the western North Atlantic, Leg 11, DSDP. In: D.C. Hollister, J.L. Ewing *et al.*, eds. Initial Reports DSDP., **11**, (U.S. Gov. Print. Off, Washington, D.C.), 901-950.
- Lapparent, J. (1935). Sur un constituant essentiel des terres à foulon. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **201**, 481-482.
- Lapparent, J. (1936). *C. R. Acad. Sci. Fr.*, **202**, pp. 1728-1731.
- Lapparent, J. (1938). Défense de la l'attapulгите. *Bull. Soc. Franc. Miner.*, **61**, 253-283.
- Laville, E. (1980). Tectonique et microtectonique d'une partie du versant sud du Haut Atlas marocain (Boutonnière de Skoura, Nappe de Toundout). *Notes Serv. géol. Maroc*, **285**, 81-183.
- Leguey, S., Martin de Vidales, J. and Casas, J. (1984). Diagenetic palygorskite in marginal continental detrital deposits located in the south of Tertiary Duero basin (Segovia, Spain). In: A. Singer and E. Galán, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences Genesis, and Uses*. Development in Sedimentology **37**, Elsevier, Amsterdam, 149-156.
- Lomova, O.S. (1975). Abyssal palygorskite clays of the Eastern Atlantic and their genetic relation to alkalic volcanism (from data of legs 2 and 14 of the Glomar Challenger). *Litol. Pol. Isk.*, **4**, 10-27.
- Longchambon, H. (1936). Sur les propriétés caractéristiques des palygorskites. *C. R. Acad. Sci. Paris.*, **203**, 672.
- Longchambon, H. (1937). Thermal properties of sepiolites. *Bull. Soc. Franc. Miner.*, **60**, 232-276.
- Longchambon, H. et Migeon, G. (1936). Sepiolites. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **203**, 431-433.
- López Galindo, A. (1987). Paligorskita en materiales cretácicos de la zona subbetica. Origin. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, **10-2**, 131-139.
- López-Galindo, A., Fernández Segura, E., Sánchez Navas, A., Martínez Guerrero, M.J. et Ortega Huertas, M. (1989). Puesta a punto del microanálisis EDX con el Microscopio Electrónico de Transmisión Zeiss EM 10C. *Rev. Soc. Geol. España.*, **2**, 153-159.
- López-Galindo, A., Ben Aboud, A., Fenoll Hach-Alí, P. et Casas Ruiz, J. (1995). Some spanish palygorskite deposits. Geochemical evidence of detrital precursor. Third Biennial SGA Meeting, Prague, 589-592.
- López-Galindo, A., Torres-Ruiz, J and González-López, J.M. (1996a). Mineral quantification in sepiolite-palygorskite deposits using X-ray diffraction and chemical data. *Clay Minerals.*, **31**, 217-224.
- López-Galindo, A., Ben Aboud, A., Fenoll Hach Ali, P. and Casas Ruiz, J. (1996b). Mineralogical and geochemical characterization of palygorskite from Gabasa (NE Spain). Evidence of a detrital precursor. *Clay Minerals*, **31**, 33-44.
- Lucas J. (1962). La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Études sur les argiles du Trias. *Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lor.*, **23**, 202 pp.
- Mac Ewan, D.M.C. et Wilson, M.J. (1980). Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification (G.W. Brindley et G. Brown, eds). *Mineralogical Society Monograph* **5**, London, 197-248.
- Mackenzie, R.C. (1966). Clay mineralogy. *Earth-Sci. Rev.*, **2**, 49-91.
- Mackenzie, R.C., Wilson, M.J. et Mashhady, A.S. (1984). Origin of palygorskite in some soils of the Arabian Peninsula.. In: A. Singer & E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurences, Genesis and Uses*. Developments in Sedimentology, **37**, Elsevier, Amsterdam, 177-186.
- Manheim, F.T. and Gulbrandsen, R.A. (1979). Marine phosphorites. In: *Marine Minerals* (G. B. Roger, editor). *Reviews in Mineralogy*, **6**, 151-173.
- Marshall, C.E., Humbert, R.P., Shaw, B.T. et Caldwell, O.G. (1942). Studies of clay particles with the electron microscope, II. *Soil. Sci.*, **54**, 149-158.
- Martin de Vidales, J.L., Jimenez Ballestra, R. et Guerra, A. (1987). Pedogenic significance of palygorskite in paleosoils developed on terraces of the river Tajo (Spain). In: R. Rodriguez Clemente et Y. Tardy, eds., *Geochemistry and mineral formation in the earth surface*. C.S.I.C., Madrid, 535-548.
- Martin de Vidales, J.L., Pozo, M., Medina, J.A. et Leguey, S. (1988). Formación de sepiolita-paligorskita en litofacies lutitico-carbonáticas en el sector de Borox-Esquivias (cuenca de Madrid). *Estudios Geol.*, **44**, 7-18.
- Martin Pozas, J.M., Martin-Vivaldi, J. et Sanchez Camazano, M. (1983). El yacimiento de Sepiolita-Paligorskita



- de Sacramenia, Segovia. *Boletín Geológico y Minero.*, **XCIV-II**, 113-120.
- Martin Pozas, J.M., Sanchez Camazano, M. et Martin-Vivaldi Martinez, J.M. (1981). La paligorskita de Tabladillo (Guadalajara). *Boletín Geológico y Minero.*, **XCII-V**, 395-402.
- Martin Ramos, D. (1990). PLV. Un programa e interfase inteligente para control del difractor PHILIPS PW 1700 que incluye análisis de perfil de línea y determinación de fases en mezclas policristalinas. Dep. Leg. M-11719.
- Martin Vivaldi, J.L. et Cano, J. (1956). Sepiolite. II. Consideration on the mineralogical formula. *Clays and Clay Minerals*, **4**, 173-176.
- Martin Vivaldi, J.L. et Rodriguez Gallego, M. (1961). Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by X-ray diffraction photographs. Part I. Chlorite-kaolinite mixtures. Part II. Chlorite, swelling chlorite and montmorillonite. *Clay Miner. Bull.*, **4**, 288-292.
- Martin Vivaldi, J.L. et Fenoll, P. (1970). Palygorskites and sepiolites (Hormites). In R.C. Mackenzie, ed. *Differential Thermal Analysis*. Academic Press, London, I, 553-573.
- Martin Vivaldi, J.L. et Roberston, R.H.S. (1971). Palygorskite and sepiolite (The Hormits). In: J.A.Gard, ed., *Electron-optical Investigation of clays*. Mineral. Soc., London, 225-276.
- Martindale, W. (1982). The extra pharmacopoeia. 28<sup>th</sup> ed., Pharm. Soc. Great Britain, Pharmaceutical Press, London, 2025 pp.
- Matter, A. (1974). Burial diagenesis of pelitic and carbonate deep-sea sediments from the Arabian sea. In: R.B. Whitmarsh, O.E. Weser *et al.*, eds. Initial Reports DSDP., **23**, (U.S. Gov. Print. Off, Washington, D.C), 421-469.
- Mayayo, M.J., Bauluz, B. and González-López, J.M. (1995). Composicion mineralogica y geoquimica de los depositos Miocenos de la cuenca de Calatayud en el sector de Mara (Zaragoza). *Bol. Soc. Esp. Miner.*, **18-2**, 72-73.
- Mayayo, M.J., Torres-Ruiz, J., González-López, J.M., López-Galindo, A. and Bauluz, B. (1998). Mineralogical and chemical characterization of the sepiolite / Mg-smectite deposit at Mara (Calatayud basin, Spain). *Eur. J. Mineral.*, **10**, 367-383.
- Mc Lennan, S.M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence in provenance and sedimentary processes. In: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (Lipin, B.R. and McKay, G.A, editors). *Reviews in Mineralogy*, **21**, 169-200.
- McLean, S., Allen, B.L. et Craig, J.R. (1972). The occurrence of sepiolite and attapulgitite on the southern High Plains. *Clays and Clay Minerals*, **20**, 143-149
- Mellinger, R.M. (1979). Quantitative X-ray diffraction analysis of clay minerals, an evaluation, *SRC Report Saskatchewan Research Council*, G-79, **6**, 1-46.
- Migeon, G. (1936). Sepiolites. *Bull. Soc. Franc. Mineral*, **59**, 6-134.
- Millot, G. (1949). Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses. Thèse Sci. Nat., Nancy. *Géol. Appl. Prosp. Min.*, **2**, 1-352.
- Millot G. (1967). Les deux grandes voix de l'évolution des silicates à la surface de l'écorce terrestre. *Rev. Quest. Sci.*, **138**, 337-357.
- Millot, G. (1964). *Géologie des argiles*. Masson and Cie, Paris, 510 pp.
- Millot, G., Paquet, H. et Ruellan, A. (1969). Néof ormation de l'attapulgitite dans les sols à carapaces calcaires de la Basse Moulouya (Maroc oriental). *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **268**, 2771-2774.
- Millot, G., Nahon, D., Paquet, H., Ruellan, A. et Tardy, Y. (1977). L'épigenie calcaire des roches silicatées dans les encroûtements carbonatés en pays subaride, AntiAtlas, Maroc. *Sci. Geol. Bull.*, **30**, **3**, 129-152.
- Mohr, B. et Fechner, G. (1986). Eine eozäne Mileroflora (sporomoprhæe und Dinoflagellaten-Zystem) aus der Südatlas-Randzone westlich Boumalne du Dadès (Marokko). *Berliner geowiss*, **66**, 381-414.
- Moore, D.M. et Reynolds, R.C. (1989). X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford Univ. Press, 332 pp.
- Nagelschmidt G. (1938). On the atomic arrangement and variability of the members of the montmorillonite group. *Mineral. Mag.*, **25**, 140-155.
- Nagy, B. et Bradley, W.F. (1955). The structural scheme of sepiolite. *Am. Mineral*, **40**, 885-892.
- Nathan, Y., Bentor, Y.K. et Würzburger, U. (1970). Vein palygorskites in Israel An Sinai, their origin and symmetry, *Israel J. Chem.*, **9**, 469-476.



- Nesbitt, H.W., (1979). Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, **279**, 206-210.
- Newman, A.C. et Brown, G. (1987). The chemical constitution of clays. In A.C.D. Newman, ed., *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Mineral. Soc., London, 1-128.
- Ostrom, M.E. (1961). Separation of clay minerals from carbonate rocks by wing acid. *Jour. Sed. Petrol.*, **31**, 124-139.
- Ovcharenko, F.D. et Kukovsky, G. (1984). Palygorskite and sepiolite deposits in the USSR. In: A. Singer & E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. Developments in Sedimentology, **37**, Elsevier, Amsterdam, 233-241.
- Ovcharenko, F.D., Kukovsky, T.G., Nichiporenko, S.P., Vdovenko, N.V., Tretinnik, V.Y., Kruglitsky, N.N. et Panasevitch, A.A. (1967). *The colloid Chemistry of Palygorskite*. Daniel Davey., New York, 101 pp.
- Paquet, H. (1970). Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens tropicaux a saisons contrastées. *Bull. Serv. Carte Geol. Als.Lorraine*, **30**, 1-212 .
- Paquet, H. (1983). Stability, instability and significance of attapulgite in the calcretes of Mediterranean and tropical areas with marked dry season. *Sci. Géol. Mém.*, **72**, 131-140.
- Paquet, H. et Millot, G. (1972). Geochemical evolution of clay minerals in the weathered products in soils of mediterranean climate. Proc. Int. Clay.Conf., Madrid, 199-206.
- Paquet H., Duplay J. et Nahon D. (1982). Variations in the composition of phyllosilicates monparticles in a weathering profile of ultrabasic rocks. H. Van Olphen et F. Veniale, eds. *Proc. 7<sup>th</sup> Internat. Clay Conf. AIPEA, Bologna-Pavia. Developments in sedimentology*, **35**, Elsevier, Amsterdam, 595-603.
- Paquet, H., Ruellan, A., Tardy, Y. et Millot, G. (1969). Géochimie d'un bassin versant au Maroc oriental. Evolution des argiles dans les sols des montagnes et des plaines de la Basse Moulouya. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **269**, 1839-1842.
- Paquet H., Duplay J., Nahon D., Tardy H. et Millot G. (1983). Analyses chimiques de particules isolées dans les populations de minéraux argileux. Passage des smectites magnésiennes trioctaédriques aux smectites ferrifères dioctaédriques au cours de l'altération des roches ultrabasiques. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **269**, 699-704.
- Paquet, H., Duplay, J., Valleron-blanc, M.M. et Millot, G. (1987). Octahedral Compositions of individual particles in smectite-palygorskite assemblages. *Proc. Int'l Clay Conf., Denver, 1985*, 73-77.
- Parrish, W. (1962). Advances in X-ray diffractometry of clay minerals. In: Advances in X-ray spectrography, Bindhoven, Netheds, Centrex Publ. Co., 73-97.
- Pascal, A., Mahdoudi, M.L., Lang, J., Paquet, H. et Millot, G. (1989). Palygorskites continentales épigéniques dans le Jurassique moyen du Haut-Atlas central (Maroc). Double signification des palygorskites dans les séries géologiques. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **309**, Série II, 899-906.
- Patterson, S.H. et Buie, B.F. (1974). Field conference on kaolin and fuller's earth. Guide book 14. Georgia Geological Survey for the Soc. Econ. Geol., Atlanta, 53 pp.
- Pérez-Rodríguez, J.L., Carretero, M.I. et Maqueda, C. (1989). Behaviour of sepiolite, vermiculite and montmorillontie as supports in anaerobic digesters. *Appl. Clay Sci.*, **4**, 69-82.
- Perrault, G., Harvey, J. et Pertsowsky, R. (1975). La yofortierite, un nouveau silicate de manganèse de St. Hilaire. *P.Q. Can. Mineral.*, **13**, 68-74.
- Pevear, D.R. et Mumpton, D.R. (1989). Quantitative Mineral Analysis of Clays. *CMS Workshop Lectures 1*. The Clay Mineral Society, Colorado.
- Pierce, J.W. et Siegel, F.R. (1969). Quantification in clay mineral studies of sediments and sedimentary rocks. *Jour. Sedim. Petrol.*, **39**, 187-193.
- Pique, A. (1994). *Géologie du Maroc. Les domaines régionaux et leur évolution structurale*. Pumag, Marrakech, 284 pp.
- Post, J.L. (1978). Sepiolite deposits of the Las Vegas, Nevada area. *Clays and Clay Minerals.*, **26** (1), 58-64.
- 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, Madrid, 536 pp.



- Pozo, M., Medina, J.A. et Leguey, S. (1985). Mineralogénesis de paligorskita en la zona central de la cuenca de Madrid. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, **8**, 271-283.
- Pozo, M., Leguey, S. et Medina, J.A. (1990). Sepiolite and palygorskite genesis in carbonate lacustrine environments (Duero Basin, Spain). *Geochemistry of The Earth's surface and of Mineral Formation 2<sup>nd</sup> International Symposium*, July, 2-8, France, 290-291.
- Preisinger, A. (1963). Sepiolite and related compounds: Its stability and application. *Clays and Clay Minerals*, **10**, 365-371.
- Quirantes, J. (1969). Estudio sedimentológico y estratigráfico del Terciario continental de los Monegros. *Thèse Doct. Univ. Granada*.
- Ray, S., Gault, H.R. et Dodd, C.G. (1957). The separation of clay minerals from carbonate rocks. *Amer. Miner.*, **42**, 681-685.
- Regaya, K. (1983). Etude géologique de la formation des limons de Matmata (Sud Tunisien). *Thèse 3<sup>eme</sup> cycle*, Univ. Aix-Marseille III, 121 pp.
- Rhalmi, M. (1992). Les systèmes sédimentaires cénomamo-turoniens et sénoniens de la région manganésifère d'Imini (Haut-Atlas central, Maroc) et leur évolution diagénétique. *Thèse Univ. Dijon*, 168 pp.
- Riba, O., Puigdefabregas, C., Soler, M., Maldonado, A., Marti, C. et Garrido, A. (1980). *Mapa y memoria explicativa, escala 1:200.000, de Huesca*. IGME, Madrid.
- Riba, O., Reguant, S. et Villena, J. (1983). Ensayo de síntesis estratigráfica y evolutiva de la cuenca terciaria del Ebro. In *Libro Jubilar J.M. Rios, J.A. Comba*, ed. IGME, Madrid, 131-159.
- Roalsdet, E. (1975). Rare earth element distribution in some Precambrian rocks and their phyllosilicates, Numedal, Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 455-469.
- Roch, E. (1939). Histoire stratigraphique du Maroc. *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, **51**, 483 pp.
- Roger, L.E., Quirk, J. and Norrish, K. (1956). Occurrence of an aluminum-sepiolite in a soil having unusual water relationships. *J. Soil. Sci.*, **7**, 177-184.
- Ronov, A.B., Balashov, Yu. A. and Migdisov, A.A. (1967). Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. *Geochem. Int.*, **4**, 1-17.
- Ronov, A.B., Balashov, A., Girin, Y.P., Bratishko, R.KH and Kazarov, G.A. (1974). Regularities of rare earths element distribution in the sedimentary shelf and in the crust of the earth. *Sedimentology*, **21**, 171-193.
- Sabatier, G. (1969). Palygorskite from the deep-sea. A discussion. *Am. Min.*, **54**, 567-568.
- Salvan, H.M. (1986). Paléogéographie générale. In: Géologie des gites minéraux marocains. Tome 3 (phosphates). *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, **276**, 357 pp.
- Sánchez San Román, J.F. et Blanco, J.A. (1986). Formación de paligorskita asociada al flujo regional de las aguas subterráneas del borde S.O de la cuenca del Duero. *Estudios Geol.*, **42**, 321-330.
- Sánchez, C. and Galán, E. (1995). An approach to the genesis of palygorskite in a Neogene-Quaternary continental basin using principal factor analysis. *Clay Minerals*, **30**, 225-238.
- Sassi, S., Triat, J.M., Truc, G. et Millot, G. (1984). Découverte de l'Éocène-continental en Tunisie centrale: la formation du jebel Chambi et ses encroutements carbonatés. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **299**, 357-364.
- Schear, J.P. (1987). Evolution and structure of the High Atlas of Morocco. In Schear, J.P. et Rodgers, J. (eds), *Anatomy of Mountain*, 107-127.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U. S. Geol. Surv. Profes. Paper* 391-C, 31 pp.
- Selzer, G. (1934). Geologie der Sudpyrenäische Sierren in Oberaragonien. *Neue Jahr. F. Min., Paläontol. Und Geologie*, Beill-Bd, **71**, 370-406.
- Semenov, E.I. (1969). *Mineralogy of the Ilimaussaq Alkaline Massif, Southern Greenland*. Inst. Mineral. Geokhim. Krystallokhim. Redk Elementov, Izdat. "Nauka" 1969, 164 pp. (in Russian).
- Serna, C.J., Ahlrichs, J.L. et Serratos, J.M. (1975). Folding in sepiolite crystals. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 452-457.
- Shadfan, H. et Dixon, J.B. (1984). Occurrence of palygorskite in the soils and rocks of the Jordan Valley. In: A. Singer et E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. Developments in Sedimentology, **37**, Elsevier, Amsterdam, 187-198.



- Siddiqui, M.K.H. (1984). Occurrence of palygorskite in the Deccan Trap Formation in India. In: A. Singer et E. Galán, eds., *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. Developments in Sedimentology **37**, Elsevier, Amsterdam, 243-250.
- Siever, R. et Kastner, M. (1967). Mineralogy and petrology of some mid-Atlantic ridge sediments. *J. Mar. Res.*, **25**, 263-278
- Siffert B. et Wey R. (1962). Synthèse d'une sépiolite à température ordinaire. *C. R. Acad. Sci., Paris*, **254**, 1460-1463.
- Singer, A. (1979). Palygorskite in sediments: detrital, diagenetic or neoformed. A critical review. *Geol. Rundschau.*, **68**, 996-1008.
- Singer, A. (1984). Pedogenic palygorskite in the arid environment. In: A. Singer et E. Galán, eds., *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. *Developments in Sedimentology* **37**, Elsevier, New York, 169-177.
- Singer, A. et Norrish, K. (1974). Pedogenic palygorskite occurrences in Australia. *Am. Mineral.*, **59**, 508-517.
- Springer, G. (1976). Falcondoite, a nickel analogue of sepiolite. *Can. Mineral.*, **14**, 407-409.
- Srasra, E., Jamoussi, F., Zargouni, F. et Ferid, M. (1995). Etude physico-chimique de la palygorskite carbonatée de l'Eocène continental de Chebket Bouloufa (Tunisie du Sud). *Notes Serv. Géol. Tunisie*, **61**, 109-119.
- Ssaftschekov, T.V. (1862). Definition of palygorskite. *Zap. Imp. Mineral. Obshch*, 102-104 (Verh. K. Ges. gesamt. Miner., St. Petersburg).
- Starkey, H.C. et Blackmon, P.D. (1984). Sepiolite in Pleistocene lake Tecopa, Inyo county, California. In: A. Singer et E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. Developments in Sedimentology, **37**, Elsevier, Amsterdam, 137-147.
- Stevens R.E. (1946). A system for calculating analysis of micas and related minerals to end members. *U.S. Geol. Survey Bull.*, **950**, 101-113.
- Stoessel R.K. (1988). 25° C and 1 atm. dissolution experiments of sepiolite and kerolite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 356-374.
- Stoffers, P. et Ross, D.A. (1974). Sedimentary history of the red sea. In: R.B. Whitmarsh, O.E. Weser et D.A. Ross, eds. Initial Reports DSDP., **23**, (U.S. Gov. Print. Off, Washington, D.C), 849-866.
- Stokke, P.R. et Carson, B. (1973). Variation in clay mineral X-ray diffraction results with quantity of sample mounted. *Jour. of Sedim. Petrol.*, **43**, 4, 957-964.
- Strunz, H. (1957). Mineralogische Tabellen, 3rd ed. Akademische Verlags gesellschaft. Leipzig.
- Suárez, M., Armenteros, I., Navarrete, J. et Martin Pozas, J.M. (1989). El yacimiento de palygorskita de Bercimuel (Segovia). Génesis y propiedades tecnológicas. *Studia Geologica Salmant*, **XXVI**, 87—46.
- Suárez, M., Robert, M., Elsass, F. et Martin Pozas, J.M. (1994). Evidence of a precursor in the neoformation of palygorskite-New data by analytical electron microscopy. *Clay Miner.*, **29**, 255-264.
- Suárez, M., Flores, L.V. et Martin-Pozas, J.M. (1995). Mineralogical data for palygorskite from Bercimuel (Segovia, Spain). *Clay Miner.*, **30**, 261-266.
- Taylor, S.R. and Mc Lennan, S.M. (1985). *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Tazaki, K., Fyfe, W.S., Tsuji, M. and Katayama, K. (1987). TEM observation of the smectite to palygorskite transition in deep pacific sediments. *Appl. Clay Sci.*, **2**, 233-240.
- Tien, P.L. (1973). Palygorskite from Warren Quarry, Enderly Leicester-shire England. *Clay Minerals.*, **10**, 27-34.
- Torres-Ruiz, J; López-Galindo, A; González-López, JM and Delgado, A. (1994). Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits: genetic considerations based on trace elements and isotopes. *Chem. Geol.*, **112**, 221-245.
- Trauth N. (1977). Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. *Sci. Geol. Mem.*, **49**, 195 pp.
- Trujillano, R., García-Talegón, J., Iñigo, A.C., Vicente, M.A., Rives, V. et Molina, E. (1995). Removal of salts from granite by sepiolite. *Appl. Clay Sci.*, **9**, 459-464.
- Turan, Y. (1975). A new source of salt-water clay in Turkey. *Proc. Ist. Industrial Min. Int. Congress. London 1974*, *Metal Bull. Ltd. London*, 206-209.



- Turner, D.R. and Whitfield, M. (1979). Control of seawater composition. *Nature*, **281**, 468-469.
- Valleron, M.M. (1981). Les faciès calcaires du Lutétien à Planorbis pseudoammonius dans le bas-Languedoc. Argilogenèse et silicifications associées aux encroûtements. *Thèse 3<sup>ème</sup> cycle*, Univ. Strasbourg, 108 pp.
- Van den Heuvel, R.C. (1966). The occurrence of sepiolite and attapulgite in the calcareous zone of a soil near Las Cruces, New Mexico. *Clays and Clay Minerals, Proc. 13 th Nat. Conf.*, 193-208.
- Van der Marel, M. (1966). Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **12**, 96-138.
- Van Olphen, H. (1966). Maya Blue: clay-organic pigment. *Science.*, **154**, 445-467.
- Van Scoyoc, G.E., Serna, C.J. et Ahlrichs, J.L. (1979). Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation. *Am. Miner.* **64**, 216-223.
- Velde B. (1985). Clay minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence. *Developments in sedimentology*, **40**. Elsevier, New York, 427 pp.
- Velde, B. (1992). Introduction to clay minerals. Chemistry, Origins, Uses and Environmental significance. Chapman & Hall, 198 pp.
- Venkatarathnam, K. (1974). Mineralogical data from sites 211, 212, 213, 214 and 215 of DSDP Leg 22 and origin of noncarbonate sediments in the equatorial Indian Ocean. In: C.C: Von der Borch, I.G. Sclater et al., eds. Initial reports DSDP, **22**, (U.S. Gov. Print. Off, Washington, D.C), 489-501.
- Viani, B.E., Al-Masshady, A.S. et Dixon, J.B. (1983). Mineralogy of Saudi Arabian soils: central alluvial basins. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **47**, 149-157.
- Viseras, C. (1997). Caracterización de distintos materiales de origen mineral para su empleo en la elaboración de medicamentos: esmectitas, palygorskitas, sepiolitas. Thèse de Doctorat, Univ. Granada, 250 pp.
- Watts, L.N. (1976). Paleopedogenic palygorskite from the basal Permo-Triassic of northwest Scotland. *Am. Mineral.*, **61**, 299-302.
- Watts, L.N. (1978). The clay mineralogy and early diagenesis of some Permo-Triassic calcretes from northwest Scotland. 10 th Int. Cong. Sedimentology, Jerusalem, **2**, 725.
- Watts, L.N. (1980). Quaternary pedogenic calcretes from the Kalahari (South Africa): Mineralogy, genesis and diagenesis. *Sedimentology*, **27**, 661-686.
- Weaver, C.E. (1984). Origin and geologic implications of the palygorskite deposits of SE United States. In: A. Singer et E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. Developments in Sedimentology, **37**, Elsevier, Amsterdam, 39-58
- Weaver, C.E, et Beck, K.C. (1977). Miocene of the S.E. United States: A model for chemical sedimentation in a peri-marine environment. *Sediment. Geol.*, **17**, 1-234.
- Weaver C.E. et Pollard L.D. (1973). *The chemistry of clay minerals*. Developments in sedimentology, **15**. Elsevier, Amsterdam, 213 pp.
- Werner, A.G. (1788). Definition of the Species. In: J.D. Dana, *A System of Mineralogy*, 5th ed., 1868. Trubner and Co., London, 456 pp.
- Wiegel, B. (avant 1784). Neveste Entdeckungen in der Chemie, part 5,3. In: Martin Vivaldi et Roberston, 1971.
- Wiersma, J. (1970). Provenance, genesis and paleogeographical implications of microminerals occurring in sedimentary rocks of the Jordan Valley area. *Publ. Fys. Geogr. Bodemkd. Lab. Univ. Amsterdam*, **15**, 240 pp.
- Winchell, A.N. (1925). Studies in the mica group. *Amer. J. Sci.*, **9**, 309-327 et 415-430.
- Wirth, L. (1968). Attapulgites du Senegal Occidental. Rapport **26**, Laboratoire de Géologie. Faculté des Sciences. Université de Dakar, 55 pp.
- Wollast R., Mackenzie F.T. et Bricker O.P. (1968). Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth-surface conditions. *Am. Mineral.*, **53**, 1645-1662.
- Wuster, P. et Stets, J. (1982). Sédimentation in the Atlas gulf II: Mid-cretaceous events. In: *Geology of the Northwest African continental margin*. Springer-Verlag, 439-458.
- Yaalon, D.H. et Wieder, M. (1976). Pedogenic palygorskite in some arid brown (calciorthid) soils of Israel. *Clay Miner.*, **11**, 73-80.
- Yang, Z. et 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.

Zakirov, M.Z. (1974). Petrographical types of Uzbekistan rocks with palygorskite content. *Uzbek SSR Geological Journal*, **4**, 21-25.

Zhang, R., Qiu, C., Peng, Ch., Day, G. et 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**, 1-13.

Zoltai, T. (1981). Amphibole asbestos mineralogy. In D.R. Veblen, ed., *Amphiboles and Other Hydrous Pyriboles. Reviews in Mineralogy*, **9a**, Mineral. Soc. Am., 237-278.

Zvyagin, B.B., Mishchenko, K.S. et Shitov, V.A. (1963). Electron diffraction data on the structures of sepiolite and palygorskite. *Soviet Phys. Crystallogr.*, **8**, 148-153.

Zylka, R. et Jacobshagen, V. (1986). Zur strukturellen Entwicklung am Südrand des zentralen Hohen Atlas (Marokko). *Berliner geowiss*, **66**, 415-432.





Biblioteca Universitaria de Granada



01052517