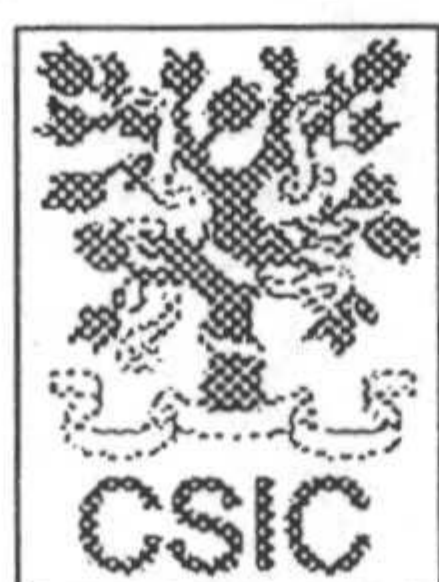
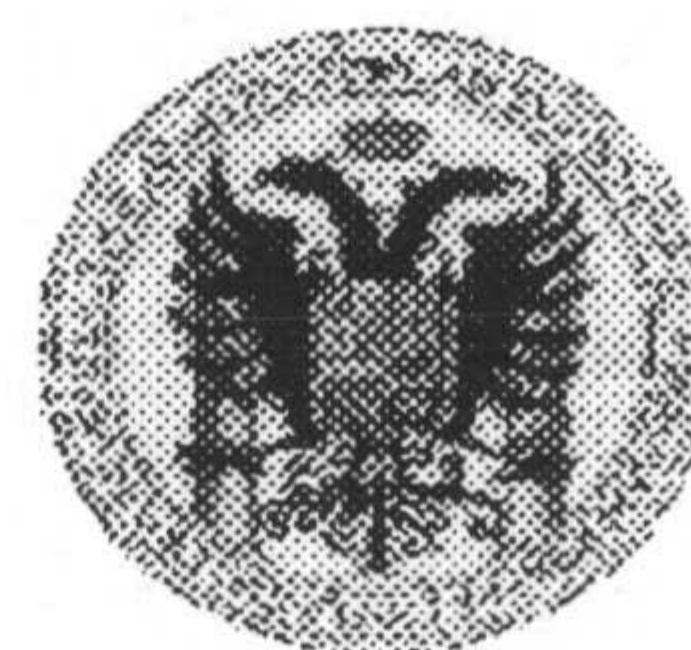


FCI T 10 118

T. Prov. 23/136



ESTACIÓN EXPERIMENTAL DEL ZAIDÍN
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS



DEPARTAMENTO DE MINERALOGÍA Y
PETROLOGÍA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

UNIVERSIDAD DE GRANADA
10 NOV. 2000
COMISION DE DOCTORADO

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 22/11/00
ENTRADA NUM. 4325

COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE LA BENTONITA BAJO
CONDICIONES NATURALES DE TEMPERATURA Y PH. ANÁLOGO
NATURAL DEL ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documental 64956607
N.º Copia 17747019

José Antonio Martínez Díaz

Tesis Doctoral 2000

COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE LA BENTONITA BAJO CONDICIONES
NATURALES DE TEMPERATURA Y PH. ANÁLOGO NATURAL DEL
ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO

Memoria presentada para optar al
Grado de Doctor en Ciencias, por la
Universidad de Granada, Sección de
Geológicas, por el Ldo. José Antonio
Martínez Díaz.

Granada, 10 de Noviembre de 2000



Visado en Granada a 10 de Noviembre de 2000

LAS DIRECTORAS

Dra. Dña. Emilia Caballero Mesa
Colaboradora Científica del CSIC



Dra. Dña. Concepción Jiménez de Cisneros Vencelá
Colaboradora Científica del CSIC



ABREVIATURAS

- CO_{2in} Dióxido de carbono inorgánico
CO_{2or} Dióxido de carbono orgánico
Cristob. Cristobalita
Fd-K. Feldespato potásico
Filos. Filosilicatos
I-E Interestratificado illita-esmectita
IUGS Unión Internacional de Ciencias Geológicas
P.C. Punto de calcinación
Plg. Plagioclasa
SHREE Sumatoria de tierras raras pesadas
SLREE Sumatoria de tierras raras ligeras
SREE Sumatoria de Tierras Raras
Sum. Oct. Suma de octaédricos
T El Toril
To El Tomate

ÍNDICE

- I. INTRODUCCIÓN 1
 - I.1. Problemática del almacenamiento de residuos radiactivos 3
 - I.2. Estabilidad de la bentonita 6
 - I.3. Análogos naturales. El análogo de Cabo de Gata 16
 - I.4. La bentonita de Cabo de Gata. Antecedentes 21
 - I.5. Objetivos 25

- II. ENCUADRE GEOLÓGICO
 - II.1. Contexto geológico general 29
 - II.2. Estructura general del área de los Frailes 39
 - II.3. El Toril 42
 - II.3.1 Localización geográfica 42
 - II.3.2 Geología 42
 - II.4. Cala del Tomate 44
 - II.4.1 Localización geográfica 44
 - II.4.2 Geología 45

- III. METODOLOGÍA 57
 - III.1. Métodos de campo 59
 - III.1.1 El Toril. Muestreo 60
 - III.1.2 Cala del Tomate. Muestreo 61
 - III.2. Métodos de laboratorio 63
 - III.2.1 Análisis mineralógico 63

III.2.2 Análisis químico 66

III.2.3 Análisis isotópico 68

III.3. Métodos de gabinete 70

III.3.1 Revisión bibliográfica 70

III.3.2 Análisis fotogeológico 70

III.3.3 Organización y representación de los datos 70

III.3.4 Cálculo de la fórmula estructural 71

III.3.5 Balance de masas 71

III.3.6 Análisis estadístico 72

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 77

IV.1. Frente ácido: El Toril 79

IV.1.1 Análisis mineralógico 79

IV.1.1.1 Mineralogía óptica 79

IV.1.1.2 Difracción de rayos X 80

IV.1.1.3 Microscopía electrónica 83

IV.1.2 Análisis químico 84

IV.1.2.1 Elementos mayores 84

IV.1.2.2 Conductividad 89

IV.1.2.3 pH 90

IV.1.2.4 Elementos minoritarios y trazas 91

IV.1.2.5 Análisis estadístico 103

IV.1.2.6 Microanálisis de esmectitas 107

IV.1.2.7 Balance de masas 111

IV.1.3 Análisis isotópico 113

IV.2 Efecto térmico: Cala del Tomate 114

IV.2.1 Análisis mineralógico 114

IV.2.2 Análisis químico 117

IV.2.2.1 Elementos mayores 117

IV.2.2.2 Elementos minoritarios y traza 121

IV.2.2.3 Análisis estadístico 130

IV.2.2.4 Microanálisis de esmectitas 134

IV.2.3 Análisis isotópico 141

IV.3 Consideraciones generales 144

V. CONCLUSIONES 215

V.1 Frente ácido. El Toril 217

V.2 Efecto térmico. Cala del Tomate 218

V.3 Conclusiones generales 218

VI. REFERENCIAS 221

VII. ANEXOS 247

1. INTRODUCCIÓN

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

I.1 Problemática del almacenamiento de residuos radiactivos

El alto rendimiento energético de las reacciones de fisión nuclear junto con la utilización de radioisótopos como marcadores o trazadores en diversos ámbitos como la medicina, bioquímica, etc., han motivado el uso cada vez más frecuente de isótopos radiactivos en la sociedad actual. Uno de los problemas más importantes de la utilización de radio-nucleidos para la obtención de energía nuclear consiste en la eliminación de los residuos radiactivos procedentes de las centrales nucleares. Tanto los materiales iniciales como los productos de su desintegración radiactiva pueden formar parte del residuo. Unos y otros son fuentes radioactivas muy intensas que representan un grave peligro para la biosfera. A todo este material se le denomina Residuo Radioactivo de Alta Actividad. El material radioactivo ha de ser por tanto eliminado de forma limpia y segura. Con el fin de deshacerse de estos desechos se han propuesto varias soluciones entre las que están el reciclado, el abandono de dichos materiales en zonas de fosa oceánica, su envío al espacio, o el almacenamiento en materiales geológicos profundos con el fin de recuperarlos una vez que fuera económicamente viable el reciclado de éstos. En la actualidad, la opción más ventajosa tanto económicamente como por motivos de seguridad es el almacenamiento de los residuos radiactivos en materiales

geológicos. Estos materiales geológicos han de garantizar el total aislamiento de los residuos por un periodo de tiempo no inferior a 10^5 años que es el tiempo previsto para alcanzar el nivel de radiactividad natural (Brookins, 1984). Con el fin de evitar el transporte de radioelementos a la hidrosfera y a la biosfera los residuos radiactivos son aislados mediante una serie sucesiva de barreras: empaquetamiento de los residuos en un vidrio borosilicatado, cápsula de acero, sellado de dicho recipiente mediante un relleno arcilloso y por último la roca encajante (figura 1.1). Este concepto *multibarrera* debe retrasar la interacción del agua subterránea con los residuos y consecuentemente la fuga de éstos hacia la biosfera.

El concepto de referencia español (FEBEX, 1997) tiene previsto la realización de dicho almacenamiento en rocas graníticas (figura 1.1). Como material de sellado entre el contenedor y el granito se ha elegido, debido a sus excelentes propiedades, de Cabo de Gata, Almería. El concepto de referencia español especifica varias formas de bloques de bentonita, con pesos superiores a 200 Kg cada uno. Otras especificaciones relevantes son que la máxima temperatura en el contacto barrera de arcilla/tubo guía sea de 100°C , que la presión de hinchamiento de la barrera de arcilla sea del orden de 5MPa y un peso de la cápsula de residuos de 12 t (FEBEX, 1997). Otros trabajos prevén temperaturas de hasta 200°C en dicho contacto durante un periodo de tiempo comprendido entre 100 y 1000 años con condiciones extremas en los primeros 10-80 años del almacenamiento (P.A.G.I.S., 1988).

Por tanto el material barrera debe cumplir una serie de premisas tales como la absorción de agua, impedir cualquier flujo de agua, retener los radionucleidos, cambiar el quimismo y la composición del agua para minimizar su efecto corrosivo, proporcionar un medio plástico capaz de absorber posibles tensiones y servir como medio disipador de calor. La bentonita cumple todas estas premisas y por tanto ha sido catalogada como uno de los materiales que más ventajas presenta con el fin de ser utilizado como material de relleno y sellado en almacenamientos de residuos radiactivos (Pusch, 1982; Mott *et al.*, 1984; Pusch y Carlsson, 1985; Linares *et al.*, 1993; Cuadros, 1994). Si bien, es preciso conocer en detalle dichas propiedades y si éstas, bajo las condiciones antes mencionadas de presión, temperatura, etc., en las que se va a realizar el almacenamiento junto con situaciones imprevistas que se puedan producir a lo largo de la vida útil de éste, van a variar de forma significativa de manera que se pueda producir el transporte de los radioisótopos desde el contenedor a la hidrosfera.

Como materiales geológicos de almacenamiento (roca encajante) se han considerado aptos las formaciones graníticas, arcillosas y los domos salinos. Las dos últimas presentan como característica común que no necesitan de un material de sellado entre el contenedor y la roca encajante, pues la propia formación geológica suministra un ambiente anhidro y plástico, de forma que los posibles movimientos tectónicos no provocarán la exposición directa del contenedor al agua circulante a través de grietas y fisuras. Esta es la principal

diferencia con los emplazamientos graníticos donde es necesario un material de sellado de tipo arcilloso.

I.2 Estabilidad de la bentonita

La bentonita elegida como material barrera en el concepto de almacenamiento español se ha formado a partir de la alteración hidrotermal de los materiales extrusivos de la región volcánica de Cabo de Gata (Almería). Es evidente que éste material durante el almacenamiento va a estar sometido a condiciones diferentes a aquellas que dieron lugar a su génesis y que son óptimas para su estabilidad, pudiendo hacer que la bentonita modifique las propiedades que la hacen idónea como material barrera.

Algunas de las condiciones fisico-químicas que pueden dar lugar a la alteración del material barrera en el almacenamiento de residuos son:

- Presión ejercida por el contenedor sobre la bentonita
- Temperatura generada por los procesos de desintegración radioactiva
- Químismo de las zonas de interfase barrera-cápsula, barrera-tapón de hormigón y barrera-granito
- Disponibilidad y movilización preferente de los fluidos a favor de las zonas de discontinuidad antes citadas.

Por tanto, las características físico-químicas del emplazamiento podrían dar lugar a diferentes tipos de alteraciones dependiendo del tipo de variable considerada.

Estudios sobre la evolución de la esmectita bajo el aumento de las condiciones de presión y temperatura muestran su progresiva transformación en illita siguiendo un patrón de evolución del tipo: esmectita, interestratificado desordenado de illita-esmectita, interestratificado ordenado illita-esmectita y finalmente illita. Este tránsito de esmectita a illita con el aumento de la presión y la temperatura ha sido ampliamente estudiado a lo largo de cuatro décadas. Los primeros trabajos que describen el proceso de illitización se realizaron en la Costa del Golfo de México por Burst (1959), Perry y Hower (1970), Hower *et al.* (1976). En ellos, realizados en secuencias de enterramiento, se ponía de manifiesto la conversión progresiva que iban sufriendo las láminas de esmectita en láminas de illita, como función del incremento de temperatura y profundidad. Este tránsito de esmectita a illita con el aumento de las condiciones diagenéticas ha sido descrito en diversos contextos geológicos tales como la secuencia de Montana (Altaner *et al.*, 1984), las areniscas y pizarras de Wilcox en el suroeste de Texas (Boles y Franks, 1979; Whynot *et al.*, 1984), el arco acrecional de Barbados (Bautier *et al.*, 1992), las pizarras cretácicas de la Colombia Británica (Foscolos y Kodama, 1974), el delta del río Colorado (Jennings y Thompson, 1986), la cuenca Beaufort-Mckenzie (Ko y Hesse, 1992), las pizarras de Mancos (Nadeau y Reynolds, 1981), la cuenca

Vasco-Cantábrica (Nieto *et al.*, 1996), las secuencias mesozoicas del mar del Norte (Pearson y Small, 1988) y la cuenca de Denver (Rettke, 1981), por citar algunos ejemplos.

El establecimiento de los rangos de temperaturas de transformación de esmectita en ilita, planteó la idea de realizar un geotermómetro mineral como índice del progreso de las reacciones producidas en el sistema. De esta forma se propusieron diversos geotermómetros (Bish y Aronson, 1993; Pollastro, 1993; Huang *et al.*, 1993). Sin embargo, el conocimiento que se tiene actualmente de la reacción de ilitización cuestiona de forma importante su uso como índice diagenético (Nadeau y Reynolds, 1981; Essene y Peacor, 1995). Esto es debido a que dicha reacción está controlada no sólo por la temperatura, sino también por dependencias litológicas (Ramseyer y Boles, 1986), químicas (Srodon y Eberl, 1984) y cinéticas (Inoue *et al.*, 1992; Cuadros y Linares, 1996) que afectan al progreso de la reacción.

Una de las principales razones por la que es especialmente interesante el tránsito esmectita→ilita radica en la pérdida de las propiedades de la esmectita anteriormente citadas y que son las responsables de que sea el mineral idóneo como barrera en el campo de residuos o que sea un buen mineral almacén en el campo de la geología del petróleo. Esto hace que, además de los trabajos en secuencias diagenéticas, esta reacción haya sido también estudiada desde otros aspectos. Así, la reacción de ilitización ha sido estudiada desde el punto de vista teórico por Eberl, 1986; Bethke *et al.*, 1986; Altaner e Ylagan, 1997, entre

otros. Algunos ejemplos de trabajos experimentales son los de Eberl *et al.*, 1986; Yau *et al.*, 1987; Eberl *et al.*, 1993; Huertas *et al.*, 1995. Trabajos relacionados con los procesos isotópicos de la reacción, han sido llevados a cabo por Yeh y Savin, 1977; Eslinger y Yeh, 1986; Clauer, 1998, entre otros. La cinética de la reacción ha sido objeto de estudio por parte de Pytte, 1982; Inoue *et al.*, 1992; Cuadros y Linares, 1996; Elliot y Matisoff, 1996, y los mecanismos de transformación han sido discutidos por Inoue *et al.*, 1988; Dong *et al.*, 1997; Cuadros y Altaner, 1998.

Continuando con el papel que juega el factor temperatura en las reacciones de ilitización, están descritos numerosos trabajos donde se ha estudiado el comportamiento de la esmectita bajo el efecto de la temperatura a presiones muy superficiales. En ellos se muestra que este incremento no tiene una relación directa con el proceso de ilitización como en el caso de las secuencias de enterramiento. En los estudios en los que se describe un gradiente geotérmico anómalo sin la participación de la presión, existe cierta controversia en cuanto a si se produce o no ilitización de la esmectita como respuesta al incremento de temperatura. En este sentido, el caso de Cerro Negro estudiado por Elliot *et al.* (1999), muestra procesos incipientes de ilitización como consecuencia de un gradiente de temperatura generado por una intusión ígnea. Por su parte, los trabajos de Bouchet *et al.* (1999) y Pellegrini *et al.* (1999) muestran que el efecto térmico sufrido por las rocas arcillosas de Col du Pérthus (Francia), islas Skye (Reino Unido) y Orciatico

(Italia) debido a la intrusión de dos diques y un lacolito respectivamente, no ha generado un gradiente de ilitización con la proximidad al foco térmico. Sin embargo, en estos casos y a pesar de la ausencia de ilitización, se observaron cambios químicos en las esmectitas, tales como entrada de magnesio y transformación de di- a trioctaédricas, así como cambios importantes en las propiedades físicas de las roca arcillosa intruida (Pellegrini *et al.*, 1999).

No obstante, este enriquecimiento en magnesio de la esmectita no parece tener una relación directa con la temperatura. Así, Huertas *et al.*, (1995), estudiando la alteración hidrotermal de una montmorillonita natural a distintas temperaturas (60-200°C), concluyen que el orden de fijación de los distintos cationes no es función de la temperatura. Por su parte, Martínez *et al.*, (2000b), observan que la fijación de Mg en la esmectita no sólo se produce en zonas con influencia de temperatura (contacto térmico), sino también en ausencia de ella (contactos mecánicos).

Parece por tanto, que el tránsito de esmectita a ilita no está controlado únicamente por la temperatura, sino que otras variables como pueden ser la naturaleza de la roca, composición química de los fluidos, la disponibilidad y movilidad de éstos, la presión, etc, ejercen un control en dicho proceso.

Trasladando el problema de la ilitización de la esmectita al almacenamiento geológico profundo (AGP) se observa que en este caso la variable presión no tiene la relevancia que en las secuencias diagenéticas, ya

que la única presión notable a la que va a ser sometida la barrera es la del peso del propio contenedor. Esta situación es análoga a las descritas en los casos de gradiente térmico anómalo (Bouchet *et al.*, 1999; Elliot *et al.*, 1999; Pellegrini *et al.*, 1999; Pourcelot y Gauthier-Lafaye, 1999; etc), es decir una roca a alta temperatura (eg. intrusión ígnea) que calienta a la formación arcillosa que la engloba. Para el caso del AGP, la intrusión ígnea haría de análogo del contenedor de residuos y la formación arcillosa de barrera bentonítica. En este tipo de análogos, siempre existe una superficie de contacto entre ambos materiales; calentador y barrera, a favor de la cual se favorece la presencia y circulación de los fluidos y en donde se pueden producir importantes procesos de lavado, cementación, movilización de especies, pérdida de masa, etc,. Todo ello hace que el comportamiento en dicha zona difiera mucho del descrito en secuencias diagenéticas con el aumento de la temperatura.

Hasta el momento se han comentado las carecterísticas fisico-químicas del afloramiento y que problemas de estabilidad pueden dar lugar éstas en la barrera bentonítica. Se ha tratado de forma conjunta el problema de la temperatura junto con la existencia de zonas de discontinuidad a favor de las cuales el gradiente de temperatura generado por el contenedor favorece el movimiento de la fase fluida. También se ha explicado que como el problema de la presión no se puede tratar de forma análoga a las secuencias diagenéticas descritas en bibliografía, ya que éstas no son representativas de las presiones que podemos encontrar en el afloramiento. Si bien, es posible esperar algún

tipo de ordenamiento de los minerales no equidimensionales debido al efecto de la disposición de un material pesante-rígido como es el contenedor sobre un material plástico como la bentonita en la cual se puede dar lugar a estructuras de flujo o laminaciones. Dicho ordenamiento de las partículas en el interior de la bentonita podría dar lugar a variaciones en las propiedades mecánicas de la barrera. El estudio de las deformaciones sufridas por el material bentonítico por la superposición a esta de un material rígido se está llevando a cabo en el proyecto de análogos naturales en el que está incluida esta Tesis (Martínez *et al.*, 1998c).

Otro de los problemas que puede surgir durante el almacenamiento de residuos es la variación drástica del quimismo de las soluciones en equilibrio con la barrera bentonítica. En el presente trabajo se estudian las modificaciones químicas y mineralógicas de la bentonita en contacto con soluciones ácidas. De este modo se pretende extrapolar los conocimientos al comportamiento de la barrera si el pH de las aguas freáticas en equilibrio con ella descendiera de forma notable. Una de las causas que pueden desembocar en esta situación la entrada en contacto del manto freático con una vena pegmatítica rica en sulfuros. Estos sulfuros, al oxidarse con las aguas freáticas, evolucionarían a sulfatos quedando las soluciones enriquecidas en ácido sulfúrico. Finalmente estas soluciones ácidas con sulfatos en solución se encuentran en una situación favorable para alterar de forma significativa la barrera. Estas alteraciones se han dado a conocer en bibliografía con el

nombre de "ácido-sulfato" y han sido descritas en zonas volcánicas con una intensa actividad hidrotermal. Durante dicha alteración hidrotermal, se ha descrito la neoformación de sulfatos dobles del tipo alunita y jarosita entre otros. La formación del sulfato doble de potasio y aluminio (alunita) en las zonas de alteración hidrotermal ácido-sulfato y su estrecha relación con las mineralizaciones de oro a motivado que en la actualidad haya un detallado conocimiento de los procesos que operan en estas zonas de alteración. Como ejemplo se pueden mencionar los trabajos realizados en rocas volcánicas por Friedrich (1960), Lodder (1966), Martín-Vivaldi *et al.* (1971); Puy *et al.* (1974); Cuevas *et al.* (1986); Arribas *et al.* (1988), Rytuba *et al.* (1988); Arribas *et al.* (1989), Rytuba *et al.* (1990); Arribas (1993), Arribas *et al.* (1995) entre otros, para el distrito minero de Rodalquilar (Cabo de Gata, Almería), o los realizados en otras zonas de alteración hidrotermal como el de Summitville (Colorado) (Stoffregen, 1987 y Rye, 1993 entre otros), Pueblo Viejo (República Dominicana) (Vennemann *et al.*, 1993). En todos ellos se pone de manifiesto la formación de alunita y su relación con las mineralizaciones de oro. Todos estos ejemplos explican la formación de alunita en relación con dos tipos de procesos: uno primario con participación de aguas magmáticas enriquecidas en sulfuros y uno secundario con participación de aguas meteóricas o marinas (Rye *et al.*, 1992; Rye, 1993). Aunque todos los trabajos citados están orientados al estudio de las diversas mineralizaciones de interés económico asociadas a este tipo de alteración, en este trabajo se alude casi exclusivamente a la alunita debido a su interés geoquímico, ya que es un mineral característico

de las paragénesis minerales formadas en diversos procesos de alteración ácido-sulfato (Rye *et al.*, 1992). La alunita $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$ ofrece cuatro lugares de emplazamiento de isótopos estables analizables (δD , $\delta^{18}O_{SO_4}$, $\delta^{18}O_{OH}$ y $\delta^{34}S$), por tanto, el análisis de los isótopos estables de ésta permite reconocer el ambiente de formación y además ofrece información sobre el origen de las especies, procesos, condiciones fisicoquímicas y temperaturas de formación (Bethke, 1984; Rye *et al.*, 1989, 1990, 1991 y 1992; Alpers *et al.*, 1992; Wasserman *et al.*, 1992; Rye, 1993; Stoffregen *et al.*, 1994). La aparición del oxígeno en ambos lugares (SO_4 y OH) es de particular interés en la aplicación de la alunita como geotermómetro de mineral único (Pickthorn y O'Neil, 1985). Así mismo, la presencia de potasio en la estructura de la alunita hace que ésta sea susceptible de ser datada mediante el método de K-Ar.

El interés económico de los depósitos de oro y otros metales asociados a la alunita en este tipo de alteraciones ha promovido la existencia de numerosos trabajos en los que se estudian las condiciones fisico-químicas que han dado lugar a la formación de estos yacimientos. En cambio, el reciente planteamiento de la problemática sobre residuos radiactivos hace que aún sean pocos los trabajos donde el estudio de estas alteraciones ácido-sulfato se encuentren focalizado hacia la estabilidad del material bentonítico y sus variaciones fisicoquímicas como resultado de la neutralización del avance del frente de alteración ácida. No obstante, la relativa proximidad de la puesta en funcionamiento de los distintos métodos de almacenamiento de residuos ha

motivado la aparición en los últimos años de estudios sobre la estabilidad de la barrera bentonítica en condiciones de pH bajos. De Putter *et al.* (2000) estudian las modificaciones químicas y mineralógicas de un material arcilloso rico en arenas en el cual la progresiva neutralización de un fluido ácido percolante da lugar a la neoformación secuencial de jarosita, óxidos de hierro, sulfatos y oxihidróxidos de aluminio (alunita), yeso y óxidos de hierro y manganeso. Estas mineralogías neoformadas (jarosita, óxidos de hierro, geles silico-aluminosos, etc) son minerales con una gran área superficial y/o fases amorfas que juegan un importante papel en la inmovilización de los contaminantes radiactivos. Con objeto de estudiar un análogo natural más representativo del quimismo de la barrera, se han realizado una serie de estudios en el material escogido como tal para el AGP español (bentonita de Cabo de Gata). En dicha bentonita se han realizado una serie de estudios sobre las variaciones sufridas por ésta debido a la percolación de soluciones ácidas (Martínez *et al.*, 1998d; Pelayo *et al.*, 1999a y b; Martínez *et al.*, 2000a; Pelayo *et al.*, 2000) y sobre los cuales va a estar fundamentada la presente Memoria.

Como se ha ido mencionando a lo largo de este capítulo, las variaciones fisicoquímicas de la barrera dependen en menor o mayor grado del quimismo de la roca análoga a ésta, de la composición de los fluidos del sistema, de la temperatura, del tiempo, etc. Por tanto, para poder tener un modelo representativo de los procesos que pueden ocurrir en la barrera, los análogos

estudiados han de ser lo más representativo posible de las condiciones que se espera encontrar durante el AGP.

I.3 Análogos Naturales. El análogo de Cabo de Gata.

Cuando no es posible determinar el comportamiento y evolución de un sistema debido a las dimensiones de alguna o de todas sus variables, se recurre al estudio de un sistema análogo en el cual la dimensión de las variables se encuentre ajustada a los medios de análisis.

La presente Memoria está ubicada dentro de un proyecto que pretende conocer el comportamiento y evolución del AGP de residuos radiactivos de alta actividad. Por tanto, el AGP es el sistema a evaluar. Como ya se ha dicho, este almacenamiento ha de ser lo suficientemente seguro como para evitar la fuga de residuos durante un tiempo no inferior a 10^5 años (Brookins, 1984). Se puede observar que la variable tiempo tiene unas dimensiones difícilmente manejables. Este problema se puede subsanar buscando algún sistema en la naturaleza que haya estado operando durante un tiempo igual o mayor al estimado para el sistema de estudio. Por otro lado, el análogo debe ser lo suficientemente representativo del sistema que se evalúa. Para ello las variables en el sistema análogo han de presentar unas características cualitativas y cuantitativas similares a las variables del problema que se desea estudiar.

Es evidente que en la naturaleza es difícil encontrar un sistema representativo del sistema artificial que se pretende crear para el

almacenamiento. Si bien, el sistema de estudio se puede desglosar en subsistemas; es decir, cabe la posibilidad de estudiar de forma individual cada una de las variables del almacenamiento y posteriormente buscar situaciones en la naturaleza en que dichas variables que sean análogas a del sistema que se pretende modelizar.

Desde que se planteó la problemática del almacenamiento de residuos radiactivos se han realizado diversidad de estudios con el objetivo de conocer la estabilidad y la durabilidad de éste. Dichos estudios han sido realizados tanto en laboratorio como mediante análogos naturales. Es evidente que mediante las experiencias de laboratorio se posee mayor control sobre las variables que se miden, ya que se diseñan sistemas sencillos que impidan solapamientos e interferencias entre las distintas variables. Además la posibilidad de realizar medidas a lo largo de los diferentes estadios de evolución del experimento permite la realización de un estudio cinético de dicho problema. El medio natural, en la mayoría de los casos, no permite llevar a cabo este control sobre el sistema, lo que impide *a priori* la realización de una cinética que pasa por reconocer los diferentes estados de equilibrio que se han dado en el sistema (suponiendo que se preserven como metaestables alguno de ellos) y por la datación de éstos. Sin embargo, el estudio de los procesos naturales presenta importantes ventajas sobre los estudios de laboratorio como son la escala de tiempo en la que han tenido lugar los procesos geológicos, así como el estudio del medio concebido como un sistema complejo en el que están presentes

todos los procesos que han interaccionado para formarlo. Todo ello hace que este tipo de estudios sean mucho más representativos de los procesos que han cooperado en la evolución del sistema.

Con objeto de hacer el estudio de la problemática del almacenamiento más manejable, éste se ha subdividido en el estudio mediante análogos naturales de las diferentes capas que conforman la barrera. De este modo, existen trabajos que se centran principalmente en el comportamiento de la matriz vítrea que engloba el material radiactivo dentro del contenedor. En esta línea estarían los trabajos realizados por Zielinski (1980), Dickin (1981), Crovoisier *et al.* (1987), Crovoisier *et al.* (1992), Magonthier *et al.* (1992), Kamei *et al.* (2000), entre otros. En otro grupo están los trabajos que estudian diferentes aspectos del comportamiento de la barrera arcillosa que recubre al contenedor y entre los cuales se encuentran los estudios realizados por Bouchet *et al.* (1999), Pellegrini *et al.* (1999), Pourcelot y Gauthier-Lafaye (1999), De Putter *et al.* (2000), Martínez *et al.* (2000b), Pelayo *et al.* (2000), entre otros. Un tercer grupo, estudia el avance de la alteración mediante la determinación de un gradiente de concentración de los diferentes elementos mayoritarios, minoritarios y traza como consecuencia de dicho avance. Dentro de este grupo se ubican otros estudios que suponen que el contenedor ha dejado escapar material radiactivo y analiza el comportamiento de éste dentro de la barrera arcillosa, por ejemplo Hidaka y Gauthier-Lafaye. (2000) estudian

la migración y distribución de REE, Th, entre otros, en el reactor de fisión natural de Oklo como análogos de los elementos radiogénicos.

Todos estos trabajos ponen de manifiesto que existe un conocimiento amplio del comportamiento de la barrera gracias al estudio de los análogos naturales, sin embargo son escasos los trabajos realizados mediante esta metodología en la bentonita que va a sellar el almacenamiento. En este sentido, en la mayoría de los trabajos comentados el material análogo a la barrera bentonítica difiere bastante del concepto y las propiedades del material barrera, pues en muchos casos los porcentajes de minerales de la arcilla no son suficientemente altos o el tipo de mineral de la arcilla mayoritario no siempre es esmectita. En la presente Memoria, el comportamiento de la barrera bentonítica ha sido estudiada en la misma bentonita que ha sido propuesta para el almacenamiento en el concepto español.

La bentonita estudiada se encuentra en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería). Dicha región constituye un excelente laboratorio natural para el estudio de los diferentes procesos geológicos, entre los que a continuación se enumeran los más relevantes:

- En primer lugar, se trata de una región en la que los procesos volcánicos acaecidos son relativamente recientes, encontrándose diferentes grados de alteración de la roca primogénica que

permite el seguimiento geoquímico de las distintas etapas de los procesos de alteración.

- En segundo lugar, dicho volcanismo es el resultado de una tectónica distensiva que ha favorecido que los materiales de la zona se encuentren estratigráficamente ordenados, facilitando de este modo el estudio de las relaciones entre ellos.
- La alta tasa de sedimentación arrecifal que tuvo lugar durante los últimos estadios de la actividad volcánica ha contribuido a la preservación de las secuencias volcano-sedimentarias, permitiendo conocer su evolución en el tiempo.
- Por último, la gran variedad de procesos (volcanismo, hidrotermalismo y sedimentarios), así como la interacción con fluidos de diversas naturalezas (aguas meteóricas, marinas, magmáticas, fumarolas), permiten realizar estudios de muy diversa índole dentro del campo de los procesos geoquímicos.

Esta variedad de condiciones es la responsable de que se hallen los yacimientos bentoníticos sometidos a diversidad de condiciones: cortados por intrusiones ígneas, en zonas de intensa fracturación y disponibilidad de fluidos, en zonas donde se han dado procesos hidrotermales muy intensos (alteraciones ácido-sulfato), bajo el efecto de la presión de potentes series

carbonatadas y/o de rocas volcánicas masivas superpuestas, etc. Es por todas estas razones por las que se ha elegido a la región volcánica de Cabo de Gata como lugar idóneo para la realización del estudio de las condiciones de estabilidad de la barrera sometida a diferentes condiciones de estrés.

I.4 La bentonita de Cabo de Gata. Antecedentes.

Son muy numerosos los trabajos realizados sobre los materiales bentoníticos de la región de Cabo de Gata, en la cual se hayan descritos más de 30 afloramientos de bentonita, formados a partir de los distintos tipos de rocas volcánicas de la zona. Los primeros estudios datan de finales de la década de los cuarenta (González García y Martín Vivaldi, 1949; Aleixandre, 1949). A partir de entonces se incrementa notablemente el número de publicaciones en las que se realizan principalmente la caracterización mineralógica y técnica de estos materiales (Martín Vivaldi *et al.*, 1956; Mackenzie, 1957; Linares, 1963, entre otros). Según estos autores, la formación de las bentonitas se produce por una alteración hidrotermal de rocas volcánicas ácidas, dacitas y riolitas. Proceso que requiere la movilización de sílice, hierro, alcalinos y alcalinotérreos, así como aporte de aluminio y en algunos casos magnesio.

Es a partir de la década de los setenta cuando se inicia el estudio sistemático de la génesis y geoquímica de las bentonitas y de los materiales originales (Linares *et al.* 1972; Reyes *et al.* 1974; Augustin, 1973; Reyes, 1977; Caballero *et al.* 1983; Linares, 1985; Caballero, 1985). Estos autores concluyen

que las bentonitas neoformadas por alteración hidrotermal de las rocas volcánicas, presentan gran variabilidad composicional achacable al quimismo de la roca madre y de la solución hidrotermal, al grado de alteración de la roca y las temperaturas de formación.

Por otra parte, Caballero (1985) concluye que la sílice y el hierro parecen estar relacionados con la composición química de la roca original, mientras que sodio y magnesio se relacionarían con la naturaleza de la solución hidrotermal, que debió tener una composición clorurada-sulfatada-sódica y ser ligeramente ácida o neutra y la cual debió enriquecerse en magnesio por su interacción con los materiales del zócalo, rico en dolomías y arcillas ilítico-cloríticas.

Otra característica de las bentonitas de Cabo de Gata es su diversidad de coloración, que va de tonos blancos, amarillos, verdosos, grisáceos, rojos, etc. Ello es debido a la concentración de diversos elementos traza tales como Co y Cr entre otros, que quedan fijados en las bentonitas durante los procesos de alteración (Linares *et al.* 1972).

En general, la mineralogía de las bentonitas de Cabo de Gata se caracteriza por altos porcentajes en filosilicatos (86%), seguido de plagioclasa, cuarzo y calcita. Ocasionalmente pueden presentar altos contenidos de tridimita y zeolitas (Reyes *et al.* 1987).

La fase esmectítica compone casi exclusivamente la fracción fina, pudiendo estar presente en pequeñas cantidades la illita e interestratificados illita-montmorillonita. En algunos yacimientos pueden aparecer de forma importante zeolitas tipo mordenita (16%) (Caballero *et al.*, 1985a; Linares *et al.*, 1993).

En relación al quimismo de las bentonitas se puede decir que son más silíceas y férricas hacia el sur de la región. A su vez, son menos magnésicas y sódicas debido a las diferencias químicas de las soluciones hidrotermales que actuaron en cada zona. En general, el grado de alteración de las bentonitas parece disminuir de norte a sur (Caballero, 1985).

El estudio de los elementos traza de las bentonitas ha puesto de manifiesto que su contenido está muy relacionado con el tipo de roca original y el grado de alteración, lo que apoya la buena correlación entre los porcentajes de minerales primarios ferromagnesianos y el contenido en elementos pesados. Además, las bentonitas con altos contenidos en esmectitas presentan altas concentraciones relativas de estos elementos pesados (Linares *et al.*, 1987).

El origen hidrotermal de los materiales bentoníticos de Cabo de Gata se pone de manifiesto en diversos trabajos (Linares, 1985; Caballero *et al.*, 1985b; Reyes *et al.*, 1978a; Leone *et al.*, 1983). De esta forma se establece que la alteración de los materiales volcánicos se produjo por la acción de aguas meteóricas. Éstas si infiltraron a favor del sistema de fisuras que impera en la

región, siguiendo una trayectoria norte-sur en dirección al mar. Las soluciones se calentaron por acción de gradiente geotérmico a la vez que fueron modificando su quimismo por interacción con los materiales que atravesaban. El ascenso de estas soluciones entre 40 y 70°C y su puesta en contacto con los distintos niveles cineríticos porosos provocó la alteración de éstos a bentonita.

Todos estos estudios contribuyeron al establecimiento de las condiciones de formación de las esmectitas de la región. Linares *et al.* (1987) establecen una secuencia de alteración por la cual los materiales andesíticos darían lugar primeramente a beidellitas ricas en Fe y finalmente a montmorillonita. Los materiales dacíticos se transforman en beidellitas con Fe al comienzo y en beidellitas y montmorillonitas al final de la alteración y los materiales riolíticos se transforman en beidellitas y montmorillonitas.

Estudios experimentales más recientes han puesto un especial énfasis en el estudio de parámetros cuantitativos. Delgado (1993) realizó un detallado estudio isotópico de los procesos implicados en la génesis de las bentonitas. Cuadros (1994) dedicó un amplio estudio a la cinética de la reacción de transformación de la esmectita en ilita. Cuadros *et al.* (1999) trabajaron sobre una esmectita sintetizada a partir de toba volcánica y estudiaron su mecanismo de formación a partir de los valores de $\delta^{18}\text{O}$. Por su parte, de la Fuente (2000), ha estudiado la síntesis de esmectita y sus mecanismos de formación a partir de la alteración experimental de una toba volcánica bajo diferentes condiciones, así como las relaciones espaciales entre ambos materiales.

I.5 Objetivos

Los objetivos que se ha pretendido cubrir a lo largo de la presente

Memoria son:

- Estudio de los cambios químicos y mineralógicos sufridos por la bentonita bajo el efecto de lixiviado ácido.
- Estudio de los cambios mineralógicos, químicos e isotópicos sufridos por la bentonita sometida a un incremento de temperatura.
- Estudio de los procesos químicos y mineralógicos (cementaciones, pérdida de masa, entre otros) que tienen lugar en las diversas zonas de interfase que aparecen en los casos citados. Analogías y diferencias entre ambos, comparación con una zona de interfase en la que no ha tenido lugar ninguno de estos procesos.

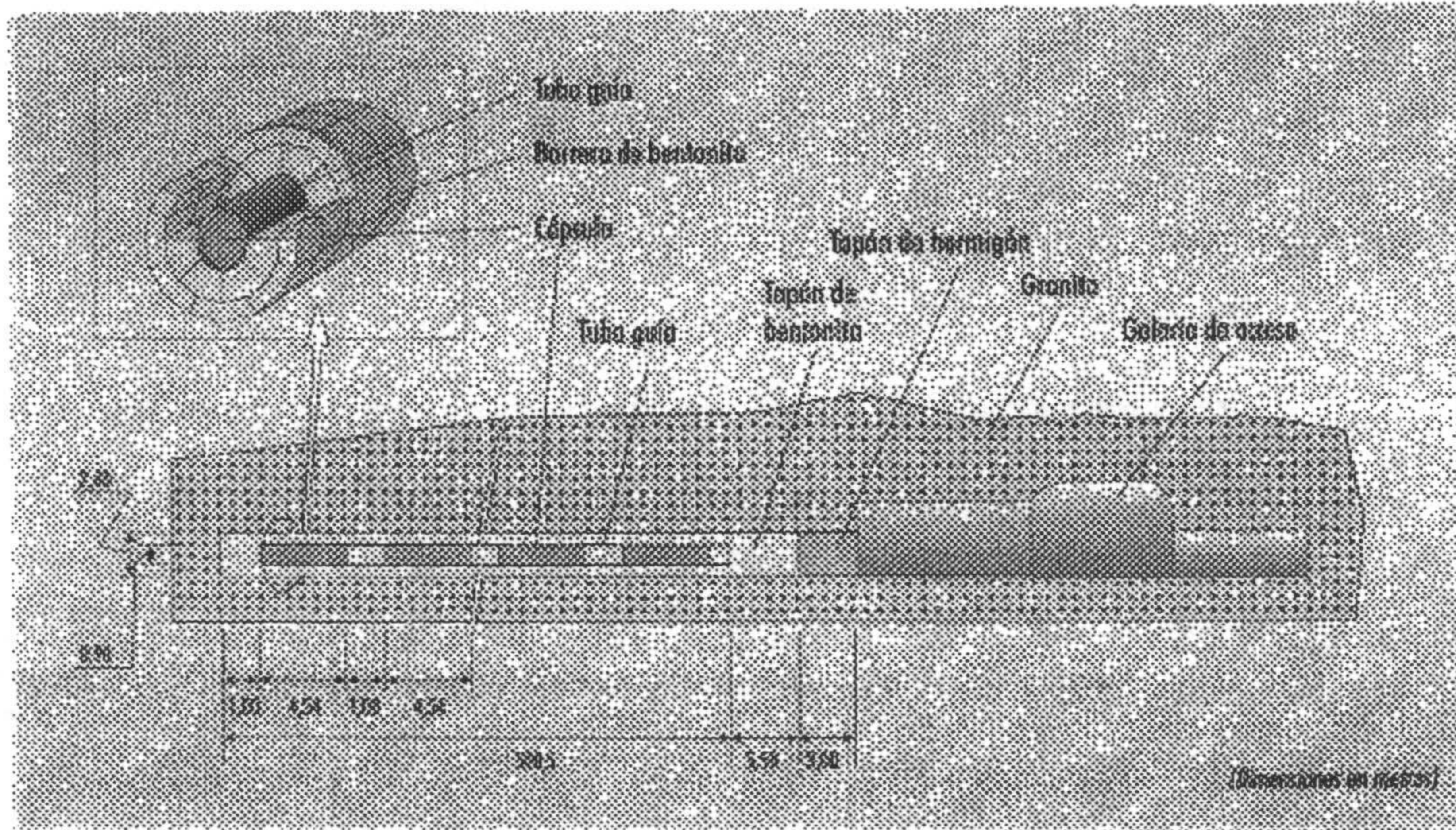


Figura I.1. Almacenamiento multibarrera en granito según el concepto español (FEBEX, 1997).

2. ENCUADRE GEOLÓGICO

Capítulo 2

ENCUADRE GEOLÓGICO

II.1 Contexto Geológico General

El conjunto volcánico de Cabo de Gata forma un área triangular entre la falla de Carboneras y la costa, desde Cabo de Gata hasta la zona del castillo de Macenas, entre Carboneras y Mojácar. Comprende la alineación montañosa de la Sierra del Cabo de Gata, la Serrata de Níjar y la parte meridional de Sierra Cabrera. Su extensión coincide en gran medida con la del parque natural del Cabo de Gata-Níjar, y está comprendida en las hojas 1059 (Cabo de Gata), 1060 (El Pozo de los Frailes), 1046 (Carboneras), 1031 (Sorbas) y 1032 (Mojácar) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50000 (figura 2.1).

En la región de Cabo de Gata la sucesión volcano sedimentaria está constituida por dos conjuntos litológicos (Serrano y Donoso, 1989). Se trata de un conjunto inferior volcano-sedimentario de edad Mioceno Medio y otro sedimentario postvolcánico de edad mioceno superior (Tortonense superior principios del Messiniense), cuya característica principal son las construcciones arrecifales (Dabrio y Martín, 1978; Esteban y Giner, 1980; Dabrio *et al.*, 1981; 1985; Esteban, 1988; Martín *et al.*, 1989; Martín y Braga, 1990; Franseen y Manckiewicz, 1991; Riding *et al.*, 1991; Martín *et al.*, 1993; Braga *et al.*, 1996b; Franseen *et al.*, 1998). Estas construcciones arrecifales coronan gran parte de

los edificios volcánicos. A partir ellas se pueden inferir condiciones de batimetría, nivel del mar, salinidad, luz, temperatura, entre otras (Esteban, 1979; Martín y Braga, 1994; Braga y Martín, 1996a; Martín *et al.*, 1996; Betzler *et al.*, 1997; 1998). Variaciones en estas condiciones pueden producir alteraciones secundarias que afectan directamente a los materiales del conjunto inferior (volcano-sedimentario). El conocimiento de estas condiciones contribuyen a la comprensión de los procesos de alteración que inciden sobre los materiales volcánicos.

El magmatismo Neógeno del SE de España está asociado con procesos postcolisionales del orógeno Alpino Bético-Rifeño. Estas rocas magmáticas son conocidas como provincia volcánica de Alborán, la cual ocupa una extensión lineal entre 500 y 600 Km, con una distribución espacial SO-NE desde el N de África hasta el SE de España. El periodo de actividad volcánica Neógena comenzó hace 20 m.a. y terminó hace 2 m.a. Bellon (1976), Bellon *et al.* (1983), Di Battistini *et al.* (1987), Hernández y Bellon (1985) y Hernández *et al.* (1987). La mayoría de estos materiales están bajo el mar, aflorando en el SE de España y NE de Marruecos (figura 2.2). En el SE de España, los productos magmáticos más relevantes incluyen diques máficos toleíticos, rocas ácidas calco-alcalinas a shoshoníticas de origen anatéctico, rocas ultrapotásicas y las rocas de una serie calco-alcalina típica que forman la Sierra de Cabo de Gata donde se encuentran emplazados los afloramientos en esta memoria. Estos complejos calco-alcalinos de gran volumen conforman la Sierra de Gata con

un área de 175 Km² continuos de rocas volcánicas y con secciones de algunos cientos de metros de espesor. Las rocas ultrapotásicas y basaltos alcalinos son generalmente más jóvenes (Messiniense-Plioceno) que los complejos calcoalcalinos miocénicos y ocurren predominantemente al norte y al sur de la provincia volcánica de Alborán, estando los complejos calco-alcalinos centrados entre ambos. La diferencia de edad y la distribución regional de ambos tipos de volcanismo, junto con las composiciones químicas y mineralógicas de ambos, sugieren dos regímenes magmáticos diferentes:

1. Magmatismo generado en áreas o en etapas de máxima extensión, lo que favorece una mayor tasa de fusión parcial y por tanto una mayor participación del componente empobrecido (peridotita) y que da lugar a las series toleítica y calco-alcalina.
2. Magmatismo generado en zonas donde la extensión no fue tan intensa, produciendo fundidos de menor grado de fusión parcial, que en su mayor parte quedaron atrapados en zonas superiores del manto, produciendo sectores con enriquecimientos extremos en el manto y quizá en la corteza inferior. En etapas posteriores de extensión localizada (e.g. grandes fracturas profundas) junto con la circulación de fluidos producen la fusión parcial de esta zona enriquecida y el ascenso de los magmas potásicos, dando lugar a las series más enriquecidas (shoshoníticas y ultrapotásicas).

Es importante señalar que los magmas calco-alcalinos de alto contenido en potasio del sector situado al N de Cabo de Gata son esencialmente de origen cortical, anatético (magmas tipo S), mientras que la serie calco-alcalina de Cabo de Gata es esencialmente derivada del manto (o por fusión parcial de productos del manto), con una pequeña participación de la corteza (magmas de tipo I), Fernández Soler, 1992.

Los dos afloramientos objeto de este estudio están englobados dentro de los productos magmáticos generados en la zona central de la provincia volcánica de Alborán (Sierra de Gata), por tanto, pertenecen a una serie calco-alcalina donde podemos encontrar desde andesitas basálticas hasta riolitas (Fúster *et al.*, 1965; Páez Carrión y Sánchez Soria, 1965; Bellon, 1976; Bordet, 1985).

La génesis del magmatismo Neógeno del SE Español ha sido ligada tradicionalmente a un proceso de subducción de la corteza oceánica que se generó en el mar de Alborán a finales del Oligoceno (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980). Estudios posteriores (Fernández Soler, 1987; 1992; Fernández Soler y Muñoz, 1988; Zeck *et al.*, 2000) relacionan dicho magmatismo con un proceso de delaminación litosférica posterior al engrosamiento continental colisional del orógeno Bético-Rifeño. Esta delaminación causa los intensos procesos extensionales en el dominio de Alborán, y como consecuencia la fusión parcial del manto litosférico, la circulación de fluidos metasomatizantes

y quizá el contacto entre la capa metasomatizada del manto litosférico con el manto astenosférico.

Basándose en los datos geocronológicos disponibles (K/Ar sobre la muestra total), Bellon (1983) y Di Battistini (1987) establecen que el volcanismo de Cabo de Gata se puede dividir en dos grupos diferentes: un conjunto inferior de edad \sim 14-10 m.a. (Mioceno Medio a Tortoniense Inferior) y un conjunto superior de edad \sim 9-7,5 m.a. (Tortoniense Superior). Actualmente, estudios realizados con datos geocronológicos más exactos ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en biotita), muestran que el periodo de actividad volcánica en la región de Cabo de Gata tiene lugar entre los 12 y los 10,5 m.a., que el conjunto inferior tiene una edad \sim 12-11,5 m.a. y que el conjunto superior tiene una edad de \sim 11-10,5 m.a. La edad media de conjunto inferior es de 11,75 m.a. y la del conjunto superior de 10,7 m.a. en contraste con las dataciones anteriores basadas en geocronología K/Ar que arrojaba edades entre 15 y 7 m.a. para el volcanismo de Cabo de Gata (Zeck *et al.*, 2000). Las dataciones anteriores a estos autores se realizaban por el método de K/Ar sobre la muestra total, las cuales pueden estar afectadas de errores ya que si se ha producido un enriquecimiento en K por procesos de alteración secundarios, las edades medidas son menores de la edad real de la roca magmática. En cambio las medidas sobre biotitas por el método de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ aplicado por Zeck *et al.* (2000) no están afectadas por este error.

Las edades entre 12 y 10,5 m.a. para el volcanismo calco-alcalino de Cabo de Gata sitúa a éste de forma inequívoca como un estadio posterior a las últimas etapas de la tectónica extensiva (24-17 m.a.). Esto apoya el modelo actual de génesis de la provincia volcánica de Alborán que concluye que ésta se formó como un evento anatético de la litosfera Bética-Ligúrica bajo la influencia de una delaminación litosférica post-colisional, en detrimento del modelo anterior que explicaba el volcanismo calco-alcalino asociado a una zona de subducción.

En la región de Cabo de Gata la actividad volcánica es predominantemente extrusiva, siendo la estructura más abundante los complejos de domos, fisuralmente relacionados entre sí en acuerdo con los sistemas de fracturación regionales reconocidos. Otros productos volcánicos abundantes han sido formados en episodios piroclásticos, dando lugar a una variedad de facies que van desde coladas piroclásticas pumíticas de volumen intermedio, pobres en líticos, de morfologías tabulares y emplazadas en caliente (ignimbritas riodacíticas), a algunas coladas piroclásticas de bloques y ceniza de tipo peleano, pasando por algunas coladas piroclásticas pumíticas de pequeño volumen canalizadas, de composición andesítica o dacítica, emplazadas en frío. Las unidades de coladas piroclásticas están relacionadas a otras facies como diferentes tipos de depósito de *surge* y brechas co-ignimbríticas. Las unidades mayores de coladas piroclásticas están relacionadas a la formación de grandes calderas de colapso gravitacional (e.g. Rodalquilar).

Los depósitos piroclásticos de caída no son muy abundantes. Otras facies volcánicas incluyen edificios propios de actividad estromboliana y algunas unidades de origen hidromagmático (depósitos de *base-surge* y facies relacionadas). El análisis de facies de muchas de las unidades volcano-estratigráficas indica que buena parte del magmatismo de Cabo de Gata se desarrolló en condiciones submarinas o costeras lo que está en acuerdo con la presencia de intercalaciones de sedimentos marinos entre las rocas volcánicas, (Fernández Soler, 1992).

Como consecuencia de la actividad volcánica, la alta fracturación de la zona y la porosidad de los materiales piroclásticos (factores que favorecen la circulación de fluidos), durante el Mioceno se desarrollaron una serie de sistemas hidrotermales simultáneos a la emisión de las rocas volcánicas. Estas alteraciones en función del quimismo de los fluidos circulantes (agua meteórica, marina o juvenil), de la temperatura y del quimismo de la roca alterada (e.g. presencia de sulfuros) dan lugar a diversos tipos de alteración hidrotermal. Linares (1985) reconoce dos tipos de alteraciones hidrotermales en función de la mineralogía: una cuyos minerales principales son caolinita, jarosita y alunita, y otra cuyo mineral característico es la esmectita. A su vez, y atendiendo a la génesis de dichas alteraciones hidrotermales, Fernández Soler (1992) divide las alteraciones hidrotermales en tres tipos fundamentales: alteraciones de rango menor, grandes áreas de alteraciones y mineralizaciones y

formación de yacimientos de bentonita. Los dos últimos grupos de alteraciones han sido descritos por diversos autores (eg. Linares, 1985).

En el primer grupo de alteraciones descrito por Fernández Soler (1992) entrarían todas aquellas alteraciones de rango menor debidas a la circulación de fluidos marinos a través de poros y fracturas de las rocas volcánicas emplazadas en medio marino. Entre las alteraciones que se producen en este tipo de hidrotermalismo estarían la hidratación de vidrios volcánicos, la perlitización, intercambio de H₂O por alcalinos, etc. (Fisher y Schmincke, 1984) llegando en algunas zonas a alteraciones texturales y composicionales de mayor intensidad (cloritización de ferromagnesianos, carbonatación, albitización, entre otras) descritas por Páez Carrión y Sánchez Soria (1965).

El segundo grupo de alteraciones hidrotermales según Fernández Soler (1992) que coincide con el primero descrito por Linares (1985) ha sido ampliamente estudiado tanto por su interés económico (e.g. mineralizaciones de oro) Friedrich, 1960; Lodder, 1966; Martín Vivaldi *et al.*, 1971; Puy *et al.*, 1974; Cuevas *et al.*, 1989; Arribas, 1993; Arribas *et al.*, 1988; 1989; 1995; Cunningham *et al.*, 1990; Rytuba *et al.*, 1988, 1990, como por su importancia desde el punto de vista de análogo natural (Martínez *et al.*, 1998b; 2000a; Pelayo *et al.*, 1999a; 2000), ya que en estas zonas de alteración hidrotermal se producen lixiviados de carácter ácido (alteraciones ácido-sulfato) que pueden modificar las propiedades fisico-químicas de los materiales colindantes. En nuestro caso la alteración de material bentonítico por dichos lixiviados permite

conocer la estabilidad de éste material. Como se describe a lo largo de la memoria, la presencia de sulfuros (e.g. pirita) en las rocas volcánicas y su alteración hidrotermal (e.g. formación de alunita y jarosita) dan lugar a una caída en el pH de las soluciones en equilibrio que provocan variaciones fisico-químicas en la bentonita, siendo el conocimiento de estas variaciones uno de los objetivos principales de este estudio. Atendiendo a su génesis, estas grandes áreas de alteraciones y mineralizaciones, surgen en zonas con sistemas de circulación hidrotermal (epitermal) mediante celdas convectivas, en las que el elemento fluido móvil puede ser agua meteórica o marina con participación de aguas juveniles, pudiendo llegar dichos fluidos a temperaturas entre 400 y 500°C. Estos sistemas hidrotermales fueron favorecidos por la existencia de sistemas de fracturación en algunos casos creados por la formación de calderas volcánicas (e.g. Caldera de Rodalquilar descrita por Arribas *et al.*, 1995).

Un último grupo de alteraciones hidrotermales descritos en Cabo de Gata son los yacimientos de bentonita cuyo interés económico está ligado al amplio espectro de aplicabilidad de dichos materiales (industrias químicas, farmacéuticas, alimentación, ingeniería civil, ingeniería industrial, etc). Esta aplicabilidad viene avalada por el amplio rango de propiedades fisico-químicas del material bentonítico: adsorción de agua, plasticidad, conductividad térmica e hidráulica, etc. (Pusch, 1982; Mott, Hay y Anderson, 1984; Pusch y Carlsson, 1985). El proceso hidrotermal de la bentonitización y la caracterización de dichas bentonitas en Cabo de Gata ha sido ampliamente estudiado por

Linares, 1963; 1985; Linares *et al.*, 1972; 1987; 1993; Reyes, 1977; Reyes *et al.*, 1974; 1978a; 1978b; 1979a; 1979b; 1979c; 1980a; 1980b; 1981a; 1981b; 1987; Leone *et al.*, 1983; Caballero, 1982; 1985; Caballero *et al.*, 1983; 1985a; 1985b; 1986; 1991 y 1992; Delgado *et al.*, 1993; Delgado, 1993.

Básicamente, el proceso de bentonitización en Cabo de Gata consiste en la hidrólisis de los materiales porosos volcánicos por soluciones de origen meteórico recalentadas a temperaturas entre 40°C (Serrata de Níjar) y 70°C (Sierra de Gata) (Leone *et al.*, 1983), pudiéndose llegar en zonas muy concretas (zonas de efecto térmico) a temperaturas entorno a 100°C (Delgado, 1994; Martínez *et al.*, 1998a; Martínez, 1999). Caballero *et al.* (1985b) distingue dos tipos de composición para las soluciones que participan en el proceso de bentonitización: unas bicarbonatadas cálcicas que actúan al norte de Cabo de Gata y otras cloruradas sódicas que actúan principalmente en la Serrata de Níjar y la zona sur. Durante el proceso de bentonitización se producen importantes pérdidas de masa y volumen Linares (1985).

Los afloramientos estudiados en esta memoria, El Toril y Cala del Tomate, se encuentran enclavados dentro del área volcánica de los Frailes (Pozo de los Frailes-San José-Isleta) donde el elemento geográfico distintivo es el edificio volcánico de los Frailes (493 m). En el siguiente apartado se describe la estructura general de dicha área basada en el trabajo de Fernández Soler (1998).

II.2 Estructura general del área de los Frailes

Los dos afloramientos considerados se sitúan en el sector central del complejo volcánico de Cabo de Gata. Esta zona ha sido objeto de diversos estudios petrológicos y cartográficos de entre los que destacan Fúster *et al.* (1965), Bordet (1985), Di Battistini *et al.* (1987), Cunningham *et al.* (1990), Rytuba *et al.* (1990) y Fernández Soler (1987, 1992 y 1998). Cartografías geológicas de este sector aparecen en los trabajos mencionados anteriormente así como en los mapas de la serie MAGNA del IGME (1981), y destaca especialmente Arribas (1993).

En la figura 2.3 tomada de Fernández Soler (1992) se muestra un esquema general del área. Esta zona está limitada al N por el edificio volcánico de la gran Caldera de Rodalquilar, formado por rocas de composición dacítica-riolítica (Rytuba *et al.*, 1990; Arribas, 1993, 1995) y generalmente muy afectadas por alteración hidrotermal. Bordet (1985), denomina a este conjunto como grupo volcánico "C", que según este autor es de tipo "potásico". Realmente, este enriquecimiento en potasio se debe sólo y exclusivamente a procesos de alteración hidrotermal. Este edificio pertenece al conjunto volcánico superior mencionado en el apartado anterior y por tanto se trataría, en principio de un elemento volcánico relativamente joven en la estructura de Cabo de Gata.

En el sector central de la sierra de Cabo de Gata, al sur de la Caldera de Rodalquilar, los materiales del conjunto volcánico inferior forman cuatro unidades principales, que son, de muro a techo (Fernández Soler, 1998):

1. Una unidad inferior de ignimbritas riolíticas, claramente reconocibles por su coloración blanca, y que se asocian a algunos domos riolíticos-dacíticos. Los principales afloramientos se localizan en puntos aislados a lo largo de la costa.
2. Las ignimbritas están cubiertas por andesitas anfibólicas, piroxénicas y anfibólico-piroxénicas (brechas líticas, domos, coladas, material tobáceo, etc.). Forman la mayor parte del extremo sur de la Sierra de Cabo de Gata, denominado volcanismo de "Lo Alto" por Bordet, 1985), y en su centro se ven afectadas por una intensa alteración hidrotermal a la que se relacionan algunos depósitos de Pb-Zn-Au-Ag (distrito minero de Santa Bárbara). En el sector que va del Pozo de los Frailes a San José, esta unidad comprende los llamados "Aglomerados Viejos" según Fúster *et al.* (1965), que se correlacionan con el grupo volcánico A, incluyendo el "volcán de Fuentecilla" (grupo Bb), definidos por Bordet (1985), y que son denominados "Pre-Frailes" por Fernández Soler (1987). En esta unidad se aloja el depósito bentonítico de El Toril.

3. Sobre la unidad de Pre-Frailes se sitúa otra que llamaremos Frailes-1 (que aflora en toda la base del cerro de los Frailes). La estructuración de esta unidad es extremadamente caótica. Está formada por una serie de brechas líticas y pumíticas desordenadas, tobas, lavas masivas, y algunos niveles sedimentarios marinos, de disposición irregular, que son especialmente abundantes hacia el techo de la serie. Todos estos materiales están asociados a algunos cuerpos masivos (domos) de mayor continuidad lateral reconocible. Esta disposición ha sido originada probablemente por el hundimiento de una caldera (Cunningham *et al.*, 1990; Arribas, 1993). Las edades radiométricas (K/Ar) para esta unidad varían desde 12,2 a 10,8 m.a. (Bellon *et al.*, 1983; Di Battistini *et al.*, 1987). Las edades radiométricas ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) halladas para esta zona por Zeck *et al.* (2000) varían desde 10,6 a 11,9 m.a. El depósito bentonítico de Cala del Tomate se aloja en esta unidad.

4. Finalmente, las cumbres del cerro de los Frailes (493m) están constituidas por un edificio volcánico bastante más reciente, relativamente bien conservado en su morfología externa, de geometría cónica. Su litología es significativamente más máfica (Frailes-2) y las edades radiométricas (K/Ar) obtenidas por Bellon *et al.* (1983) y Di Battistini *et al.* (1987) son bastante más

recientes (en torno a 7,9-8,6 m.a.) y difieren de las obtenidas por Zeck *et al.* (2000) por el método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, las cuales no son nunca inferiores a $10,6 \pm 0,3$ m.a. Este conjunto corresponde al grupo Bb de Bordet (1985), grupo D (volcanismo "negro" de Bellon *et al.*, 1983) y a la unidad Frailes 2 de Fernández Soler (1987), tratándose de la litología más máfica del conjunto volcánico de Cabo de Gata (Toscani *et al.*, 1990).

II.3 El Toril

II.3.1 Localización geográfica

El yacimiento de bentonita de El Toril se encuentra enclavado en La Boca de los Frailes (provincia de Almería) dentro del Parque Natural de Cabo de Gata. Concretamente al norte del cerro de El Toril (domo volcánico andesítico de 174,5 m sobre el nivel del mar) en la carretera que une el pueblo de San José con la aldea de La Boca de Los Frailes, hoja 1060 del Instituto Geográfico Nacional "El Pozo de los Frailes", a escala 1:50000. Sus coordenadas X/Y UTM medidas sobre el Mapa topográfico digital de Andalucía 1:10000 (1997) son 578365/4073356.

II.3.2 Geología

El yacimiento de El Toril pertenece a la unidad de Los Frailes (Pozo de los Frailes-San José-La Isleta) y dentro de ésta, en lo que Fernández Soler (1992) describe como materiales inferiores (Pre-Frailes). Bordet (1985) las

asigna a su ciclo An. En esta zona, los materiales que afloran desde El Toril hasta la aldea del Pozo de los Frailes, corresponden a una unidad bastante extensa de andesitas "híbridas". Concretamente, se trata de rocas masivas (domos y coladas de lava) de andesitas piroxénicas muy oscuras, compuestas por una asociación de plagioclasa muy zonada y con texturas cribosas, pero siempre muy cálcica. No obstante la mineralogía original de las rocas de El Toril es difícil de determinar debido a los procesos de alteración hidrotermal que han operado en este afloramiento.

A gran escala, se puede observar que se trata esencialmente de brechas líticas muy heterométricas, entre las que se encuentran bloques masivos de mayor tamaño (centenas de metros) y zonas masivas de geometría asignable a núcleos de domos andesíticos. Se trataría de productos que responden a una actividad extrusiva. Las características petrográficas de estas rocas, esencialmente andesitas piroxénico-anfibólicas a veces con pseudomorfos de olivino, con texturas de reabsorción, las distinguen claramente de las rocas de la unidad Frailes-1 (andesitas con hornblenda verde no desestabilizada y matriz más vítrea).

Una cartografía geológica de detalle de este afloramiento ha sido realizada como parte de esta memoria (figuras 2.4 y 2.5). Se observa que el afloramiento consiste fundamentalmente en un material piroclástico masivo de geometría tabular, muy alterado (alteración hidrotermal del tipo rodalquilarización) que descansa sobre unas tobas muy bentonitizadas. Los

procesos de oxidación que se dan en el material masivo a techo de la bentonita son los causantes de los lixiviados a pH bajo que alteran dicha bentonita.

Las primeras dataciones radiométricas (K/Ar sobre muestra total) disponibles para rocas de la unidad "Los Frailes", superan los 12 m.a. (Di Battistini *et al.*, 1987; Bellon *et al.*, 1983). La edad máxima estimada es de unos 15 m.a. (Cunningham *et al.*, 1990). No obstante, dataciones radiométricas ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ sobre biotita) más recientes (Zeck *et al.*, 2000) encuentran para rocas muy cercanas al yacimiento de El Toril (X/Y UTM: 579340/4072802) una edad de $11,6 \pm 0,2$ m.a., edad sensiblemente menor al límite inferior estimado por Bellon *et al.* (1983) y Di Battistini *et al.* (1987).

II.4 Cala del Tomate

II.4.1 Localización geográfica

El yacimiento de Cala del Tomate, en realidad debería llamarse de Casa del Tomate, ya que dicha casa se encuentra justo encima del domo térmico objeto de estudio. La Cala del Tomate se encuentra hacia el suroeste de dicho afloramiento, no obstante en todo el trabajo se le seguirá denominando con el nombre que se le asignó por primera vez al afloramiento "Cala del Tomate"

El afloramiento de Cala del Tomate se encuentra ubicado en la provincia de Almería dentro del Parque Natural de Cabo de Gata en el carril que une Los Escullos con San José. El cerro del Fraile con 492,9 m al noroeste de dicho yacimiento es el accidente geográfico más importante de la zona. Las

coordenadas UTM X/Y de dicho afloramiento son: 582888/4070540 medidas sobre la cartografía digital 1:10000 realizada por el Instituto de Cartografía de Andalucía (1997). Dicho afloramiento también se ubica dentro de la hoja 1060 "El Pozo de los Frailes" a escala 1:50000 del Instituto Geográfico Nacional.

II.4.2 Geología

La cartografía geológica detallada (figuras 2.6 y 2.7) y los análisis mineralógicos realizados por Fernández Soler (1998) del afloramiento, permiten diferenciar los siguientes grupos litológicos (la numeración corresponde con la leyenda de la figura):

1. Un conjunto de materiales que constituyen el llamado edificio Frailes-2 formado por andesitas basálticas y andesitas piroxénicas de los Frailes. A estos materiales, Bellon *et al.* (1983) y Di Battistini *et al.* (1987) les asignaron una edad de ~8 m.a., mientras que Zeck *et al.* (2000) obtiene unas edades mayores para la misma zona; en torno a $10,6 \pm 0,6$ m.a.. Desde el punto de vista volcano-sedimentario, se trata de brechas de tipo estromboliano, coladas de lava y domos sumitales, carentes de alteración significativa. Son las rocas más máficas de Cabo de Gata (SiO_2 : 53-56%) y contienen cantidades bajas de K_2O (<1%). Petrográficamente se caracterizan por la presencia de fenocristales de plagioclasa, ortopiroxeno, clinopiroxeno y algo

de olivino, en una matriz microcristalina; a diferencia de andesitas piroxénicas infrayacentes, estas rocas no contienen anfíbol (leyenda 1 de las figuras 2.6 y 2.7).

Bajo el edificio Frailes-2 encontramos un conjunto de materiales más caóticos denominados Frailes-1, cuya génesis posiblemente se encuentre relacionada con el hundimiento de una caldera. Los materiales afectados por este colapso aparecen en general con geometrías bastante irregulares y discontinuas. Se han distinguido los elementos principales siguientes:

2. Materiales tobáceos y volcanosedimentarios. Los elementos volcanogénicos son de composición andesítica (andesitas con plagioclasa, hornblenda, ortopiroxeno, biotita y óxidos de Fe-Ti). Ambos materiales están intensamente bentonitizados y constituyen el material análogo a la barrera ingenieril de bentonita en el AGP. A simple vista se pueden observar fenómenos de rubefacción debido al efecto térmico del domo del Tomate. De estas tobas y sedimentos se encuentran varios niveles discontinuos alojados en diversos puntos entre las brechas de andesitas anfibólicas de Frailes-1, y un nivel de mayor potencia casi a techo de la unidad Frailes-1 (tobas intermedias). El afloramiento de tobas blanquecinas, situado al suroeste del domo de Tomate, en el que se ha realizado uno de los muestreos, está compuesto de tobas de pómez y cenizas de grano fino y

estructuración masiva. En este afloramiento se observan abundantes filones de pequeño tamaño rellenos de material fragmentario (fragmentos líticos de rocas volcánicas) de coloración más oscura que contrastan con las tobas más claras. Se trata de diques de cantos "pebble dykes" provocados por el ascenso eruptivo de productos gaseosos que arrastran a los cantos de rocas infrayacentes. Significativamente, entre los cantos encontrados se encuentran ejemplos de rocas plutónicas (Bordet, 1985)

3. Andesita piroxénica de Cala del Tomate: Andesitas oscuras ricas en vidrio, con plagioclasa, clinopiroxeno, ortopiroxeno y algo de hornblenda reabsorbida. Grado medio de alteración. Petrográficamente se diferencian bastante de las andesitas basálticas de los Frailes (Frailes-2, nº1 de la leyenda). La edad medida por Zeck *et al.* (2000) es de $10,6 \pm 0,6$ m.a. Se trata de una intrusión subvertical de geometría filoniana (dique de unos 350 m de potencia) que corta a la secuencia de andesitas anfibólicas Frailes-1. La andesita de Cala del Tomate se correspondería por tanto, con el contenedor de residuos s.s. en nuestro análogo natural.
4. Unidad inferior (Frailes-1) de andesitas anfibólicas (plagioclasa + hornblenda + ortopiroxeno + biotita + magnetita + ilmenita),

principalmente en facies brechoides (brechas de domo y de colapso), con intercalaciones de elementos tobáceos, y zonas masivas dispersas (núcleos de domo, filones, coladas de lava de mayor entidad) (leyenda a).

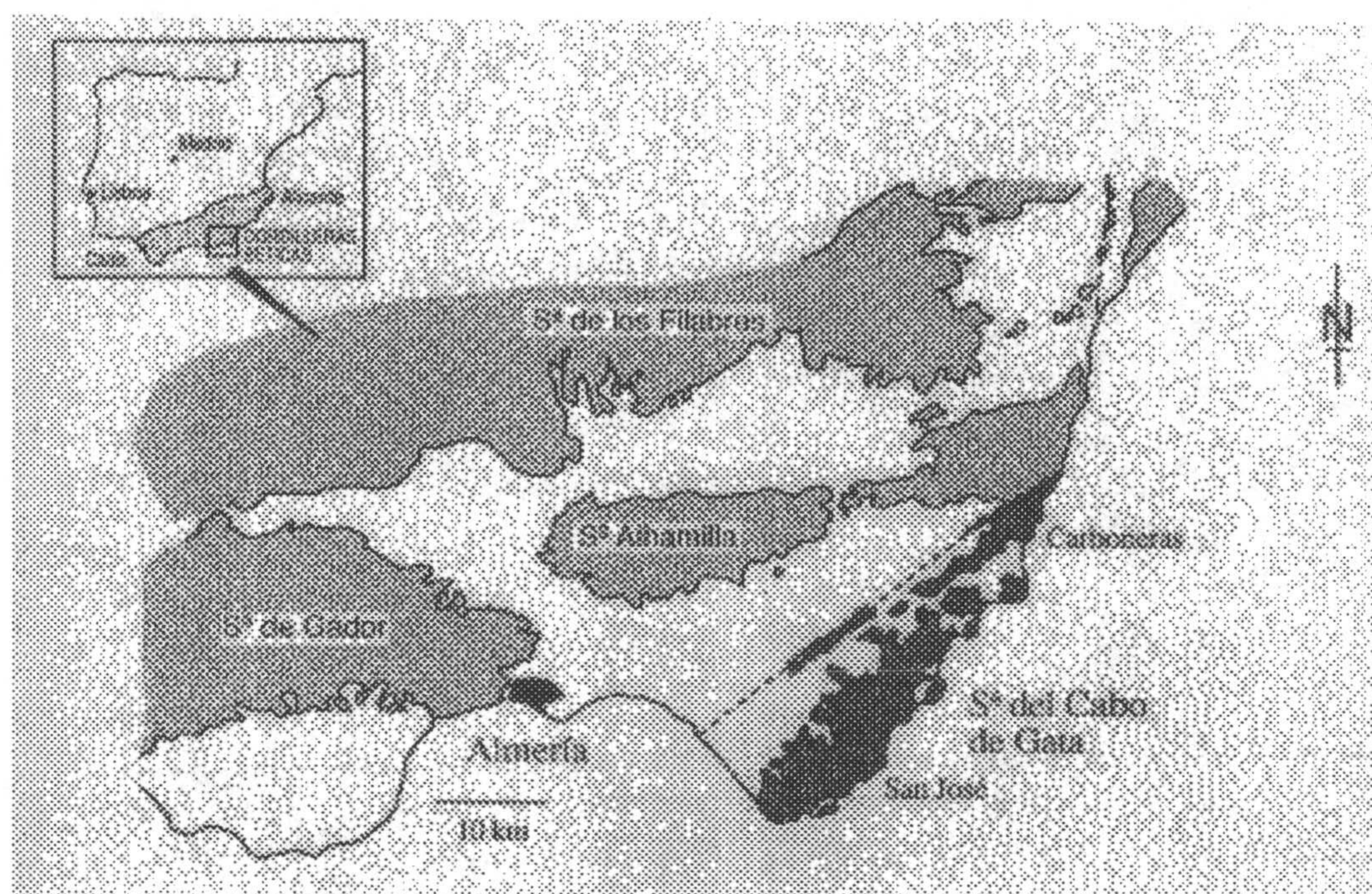


Figura 2.1. Localización geográfica de la región volcánica de Cabo de Gata señalada en gris oscuro.

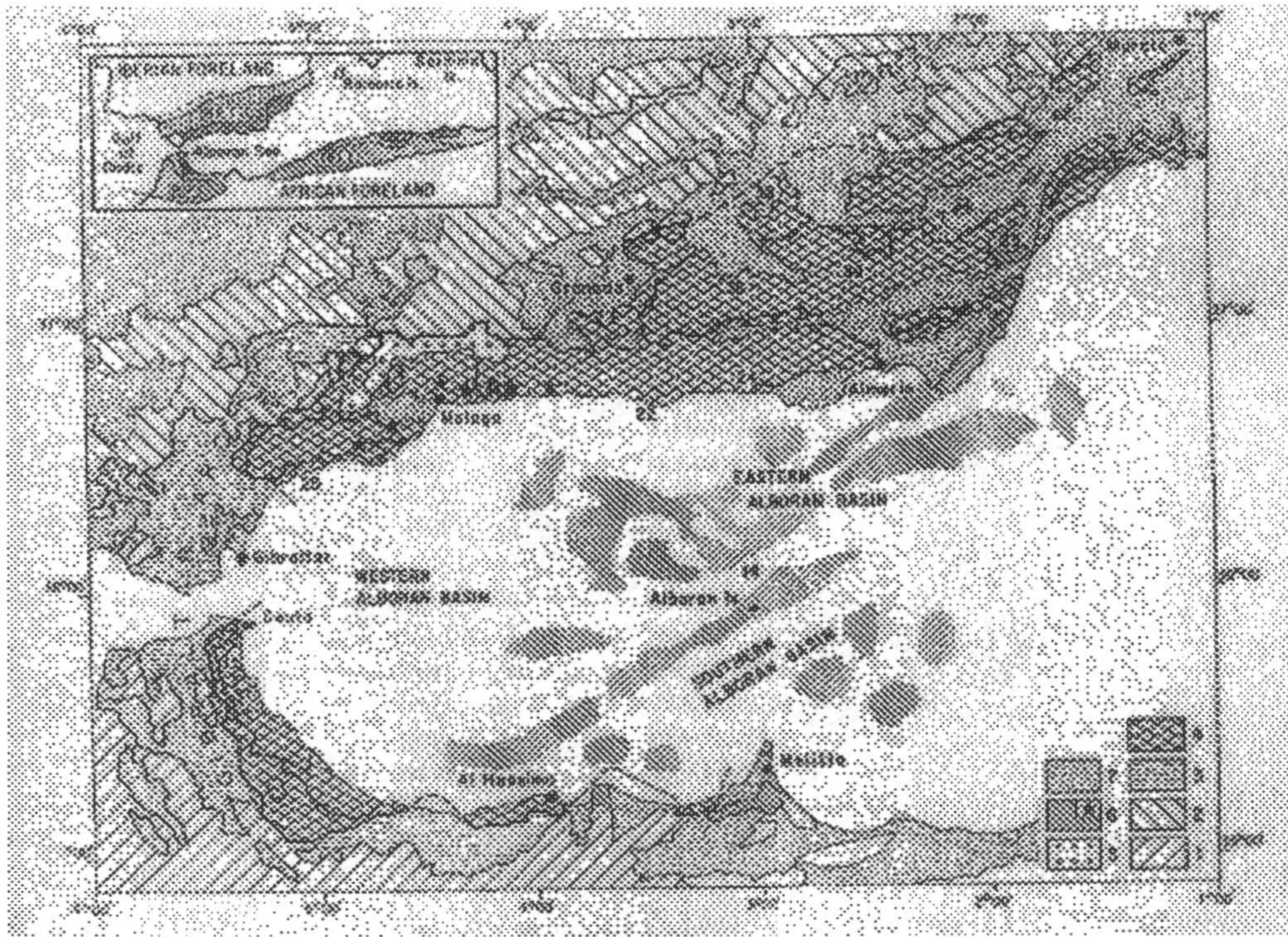


Figura 2.2. Magmatismo Neógeno del SE de España.

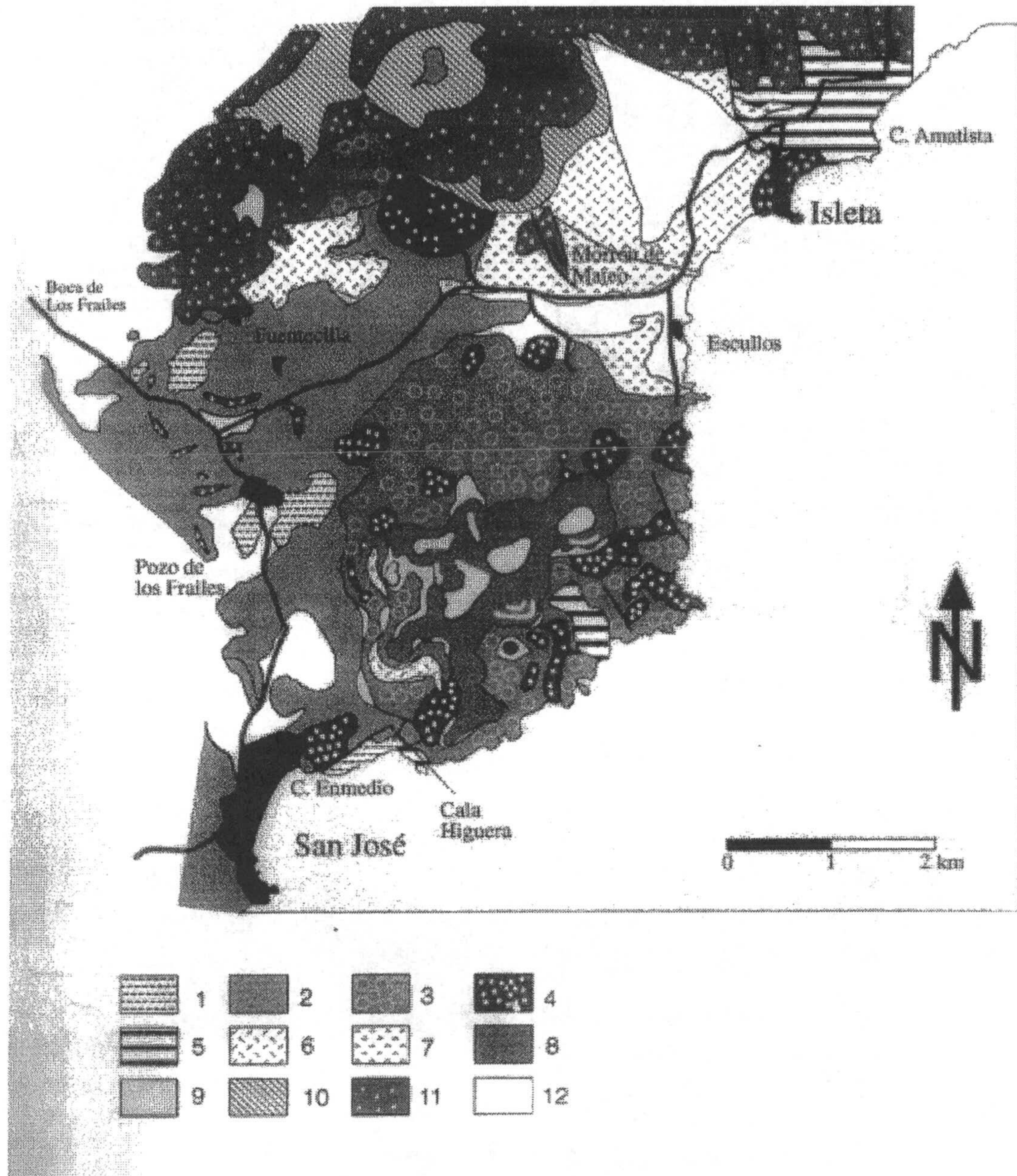


Figura 2.3. Cartografía geológica del área de los Frailes. *Pre-Frailes*: 1: Ignimbritas riódacíticas. 2: Andesitas y brechas andesíticas. *Frailes-1*: 3: Brechas líticas indiferenciadas. 4: Rocas masivas (andesitas anfibólicas). 5: Andesitas piroxénicas. 6: Rocas piroclásticas y sedimentarias. 7: Coladas piroclásticas pumíticas. *Frailes-2*: 8: Brechas de andesitas piroxénicas-basálticas. 9: Rocas masivas. *Complejo de Rodalquilar*: 10: Rocas piroclásticas inferiores. 11: Rocas masivas y brechas superiores. 12: Sedimentos Miocenos. Fernández Soler (1992).

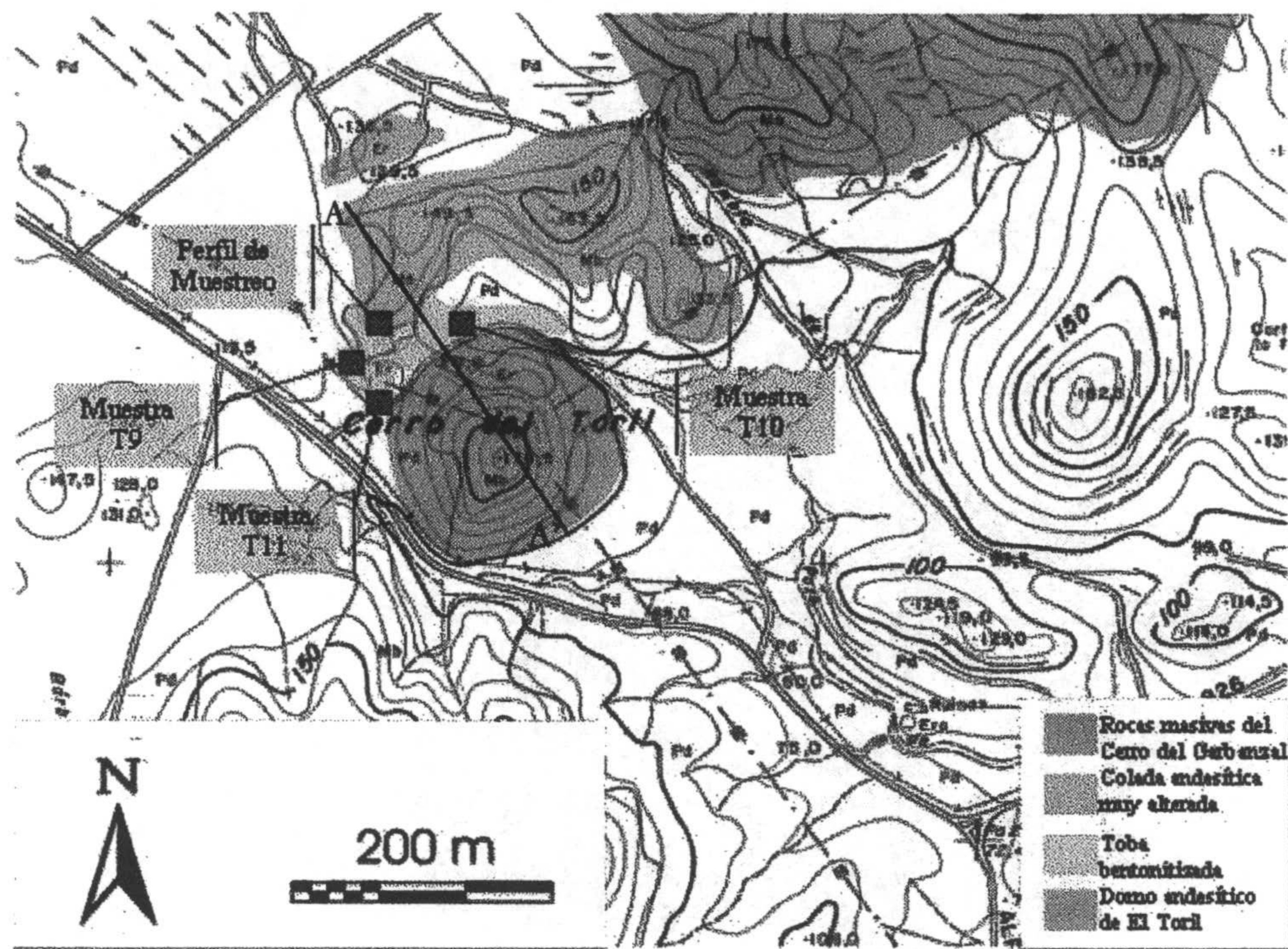


Figura 2.4. Geología de El Toril.

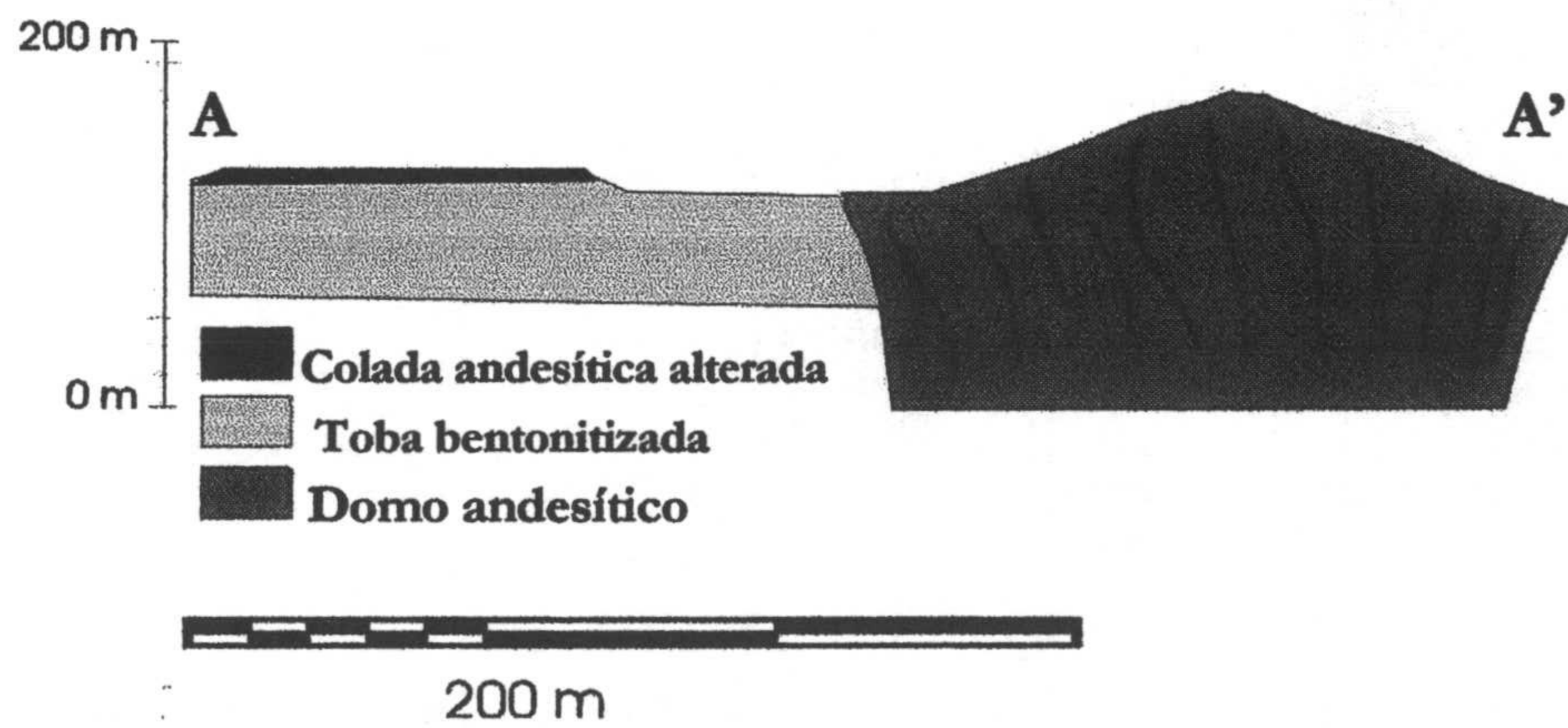


Figura 2.5. Corte geológico A-A'.

Sector de la Cala de Tomate

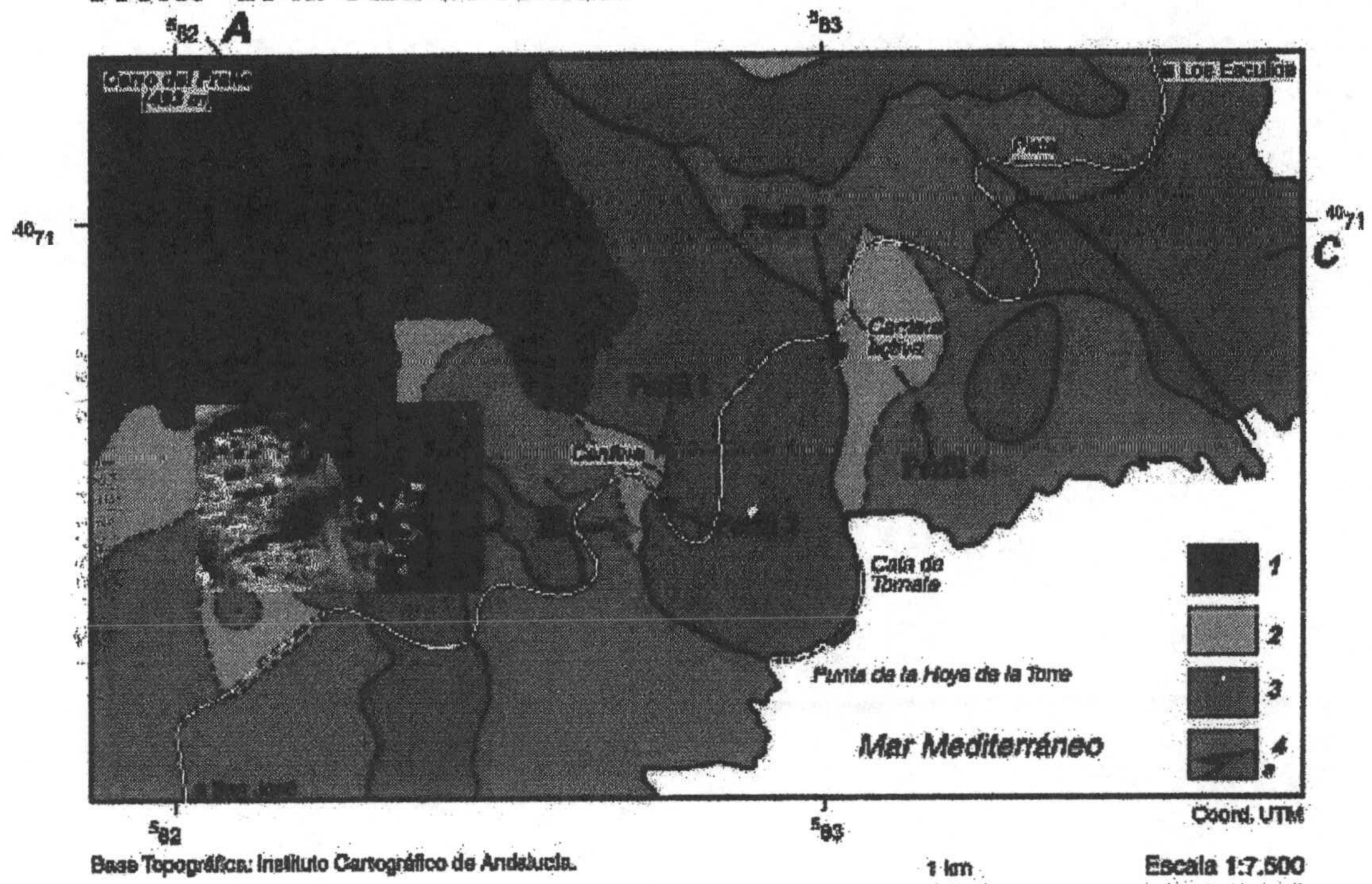


Figura 2.6. Cartografía geológica de Cala del Tomate. 1: Andesitas basálticas y piroxénicas (FR-2). 2: Materiales tobaceos bentonitizados. 3: Andesita piroxénica de Cala del Tomate. 4: Andesitas anfibólicas (FR-1). Fernández Soler (1992).

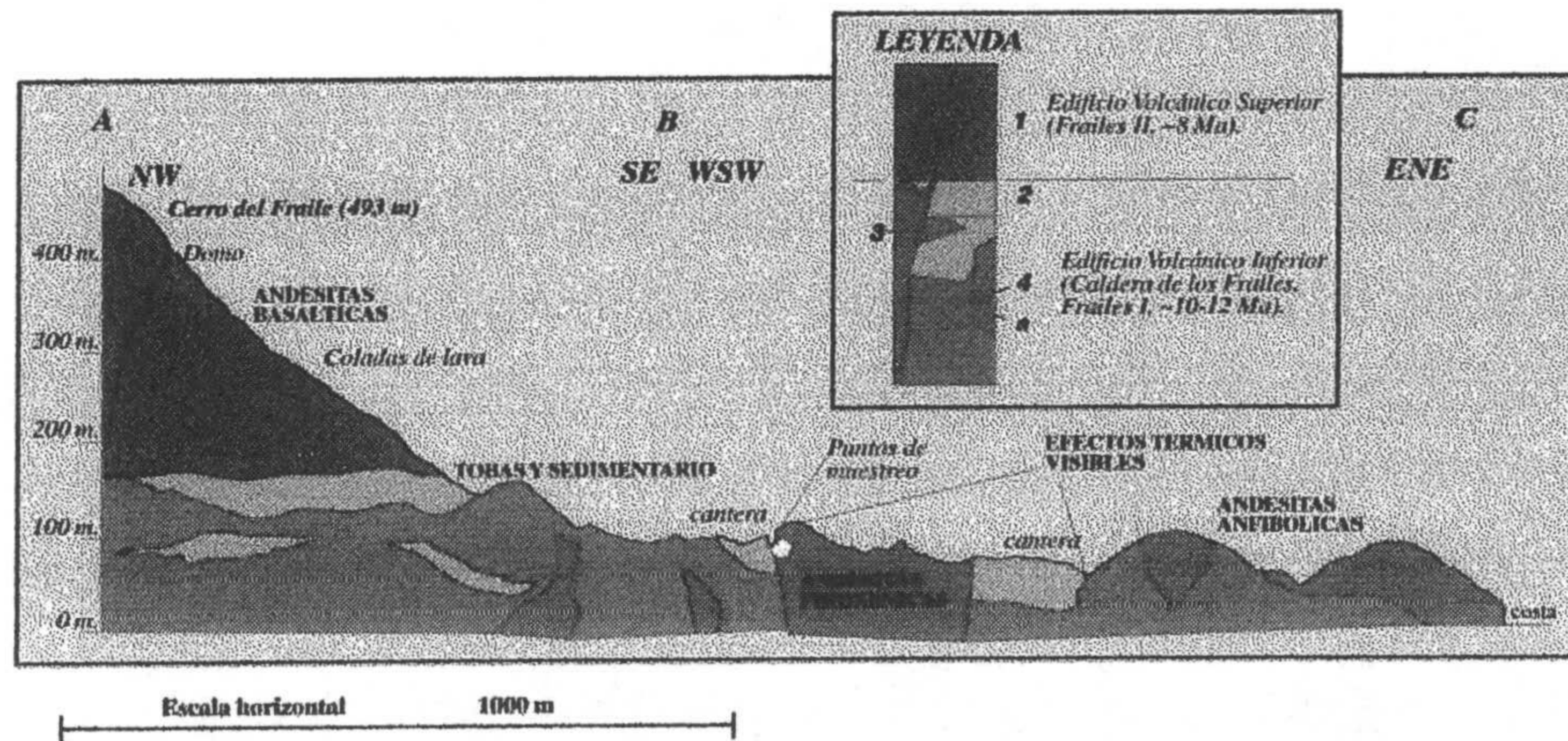
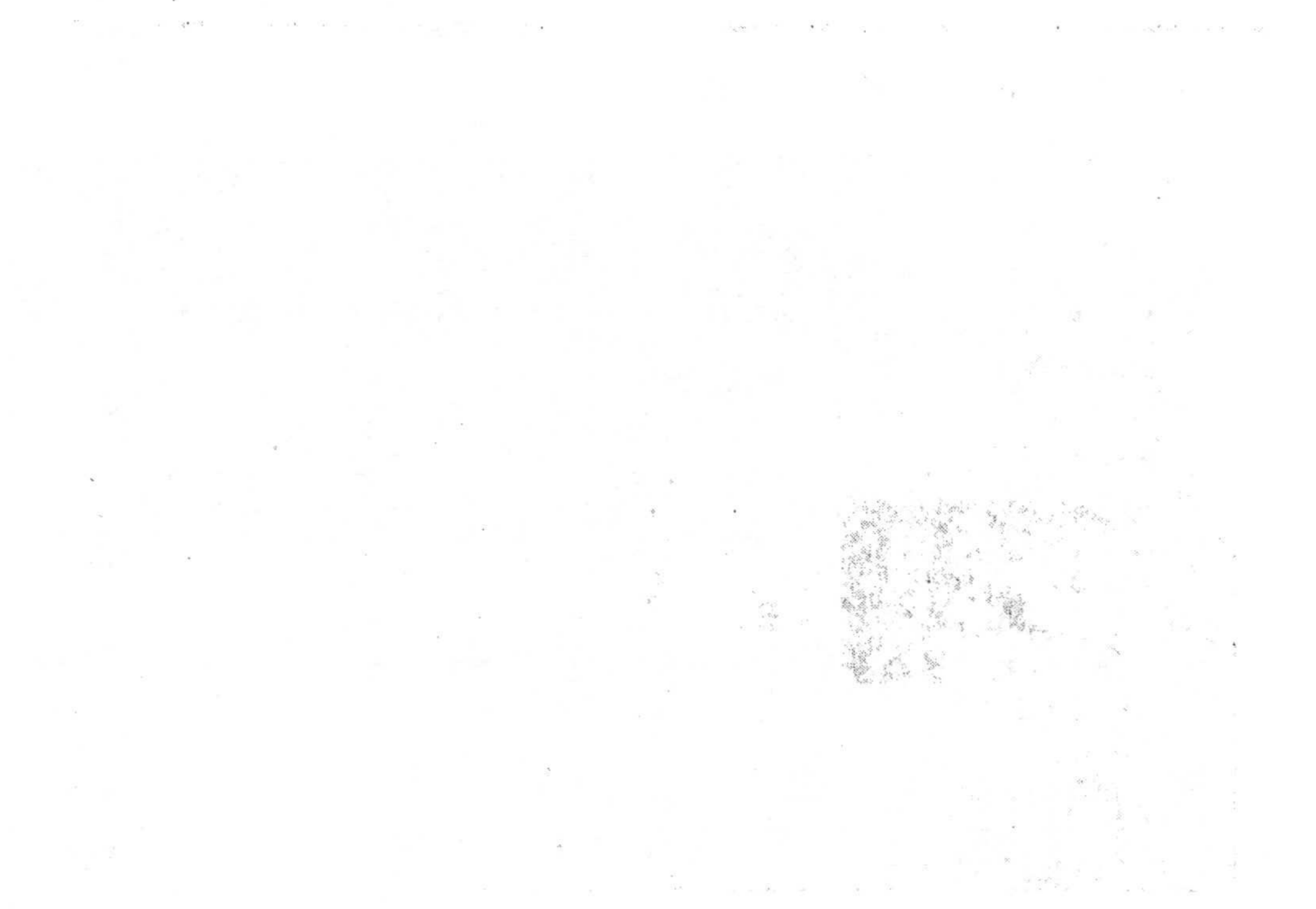


Figura 2.7. Corte geológico de Cala del Tomate. Fernández Soler (1992).



Faint, illegible text or markings located below the main stamp area, possibly a signature or a date.

3. METODOLOGÍA

Capítulo 3

METODOLOGÍA

En este apartado se exponen los diferentes métodos utilizados para la realización de este trabajo, los cuales se pueden agrupar en: métodos de campo donde se describen las labores de muestreo realizadas para cada uno de los afloramientos, métodos de laboratorio donde se expone el trabajo realizado para el estudio y caracterización de las muestras recogidas en el campo y un último apartado denominado métodos de gabinete el cual ha consistido en una primera fase de planteamiento y preparación de los datos, y otra de tratamiento de los datos obtenidos con el resultado final de la elaboración de esta Memoria.

III.1.- Métodos de Campo

Los estudios de campo han constituido la base de este trabajo.

La metodología de campo ha consistido en dos fases: una primera fase en la que se realizó el trabajo básico de geología de reconocimiento de la región con revisión y elaboración de cartografías geológicas de detalle descritas en el *Capítulo 2*. Una segunda fase consistente en la realización de los muestreos en las zonas de interés. A continuación se describen detalladamente

los diferentes muestreos realizados en los afloramientos de El Toril y Cala del Tomate.

III.1.1.- El Toril. Muestreo

Como se ha descrito en el *Capítulo 2* la estratigrafía de este afloramiento consiste en unos materiales volcánicos masivos muy alterados (alteración del tipo rodalquilarización) que descansan directamente sobre unas tobas muy bentonitizadas (figura 3.1). La realización y estudio de un perfil vertical en este afloramiento puede permitir conocer si los lixiviados de carácter ácido generados durante la alteración del material suprayacente han generado algún tipo de transformación en la bentonita. Así mismo, se tomaron muestras fuera de dicho perfil y de forma aleatoria para determinar la existencia o no de homogeneidad composicional de la bentonita en dicho afloramiento. La distribución de las muestras tomadas ha sido la siguiente:

El perfil vertical está formado por un total de 9 muestras etiquetadas: t12, t13, t1, t2, t3, t4, t5, t6 y t7; siendo la muestra t12 la roca volcánica masiva a techo del nivel de bentonita y la muestra t13 un nivel de alunita generado en el contacto entre ambos materiales. Tomando como nivel de referencia la muestra t13 "nivel de alunita" la distribución en el perfil de las muestras queda de la siguiente forma: la muestra t12 a -3cm de distancia y las siguientes a 0, 180, 290, 400, 530, 640, 730 y 960 cm respectivamente (figura 3.1).

Las muestras t9, t10 y t11 no pertenecen al perfil vertical y fueron tomadas de forma aleatoria en dicho afloramiento. Con ellas se pretendía conocer el grado de homogeneidad química y mineralógica del yacimiento. La distribución de dichas muestras, como se muestra en la figura 3.2, ha sido: la muestra t9 fue tomada en la cara oeste del afloramiento en una zona de bentonita de color violeta oscuro, la muestra t10 fue tomada a 200 cm en dirección este de la muestra t9 en una bentonita de color blanco y finalmente la muestra t11 se obtuvo al sur del frente de explotación principal en una bentonita de color blanco.

III.1.2.- Cala del Tomate. Muestreo

Con objeto de estudiar los posibles cambios sufridos por la bentonita como consecuencia de la intrusión del domo dique de Cala del Tomate se han realizado cuatro perfiles de muestreo, dos en los materiales bentonitizados que quedaron al oeste de la intrusión (perfiles 1 y 2) y otros dos en los materiales bentonitizados que quedaron al este de dicho domo (perfiles 3 y 4).

Los perfiles 1, 2 y 3 fueron tomados de forma perpendicular al domo dique de Cala del Tomate con objeto de obtener el máximo gradiente de variación en las propiedades de la bentonita por efecto de la intrusión. El perfil 4 fue tomado de forma paralela al contacto domo-bentonita (ver figura 3.3) para comprobar si existe homogeneidad en la masa bentonítica. Los perfiles perpendiculares a la superficie de contacto domo-bentonita se realizaron tanto

en la bentonita al oeste del domo "perfiles 1 y 2" como en la bentonita al este del domo "perfil 3" (ver figura 3.3) de este modo, podría comprobarse si dicho gradiente térmico es simétrico, o si por el contrario la propagación del calor varía de un lado al otro del dique.

El perfil 1 está constituido por un total de 14 muestras tomadas a las distancias 0, 40, 70, 130, 200, 250, 300, 400, 600, 800, 1300, 1800, 2300 y 2800 cm perpendicularmente a la superficie de contacto domo-bentonita con dirección SE-NO y etiquetadas: to3b, to3c, to3d, to4, to5, to6, to7, to8, to9, to15, to16, to17, to18 y to19 respectivamente.

El perfil 2 está constituido por 5 muestras tomadas a las distancias 0, 400, 800, 1200 y 1600 cm perpendicularmente a la superficie de contacto domo-bentonita con dirección SE-NO y etiquetadas: to10, to11, to12, to13 y to14 respectivamente.

El perfil 3 está formado por un total de 8 muestras 800, 1800, 2800, 3800, 4800, 5800, 6800 y 9800 cm tomadas en la dirección W-E perpendicularmente a la dirección del contacto domo de Cala del Tomate-bentonita y etiquetadas: to31, to32, to33, to34, to35, to36, to37 y to38 respectivamente. En este perfil no ha sido posible tomar muestras en la proximidad del contacto debido a que los materiales cercanos a éste han sido retrabajados por la empresa que tiene la concesión de dicha cantera de bentonita.

El perfil 4 está formado por 10 muestras tomadas paralelamente a la superficie de contacto domo de Cala del Tomate-bentonita, con dirección S-N y a las distancias 0, 60, 120, 220, 500, 800, 1300, 4500, 7000 y 10000 cm de los materiales volcánicos masivos de Frailes 1 (andesitas anfibólicas). Las siglas de dichas muestras y en el orden anteriormente descrito son: to20, to21, to22, to23, to24, to25, to26, to28, to29 y to30.

III.2.- Métodos de laboratorio

El trabajo de laboratorio ha consistido básicamente en el tratamiento y estudio de las muestras de roca recogidas en el campo.

Las muestras recogidas han sido convenientemente preparadas para su estudio mineralógico, químico e isotópico. Algunos de los datos químicos y mineralógicos han sido contrastados con los obtenidos para dichas zonas por Pelayo *et al.* (1999a).

III.2.1 Análisis Mineralógico

- Petrografía óptica: el estudio petrográfico se ha realizado siguiendo la metodología propuesta por Shelley (1993) para la clasificación, estudio de texturas y microestructuras de rocas ígneas bajo microscopía óptica. Dicha metodología ha sido aplicada a preparaciones en lámina delgada.

- Difracción de rayos X (DRX): Para llevar a cabo el análisis mineralógico de las muestras se ha utilizado un difractómetro Philips PW1712

equipado con radiación Cu-K α , monocromador de grafito y rendija automática. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: tensión 35 Kv, intensidad 40 mA, velocidad del goniómetro 0,2 °2 θ /s, tiempo de integración 0,4 s e intervalos de barrido de 3 a 70 °2 θ para la muestra total en polvo y 3-50 °2 θ para los agregados orientados de la fracción menor de 20 μ m. El análisis mineralógico mediante DRX se ha realizado siguiendo las normas de Wilson (1987) y Moore y Reynolds (1989), tanto para la preparación de la muestra total, como para la preparación de los agregados orientados. Los agregados orientados se prepararon dispersando aproximadamente 0,3 gr de muestra total en 75 ml de agua desionizada al 1%, extrayéndose la fracción menor de 20 μ m por sedimentación y posteriormente depositados en portamuestras de vidrio se dejaron secar al aire y en atmósfera de etilenglicol a 60°C durante 24 horas. Para llevar a cabo el análisis semicuantitativo se ha utilizado el método tradicional de Barahona (1974) en una primera fase exploratoria aplicando finalmente el método de Huertas *et al.* (1991) que permite cuantificar las fases no cristalinas presentes en la muestra. Para ello los autores elaboraron una serie de curvas de calibrado del difractómetro que permitían obtener ecuaciones de regresión a partir de las cuales se puede obtener el porcentaje de cada mineral en función del área de su pico diagnóstico. Una vez calculados los porcentajes, se suman éstos y la diferencia hasta 100 constituye el material amorfo y de baja cristalinidad. Esta metodología sería posteriormente optimizada mediante la utilización de redes neuronales por Griffen (1999).

- Análisis térmico diferencial (ATD): debido a la mineralogía de las bentonitas de Cabo de Gata, las cuales contienen minerales que no estaban contemplados en el trabajo de Huertas *et al.* (1991), fue necesario, poner a punto dicha técnica, para los nuevos minerales. Con el fin de comprobar la aplicabilidad del método a las muestras de este estudio se determinó la cantidad de esmectita presente en éstas mediante ATD utilizando el método de Mackenzie (1970). El estudio se llevó a cabo en un equipo Netzsch (STA 409 EP) y bajo las siguientes condiciones de trabajo: peso de la muestra aproximadamente 50 mg, referencia de Al₂O₃, rango de temperatura 20-1020°C y velocidad de calentamiento 10°C/min. El método se basa en la medida del área del pico endotérmico de deshidroxilación de la esmectita a aproximadamente 620°C, asumiendo que la pérdida de peso corresponde sólo a la deshidroxilación de la esmectita y que dicha pérdida de peso es de 5%, es decir, la fracción ideal en la esmectita (Brindley y Lemaitre, 1987). Finalmente, se comprobó que ambos resultados se correlacionaban linealmente obteniéndose un coeficiente de regresión R² de 0,9 y una pendiente de la recta de 1 ($\alpha=45^\circ$) como se observa en la figura 3.4. Estos resultados indican por tanto que el método de Huertas *et al.* (1991) para la cuantificación de fases minerales (cristalinas y no cristalinas) es perfectamente aplicable a las muestras de este estudio. Únicamente se presentaron problemas a la hora de cuantificar las muestras en las que había un importante contenido de mordenita. Esto es debido a que el diagrama de difracción de la mordenita presenta reflexiones que solapan las reflexiones a 10 y 4,5 Å pertenecientes a los filosilicatos, con la

de 3,35 Å correspondiente al cuarzo y con las reflexiones entre 3,19 y 3,22 Å pertenecientes a feldspatos y plagioclasas. Para subsanar dichos solapamientos, a los picos correspondientes a las reflexiones de los minerales implicados se les sustrajo una cantidad de superficie equivalente a la correspondiente a la mordenita para esa misma reflexión.

- Microscopía electrónica de transmisión con microanálisis (TEM-AEM): a la vez que se realizó el microanálisis de las esmectitas de Cala del Tomate, se intentó determinar mediante TEM variaciones morfológicas en las esmectitas que aparecen en el perfil 1 de Cala del Tomate. Para ello se realizaron una serie de observaciones sistemáticas y fotografías de las partículas de esmectita con el fin de poder detectar posibles variaciones de tamaño, morfología y hábito. Dichas observaciones se llevaron a cabo en un microscopio electrónico Philips CM-20 equipado con un detector Kevex Quantum solid-state EDX.

III.2.2 Análisis Químico

- Fluorescencia de rayos X (FRX): con la utilización de esta técnica se ha determinado el porcentaje de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅ en la muestra total. Tanto la preparación de la muestra como la determinación de los distintos óxidos ha sido realizada en el Centro de Instrumentación Científica perteneciente a la Universidad de Granada (CIC-UGR) en la unidad de FRX en un espectrómetro Philips PW 1404/10.

- Hierro libre: sobre algunas muestras se ha determinado el contenido en hierro libre de la muestra total mediante espectrofotometría de luz ultravioleta-visible en un equipo Perkin-Elmer modelo Lambda uv/vis Spectrophotometer. Para ello se reduce el hierro con clorhidrato de hidroxilamina en medio tamponado con citrato sódico y posteriormente se trata con ortofenantrolina (Shapiro, 1975; Huertas y Linares, 1975).

- Microanálisis: se ha realizado un estudio sistemático de la composición de las esmectitas. Este estudio ha sido realizado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con microanálisis (AEM). Los análisis se realizaron en el equipo citado anteriormente. El estudio mediante AEM se llevó a cabo en modo barrido (STEM), a 200 kV de tensión, utilizando una ventana de 200 x 1000 nm y un *spot* de 70 Å de diámetro. El tiempo de adquisición para los análisis de Na y K fue de 30 s y para los demás elementos de 200 s (se excluye el tiempo muerto del detector, que fue siempre inferior al 10 % del total). Para el análisis mediante TEM-AEM la muestra total se dispersó en alcohol etílico ultrapuro, se trató con un baño de ultrasonidos y se depositó una gota de la suspensión sobre una microrejilla de Cu cubierta con una película *Formvar*.

- Elementos menores y trazas: para ambos yacimientos se han determinado los contenidos de 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 y Lu en la muestra total, expresados en ppm. Tanto la

preparación de las muestras como la posterior determinación de elementos minoritarios y trazas ha sido realizada en el CIC-UGR en la unidad de ICP-MS en un espectrómetro de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma y filtro de iones por cuatropolo PERKIN ELMER Sciex-Elan 5000.

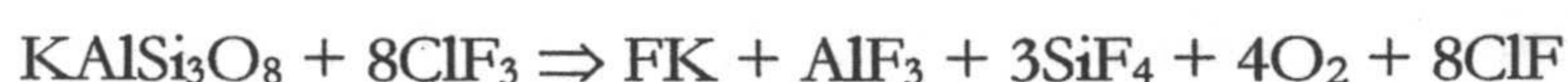
- Así mismo se determinaron los valores de pH en algunas muestras de bentonita de la siguiente forma: se preparó una solución 1:3 bentonita-agua desionizada y posteriormente se midió el pH. Por otra parte, se llevaron a cabo medidas del contenido en sales solubles mediante la medida de la conductividad. Para ello se preparó una solución 1:10 bentonita-agua desionizada y a continuación se midió dicha conductividad.

III.2.3 Análisis Isotópico

El análisis isotópico de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$), realizado en la fase esmectítica de las muestras de Cala del Tomate, se llevó a cabo en el laboratorio de isótopos estables de la Estación Experimental del Zaidín EEZ-CSIC según el siguiente procedimiento:

1. Obtención de la fracción menor de 2 μm mediante sedimentación. Posteriormente, mediante DRX se comprobó que la mineralogía de dicha fracción era exclusivamente esmectita, lo que garantizaba la medida del $\delta^{18}\text{O}$ en dicha fase.

-
2. Ataque de la muestra (fracción menor de 2 μm) en vacío, con F_3Cl y a 600 $^\circ\text{C}$, según el método de Borthwick y Harmon (1982) durante 10-12 h. (Vennemann y Smith, 1990), para la completa liberación del oxígeno de la muestra. La reacción de ataque que tiene lugar es la siguiente:



3. El oxígeno obtenido es reducido a CO_2 haciéndolo reaccionar con grafito con catalizador de platino a la temperatura de 550 $^\circ\text{C}$.
4. Medida del CO_2 obtenido en un espectrómetro de masas modelo Finningan Mat 251 con una precisión analítica para el $\delta^{18}\text{O}$ de 0.1‰.

Tanto la metodología como el equipo utilizados han sido contrastados mediante el uso de patrones de composición conocida y mediante la repetición de muestras por el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca.

La composición isotópica de azufre ($\delta^{34}\text{S}$) ha sido determinada por el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca.

III.3. Métodos de gabinete

III.3.1 Revisión bibliográfica

La revisión bibliográfica es un pilar de cualquier estudio científico, y en este caso se ha llevado a cabo una revisión de los antecedentes sobre la geología de la región, y una revisión de la bibliografía temática relacionada con los diferentes aspectos tratados durante la elaboración de este trabajo.

III.3.2 Análisis fotogeológico

Se ha realizado el análisis de las fotografías aéreas a escala 1:18000 de la región estudiada previo a cada campaña de campo.

III.3.3 Organización y representación de los datos

Esta labor ha sido realizada con la ayuda de los equipos informáticos.

- Para efectuar la captura de datos digitales desde el difractómetro y los posteriores cálculos sobre el diagrama de difracción como son: sustracción de fondo, cálculo de áreas, búsqueda de picos, corrección de $^{\circ}2\theta$ mediante estándares internos, comparación con diagramas patrones, etc se ha utilizado el programa de control y análisis del difractómetro de rayos X de Martín Ramos (1990).

- Para la interpretación de los difractogramas se ha utilizado el resumen de la base de datos de la ASTM confeccionado por la Joint Committee on

Powder Diffraction Standards (1974), junto con la relación de minerales de la arcilla de Brindley y Brown (1980).

III.3.4 Cálculo de la fórmula estructural

Los análisis químicos obtenidos mediante microanálisis de las partículas de esmectita fueron transformados en fórmulas estructurales calculadas para 22 cargas negativas (media celdilla unidad). Para ello, todo el Si y el Al necesario hasta obtener 4 átomos se asignaron a la capa tetraédrica. Todo el Al restante junto con el Mg necesario hasta alcanzar 2 átomos se ubicó en la capa octaédrica. Na, K, Ca y el Mg restante fueron ubicados en la interlámina (Newman y Brown, 1987).

III.3.5 Balance de masas

Para el cálculo del balance geoquímico de pérdida o ganancia de materia existen diversos procedimientos, encontrándose entre los más empleados el isoalumínico, el isovolumétrico, y el balance de Barth (1948). El primero de ellos no parece ser apropiado ya que se ha podido demostrar que en ocasiones el aluminio tiene un comportamiento muy variable (Reyes, 1977; Caballero, 1982). El balance isovolumétrico tampoco es indicado para materiales bentoníticos ya que su alta capacidad de hinchamiento no permite asegurar que las transformaciones se hayan producido a volumen constante. Por todas estas razones el procedimiento que parece más razonable, es el propuesto por Barth (1948). Este balance se basa en el hecho de que en la mayoría de las rocas el

oxígeno ocupa, aproximadamente, el 92% del volumen total, quedando tan sólo un 8% para el resto de los iones presentes. Además en las rocas, cada 160 oxígenos se asocian, aproximadamente, a 100 cationes. Cuando la roca se altera el número de cationes podrá variar, de manera que si se produce una pérdida de éstos su número será inferior a 100 y superior en el caso de que el proceso aportase cationes. El procedimiento consiste en calcular, a partir del análisis químico de la bentonita, el número de cationes de cada tipo que corresponden a dicha red de 160 oxígenos. Posteriormente, se ordenan los valores de cada catión en función del grado de alteración de la bentonita, obteniéndose así información sobre el balance de pérdidas o ganancias de materia durante el proceso de alteración.

III.3.6 Análisis estadístico

- Análisis de grupos *cluster análisis*: mediante el análisis de *cluster* se determinó de forma objetiva la extensión de los grupos de muestras y la forma en la que se ordenan dichas muestras dentro de cada grupo. El método de agrupamiento seguido es el de agrupamiento jerárquico *hierarchical clustering*, que busca las observaciones más similares y seguidamente, conecta a éstas, las siguientes más parecidas. Para ello se crea una matriz de $n \times n$ de parecidos entre todos los pares de observaciones, posteriormente, los pares más parecidos se fusionan y se vuelve a recalcular la matriz. Este proceso se repite hasta que la matriz de

parecidos es reducida a 2×2 . Los niveles de parecido a los cuales las observaciones son fusionadas, son usados para construir un dendograma (Davis, 1986).

- Análisis de Componentes Principales (ACP): una vez realizado el análisis de *cluster* se llevó a cabo un ACP con el fin de observar la distribución de las distintas variables (químicas y mineralógicas) en cada uno de los grupos detectados mediante *cluster*. Los Componentes Principales no son más que los vectores principales *eigenvectors* de una matriz de correlación o una matriz de varianza-covarianza (Davis, 1986).

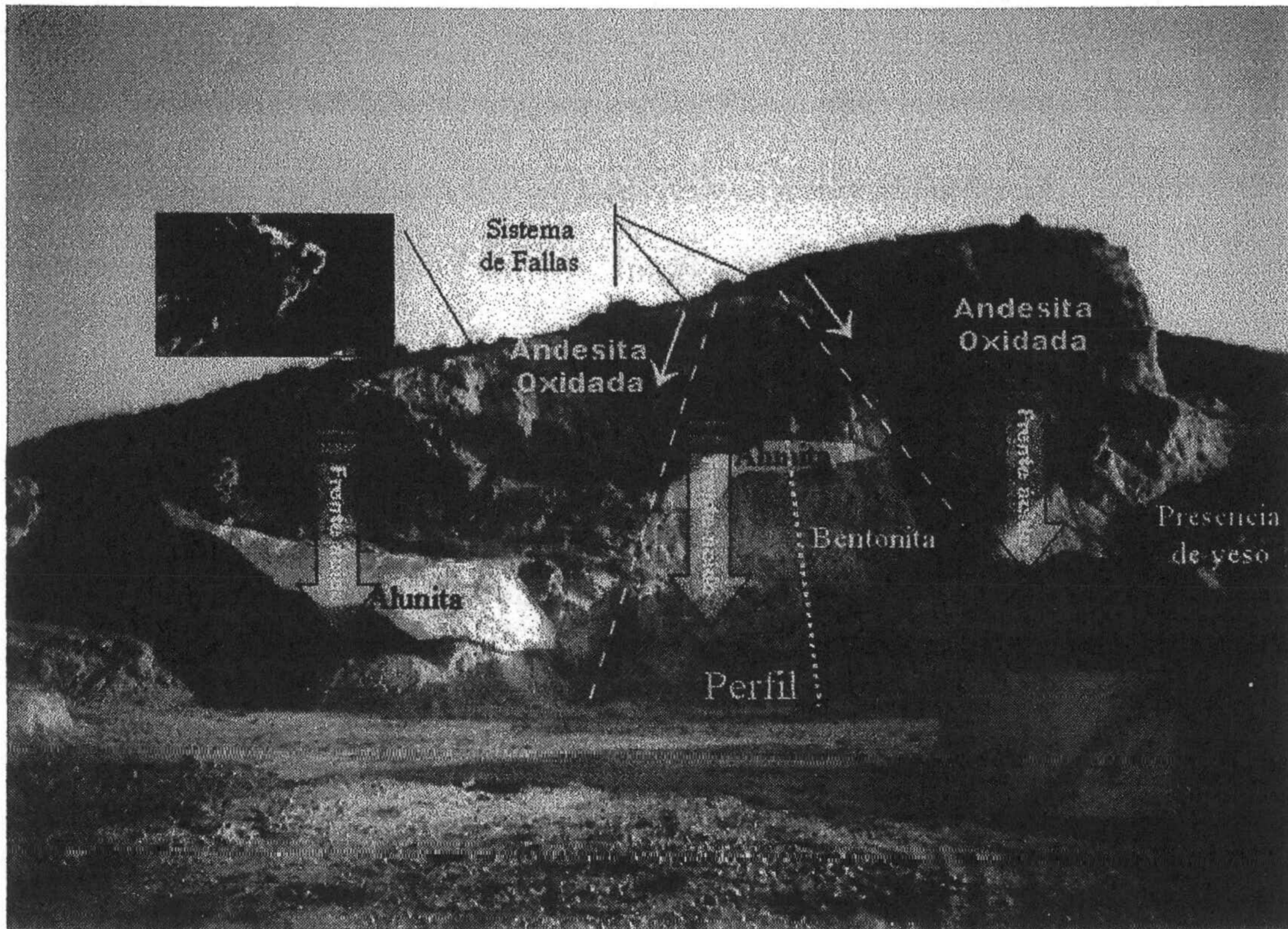


Figura 3.1.- Localización del perfil de muestreo

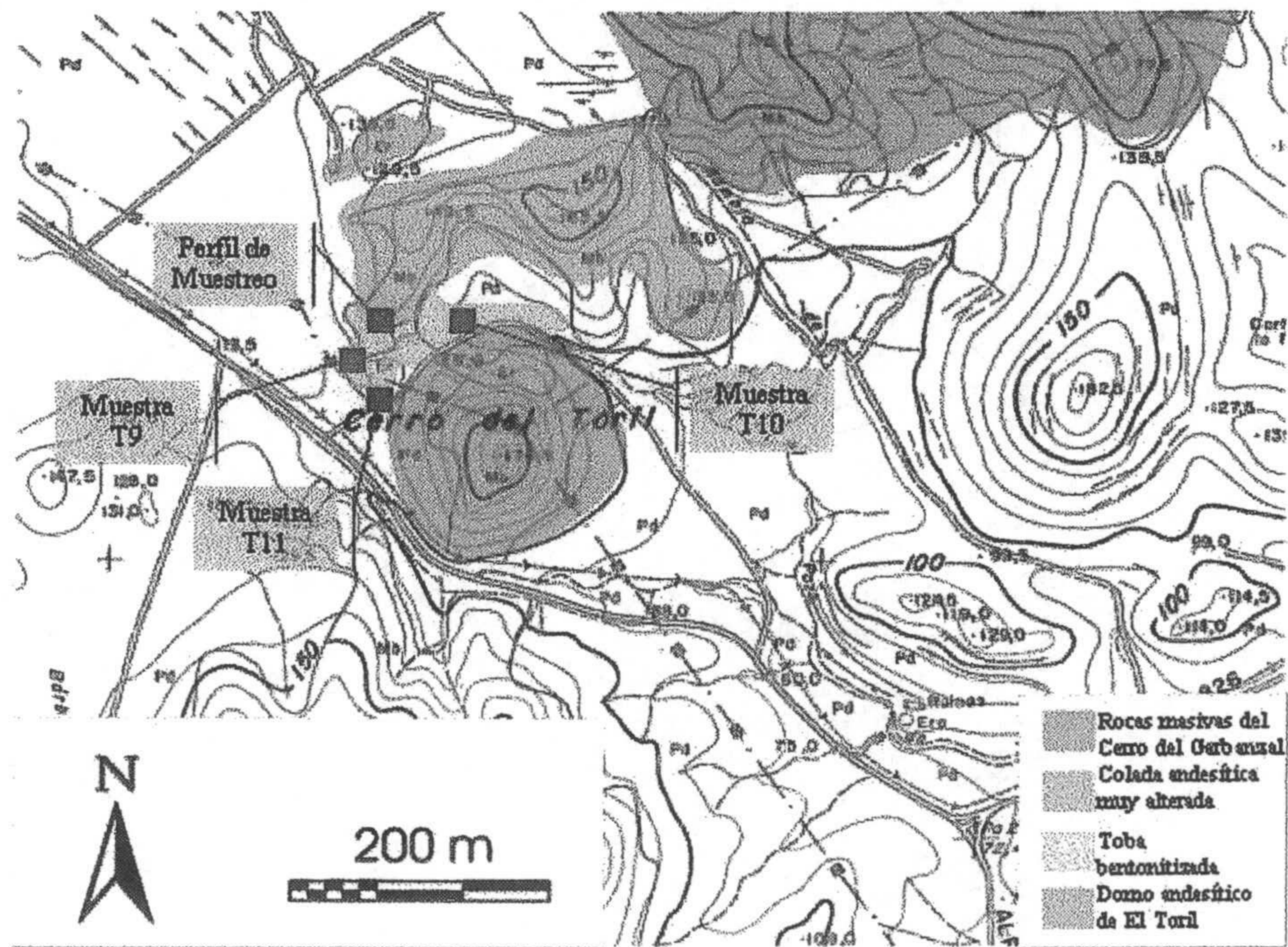


Figura 3.2.- Localización de las muestras t9, t10 y t11.

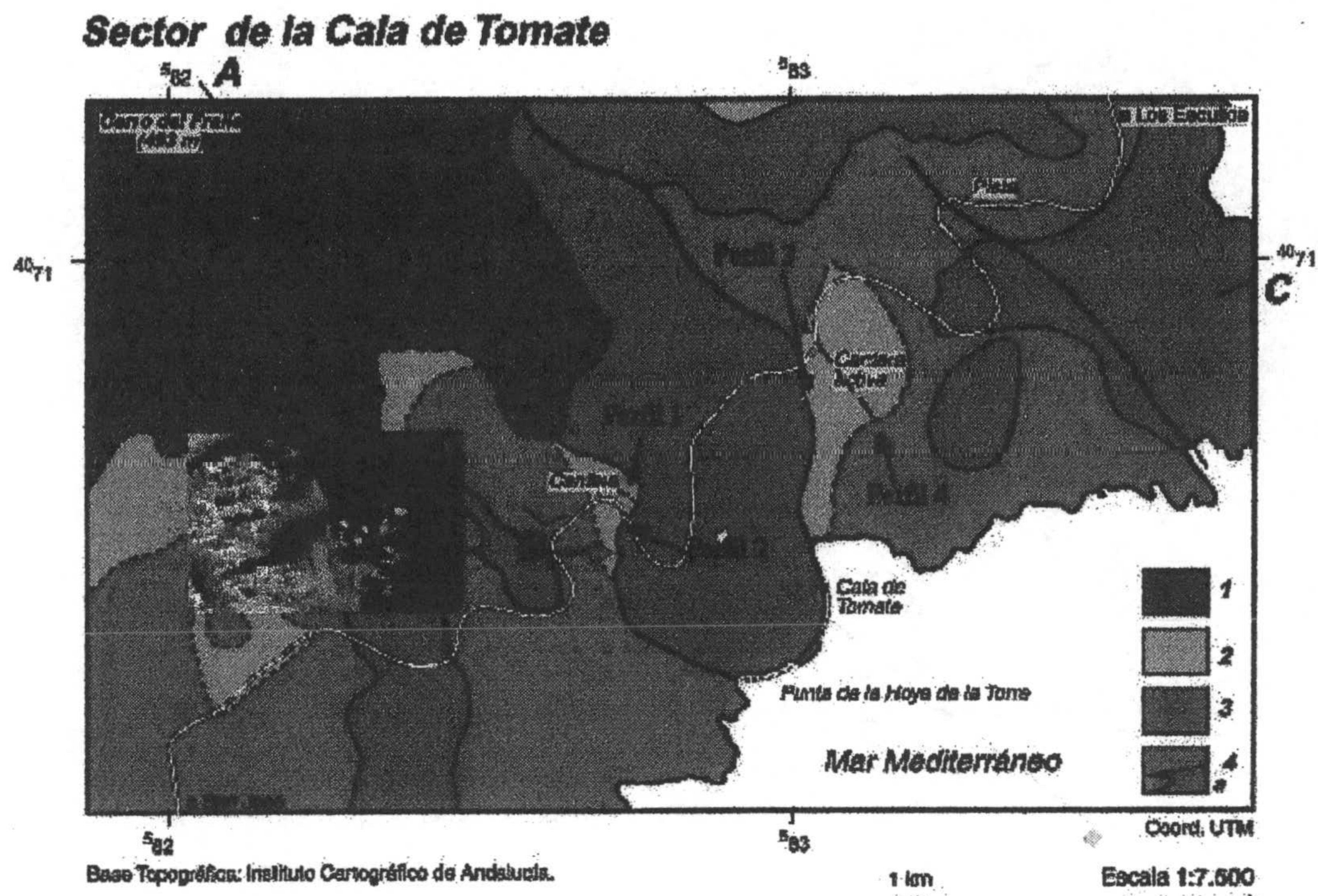


Figura 3.3.- Localización de los perfiles en Cala del Tomate

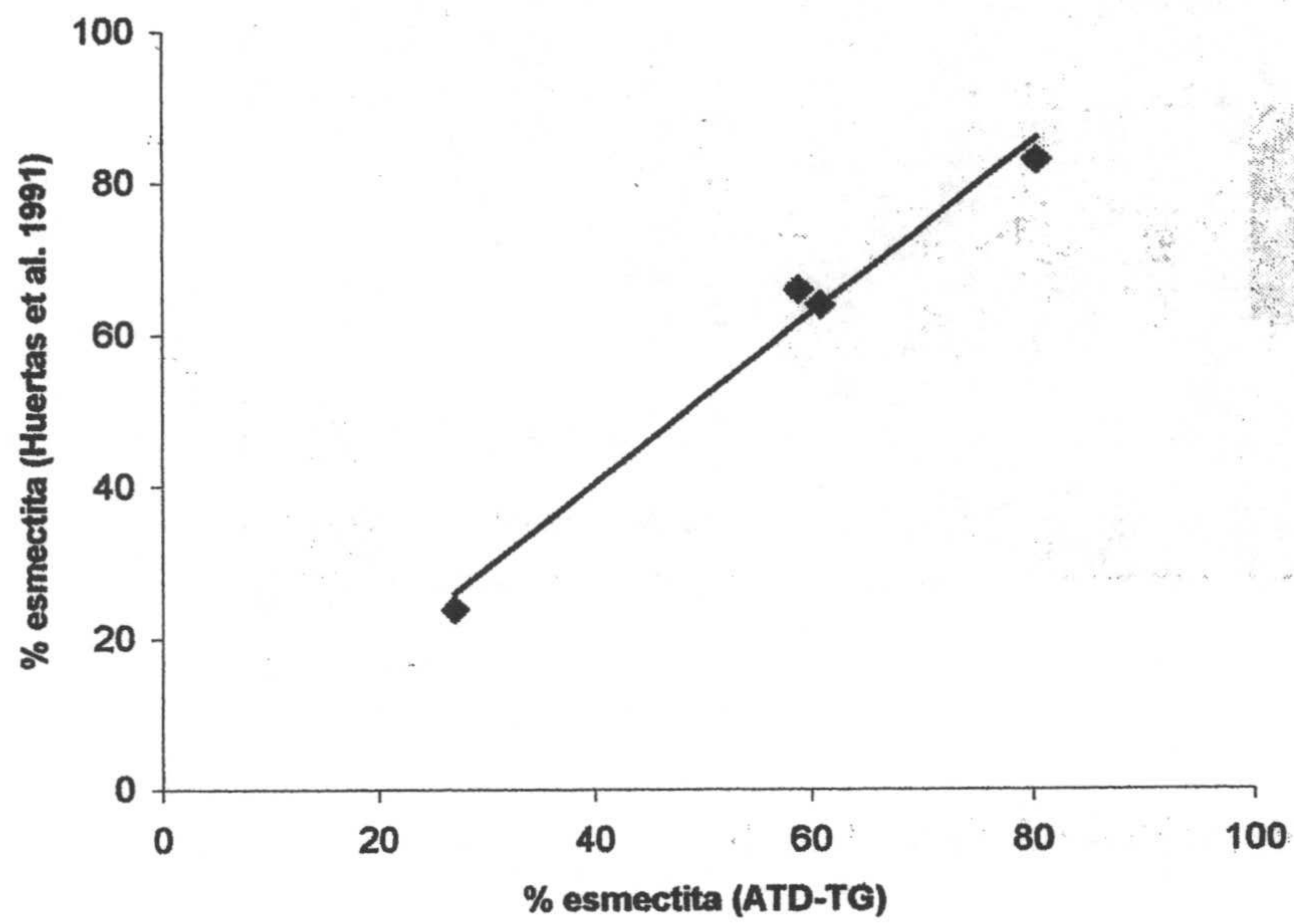


Figura 3.4.- Correlación entre el porcentaje de esmectita calculado mediante el método de Huertas et al. (1991) para DRX y el calculado mediante el método de Mackenzie (1970) para ATD.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se enumeran, describen y discuten los resultados de los análisis efectuados a las muestras de los afloramientos donde se estudió el efecto de un frente ácido (El Toril) y el efecto de un foco térmico (Cala del Tomate) sobre los materiales bentoníticos.

IV.1 Frente ácido: El Toril

IV.1.1 Análisis mineralógico

IV.1.1.1 Microscopía óptica

El estudio de las láminas delgadas realizadas sobre la muestra correspondiente al material volcánico suprayacente a la bentonita (t12) pone de manifiesto el alto grado de alteración de dicho nivel (figuras 4.1 y 4.2). La observación de las láminas muestra la presencia de diversas características indicativas de los procesos que se han producido en la roca, tales como texturas de corrosión en los feldespatos, “estructuras fantasmas” de algunos minerales pertenecientes en origen a sulfuros, matriz con colores muy rojizos que indica la presencia de minerales férricos (e.g. jarosita). Todo ello evidencia la intensidad de los procesos de alteración a los que ha estado sometida la roca. Los procesos de alteración más importantes han sido la oxidación y la acidificación. Estos procesos han vuelto inestable la paragénesis mineral

primitiva dando lugar a la formación de minerales propios de una alteración hidrotermal del tipo “ácido-sulfato” como son la alunita y la jarosita.

IV.1.1.2 Difracción de rayos X

El estudio mineralógico mediante DRX se ha realizado en la muestra total y en la fracción menor de 20 μm en agregado orientado solvatado con etilenglicol. Para ello se ha realizado la representación gráfica de los diferentes minerales presentes en las muestras a lo largo del perfil. Las figuras 4.3 y 4.4 corresponden a los datos de muestra total y fracción menor de 20 μm , respectivamente. En ellas se muestra la evolución del porcentaje de mineral estimado mediante DRX con respecto al perfil de alteración, representado por la distancia al nivel de alunita (expresado en cm). El primer punto que se observa en las gráficas correspondientes al perfil estudiado se encuentra a una distancia de 3 cm por encima del nivel de alunita, y pertenece a la roca volcánica masiva (muestra t12). La muestra tomada como nivel de referencia (0 cm) corresponde al frente ácido representado por la mineralización de alunita (muestra t13). El resto de las muestras están localizadas dentro del nivel bentonítico hasta una distancia de 960 cm con respecto al nivel de alunita.

La figura 4.5 es un gráfico de áreas acumuladas donde se resumen todos los datos mineralógicos y se muestra la evolución de la contribución de cada fase al total de la mineralogía a lo largo del perfil. Los datos de todas las figuras se recogen en las tablas 4.1 y 4.2 del anexo.

La asociación mineral más frecuente en la mayoría de las muestras de este afloramiento, a excepción de la muestra formada por alunita (t13), es: cuarzo, feldespato potásico, cristobalita y fases amorfas o de baja cristalinidad, que en su conjunto forman los minerales heredados metaestables, y cristobalita, esmectita, caolinita, haloisita, jarosita y alunita como fases neoformadas producto de la alteración hidrotermal. Caolinita, haloisita, jarosita y alunita han sido descritas como una asociación mineral típica de alteraciones ácido-sulfato en condiciones supergénicas (Rye *et al.*, 1992). No obstante, la superposición de episodios hidrotermales de diferentes características hacen que la esmectita, a pesar de ser neoformada, se encuentre también como fase metaestable dando lugar a haloisita y caolinita como fases más estables en las nuevas condiciones de pH.

En las figuras 4.3 y 4.5 se observa que el avance del frente de alteración ácida produce la movilización de todos los minerales silicatados en la zona de contacto bentonita-roca volcánica precipitando sólo alunita. A partir de este punto y conforme se desciende a lo largo del perfil se aprecia una progresiva recuperación de los porcentajes de cristobalita y filosilicatos (esmectita principalmente, y algo de caolinita y haloisita). Jarosita y alunita, teniendo en cuenta sólo las muestras tomadas en al bentonita, se mantienen prácticamente constantes a lo largo del perfil, presentando un incremento apreciable en la última muestra del perfil (960 cm). Este incremento de jarosita y alunita a la base del perfil puede deberse a que la muestra está tomada en la zona de

encharcamiento de la cantera, con lo que se produce acumulación de lixiviados producidos en épocas de lluvia y que avanzan rápidamente a favor de las superficies de fractura. La evaporación de los lixiviados provocaría a su vez una importante concentración de sulfatos, pasando éstos a formar parte de la bentonita a base del perfil. El porcentaje de amorfos y fases de muy baja cristalinidad (etiquetado como "otros") es nulo en las muestras a -3 y 0 cm (t12 y t13 respectivamente), muy bajo en los primeros 200 cm desapareciendo de nuevo en la zona donde se da el máximo de filosilicatos (290 cm), para recuperarse finalmente alcanzando valores en torno al 40 % en la zona de 730 cm. En la muestra a 960 cm (t7), el aumento en las cantidades de alunita y jarosita implica un descenso relativo del porcentaje de fases amorfas/vidrio.

Por tanto en la figura 4.5 se puede observar como existen dos zonas importantes de movilización de material una en la superficie de interfase bentonita-roca volcánica y otra a base del perfil y una zona de acumulación entre ambas.

En la figura 4.4 se observa que los filosilicatos están constituidos esencialmente por esmectita, sólo en la banda entre 200 y 600 cm aparecen haloisita y caolinita como productos del avance del frente de alteración ácida.

Los datos mineralógicos correspondientes a las muestras fuera del perfil (t9, t10 y t11), tomadas todas ellas en un mismo plano horizontal a lo largo del afloramiento, se encuentran resumidos en la figura 4.6. Se trata de un gráfico

de barras en el que se representa el porcentaje de cada mineral para las tres muestras estudiadas. Además, está representada la columna del valor medio de las tres muestras para cada mineral, y las barras de error realizadas a partir de la desviación típica. Los datos con los que está confeccionada dicha figura se encuentran en la tabla 4.1. del anexo. En ella se puede observar que el contenido de cuarzo, feldespato potásico y filosilicatos presenta importantes variaciones para cada una de las muestras, lo que indicaría que el proceso de bentonitización no ha sido homogéneo en el afloramiento para un mismo nivel. Por otra parte, se puede constatar la existencia de una estrecha relación entre el comportamiento del feldespato y los filosilicatos, de modo que el incremento de filosilicatos tiene su correspondencia en el detrimento de feldespato potásico. Esta complementariedad podría indicar que los filosilicatos proceden principalmente de la alteración del feldespato potásico. Por su parte, el proceso hidrotermal ácido-sulfato, si ha sido relativamente homogéneo en la horizontal, como indican la semejanza en los contenidos de alunita y jarosita observados.

IV.1.1.3 Microscopía electrónica

El uso de la técnica de microscopía electrónica de transmisión ha permitido el estudio de las principales morfologías que presentan los cristales de esmectita con relación a la distancia al frente ácido (nivel de alunita). Para ello se han comparado dos muestras bentoníticas lo suficientemente alejadas entre sí como para poder estudiar las posibles diferencias morfológicas

respecto a la distancia nivel de alunita. Las muestras escogidas son: la más cercana al contacto a 180 cm (t1), y la muestra a 640 cm del contacto (t5), la cual es la más alejada y que presenta una composición homogénea (sin presencia importante de sulfatos). En ambas muestras se han encontrado morfologías laminares. Por su parte, la muestra t1 presentaba además cristales de esmectita con forma de “pico de loro” que no fue observada en la muestra t5. Ésta, a su vez, mostraba morfologías de tipo filamentosas (figura 4.7). Estas observaciones parecen indicar que existe cierta relación entre las morfologías de los cristales de esmectita y el ambiente químico en el que se desarrollan.

IV.1.2 Análisis químico

Los análisis químicos realizados en el afloramiento de El Toril han sido: elementos mayores mediante FRX, hierro libre mediante espectrofotometría de luz ultravioleta-visible, pH y conductividad de la muestra en solución, elementos menores y traza mediante ICP-MS y composición química de las partículas aisladas de esmectita mediante técnicas de microanálisis (TEM-AEM).

IV.1.2.1 Elementos mayores

Mediante FRX se ha analizado los contenidos de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O y TiO_2 de las muestras del perfil. También se han estudiado los datos de SO_2 aportados por Pelayo *et al.* (1999a). La evolución de estos porcentajes con la distancia al nivel de alunita, ha sido

representada en las figuras 4.10a, b; 4.11 a, b y 4.12. La clasificación de las rocas según los diagramas de Le Maitre (1989) y Le Bas *et al.* (1986) queda representada en las figuras 4.8 y 4.9. Los datos utilizados en la confección de estas figuras quedan sumariados en las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 del anexo.

Atendiendo al porcentaje de SiO_2 representado frente a la suma de $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ figura 4.8 (diagrama TAS "*Total Alkali Silica*" de Le Maitre, 1989 basado en Le Bas *et al.*, 1986), todas las rocas silicatadas se ubican dentro el campo de las rocas intermedias y ácidas a excepción de la muestra t12 correspondiente a la roca volcánica suprayacente, que se sitúa en el campo de las rocas básicas. Por tanto la composición química (y mineralógica) original de la roca volcánica suprayacente difiere de la de la toba infrayacente (bentonita). Si se tiene en cuenta la relación potasio frente a sílice representada en el diagrama de Le Maitre (1989) de la figura 4.9, todas las muestras a excepción de una se encuentran en el campo de alto contenido en K. No obstante, esta muestra se encuentra composicionalmente más cerca del resto de las muestras que la muestra t12. Este enriquecimiento en potasio que se observa en las muestras se debe a los procesos secundarios de alteración hidrotermal (**bentonitización y alteración ácido-sulfato**) sufridos por las rocas de este afloramiento. Este enriquecimiento secundario en potasio, podría ser el responsable de que las dataciones por K/Ar sobre la muestra total arrojen edades inferiores a las esperadas, como ya se indicó detalladamente en el capítulo 2 de esta Memoria.

En las figuras 4.10a, 4.11a y 4.12 se muestra la evolución de los elementos mayores a lo largo de todo el perfil. En ellas se observa la existencia de caídas composicionales notables en los porcentajes de hierro libre y de los óxidos de sílice, hierro, magnesio y titanio de la muestra t13 (nivel de alunita) respecto de las demás. Igualmente se dan aumentos importantes de los porcentajes de alúmina, óxido de fósforo, azufre (este dato último tomado de Pelayo *et al.*, 1999a) y de punto de calcinación en dicha muestra frente al resto. Datos coherentes con la formación de alunita en dicho punto.

También se observan pequeñas variaciones en los porcentajes de los óxidos de potasio (descenso) y calcio (aumento) en la muestra t13, respecto de la roca volcánica suprayacente (t12). Todas estas fluctuaciones indican que la máxima movilización de fluidos se produce a través de las zonas de “interfase” (superficie de contacto entre los materiales bentonita-roca volcánica masiva), siendo en dicha superficie donde se producen las movilizaciones de elementos más bruscas y las mineralizaciones más importantes (alunita). Por tanto, si trasladamos este caso al AGP, las zonas críticas a monitorizar serían las zonas de contacto contenedor-bentonita y bentonita-cemento, ya que a favor de estas superficies es donde se prevé tendrán lugar las mayores movilizaciones, pérdidas, cementaciones y transformaciones en el quimismo del material de sellado (bentonita).

Las figuras 4.10b y 4.11b muestran la evolución de los mismos componentes mayoritarios detallando exclusivamente su comportamiento en el

material bentonítico (a partir de 180 cm al contacto). Como se observa en las figuras, los distintos componentes mayoritarios en las muestras no presentan una evolución continua sino que presentan puntos de inflexión a 530 y/o 640 cm (hay componentes e.g. Na_2O que presentan los dos puntos de inflexión). Por tanto la geometría de la evolución de los porcentajes de los distintos óxidos presenta curvas convexas o cóncavas dependiendo del componente. Así, considerando cóncava la geometría de evolución del MgO , se observa que el CaO y el Al_2O_3 tienen geometrías de este tipo, en contraposición con SiO_2 y Na_2O que presentan geometrías convexas. Del mismo modo, se observa que los valores de SO_2 aumentan en la muestra más alejada del contacto (960 cm), estando de acuerdo con los valores anómalamente altos de jarosita y alunita de dicha muestra comentados previamente en el estudio mineralógico.

Este perfil de evolución de los distintos óxidos estaría de acuerdo con la siguiente hipótesis sobre la sucesión de eventos de alteración hidrotermal:

1. Depósito de productos piroclásticos tobaceos.
2. Alteración hidrotermal a pH cercano a la neutralidad, que da lugar a la bentonitización de la toba antes mencionada.
3. Depósito de rocas volcánicas básicas ricas (o enriquecidas posteriormente) en sulfuros sobre la toba ya bentonitizada.

4. Hidrotermalización de dicho material volcánico. La alteración consiste en la oxidación de los sulfuros componentes de este material, dejando como huella las estructuras “fantasmas” observadas en lámina delgada y el descenso del pH de las soluciones como consecuencia de dicha oxidación. Este proceso puede englobarse por sus características geoquímicas y situación geográfica en el “proceso de rodalquilarización” descrito por Arribas *et al.*, 1995.
5. Dicho proceso de rodalquilarización genera un lixiviado de carácter ácido que penetra en la bentonita infrayacente dando lugar a un frente de alteración ácido. Este frente de alteración da lugar a los cambios químicos y mineralógicos vistos tratados en éste capítulo
6. Fin del proceso de rodalquilarización.
7. El fin del proceso de alteración supone la ausencia de aporte de lixiviados ácidos, y por tanto la desconexión respecto del área fuente (roca volcánica suprayacente) del frente de alteración ácida. Esto permite que la bentonita que queda por encima del frente de avance recupere las condiciones de partida. El que el proceso de alteración sea puntual en el tiempo es lo que motiva que el perfil de evolución presente curvas con máximos o

mínimos y no un gradiente típico de alteración, en el que el patrón de evolución consistiría en un máximo de alteración (junto al área fuente de dicho frente ácido), y que se iría amortiguando con la distancia. Este último modelo de perfil de evolución se habría dado mientras estuvieran activos dichos procesos de alteración.

8. Los procesos de percolación del frente ácido a favor de las superficies de fractura, han movilizadado cantidades de sulfatos en solución que son depositadas una vez que dicho frente ha perdido velocidad de avance. Este depósito ocurre a una distancia entorno a 900 cm (muestra t7) y genera las cantidades anómalamente altas de jarosita, alunita, y todos los elementos afines al azufre (Sr, Ba, Sc, V, Cr, tierras raras ligeras, P_2O_5 , etc.) y aquellos componentes mayoritarios de dichos minerales (Fe_2O_3 , K_2O , etc.). El avance rápido de los lixiviados a través de las zonas de fractura provoca que éste llegue a la base del perfil en condiciones de composición y pH semejantes a las que ocurren a en los primeros centímetros del perfil.

IV.1.2.2 Conductividad

La conductividad es una medida de la concentración de sales solubles. En la figura 4.14 (datos en tabla 4.5 del anexo) se presentan los valores de

conductividad a lo largo del perfil de alteración. Se observa que las muestras que registran los máximos valores de conductividad en el material bentonítico del perfil se corresponden con las que presentan los mayores valores en sodio y potasio. En la muestra correspondiente al nivel de alunita hay un descenso importante de la conductividad. Ello es debido a que se produce una caída brusca del contenido en potasio respecto a la muestra a techo (material volcánico suprayacente). No obstante, considerando la baja magnitud de los valores máximos de conductividad alcanzados, se puede concluir que no existen concentraciones importantes de cationes en solución a lo largo del perfil.

IV.1.2.3 pH

Las medidas de pH a lo largo del perfil muestran un patrón de evolución convexo (figura 4.15, tabla 4.5 del anexo). Se puede ver la existencia de unos valores de pH entorno a 6 en el área fuente de la alteración ácida y en la zona inmediatamente cercana (muestras t12 y 13). Estos valores se recuperan dando medidas entorno a 7 en una franja entre 200 y 600 cm cayendo de nuevo a valores por debajo de 5 a 730 cm de la zona de contacto. Este patrón de evolución del pH estaría de acuerdo con el modelo de evolución antes expuesto.

IV.1.2.4 Elementos minoritarios y trazas

El estudio de los elementos minoritarios y traza determinados por ICP-MS se ha realizado agrupando estos elementos en incompatibles y elementos compatibles, entendiéndose por elementos compatibles aquellos que se distribuyen de forma importante en los minerales que cristalizan tempranamente en el magma, es decir tienen un coeficiente de reparto de Nernst mayor que 1 ($K_D^{s/l} \gg 1$) y por elementos incompatibles aquellos con una fuerte preferencia por la fase líquida del magma ($K_D^{s/l} \ll 1$) Philpotts, 1990.

En general, los elementos incompatibles son aquellos que no pueden entrar en la estructura de los minerales de cristalización temprana del magma (olivino, piroxeno, granate y espinela) debido a su alto potencial iónico (*High Field Saturate Elements*; HFSE) o a su gran radio iónico (*Large Ionic Litophile Elements*; LILE) entre ellos se incluyen, P, K, Ti, Rb, Sr, Cs, Ba, así como Hf, Th y U, y tierras raras (*Rare Earth Elements*; REE). Debido a estas propiedades fisico-químicas, los elementos LIL entran preferentemente a formar parte de las estructuras abiertas de los minerales que forman la corteza (coordinación tetraédrica) antes que de las estructuras más densas de los minerales formadores del manto (coordinación octaédrica).

Los elementos de la primera serie de transición (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu) tienen incompletamente relleno el orbital 3d, y los cationes se

forman cuando los electrones 4s y algún 3d son extraídos. Los iones divalentes de esta serie son compatibles generalmente en minerales ferromagnesianos debido al parecido con el Mg^{2+} en el radio iónico y la carga. No obstante, el grado de compatibilidad de los elementos de esta primera serie varía de forma muy marcada debido a efectos de estructura cristalina en el orbital d. Por ejemplo, la preferencia por los huecos octaédricos para los cationes divalentes desciende según el siguiente orden $Ni > Cu > Co > Fe > Mn$, y para los cationes trivalentes $Cr > V > Fe$. Como el olivino y la espinela ofrecen muchos huecos octaédricos, durante la cristalización, estos toman rápidamente del magma Ni y Cr antes que otros metales de transición compatibles.

Los lantánidos o REE incrementan su número atómico añadiendo un electrón a su orbital 4f, en esto se parecen a los metales de transición antes comentados, no obstante los electrones f no participan en los enlaces. La valencia electrónica ocurre en nivel orbital más alto, y la pérdida de tres electrones da como resultado una carga de +3 para la mayoría de las REE. Por tanto sus radios iónicos grandes junto con sus altas cargas hacen a las REE elementos traza incompatibles. No obstante, como pasa con la primera serie de metales de transición, el comportamiento de las REE varía en grados. Por ejemplo, el granate discrimina entre diferentes tipos de REE mostrando preferencia por las pesadas (HREE) debido a su bajo radio iónico. Existen excepciones al comportamiento incompatible de los lantánidos: el Eu^{2+} en

ambientes reductores (e.g. manto, luna) y Ce^{4+} ambientes oxidantes (e.g. agua marina) se comportan como elementos traza compatibles.

El comportamiento anómalo del Eu en condiciones reductoras se debe a que es el único elemento en el cual su tercer electrón de valencia no entra en el orbital 5d como en el resto de REE entrando en el 4f que queda semilleno. Esta es una configuración estable particular que necesita más energía para liberar el tercer electrón pudiendo encontrar al Eu bajo condiciones reductoras (e.g. manto, luna, etc) en estado divalente o trivalente, comportándose en el primer de los casos de forma parecida al Ca^{2+} , del cual es buen sustituto pues además tienen radios iónicos parecidos. Por tanto el Eu, al menos en parte puede llegar a comportarse como un elemento compatible (Richardson y McSween, 1989).

El comportamiento anómalo del Ce en condiciones oxidantes se debe a que bajo estas condiciones (e.g. ambiente marino) el Ce trivalente pasa a Ce^{4+} . Esto provoca una significativa contracción del radio iónico comportándose de manera muy diferente a la del resto de iones trivalentes. Por ejemplo, el Ce en el agua del mar pasa a formar parte de los nódulos de manganeso quedando el agua del mar dramáticamente empobrecida en dicho elemento. Los carbonatos marinos tienen esta característica geoquímica, así como los sedimentos metalíferos formados en las dorsales medio-oceánicas debido en este último caso a la participación de aguas hidrotermales de procedencia marina.

A lo largo de esta memoria se va a utilizar los términos abreviados en inglés, debido a su generalizado uso en la literatura geoquímica.

Los elementos traza incompatibles y compatibles se han representado en diagramas de variación de elementos (diagramas de araña) y diagramas de dispersión distancia *versus* cantidad de elemento. Para la realización de los diagramas de araña, se han normalizado las cantidades de los diferentes elementos con respecto a la muestra to16 perteneciente al afloramiento de Cala del Tomate. Con ello se ha pretendido paliar las diferencias de abundancia de los elementos con número atómico par (más abundantes), frente a los de número atómico impar (menos abundantes), además de establecer un punto de referencia para los procesos superpuestos a la bentonitización, ya que la muestra to16 es una bentonita de propiedades químicas y mineralógicas perfectamente conocidas y a la cual no se ha superpuesto ningún tipo de alteración hidrotermal que no haya sido el propio proceso de bentonitización. Por tanto la elección de una muestra bentonítica para normalizar las muestras de El Toril ha hecho posible discernir entre el tipo de variaciones que produjo el efecto superpuesto del avance de un frente ácido y de los procesos que tuvieron lugar durante la bentonitización.

Las distintos elementos vienen representados en las figuras 4.16 a 4.24. Los sufijos a y b de las gráficas sirven para diferenciar el perfil completo "a" de el tramo de perfil sobre bentonita "b". Los datos utilizados para la confección de dichas figuras se encuentran recogidos en la tabla 4.6 del anexo (traza y

minoritarios determinados por ICP-MS), ampliada con datos de As y U determinados por Pelayo *et al.* (1999a).

En la figura 4.16a se muestra un diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza incompatibles en cada una de las muestras. Los valores están normalizados a t_{16} y dicha figura incluye las muestras t12 y t13. Como es de esperar al no ser éstas de composición bentonítica, son las que presentan las variaciones más notables respecto a t_{16} presentando enriquecimientos en Sr, Nd y Sm. En el resto de los elementos incompatibles la muestra t12 presenta un diagrama bastante parecido al de las muestras tomadas en la bentonita, en cambio, la muestra t13 (nivel de alunita) presenta empobrecimientos muy acusados en Th, Ta, Zr, Hf respecto del resto de muestras. Esto es debido a que dichos elementos presentan afinidad por los minerales silicatados de la corteza y la muestra t13 es un sulfato aluminico-potásico.

Considerando únicamente las muestra tomadas en la bentonita, se obtiene entonces la figura 4.16b donde, como se puede observar, las muestras t1 a t6 del perfil y la muestra t10 muestran un patrón para los elementos trazas incompatibles muy parecido, la muestra t7 muestra una tendencia opuesta para los elementos La, Ce y Sr siendo el resto de la gráfica muy parecido al primer grupo. Este enriquecimiento en La, Ce (pertenecientes a REE ligeras) puede ser debido a un cambio en las condiciones redox, siendo el enriquecimiento en Sr debido a la afinidad que dicho elemento presenta por el azufre y que es uno

de los componentes principales de la jarosita y la alunita, presentes en mayor grado en esta muestra.

La muestra t9 y t11 (fuera de perfil) siguen un patrón diferente al resto de las muestras confirmándose así la heterogeneidad tanto química como mineralógica del afloramiento de El Toril.

Atendiendo a los elementos traza compatibles (figuras 4.17a y 4.17b), tanto las muestras tomadas en la bentonita como las muestras t12 y t13 muestran el mismo patrón de elementos compatibles, presentando un ligero enriquecimiento en Sc y V y un enriquecimiento muy importante en Cr, aunque no se aprecia claramente en la figura debido a la escala (ver tabla 4.6 del anexo). Esto es debido a la afinidad de dichos elementos por el azufre, ya que las altas cantidades de Cr respecto de la muestra de referencia to16 son debidas a importantes movilizaciones de este elemento como consecuencia de los procesos de alteración ácido-sulfato en el área fuente. Debido a la ausencia de Cr en la muestra de referencia (to16), para poder realizar la normalización de dicho elemento ha sido necesario asignar una cantidad mínima de Cr a dicha muestra.

Si se contrastan los valores de REE para las distintas muestras es posible observar en el gráfico 4.18a que las muestras t12 y t13 (no bentoníticas) muestran un mismo patrón de evolución, estando enriquecidas en todos los elementos con respecto al resto de las muestras bentoníticas, y estando a su

vez la muestra t13 (nivel 0 "alunita") enriquecida también con respecto a la t12 (a 3 cm por encima de la alunita) a excepción del lantano. Esto quiere decir que ha existido un importante lavado de REE en la muestra t12 a favor de la gravedad y que estas REE se han ido concentrando de forma homogénea sin dar lugar a fraccionamientos en la muestra t13. El que el patrón de REE de la muestra t13 sea igual que el de la muestra t12 situada sobre ella implica que los procesos de ascenso de fluidos por capilaridad y/o convección no han tenido suficiente importancia como para marcar la alunita con una señal de REE parecida a la de la bentonita infrayacente. En la figura 4.18b se advierte que las muestras tomadas en la bentonita presentan un enriquecimiento importante en Eu respecto de las otras REE. Este patrón de REE, enriquecido en Eu, es heredado de la composición primigenia de la toba antes de ser bentonitizada. Quiere decir esto, que los procesos de alteración ácido-sulfato no han sido lo suficientemente intensos en la bentonita como para borrar el patrón de REE heredado. No se puede decir lo mismo de la roca volcánica suprayacente, donde los procesos hidrotermales han borrado prácticamente por completo la señal de REE de la andesita. Las muestras t7 (a 960 cm) t9 y t11 (ambas fuera de perfil) presentan patrones de REE diferentes al resto de las muestras bentoníticas, estando la muestra t7 enriquecida en LREE y empobrecida en HREE y las muestras t9 y t11 al contrario. Las razones de estos comportamientos son idénticas a las expuestas para la figura 4.17b.

La variación de los elementos menores y trazas con la distancia al nivel de referencia se muestra en las figuras 4.19 a 4.23. Estos elementos han sido agrupados en LILE, HFSE y REE.

Atendiendo a la variación de los elementos LIL y HFS (figuras 4.19a y 4.20a) se observa en general la presencia de una movilización importante en la zona de contacto roca volcánica-bentonita (muestra t13), a excepción del Sr que se concentra en dicha muestra. Si nos centramos en la evolución de estos elementos en la bentonita (figuras 4.19b y 4.20b) se observa una leve disminución de los elementos HFS con la profundidad. Respecto a los LILE, el Rb se mantiene prácticamente constante a lo largo del perfil, presentando el Ba y el Sr un enriquecimiento importante en la parte baja del perfil debido a los procesos ya comentados de concentración de sulfatos (alunita y jarosita) en dicha zona.

Atendiendo a los elementos de transición (figuras 4.21a y 4.22a) podemos observar una movilización de éstos desde el área fuente (muestra t12) hacia la zona de contacto entre ésta y la bentonita (muestra t13) a excepción del Pb. A partir de este punto (figuras 4.21b y 4.22b), los diferentes elementos presentan un perfil en dientes de sierra para finalmente descender su contenido en la muestra t7 a excepción del Sc, Cr y V (asociados a jarosita y alunita) que aumentan en dicha muestra.

El estudio de la evolución de la suma de las REE a lo largo del perfil (figuras 4.23a y b), muestra un perfil cóncavo de la siguiente forma: se produce una ganancia de REE en la muestra t13 (nivel de contacto) respecto de la t12 (roca volcánica suprayacente) y a partir de ahí comienza una pérdida progresiva en el contenido de dichos elementos que se vuelve a recuperar a partir de los 400 cm al nivel de alunita. No obstante separando HREE de LREE, se puede ver que las LREE tienen un comportamiento parecido a la suma de REE, en cambio las HREE a partir de la muestra t13 presentan una ligera pérdida hasta los 400 cm para luego permanecer constantes a lo largo del perfil.

Por tanto la evolución de la alteración hidrotermal ácido-sulfato en El Toril atendiendo al estudio de las REE quedaría de la siguiente forma.

1. Nuestro material de partida y fuente de las alteraciones sería una roca volcánica con presencia de sulfuros (ambiente reductor) en el cual existiría una anomalía positiva de Eu^{2+} muy marcada respecto al resto de REE y de cuya existencia sólo nos quedan “fantasmas” achacables a sulfuros, cantidades anómalamente altas de As, presencia de sulfatos y unos valores de Eu altos aunque sin distanciarse notablemente del resto de las REE. Este material se localizó sobre una toba muy bentonitizada y que es el material análogo a la barrera ingenieril en el AGP.

2. Se produce la entrada de agua meteórica en el material antes descrito, se puede afirmar que era de procedencia meteórica y no marina por que en las muestras no se produce ninguna anomalía en Ce, produciendo la oxidación de los sulfuros, la caída del pH por el aumento de H_2SO_4 en solución y la movilización general de REE (se reduce la distancia entre el Eu y el resto de las REE).
3. Los fluidos que han oxidado la roca suprayacente a la bentonita siguen avanzando a favor de la gravedad y se encuentran con la primera superficie de discontinuidad que frena su descenso. Esta superficie es el contacto entre la roca descrita en 1. y la bentonita infrayacente. La menor permeabilidad de la bentonita frente a la roca volcánica más porosa a techo hace que dicho lixiviado rico en sulfatos, aluminio, REE, etc aumente el tiempo de residencia en dicha zona dando lugar a la precipitación de la alunita muy enriquecida en REE y con un patrón geoquímico semejante pero más enriquecido que la roca suprayacente.
4. El agua meteórica oxidante que filtró a través del material volcánico suprayacente, cuando llega a la bentonita es un lixiviado de carácter ácido y más bien reductor que hace que se conserve en la bentonita la anomalía positiva de Eu heredada. En estos primeros centímetros de la bentonita también se fijan las HREE de menor radio que las LREE y por tanto relativamente

más compatibles, siguiendo éstas últimas en solución hasta que de nuevo no comienza a frenarse el avance del lixiviado (aproximadamente 690 cm del contacto), debido a la distancia a área fuente y a la menor permeabilidad de la bentonita, volviendo a formar parte en este último tramo de la fase sólida (figura 4.23a).

Se aprecia por tanto que la existencia de un frente ácido favorece de forma importante la movilización de REE. Los procesos de alteración hidrotermal ácido-sulfato movilizan las REE de la muestra correspondiente a la roca volcánica suprayacente concentrándolas en la muestra t13 (zona de interfase roca volcánica-bentonita). A partir de este punto, se produce un descenso en la cantidad de REE conforme en el perfil las muestras se alejan del nivel de contacto dentro del material bentonítico, es decir, se va amortiguando la penetración del lixiviado enriquecido en REE dentro de la bentonita. En las muestras a 730 y 960 cm al contacto hay una recuperación de la suma de REE, esto es debido a un aumento en la cantidad de REE ligeras ya comentado. Las cantidades anómalamente altas de alunita y jarosita de la última muestra del perfil (960 cm) no se han formado por reacción de la bentonita con el frente ácido, sino por la precipitación de los sulfatos en que se encuentran enriquecidos los lixiviados que avanzan a favor de las fracturas y microfracturas (formados en zonas superiores). Dicho efecto es reflejado por el análisis estadístico de componentes principales en el cual las LREE se

agrupan junto a los elementos componentes de la alunita y la jarosita, todos ellos presentes en los lixiviados enriquecidos.

Con objeto de estudiar que sucedería si además de actuar un frente de alteración ácida ocurriera una fuga de material radiactivo en el AGP se ha representado la evolución del uranio a lo largo del perfil (figura 4.24). En la figura 4.24 se han representado los valores de U hallados por Pelayo *et al.* (1999a), los valores determinados en este trabajo y la media de ambas medidas. En las tres curvas es posible observar que los valores máximos de U se dan en la muestra t12, correspondiente a la roca volcánica suprayacente que es la fuente de U y por analogía se asemeja al contenedor de residuos en el AGP. Como se muestra en la tabla 4.6 del anexo las máximas cantidades en dicho elemento han sido medidas por Pelayo *et al.* (1999a) para la muestra t12. El contenido medio en U en la muestra t12 es de 22 ppm, descendiendo hasta un valor medio de aproximadamente 9 ppm en la muestra t13 (interfase roca volcánica-bentonita, y por analogía; contenedor-sello bentonítico). A partir de la muestra t13, la cantidad de U en el material bentonítico va descendiendo con la distancia pasando de un valor medio de 7 ppm para la muestra t1 a un valor medio de 3,4 ppm de U para la muestra t7 a 960 cm del contacto. Esta progresiva disminución de la cantidad en U sólo se ve rota a 400 cm del contacto donde la cantidad de este elemento toma valores por encima de 7 ppm. La distribución de U a lo largo del perfil parece indicar que un lixiviado ácido moviliza el U. La cantidad máxima movilizada es la medida en la muestra

t13 que está entorno a 9 ppm. Esta concentración ha necesitado de unos 10 m de bentonita para descender a valores en torno a 3,4 ppm. Análogamente, la existencia de un frente de alteración ácida en el AGP podría favorecer la movilidad de elementos radiactivos procedentes de una fuga en el contenedor.

IV.1.2.5. Análisis Estadístico

Con el fin de comprobar si realmente son estadísticamente significativas las apreciaciones hechas sobre los datos químicos y mineralógicos, y que por tanto confirman la hipótesis de sucesión de eventos enumerados en este capítulo, se realizó un estudio estadístico consistente en un análisis jerárquico de *cluster* seguido de un análisis factorial de componentes principales.

El análisis jerárquico de *cluster* se ha realizado sobre las muestras con la finalidad de comprobar si la forma de agruparlas a lo largo de la discusión responde de forma objetiva a su características composicionales. Para ello se ha introducido como variables de agrupación los resultados del análisis químico de elementos mayores (tabla 4.3 del anexo) y de menores y trazas (tabla 4.6 del anexo). Dicha matriz de variables se ha normalizado mediante el método de "puntuaciones Z" para que las distancias entre casos no se vieran influenciadas por los diferentes rangos de valores en los que se encuentra comprendida cada variable. Se han realizado dos análisis de *cluster*, uno teniendo en cuenta la muestra t13 (nivel de alunita), y otro eliminándola del listado de casos. Los resultados de ambos análisis se han representado en dos

dendrogramas (figuras 4.25 y 4.26). En el primero de ellos las muestras se agrupan de la siguiente forma: muestras no silicatadas (muestra t13) y muestras silicatadas (resto de las muestras). Si se estudia el segundo de los dendrogramas (realizado sólo con las muestras silicatadas) es posible comprobar que también se generan otros dos grandes conjuntos: el primero de ellos formado por las muestras bentoníticas y el segundo por la muestra no bentonítica (muestra t12). Dentro de este primer grupo del dendrograma realizado a las muestras bentoníticas existen a su vez pequeños subgrupos: a un lado quedan las muestras fuera de perfil t9 y t11, en otro subgrupo más homogéneo quedarían las muestras pertenecientes al perfil junto con la muestra t10 que a pesar de estar tomada fuera de perfil se asemeja químicamente al resto de las muestras del perfil. Dentro de este subgrupo de muestras pertenecientes al perfil se presentan como más semejantes las muestras t1, t2, t3 y t4, después estaría la t5 y la t6 seguidas de la t10 y más alejada la t7 que como se ha indicado a lo largo del capítulo, presenta concentraciones anómalamente altas de jarosita y alunita.

Por tanto el análisis jerárquico de *cluster* a partir de las variables químicas confirma las apreciaciones sobre el comportamiento de cada muestra dentro del perfil y de las muestras fuera de éste.

A partir del análisis jerárquico de *cluster* se ha realizado un análisis factorial de componentes principales para ver el modo en que se relacionaban

entre sí las distintas variables y cómo controlan las distintas mineralogías el contenido en trazas y REE.

Para la realización de dicho análisis se ha partido de los datos de mineralogía obtenidos para este trabajo, de los datos de elementos mayores realizados por Pelayo *et al.* (1999a) y que se muestran en la tabla 4.4 del anexo por contener datos de azufre, así como de los análisis de elementos minoritarios y trazas que han sido analizados para este trabajo, junto con los datos de arsénico analizado por Pelayo *et al.* (1999a) para dichas muestras (tabla 4.6 del anexo). Dicho análisis se ha realizado sobre la matriz de correlaciones y extrayendo solamente tres factores. Los análisis se ha realizado sobre el total de las muestras (tabla 4.7 del anexo) y sobre las muestras silicatadas, es decir, sin tener en cuenta la muestra de alunita (t13) (tabla 4.8 del anexo).

La matriz de componentes principales del total de las muestras (tabla 4.7 del anexo), muestra que sobre el lado positivo del componente 1 se encuentra la alunita junto con SO_2 , CO_2 , K_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 , H_2O^+ , junto con las REE ligeras y los siguientes elementos minoritarios: Sr, V, As, Sc, Cu, Tb, Cr, Be y U. Sobre el lado negativo de dicho componente se sitúan los silicatos; principalmente la esmectita, seguido del feldespato potásico, la cristobalita y la caolinita junto con los siguientes componentes mayoritarios y trazas: TiO_2 , SiO_2 , CaO, MgO, H_2O^- , Nb, Ga, Hf, Zr, Th, Li, Sn, Rb, Ta y Cs.

Las REE pesadas caen sobre el lado positivo del componente 2 junto con Zn, Ni, Co, Na₂O, H₂O⁻, Cs e Y asociados con la haloisita. Sobre el lado negativo de dicho componente aparece el feldespató potásico asociado con el K₂O y algunos litófilos como Rb y Ba.

Sobre el componente tres en su tramo positivo se disponen la jarosita y las fases lábiles de hierro y minerales accesorios (materia amorfa y no fases no apreciables por difracción denominados “otros”), junto con los siguientes elementos: Fe₂O₃, Ba, Tl, La, Mo, Pb y Rb.

La matriz de componentes principales sobre las muestras silicatadas, a diferencia de la anterior (tabla 4.8 del anexo), une en un mismo componente (componente 1 en su tramo negativo) a las fases sulfatadas jarosita y alunita. En este mismo tramo del componente 1 se agrupan el SO₂, K₂O, Fe₂O₃, P₂O₅ y los componentes minoritarios: LREE, Rb, Ba, Tl, Mo, Sn, Sr, As, Be. También diferencia filosilicatos del resto de silicatos, encasillando a la esmectita sobre el tramo positivo del componente 1 junto al Al₂O₃, Na₂O, MgO, CaO y agua estructural y de hidratación, junto con los componentes minoritarios Ni, Zn, Cs, Ta y Ga. El resto de silicatos (e.g. cristobalita) quedan englobados sobre el tramo negativo del componente 2 junto con el SiO₂, TiO₂, Nb, Zr, Hf y Th. Las REE pesadas quedan formando parte del componente 2 en su tramo positivo junto a Tl, U, Cr, Y, Co y Zn formando parte de minerales accesorios no detectables mediante DRX “otros”.

Como se puede observar, el análisis de componentes principales confirma y matiza las observaciones hechas en el apartado de análisis químico sobre el control que la mineralogía ejerce sobre los contenidos en REE y elementos traza.

IV.1.2.6 Microanálisis de esmectitas

Mediante microscopía electrónica de transmisión equipada con microanálisis se ha realizado el estudio de la composición química de 15 análisis correspondientes a partículas aisladas de esmectitas pertenecientes a las muestras t1 y t5. La razón de realizar los análisis en estas muestras es la misma que ya se expuso en el estudio morfológico (aptdo. IV.1.1.3). Se ha calculado la fórmula estructural (tabla 4.9 del anexo) de acuerdo con el método expuesto en el capítulo 3 y los datos se han representado en las siguientes figuras:

- La figura 4.27 consiste en un diagrama ternario $2R^3$ - MR^3 - $3R^2$ realizado por Velde, (1977) y en donde $2R^3$ se obtiene mediante la semisuma del Fe y el Al octaédrico, MR^3 se obtiene mediante la suma de los cationes interlaminares (Na, K, Ca y Mg) multiplicados por su valencia y $3R^2$ se obtiene dividiendo el Mg octaédrico por 3.
- La figura 4.28 consiste en un diagrama de dispersión donde es representada la carga tetraédrica frente a carga total. Los tipos de orden de interstratificados (Reichweite o R) correspondientes a

cada carga laminar específica se encuentran representados en el gráfico. Los intervalos de R han sido obtenidos a partir de los datos de Cuadros y Altaner (1998).

- Las figuras 4.29 a 4.37 consisten en diagramas de dispersión $Al^{(VI)}/Fe$, $Al^{(VI)}/Mg^{(VI)}$, $Fe/Mg^{(VI)}$, $Si^{(IV)}/Al^{(VI)}$, $2R^3/MR^3$, $Al^{(IV)}/\frac{Fe}{Fe+Mg}$, $Si^{(IV)}/Mg^{(VI)}$, $Si^{(IV)}/Al(\text{total})$ y $Mg(\text{interlaminar})/Mg^{(VI)}$, respectivamente.
- Figura 4.38. Modificada de Grauby *et al.* (1993) donde se establece una discontinuidad composicional entre esmectitas dioctaédricas y trióctaédricas. El límite superior de los contenidos en $Mg^{(VI)}$ para esmectitas dioctaédricas establecido por Weaver y Pollard (1973) es de 0,7 átomos por media celdilla unidad y el contenido mínimo de $Mg^{(VI)}$ para esmectitas trióctaédricas establecido por Foster (1960) es de 1,83 por media celdilla unidad.

Cuando se representan las diferentes composiciones de esmectita de las muestras t1 y t5 en el diagrama ternario $2R^3-MR^3-3R^2$ (figura 4.27), se observa que ambas muestras se encuentran en el campo de estabilidad de las esmectitas dioctaédricas (véase también la figura 4.38), estando las esmectitas pertenecientes a la muestra t1 (180 cm del contacto) ligeramente enriquecidas

en magnesio $Mg^{(VI)}$ y cationes interlaminares con respecto a la muestra más alejada en el perfil "t5" (640 cm). Este enriquecimiento es debido al aporte de cationes extra producido por los procesos de hidrólisis de los minerales constituyentes del material suprayacente a la bentonita, como consecuencia de los procesos de alteración hidrotermal.

Observando la distribución de las cargas para ambos grupos de muestras (figura 4.28) se comprueba que no existen diferencias substanciales en la entrada de aluminio en la capa tetraédrica para ambos grupos de muestras, no ocurre lo mismo cuando consideramos la carga total, donde las muestras más cercanas al contacto (t1) tienen los valores mayores. Se podría decir por tanto, que el efecto del frente ácido ha aumentado la carga en la capa octaédrica favoreciendo así la entrada de cationes interlaminares y quedando dichas esmectitas en una posición ventajosa a la hora de sufrir un proceso de ilitización.

Las figuras 4.29 a 4.38 no hacen sino ratificar y matizar las observaciones hechas en las anteriores figuras. Se observa que en todos los diagramas de dispersión se agrupan por separado ambos conjuntos de análisis. En la figura 4.29 se observa que la muestra t5 apenas ha sufrido sustitución por Fe en la capa octaédrica. En la figura 4.30 se puede ver que en la muestra t1 se producen importantes sustituciones de Mg por Al en la capa octaédrica. La figura 4.31 complementa a la 4.29 matizando que las sustituciones que se producen en la capa octaédrica de la muestra t1 son fundamentalmente por Mg

y no por Fe. La figura 4.32 confirma las observaciones de la figura 4.28 donde se podía comprobar que las diferencias fundamentales de carga entre ambas muestras no se producen en la capa tetraédrica sino en la octaédrica. En la figura 4.33 se han representado en un diagrama binario los parámetros $2R^3$ y MR^3 del diagrama ternario 4.27 constatando así que en la muestra t1 se da una mayor entrada de cationes interlaminares debido a la proximidad del área fuente de los lixiviados ácidos. Los valores del cociente $Fe/(Fe+Mg)$ de la figura 4.34 son inferiores para la muestra t1, indicando así que la entrada de Mg ha sido más importante en dicha muestra que en la t5. En la figuras 4.35 y 4.36 se advierte que para la muestra t1 se produce una sustitución de Al por Mg en la capa octaédrica, haciéndose un poco más trioctaédrica (dentro siempre del campo de estabilidad dioctaédrico; figura 4.38) respecto a la muestra t5 debido al efecto de la alteración ácida. Si se representan dichos análisis en un diagrama de dispersión $Mg(\text{interlaminar})/Mg^{(VI)}$ (figura 4.37) se muestra que el enriquecimiento más importante en Mg, debido al efecto del frente de alteración ácida, ocurre en la capa octaédrica aunque también hay cierta entrada de Mg en la interlámina con respecto a la muestra t5.

Por tanto, el estudio detallado de la composición química de las esmectitas de las muestras a 180 y 640 cm de la zona de contacto muestra que éstas se han alterado y que el grado de alteración depende de la distancia al área fuente del frente de alteración ácida. El cambio químico principal sufrido por las esmectitas consiste en una sustitución de Al por Mg en la capa octaédrica y

una entrada de cationes en la interlámina. La sustitución en la capa octaédrica de Al por Mg no llega a superar los 1,83 átomos de Mg necesarios según Foster (1960) para dar lugar a esmectitas trioctaédricas (figura 4.38)

El número de análisis químicos realizados a las esmectitas de las muestras t1 y t5 no ha permitido establecer una relación entre morfología y quimismo en los cristales de esmectita, si bien, para los datos químicos que se han obtenido, la morfología “pico de loro” es la que presenta el quimismo más homogéneo, mostrando dichas muestras el patrón de distribución con menor dispersión en los diagramas composicionales (figuras 4.39 a 4.41)

IV.1.2.7 Balance de masa

El balance de masa se ha realizado sobre el análisis de elementos mayoritarios obtenidos mediante FRX (tabla 4.3 del anexo) según el método de Barth (1948). Como muestra de referencia se ha tomado la muestra t6 a 730 cm del contacto. Se ha escogido la muestra t6 por estar a una distancia suficiente del contacto como para que el efecto del frente de alteración haya llegado a ella de forma amortiguada. Siguiendo este criterio, no se ha utilizado la muestra t7 por contener concentraciones anómalas de sulfatos (alunita, jarosita) para la distancia a la que se encuentra (960 cm). La muestra t13 (alunita) no se ha tenido en cuenta en este balance debido a que está pensado para rocas silicatadas.

Los datos obtenidos vienen representados en las figuras 4.42 a 4.44 y la tabla 4.10 del anexo. En ellas se observa como el efecto de un frente de alteración ácida provoca una pérdida general de materia. En concreto, las pérdidas más importantes son de sílice (figura 4.42) ya que, como se puede observar, a excepción de las muestras t12 (no bentonítica) y t7, el total de pérdidas prácticamente coincide con las pérdidas por sílice. Las diferencias en la pérdida total de elementos con respecto a las pérdidas por sílice de las muestras t12 y t7 se deben principalmente a enriquecimientos en potasio (alunita) junto con agua estructural, para la muestra correspondiente a la roca volcánica suprayacente al contacto, y en hierro (jarosita), agua estructural y pequeños enriquecimientos en magnesio para la muestra a 960 cm del perfil. Aluminio y manganeso prácticamente se mantienen constantes a lo largo del perfil (tabla 4.10 del anexo). En general, el efecto del frente ácido en el perfil a medida que se incrementa la distancia al contacto, consiste en una movilización progresiva los diferentes elementos hasta llegar a un máximo, volviendo a disminuir de nuevo el efecto de dicho frente de alteración a partir del citado máximo. No existe una profundidad fija para el máximo antes mencionado, sino que depende del elemento en cuestión. Es razonable que esto sea así, ya que la distancia en la que se moviliza cada elemento dependerá de la solubilidad de éste en las condiciones fisico-químicas del fluido percolante.

Atendiendo a los datos obtenidos por el balance de Barth, el avance de un frente ácido produce importantes pérdidas de materia. El máximo de pérdidas ronda el 15%, utilizando la muestra t6 de referencia (pérdidas y ganancias igual a 0). No obstante, estas pérdidas podrían resultar mayores si se hubiera utilizado como referencia una bentonita que no hubiera estado sometida a efectos hidrotermales superpuestos al proceso de bentonización. Las ganancias de materia se dan en puntos muy localizados del perfil y en ellas están involucrados los elementos componentes de los sulfatos jarosita y alunita. En cualquier caso, estas ganancias nunca superan el 8,5 %.

IV.1.3 Análisis isotópico

Se ha realizado el análisis isotópico de $\delta^{34}\text{S}$ de la muestra t13 cuya composición mineralógica es fundamentalmente alunita. Los datos obtenidos (tabla 4.11 del anexo) indican un valor medio de $\delta^{34}\text{S}$ de 2,81. Este valor está más próximo a los valores obtenidos por Arribas *et al.* (1995) para la alunita generada durante la etapa supergénica (valor medio de $\delta^{34}\text{S}_{(\text{alunita } 2^{\circ})}=7,4$) que a los valores obtenidos para la alunita generada durante la etapa hipogénica (valor medio de $\delta^{34}\text{S}_{(\text{alunita } 1^{\circ})}=28,5$). Por tanto, las condiciones que reinaban durante la alteración ácida en El Toril debía de ser similares a las descritas por Arribas *et al.* (1995) como etapa supergénica, es decir, aguas meteóricas a temperaturas entre 20 y 50°C. Las temperaturas más altas se podrían alcanzar mediante las reacciones exotérmicas de oxidación de sulfuros.

IV.2 Efecto térmico: Cala del Tomate

IV.2.1 Análisis mineralógico

Los datos del análisis mineralógico han sido obtenidos mediante DRX. Como ya se explicó anteriormente, el estudio de Cala del Tomate se ha llevado a cabo mediante el muestreo de diversos perfiles horizontales (ver figura 3.3). Los perfiles 1, 2 y 3 han sido realizados perpendicularmente a la superficie de contacto entre el domo térmico de Cala del Tomate (andesita piroxénica) y la bentonita objeto de estudio. Así mismo, el perfil 4 está ubicado paralelamente a la superficie de contacto de la bentonita con el domo térmico y perpendicularmente al contacto de la bentonita con los materiales volcánicos masivos de Frailes 1 (andesita anfibólica). Los perfiles 1 y 2 están localizados en la cantera al oeste del domo térmico y el 3 y 4 en la cantera al este de dicho domo. Todos los valores se encuentran recogidos en la tablas 4.12 y 4.13 respectivamente del anexo.

Se han realizado gráficas de variación de la mineralogía en cada perfil respecto a la distancia y gráficas comparando la variación de los datos mineralógicos entre perfiles con la distancia. En este último tipo no se ha incluido el perfil 4 por ser un perfil paralelo al contacto de interés

La figura 4.45 corresponde al diagrama de variación de la mineralogía de la muestra total (en porcentaje) en función de la distancia (en cm) del perfil 1. En ella se puede observar las siguientes tendencias: en las inmediaciones del

domo (primeros 300 cm) aumento de los porcentajes de mica, plagioclasa, cristobalita y cuarzo y desaparición de las fases amorfas (otros). Los filosilicatos muestran diversas fluctuaciones para finalmente disminuir hasta desaparecer en la muestra más cercana al contacto, a la vez que aparecen pequeños porcentajes de mordenita. Además de estas tendencias en las proximidades del contacto, también se puede observar que a lo largo del perfil aparecen dos máximos en el porcentaje de filosilicatos; uno a 300 cm y otro a 1300 cm. En general se observa que entre los 0 y los 1000 cm al contacto ocurren una serie de fluctuaciones mineralógicas que en principio se pueden achacar al efecto de la cercanía de una zona de interfase entre materiales diferentes que, como ya se explicó en el apartado de El Toril, facilita la disponibilidad y movilidad de los fluidos y/o al efecto térmico producido por el domo-dique de Cala del Tomate.

En la figura 4.46 está representada la mineralogía de la muestra total del perfil 2 de Cala del Tomate. Por si sola, esta gráfica no presenta ningún tipo de tendencia. Sin embargo, si se representaran los porcentajes de cada mineral junto con los del perfil 1 se comprueba que las diferentes mineralogías siguen las mismas tendencias en ambos perfiles y que sólo se diferencian en el tramo entre 0 y 400 cm, debido a que el muestreo realizado en ese tramo del perfil 2 es menos detallado que el análogo del perfil 1.

El mismo problema se ha dado en el perfil 3 (figura 4.47) ya que la disposición de los materiales cuaternarios sobre la bentonita ha impedido la

toma de muestras por debajo de los 800 cm de distancia al domo. No obstante, se puede concluir que la bentonita situada al este del domo-dique de Cala del Tomate (perfiles 3 y 4) tiene una mineralogía bastante más heterogénea que la hallada para las muestras al oeste (perfiles 1 y 2).

El comportamiento de la mineralogía de la muestra total del perfil 4 (figura 4.48) en las cercanías del contacto con la roca volcánica de Frailes 1 es muy similar al comportamiento presentado por el perfil 1, presentando ausencia de mordenita en el tramo de 0 a 1300 cm, oscilaciones en el porcentaje de filosilicatos, etc. No obstante, si se representan ambos perfiles en un mismo gráfico (figuras 4.53 y 4.54) se observan diferencias notables en el porcentaje de amorfos, plagioclasa y cristobalita en la proximidad del contacto. Es evidente que en este perfil las fluctuaciones mineralógicas no se deben al efecto térmico de la roca masiva de Frailes 1, ya que estas se encuentran estratigráficamente debajo de la bentonita, por tanto el efecto de la movilización de fluidos a favor de superficies de discontinuidad (contacto Frailes 1-bentonita) ya comentado, sería el principal factor a tener en cuenta en estas fluctuaciones.

En las figuras 4.49 a 4.52 se comparan los contenidos en esmectita, amorfos, cristobalita y plagioclasa para los perfiles perpendiculares al domo térmico, observándose como los perfiles 1 y 2 muestran tendencias semejantes en las cercanías al domo. Estas tendencias no son observables en el perfil 3 debido a la ausencia de muestras en las inmediaciones del contacto.

Con respecto a la fracción menor de 20 μm (figura 4.55), se puede decir que ésta consiste fundamentalmente en esmectita y mica. Los porcentajes más altos de esmectita se encuentran en la cantera al oeste del domo de Cala del Tomate. El perfil más heterogéneo en los porcentajes de ambos minerales es el perfil 3, mientras que los perfiles 1 y 4 presentan comportamientos semejantes en las proximidades del contacto con el domo de Cala del Tomate (el perfil 1) y con los materiales de Frailes 1 (el perfil 4).

El análisis mineralógico de la fracción menor de 2 μm de las muestras que componen los perfiles estudiados muestran que dicha fracción está compuesta íntegramente por esmectita.

IV.2.2 Análisis químico

IV.2.2.1 Elementos mayores

Los elementos mayoritarios de la muestra total han sido analizados por FXR y los datos obtenidos quedan sumariados en la tabla 4.14 del anexo.

Atendiendo a los datos de FRX del perfil 1, se observa que las muestras más cercanas al contacto con el domo de Cala del Tomate (entre 0 y 400 cm al contacto) presentan un diagrama de variación con la distancia, cóncavo o convexo dependiendo del elemento en cuestión. Si se considera el perfil de variación del SiO_2 cóncavo en sus primeros 400 cm se observa (figura 4.56c) que Na_2O , K_2O (figura 4.56a) y P_2O_5 (figura 4.56e) muestran el mismo

comportamiento. Por su parte, Al_2O_3 (figura 4.56d), MgO , CaO , Fe_2O_3 (figura 4.56b) y TiO_2 (figura 4.56g) muestran un diagrama de variación opuesto; es decir, convexo. El MnO (figura 4.56f) muestra un comportamiento particular, presentando un perfil de evolución convexo-concavo, con un máximo a 70 cm del domo y un mínimo entorno a los 300 cm al domo. Las gráficas de variación de los distintos elementos del perfil 1 presentan una pequeña inflexión a 1300 cm del contacto a partir de la cual éstos evolucionan con pendiente negativa, como el caso del Al_2O_3 (figuras 4.56b, d y f) o positiva, como el grupo del SiO_2 (figuras 4.56a, c y e). Esta inflexión coincide con la que se producía en el diagrama de variación de los filosilicatos (figura 4.45) con la distancia al contacto. Esto es debido a que a partir de estos 1300 cm de distancia al domo, existe un gradiente de bentonitización de la toba de Cala del Tomate, siendo la muestra a 2800 cm la menos bentonitizada del perfil.

Los elementos en el perfil 2 presentan un patrón de evolución en dientes de sierra. No obstante, dentro de este tipo de patrón, considerando el total de muestras como un conjunto, se pueden observar tendencias de evolución positivas o negativas de los diferentes elementos mayoritarios. Así por ejemplo, Na_2O , K_2O (figura 4.57a) y SiO_2 (figura 4.57c) tienden a aumentar con la distancia, tendiendo el resto a disminuir (figuras 4.57b, 4.57d, 4.57e, 4.57g). El MnO (figura 4.57f), como en el caso del perfil 1, no presenta una tendencia muy clara.

Si se representa conjuntamente la variación de los porcentajes de sílice (figura 4.58a) y aluminio (figura 4.58b) con la distancia en ambos perfiles se observa que los datos de sílice y aluminio del perfil 2 encajan con los del perfil 1, excepto en la zona cercana al domo donde el muestreo del perfil 1 es más detallado que el del 2.

Si se estudian las gráficas de los mismos elementos mayoritarios para el perfil 3 (figuras 4.59a a 4.59g), realizado al este de domo térmico de Cala del Tomate, no se observan tendencias de evolución claras de sus valores. Esto es debido a la imposibilidad ya comentada de obtener muestras *in situ* por debajo de los 800 cm al contacto (zona de variación). No es este el caso del perfil 4 que, aunque ha sido realizado paralelamente al contacto con el domo térmico de Cala del Tomate, sus primeras muestras si se han tomado a partir de la superficie de contacto con los materiales volcánicos masivos de Frailes-1.

El comportamiento de los elementos mayoritarios analizados dentro del perfil 4 recuerda en parte al estudiado en el perfil 1, ya que se observa una primera zona cercana al contacto donde los diferentes elementos presentan máximos o mínimos. Así, atendiendo a la evolución con la distancia de los porcentajes de los diferentes elementos, se puede observar que Na_2O , K_2O (figura 4.60a) y SiO_2 (figura 4.60c) tienen comportamientos muy parecidos con máximos localizados entre 0 y 800 cm, siendo además este último punto el mínimo absoluto del perfil. MgO , CaO , Fe_2O_3 (figura 4.60b), Al_2O_3 (figura 4.60d), MnO (figura 4.60f) y TiO_2 (figura 4.60g) presentan el mismo patrón de

evolución con un máximo a 800 cm del contacto, justo al contrario que las gráficas de sodio, potasio y sílice. P_2O_5 presenta también esta última tendencia con la salvedad de que en este caso el máximo se encuentra desplazado a los 500 cm del contacto (figura 4.60e). La curva de evolución del Al_2O_3 y de los elementos que se comportan como él, recuerda a la curva de los filosilicatos observada en el estudio mineralógico (figura 4.48). Lo mismo ocurría en el perfil 1, por lo que se puede concretar que Al, Mg, Ca, Mn, Fe y Ti se encuentran mayoritariamente formando parte de esta fase mineral. El resto de los elementos (Si, Na y K) se encontraría en todas las fases, pero sin concentrarse de forma preferente en ninguna de ellas.

Si se representan las muestras de los diferentes perfiles en diagramas TAS de Le Maitre (1989) y Le Bas *et al.* (1986), se observa como la práctica totalidad de las muestras se sitúan en el campo de la dacita (figuras 4.61 a 4.64), a excepción de algunas muestras que se encuentran en el campo de la andesita (figura 4.62) y de la riolita (figura 4.63). Considerando solamente el contenido de K_2O en la representación del diagrama (figura 4.65) se advierte que la mayoría de las muestras están ubicadas en los campos correspondientes a rocas de bajo y medio contenido en potasio, a excepción de la muestra emplazada a 800 cm del contacto del perfil 3 que se sitúa en el campo de las rocas con alto contenido en potasio. Uniéndolo mediante una línea en dichos diagramas las muestras de cada perfil se comprueba que para los perfiles 1 y 4 (figuras 4.61 y 4.64) las gráficas TAS presentan un patrón de evolución semejante, en el que

las muestras más cercanas y más alejadas son las más alcalinas y ácidas, siendo las muestras a distancias intermedias las más básicas y con menos contenido en álcalis. De nuevo en el perfil 2 la falta de muestras en la zona cercana al contacto impide observar tendencia alguna. El perfil 3 no muestra ningún tipo de evolución con respecto al contenido en sílice, en cambio sí con respecto al contenido en potasio (figura 4.65) que desciende con la distancia al contacto.

Este apartado muestra por tanto, como la presencia de una zona de interfase favorece los cambios químicos. Esto es debido a la disponibilidad y movilidad de los fluidos a favor de estas superficies, y como se verá más tarde, el efecto de movilización de fluidos puede verse incrementado por el efecto de la temperatura.

IV.2.2.2 Elementos minoritarios y trazas

Los elementos minoritarios y traza de la muestra total han sido analizados por ICP-MS y los datos obtenidos se encuentran resumidos en la tabla 4.15 del anexo.

De forma análoga a El Toril, en Cala del Tomate se han realizado diagramas de araña de REE, compatibles e incompatibles y diagramas de dispersión cantidad de elemento – distancia al contacto de LILE, HFSE, elementos de transición y REE.

En los diagramas de araña se muestran las variaciones en las cantidades de los distintos elementos de cada muestra con respecto a una muestra de referencia. En este caso se ha tomado como muestra de referencia una muestra bentonítica de composición química y mineralógica perfectamente conocida y que está situada a una distancia suficiente de las zonas de contacto como para que los efectos superpuestos al propio proceso de bentonitización hayan sido mínimos. Esta muestra de referencia pertenece al perfil 1 y está situada a 1300 cm de distancia al contacto.

Las figuras 4.66 a 4.69 corresponden a diagramas de araña de los elementos traza incompatibles en los diferentes perfiles. Del mismo modo, las figuras 4.70 a 4.73 representan los diagramas de araña de los elementos traza compatibles en los diferentes perfiles y las figuras 4.74 a 4.77 muestran los diagrama de araña de REE.

En la figura 4.66 quedan representadas las variaciones en los contenidos en elementos incompatibles respecto de la muestra de referencia para el perfil 1. En ella se observa que las mayores variaciones se dan para los elementos Ba, Rb y Sr. El enriquecimiento respecto a la muestra de referencia nunca supera las 3,5 ppm y el déficit respecto a la misma muestra de referencia siempre está por debajo de la unidad. El Ba separa dos grupos de muestras bien definidos: un grupo de muestras enriquecidas en Ba en las que se encuentran las muestras más cercanas (0, 40 y 70 cm) y más alejadas (400 a 2800 cm) y otro empobrecidas que está formado por las muestras a una distancia intermedia

(130 a 300 cm), este comportamiento es un fiel reflejo del ya observado en la evolución de dicho perfil en el diagrama TAS (figura 4.61) y de las gráficas de dispersión de Na_2O , K_2O (figura 4.56a) y SiO_2 (figura 4.56c). El Rb en cambio, diferencia perfectamente entre muestras alejadas (enriquecidas en Rb) y muestras cercanas (empobrecidas). El grupo de muestras cercanas está formado por las muestras de 0 a 300 cm de distancia al domo y coincide perfectamente con la zona donde descienden más rápidamente los valores de $\delta^{18}\text{O}$ como se verá posteriormente. Hasta ahora no había ningún parámetro químico y/o mineralógico que nos permitiera separar el efecto de la temperatura del efecto de movilización preferente de fluidos por efecto de zonas de discontinuidad. El Rb como se verá más tarde al estudiar los elementos traza incompatibles en el perfil 4 (figura 4.69), sólo es movilizado por efecto de la temperatura, por tanto dicho parámetro en el perfil 4 no sirve para agrupar las muestras en cercanas y alejadas de la zona de contacto. Todas las muestras del perfil han sufrido enriquecimiento en Sr aunque sólo son realmente significativos los sufridos por las muestras entre 0 y 70 cm y de 400 cm en adelante de forma análoga a como sucedía con el Ba.

La figura 4.67 presenta un patrón de evolución semejante a la 4.66 salvo por presentar las muestras a 0 y a 400 cm enriquecimientos en Zr superiores a los encontrados en el perfil 1 y por el comportamiento anómalo de la muestra a 1200 cm ya que debido a su posición respecto al contacto entraría dentro del grupo anteriormente descrito como más alejadas y por tanto debería de estar

enriquecida en Ba y Rb. El comportamiento de la muestra a 1200 cm podría ser debido a algún tipo de contaminación durante el proceso de análisis.

En la figura 4.68 se muestran los datos de elementos traza incompatibles para el perfil 3. Este es el perfil composicionalmente más homogéneo atendiendo a dichos elementos, ya que las variaciones por exceso nunca superan 1,3 ppm y por defecto no hay variaciones muy importantes, a excepción del Ba donde la muestra a 2800 cm tiene un enriquecimiento cercano a 2 ppm. La morfología de las gráficas es notablemente diferente a las que presentan los perfiles 1 y 2 al oeste del domo, esto es debido a que existen importantes diferencias entre los contenidos mineralógicos de la bentonita situada al este y al oeste del domo.

En la figura 4.69 quedan representados los datos de elementos traza incompatibles del perfil 4. Todo el perfil se muestra muy homogéneo en el contenido en dichos elementos a excepción de los contenidos en Ba y Rb que presentan una alta dispersión, permitiendo distinguir varios grupos de muestras. Respecto a la morfología de la gráfica, se trata de una situación análoga a la del perfil 3 respecto del 1 y del 2, por esta causa, los agrupamientos en muestras lejanas y cercanas al contacto no se realizan a la mismas distancias en Ba y Rb respecto de la muestra de referencia que las halladas para el perfil 1. Atendiendo al contenido en Ba es posible agrupar las muestras de la siguiente forma: muestras con enriquecimiento en Ba por encima de 10 ppm, muestras con enriquecimiento en Ba por debajo de 3 ppm

y muestras empobrecidas en Ba. Dentro del primer grupo están las muestras a una distancia del contacto de 800 y 1300 cm; en el segundo grupo se reúnen las muestras cercanas entre 0 y 500 cm al contacto y en el último grupo se encuentran las muestras más alejadas. Estos grupos coinciden con los encontrados al representar las muestras de dicho perfil en un diagrama TAS (figura 4.65). Sin embargo no se han encontrado coincidencias entre los enriquecimientos relativos en Ba respecto de la muestra de referencia con los contenidos en potasio hallados por FRX, al contrario de lo que sucedía en el perfil 1. Esto hace suponer que en las muestras a distancia intermedia (800, 1300 cm) el Ba se relaciona con el grupo del Al_2O_3 en vez de con el del SiO_2 .

Los contenidos relativos de Rb también diferencian dos grupos; uno con empobrecimiento en Rb mayor de 0,5 ppm donde se encuentran las muestras a una distancia intermedia del contacto (800 y 1300 cm) y otro con un empobrecimiento menor de 0,5 ppm donde se encuentra en resto de las muestras. Como se dijo al hablar de los elementos traza incompatibles del primer perfil, no es posible diferenciar, en este caso, un conjunto de muestras cercano al contacto y otro de alejadas atendiendo a los contenidos relativos de Rb, esto es debido a la ausencia de un gradiente térmico perpendicular al contacto capaz de movilizar el Rb en las muestras más cercanas.

La figura 4.70 consiste en un diagrama de araña de elementos traza compatibles para cada una de las muestras del perfil 1. En el se puede observar que las muestras más cercanas presentan un enriquecimiento en Co respecto a

la muestra de referencia. De igual forma en la figura 4.71 perteneciente al perfil 2, las muestras más cercanas al contacto (0 y 400 cm) son las que presentan los enriquecimientos más acusados en Co. Este enriquecimiento en Co respecto de la muestra to16 también se repite en el perfil 4 (figura 4.73), sólo que en este caso el enriquecimiento es independiente de la distancia al contacto, siendo ésta una situación análoga a la del Rb en el estudio de elementos incompatibles. En el perfil 3 (figura 4.72) hay un enriquecimiento general en Ni y un empobrecimiento en V respecto de la muestra de referencia, variaciones que no dependen en ningún caso de la distancia al domo.

En las figuras 4.74 a 4.77 se muestran para cada perfil los diagramas de araña de REE normalizados a to16 (muestra de referencia). En las figuras 4.74 (perfil 1), 4.75 (perfil 2) y 4.77 (perfil 4), las máxima dispersión de datos se producen para los valores de Eu y Ce. En estos perfiles los máximos enriquecimientos en Eu respecto del resto de las REE se producen para las mismas muestras que en los diagramas TAS mostraban los valores más bajos en sílice y alcalinos, es decir una composición andesítica. Estas son las muestras a 200, 250 y 300 cm en el perfil 1; muestras a 0 y 400 cm para el perfil 2 y muestras a 800 y 1300 cm para el perfil 4. Es decir, aquellas donde hay menos alcalinos (K_2O y Na_2O) y más calcoalcalinos (CaO) que además coinciden con las zonas de acumulación y no de lavado. Quiere esto decir, que en las zonas donde los procesos de movilización no han sido lo suficientemente importantes respecto a los de acumulación, las bentonitas aún

conservan el patrón de trazas y REE de las andesitas primigenias mostrando de forma más marcada la característica anomalía positiva en Eu debido a la presencia de plagioclasa en estas rocas. En el perfil 1 (figura 4.74) las muestras entre 0 y 130 cm son las que más enriquecidas están en REE respecto a la muestra de referencia. En general, los perfiles 1, 2 y 4 muestran enriquecimientos o empobrecimientos respecto a la muestra de referencia homogéneos a excepción del Ce y el Eu, este no es el caso del perfil 3 donde respecto a la muestra de referencia, los enriquecimientos son mayores en LREE que en HREE y las diferencias entre el Eu y el resto de REE no son tan marcadas. A grandes rasgos, las diferencias más notables con el efecto de un frente ácido "El Toril" (figura 4.78) son: poca movilización de REE lo que ha evitado tener que cambiar el eje de ordenadas a escala logarítmica, anomalía positiva en Eu muy baja e incluso inexistente, encontrándose muestras en la que la anomalía se hace positiva indicando la entrada de aguas oxidantes en las zonas de movilización. Esto junto con la existencia de una anomalía negativa en Ce^{4+} generalizada hace pensar que las soluciones hidrotermales pudieron estar contaminadas por aguas de origen marino. Esta apreciación estaría de acuerdo con los datos isotópicos obtenidos por Delgado, 1993 para la zona cercana de Morrón de Mateo (área de Escullos) que constatan la participación de aguas marinas.

Se han representado para cada perfil las variaciones con la distancia al contacto de: elementos de transición, LILE, HFSE y REE (HREE y LREE).

En la representación de dichos datos en algunos casos ha sido necesario incluir un segundo eje de ordenadas cuando alguna de las series representadas mostraba valores en un rango de datos muy diferente al del resto de las series, en estos casos se advertirá qué series están representadas en el segundo eje de ordenadas.

En la figura 4.79a y b quedan representados los valores de elementos LIL y HFS respectivamente para el perfil 1. En ella se puede observar que la evolución de ambos elementos en los primeros 400 cm es totalmente opuesta, presentando los elementos LIL un perfil cóncavo y los HFS un perfil convexo. Esto indica que el efecto de la temperatura provoca el fraccionamiento de los elementos incompatibles favoreciendo la entrada en la fase sólida de los elementos de alto potencial iónico frente a los de gran radio iónico. Cuando la temperatura no ejerce ningún control (perfil 4) es posible comprobar que ambos elementos se movilizan de la misma forma (figura 4.82a y b) incrementándose su entrada a la fase sólida en la zona de mayor alteración que en este caso es la zona de contacto. En los perfiles 2 y 3 (figuras 4.80a y b y 4.81a y b) por idénticas razones a las expuestas en el apartado de elementos mayores, no se observa ninguna tendencia en las proximidades del contacto con respecto a la evolución de los elementos incompatibles. Comparando con el efecto de un frente ácido, se observa como en Cala del Tomate y de forma opuesta a como sucedía en El Toril, el Sr sigue el comportamiento de los

demás elementos LIL. Esto es debido a la falta de mineralizaciones ricas en azufre.

Atendiendo a la evolución de los elementos de transición a lo largo de los diferentes perfiles se puede observar que la proximidad de una zona de contacto provoca un aumento de disponibilidad de fluidos lo que a su vez favorece la incorporación de los elementos de transición (figuras 4.83 y 4.86 a y b). Si además se favorece la movilidad de dichos fluidos provocado por un efecto térmico, resulta que la zona de enriquecimiento en elementos de transición penetra aún más en la bentonita (figuras 4.83a y b). En el perfil 2 los mayores valores de elementos de transición (figura 4.84a y b) se encuentran entre los 0 y los 400 cm, valores que están de acuerdo con el perfil 1. Sin embargo no se puede observar una evolución clara del perfil debido a la ausencia de un muestreo detallado en la zona próxima al contacto. En el perfil 3 (figura 4.85a y b) no se observa ningún tipo de tendencia de dichos elementos con la proximidad del contacto de forma análoga y por las mismas razones a como ocurría con los elementos mayores.

En la representación de las REE para los perfiles 1, 3 y 4 se ha utilizado en segundo eje de ordenadas para representar las HREE. Las REE como ya se comprobó en el estudio de los diagramas de araña no presentan variaciones tan notables como las observadas en el Toril, de hecho en los perfiles 2 y 3 en los que no se tomaron las suficientes muestras en la proximidad del contacto (figuras 4.87b y c), las cantidades de REE se mantienen prácticamente

constantes a lo largo de todo el perfil. Es importante señalar que en este afloramiento los patrones de evolución a lo largo de los perfiles de LREE y HREE son completamente paralelos al contrario de lo que sucede en El Toril, que presentaba una zona del perfil donde se daba el fraccionamiento de ambos grupos. Si se compara el comportamiento de las REE en el perfil 1 (existencia de efecto térmico) y el perfil 4 (sin efecto térmico) se observa que en el perfil 1 (figura 4.87a) las REE con el efecto de la temperatura se comportan como los elementos incompatibles LIL, es decir, se movilizan y no se fijan en la fase sólida. En cambio, en el perfil 4 (figura 4.87d) el efecto de disponibilidad de fluidos hace que se comporten como elementos más compatibles y pasan a formar parte de la fase sólida de igual forma que los LILE, HFSE y elementos de transición.

IV.2.2.3 *Análisis estadístico*

Para comprobar la objetividad de las apreciaciones hechas sobre los diferentes datos químicos se ha realizado un análisis estadístico sobre los análisis químicos de mayores y trazas de los perfiles 1 y 4. Este análisis consiste en comprobar las analogías existentes entre las diferentes muestras en función de su quimismo y el control que los elementos mayoritarios ejercen sobre el comportamiento de los trazas en cada uno de los grupos. Para ello se ha realizado un análisis de *cluster* sobre el total de las muestras y análisis factoriales sobre cada grupo de muestras de los obtenidos por el análisis de *cluster*. Las

condiciones de cada análisis son las mismas a las descritas en la misma sección para El Toril.

El análisis de *cluster* para el perfil 1 (figura 4.88) agrupa las muestras de dicho perfil de la siguiente forma: un grupo en el que están contenidas las muestras a media distancia (200, 250 y 300 cm) y otro gran grupo que a su vez se subdivide en muestras cercanas al contacto (0 a 130 cm) y muestras alejadas del contacto (400 a 2800 cm). Estas divisiones coinciden con el comportamiento que este perfil presentaba al ser representado en los distintos diagramas de evolución y clasificación (eg. diagrama TAS).

Para la realización del análisis factorial en el perfil 1 se ha dividido este en muestras cercanas al contacto (0 a 300 cm) y muestras alejadas de éste (400 cm en adelante). Las matrices de componentes principales para cada tramo del perfil se encuentran en las tablas 4.16 y 4.17 del anexo respectivamente. También se han añadido los datos del análisis mineralógico a dicho estudio para conocer cuales son las variables composicionales que controlan la mineralogía.

En la tabla 4.16 del anexo correspondiente a la matriz de componentes principales del primer tramo del perfil se muestra que sobre el componente 1 en su lado positivo se disponen el cuarzo, la cristobalita, la mica y las plagioclasa a los cuales se les asocian por un lado los siguientes elementos mayores: SiO₂, Na₂O, K₂O y Fe₂O₃, y por otro los elementos traza y

minoritarios: LREE, HREE, LILE, Cu y Zn entre otros. Sobre el tramo negativo del mismo componente se disponen los filosilicatos asociados al Al_2O_3 , TiO_2 (como luego se verá en el apartado de microanálisis las esmectitas cercanas al contacto son ricas en Ti), MgO y CaO como elementos mayores y HFSE, V y Ni como elementos traza.

Si se considera el mismo análisis pero sobre las muestras alejadas del contacto se obtiene la siguiente distribución (tabla 4.17): sobre el lado positivo del componente 1 encontramos los filosilicatos junto con MgO, Al_2O_3 , MnO (en este caso no están asociados con Ti) como mayoritarios y HFSE, HREE y elementos de transición como trazas; sobre el lado negativo de dicho componente se encuentran la plagioclasa y los materiales amorfos y criptocristalinos denominados "otros" junto con los componentes mayoritarios SiO_2 , K_2O , Na_2O y algunos LILE como componentes minoritarios. En este tramo del perfil las LREE se encuentran dispersas entre el componente 2 y el 3.

Por tanto las diferencias fundamentales entre la zona sometida más intensamente al efecto térmico, muestras cercanas al contacto, y las muestras alejadas del mismo son las siguientes:

1. El efecto de la temperatura hace que las REE se sitúen en el mismo factor, LREE y HREE van unidas sin dar lugar a procesos de fraccionamiento, en cambio cuando desciende la

temperatura se producen procesos de fraccionamiento en los cuales las HREE aparecen en el mismo componente que los filosilicatos (componente 1 de las muestras alejadas) y las LREE aparecen dispersas en el factor 2 y 3 asociadas a otras mineralogías. En las muestras cercanas al contacto las REE no aparecen en el mismo factor que los filosilicatos.

2. Los filosilicatos aparecen asociados con el titanio en el lado negativo del componente 1 en las muestras más cercanas al contacto, esta asociación no aparece para las muestras alejadas. Como se verá en el apartado de microanálisis, las esmectitas próximas al contacto fijan este elemento.

Estas diferencias junto con la distribución de los filosilicatos (esmectita) a lo largo del perfil hacen pensar que se trata de dos poblaciones de esmectita geoquímicamente diferentes; la más alejada fruto de los procesos de bentonitización de la toba, procesos anteriores a la intrusión del domo, y la más cercana resultado del equilibrio con las nuevas condiciones de temperatura y ambiente químico. Estas observaciones se verán confirmadas posteriormente con el estudio de los datos de microanálisis y análisis isotópico.

El análisis de *cluster* realizado sobre las muestras del perfil 4 (figura 4.89) coincide de nuevo en hacer grupos que recuerdan a la distribución de las muestras en el diagrama TAS (figura 4.64) aislando a la muestra a 800 cm

(muestra más básica y con menos alcalinos en el diagrama TAS) con respecto al resto de las muestras. En este caso la separación entre muestras alejadas y muestras cercanas no es tan evidente como en el perfil 1. En este segundo grupo aparece por un lado al muestra a 10000 cm y en el otro lado las muestras se asocian en dos grupos fundamentales: un grupo de muestras cercanas bastante homogéneo (60 a 500 cm) y un grupo de muestras alejadas más heterogéneo ya que en el se incluye la muestra a 0 cm.

A partir de los datos obtenidos por el análisis de *cluster* se ha realizado un análisis factorial de componentes principales sobre los tramos del perfil 60 a 500 cm (tabla 4.18) y 800 a 10000 cm (tabla 4.19). Como diferencias principales con el perfil 1 se observa que en ambos casos los filosilicatos se encuentran en lado positivo del componente 1 junto con Al_2O_3 , MgO, algunas REE y elementos de transición. Por tanto entre los filosilicatos pertenecientes a las muestras cercanas y los de las muestras alejadas del contacto no hay diferencias tan bruscas como las encontradas para el perfil 1.

IV.2.2.4 Microanálisis de esmectitas

Mediante microscopía electrónica de transmisión equipada con microanálisis, se ha realizado el estudio de la composición química de 89 análisis correspondientes a numerosas partículas aisladas de esmectitas pertenecientes a las muestras del perfil 1. Estos análisis se han realizado para conocer las posibles variaciones fisico-químicas sufridas por la esmectita,

componente mayoritario de la bentonita y a la cual se deben su propiedades, por efecto del incremento de la temperatura. Se han realizado un mínimo de 5 análisis por muestra y calculado la fórmula estructural (tabla 4.20 del anexo) de acuerdo con el método expuesto en el capítulo 3.

En la figura 4.90 modificada de Grauby *et al.* (1993) se han representado los resultados de los microanálisis de esmectita de las muestras de Cala del Tomate. En ella se observa que la totalidad de los análisis están dentro del campo de estabilidad de las esmectitas dioctaédricas.

Si se representan dichos análisis en un diagrama ternario $2R^3$ - MR^3 - $3R^2$ de Velde (1977), se aprecia como las muestras más alejadas (triángulos) presentan una composición química más homogénea ubicándose todas en el campo de estabilidad de la montmorillonita, frente a las muestras cercanas (círculos) que presentan un amplio abanico de composiciones desde beidellíticas, montmorilloníticas hasta composiciones cercanas al campo de estabilidad de la illita (figura 4.91). Esta heterogeneidad composicional que presentan las muestras cercanas al contacto es debida a la coexistencia de fases neoformadas en equilibrio con las nuevas condiciones fisico-químicas (probablemente mediante mecanismos de disolución precipitación), junto con fases heredadas y fases en proceso de adaptación a dichas condiciones (posiblemente mediante transformaciones en estado sólido).

En la figura 4.92 se ha representado la carga total en ordenadas frente a la carga tetraédrica en abscisas. Los intervalos de R han sido obtenidos a partir de los datos de Cuadros y Altaner (1998). Se puede observar una situación análoga a descrita en el diagrama triangular. Los valores más heterogéneos y a la vez más altos en ambos tipos de cargas los presentan las muestras cercanas, mientras que las muestras alejadas son las que presentan los valores más bajos y homogéneos de carga. No obstante aunque existen valores de carga que se encuentran en los campos de estabilidad de los interestratificados R0 a R3 e incluso en el campo de la illita, en los diagramas de DRX no se han observado dichos interestratificados siendo la fracción menor de 2 μm esmectita en su totalidad.

Representando $\text{Al}^{(\text{VI})}$ frente a $\text{Fe}^{(\text{VI})}$ y frente a $\text{Mg}^{(\text{VI})}$ (figuras 4.93a y b respectivamente) se comprueba que las máximas variaciones composicionales se observan en las muestras cercanas presentando éstas la máxima dispersión de valores, mostrando las relaciones $\text{Al}^{(\text{VI})}/\text{Fe}^{(\text{VI})}$ y $\text{Al}^{(\text{VI})}/\text{Mg}^{(\text{VI})}$ más altas y bajas del perfil.

Un análisis detallado de la evolución de los diferentes cationes con la distancia muestra como las máximas variaciones en la capa tetraédrica se producen en las muestras cercanas al contacto, entre 0 y 300 cm de distancia (figura 4.94a), produciéndose dos máximos de sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} a 0 cm del contacto y a 200 cm del contacto. El exceso de carga negativa producido por estas sustituciones es neutralizado en la capa octaédrica con la

entrada de cationes como el Ti (figura 4.94b), el Mg (figura 4.94c) y el Fe (figura 4.94d). También en la interlámina se produce una entrada de K en aquellas muestras en las que se produjo la máxima sustitución de Si por Al en la capa tetraédrica (figura 4.95a). La entrada en la interlámina de Ca, Mg y Na (figuras 4.95b, c y d) no parece estar gobernada por las sustituciones de Si por Al en la capa tetraédrica, si bien, si parece estar relacionada con los procesos de movilidad de fluidos producto de la cercanía del contacto y la temperatura, ya que en dicha zona presentan las máximas oscilaciones. Los máximos valores de Mg en la interlámina se dan en las muestras más cercanas al contacto para, a partir de ahí ir descendiendo su cuantía hasta llegar a un mínimo a 300 cm del contacto, mínimo que no se recuperará hasta los 600 cm, manteniéndose luego más o menos constante a lo largo de todo el perfil (figura 4.95d).

Como se puede observar, la presencia de una zona de contacto donde se favorece la disponibilidad de fluidos, potenciada por el efecto de la temperatura, favorece cambios químicos a varios niveles en la estructura de la esmectita. No obstante, las esmectitas no llegan a equilibrarse por completo con las nuevas condiciones de disponibilidad de fluidos y temperatura. Prueba de ello es que en las muestras cercanas al contacto existe una amplia dispersión de los valores composicionales. Esto es debido a que junto con las esmectitas neoformadas quedan esmectitas con composiciones iguales o muy cercanas a las de la bentonita original que no han llegado a desestabilizarse con la proximidad del contacto y el efecto de la temperatura.

Un punto que hay que tener en cuenta es que siendo la esmectita el componente principal en los materiales bentoníticos y al cual ésta debe sus propiedades como material barrera, es importante saber que en la zona de contacto contenedor-barrera bentonítica se pueden producir cambios químicos importantes. Estos cambios químicos son debidos a la mayor disponibilidad de fluidos en la zona de contacto, así como al aumento del radio de acción de éstos bajo el efecto de la temperatura. Los cambios químicos observados en Cala del Tomate no parecen indicar que se hayan dado procesos de ilitización en las esmectitas, si bien, tanto el aumento de carga como la entrada de cationes han desestabilizado dicha esmectita quedando en una situación favorable a dichos procesos. Probablemente si el sistema hubiese estado sometido a condiciones de presión análogas a los casos de enterramiento descritos en secuencias tales como: Vasco-Cantábrica, del Golfo, Beaufort-Mackenzie, Barbados, etc (Nieto *et al.* 1996; Dong *et al.* 1997; Ko y Hesse, 1992 y Bautier *et al.* 1992, respectivamente) se hubiera favorecido la ilitización de la esmectita.

Por otro lado, es importante resaltar que en condiciones naturales la presencia de fluidos a favor de las zonas de interfase favorece la alteración de los minerales ferromagnesianos presentes en la roca volcánica adyacente a la bentonita, lo que produce un enriquecimiento en Mg en dicha bentonita y por tanto en la esmectita. Así, el Mg puede alojarse además de en la interlámina, en la capa octaédrica. Bouchet *et al.*, 1999 estudiaron distintas zonas de contacto

afectadas por el efecto térmico, concluyendo que el enriquecimiento de Mg en la bentonita es consecuencia de la temperatura. Sin embargo, en el presente trabajo se muestra que el enriquecimiento de los contenidos en magnesio en la bentonita cercana al contacto es independiente de que exista o no efecto de la temperatura o participación de soluciones ácidas como en el caso de El Toril.

Por otra parte, la fijación del Mg en la capa octaédrica parece depender no sólo de la disponibilidad del mismo, sino de otra serie de factores físico-químicos. Por ejemplo, en el caso de presencia de soluciones ácidas en contacto con bentonitas como ya se mostró en el caso de El Toril, el Mg forma parte de la interlámina y llega a substituir parcialmente al Al en la capa octaédrica. En cambio, en Cala del Tomate, el Mg sólo está presente formando parte de la interlámina. Los estudios realizados por Bouchet *et al.* 1999 en zonas de contacto térmico también muestran entrada de Mg en la capa octaédrica llegando a formarse esmectitas trioctaédricas. Sin embargo, los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que el enriquecimiento en Mg octaédrico observado por Bouchet *et al.* 1999 no puede ser explicado exclusivamente por el efecto de la temperatura.

Otros trabajos también describen un enriquecimiento en Mg en las zonas cercanas a una superficie de contacto. Por ejemplo en el análogo natural de Oklo, en las proximidades del reactor (menos de 500 cm al contenedor) las cloritas presentan un enriquecimiento en dicho elemento (Pourcelot *et al.*, 1999).

IV.2.2.5 Balance de masas

El balance de masas para las muestras pertenecientes a los cuatro perfiles de muestreo de Cala del Tomate se ha realizado tomando como base el análisis químico de elementos mayoritarios obtenidos mediante FRX (tabla 4.14 del anexo) según el método de Barth (1948). Para ello se ha tomado como referencia la media de los valores de las muestras a 2300 cm, 1600 cm y 4500 cm pertenecientes a los perfiles 1, 2 y 4 respectivamente y se ha llevado a valor constante 0 el Al_2O_3 en todas las muestras. Los datos resultantes del balance de masas figuran en la tabla 4.21 del anexo.

En las figuras 4.96a, b, c y d se puede observar el balance de SiO_2 expresado en gr/100 con respecto a la distancia al contacto para los diferentes perfiles. En la figura 4.96b perteneciente al perfil 2 se observa, a grandes rasgos, una tendencia parecida a la del perfil 1 (figura 4.96a), es decir un aumento de la cantidad de sílice conforme nos acercamos a la zona de contacto. En la figura 4.96c, la falta de un muestreo más detallado en las proximidades del contacto impide observar una posible ganancia o pérdida de materia debida al efecto de la proximidad del domo de Cala del Tomate, en cambio permite observar que los procesos de bentonitización al este del domo térmico no se han dado de forma homogénea ya que a lo largo del perfil aparecen fluctuaciones en la cantidad de sílice. En la figura 4.96a y d pertenecientes a los perfiles 1 y 4 respectivamente se observan situaciones análogas, es decir, alternancias de zonas de movilización con zonas de

acumulación en las proximidades del contacto. En cambio si se representan los balances para los perfiles 1 y 4 en un mismo gráfico (figura 4.97) se observa como la zona de alteración ha penetrado más y presenta mayor intensidad en la bentonita en el perfil 1 que en la del perfil 4. Por tanto, pese a que el contacto bentonita-domo térmico es de menor edad que el contacto bentonita-materiales de Frailes 1 el efecto de la temperatura ha favorecido la penetración de las alteraciones en la bentonita y la intensidad de estas. De este modo, se pueden observar variaciones químicas y mineralógicas debidas a la entrada de fluidos a favor de una zona de interfase, pero la presencia de la temperatura hace aumentar el área de influencia y la actividad de éstos.

En otros estudios de zonas de contacto también se han descrito movilizaciones de diferentes elementos en las zonas próximas a dicho contacto (eg. Pourcelot *et al*, 1999; Bouchet *et al*, 1999, etc)

IV.2.3 Análisis isotópico

Se ha realizado el análisis isotópico del oxígeno de la fracción menor de 2µm, compuesta por esmectita, de los perfiles 1 y 2 sometidos al efecto de un foco térmico y del perfil 4 donde no ha existido tal efecto. Los resultados del análisis isotópico se muestran en la tabla 4.22 del anexo.

En la figura 4.98a se muestra la evolución de los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ en ‰ con la distancia al domo para el perfil 1. Se observa que desde 0 cm hasta 800 cm aproximadamente, los valores isotópicos muestran una marcada

pendiente positiva pasando de valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ entorno a 10 ‰ a 0 cm de distancia al domo a valores del 20 ‰ a 800 cm del domo. También se puede observar una mayor dispersión de valores en las proximidades del domo. Esto podría explicarse por el amplio rango de composiciones de esmectita en las cercanías del domo (como ya se ha descrito en el estudio de las esmectitas por microanálisis), donde las esmectitas neoformadas, formadas presumiblemente por mecanismos de disolución precipitación, habrían alcanzado completamente el equilibrio isotópico con los fluidos del entorno, frente a ellas existiría otra población que sólo han sufrido algunas adaptaciones al nuevo ambiente mediante mecanismos de transformación en estado sólido en cuyo caso es probable que no hayan alcanzado totalmente el equilibrio isotópico.

En el perfil 2 (figura 4.98b) se observa la misma tendencia que en el anterior, pero en este caso los valores oscilan entre 12 y 17 ‰, produciendo un perfil más tendido. Esto puede deberse a que el gradiente térmico generado por el domo térmico de Cala del Tomate no fuera constante a lo largo de la masa bentonítica que circunda al mismo probablemente debido a cuestiones morfológicas del propio domo o a diferencias en la conductividad térmica de la bentonita por cuestiones de saturación de fluidos.

Por tanto, se puede observar en ambos perfiles que el descenso del $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ con la cercanía al contacto corrobora la existencia de un gradiente

térmico debido a la intrusión en la bentonita del domo-dique de Cala del Tomate.

Existen en bibliografía ejemplos donde se describe la existencia de un gradiente isotópico en los filosilicatos que rodean a una zona de alta temperatura, por ejemplo en el análogo natural de Oklo, Pourcelot *et al.* (1999) miden un gradiente isotópico en las cloritas que rodean al reactor natural. En este caso la fuente de calor es más continua en el tiempo debido a que no se trata de emisión de calor por enfriamiento como en el caso de Cala del Tomate sino por fisión natural de elementos radiactivos.

En el perfil 4 (figura 4.98c) los datos isotópicos apoyan que los cambios químicos y mineralógicos en las proximidades del contacto se deben sólo al efecto de la mayor disponibilidad de fluidos a favor de la superficie de contacto. En este caso el perfil isotópico presenta una pendiente negativa pudiendo explicarse ésta por el aporte en los bordes del cuerpo bentonítico (zonas de contacto) de aguas a menor temperatura que las soluciones hidrotermales que dieron lugar al proceso de bentonitización. Por tanto hay una clara evidencia de la existencia de cierto control estructural en la composición isotópica. La existencia de zonas de discontinuidad favorece la renovación de los fluidos disponibles y el por tanto el reequilibrio isotópico de las esmectitas con las nuevas condiciones. Este control de la estructura sobre la composición isotópica ha sido descrito por Moreau *et al.*, 1997 en sus estudio isotópico del agua intersticial realizado en Tournemire (Francia).

IV.3 Consideraciones Generales

En este apartado y a modo de globalización se van a exponer las diferencias y analogías entre los resultados obtenidos del estudio de ambos afloramientos.

Considerando en ambos afloramientos a la roca volcánica masiva colindante a la bentonita como análogo de la matriz vítrea que albergará los radionucleidos; y a las REE, metales de transición y U como representantes de estos éstos, se constata que en un periodo de tiempo no inferior a 10 ma., los elementos radiactivos sólo se movilizarán de forma importante de su matriz vítrea en condiciones de pH bajos. En el caso de las condiciones de alteración térmica estudiada, los radionucleidos se mantendrían estables así como en zonas con una alta disponibilidad y movilidad de fluidos.

Se ha constatado el importante control que ejercen las superficies de interfase (fallas, contactos estratigráficos, diaclasas...) en el quimismo de la esmectita. Esto se debe a que en dichas zonas hay un importante aporte y movilidad de fluidos. Es justo en las inmediaciones de estas zonas donde se encuentran los términos de esmectita más magnésicos debido al continuo aporte de dicho catión por los fluidos circulantes. En cambio, en las zonas más masivas donde no existe un aporte continuo de Mg, éste se fija rápidamente en las primeras esmectitas neformadas quedando el resto empobrecidas en dicho catión. Esto implicaría que el quimismo de las esmectitas está controlado

principalmente por la disponibilidad de fluidos en el sistema, en detrimento del quimismo de las soluciones. De esta forma quedarían explicadas las diferencias composicionales encontradas en las esmectitas a lo largo de la región de Cabo de Gata, ya que al norte, las bentonitas tiene una composición más montmorillonítica (más magnésicas) coincidiendo con la zona de falla de Carboneras, frente a las del sur de carácter más beidellítico (Caballero, 1985).

Estudios experimentales han confirmado lo expuesto anteriormente; por ejemplo Huertas *et al.* (1995) alteran hidrotermalmente unas esmectitas a temperaturas entre 60 y 200°C concluyendo que la temperatura no influye de forma apreciable en el intercambio catiónico así como que el Ca^{2+} y el Mg^{2+} son los iones más energéticamente fijados en la interlámina. Caballero *et al.* (1991) alteran rocas piroclásticas de Cabo de Gata en un extractor Soxhlet a 82°C con agua percolante concluyendo que el Mg pasa a formar parte de las esmectitas neoformadas y que la ausencia de iones percolantes no influye ya que estos son aportados por las rocas piroclásticas alteradas.

A favor de las superficies de interfase es donde se producen los procesos físico-químicos más críticos entre los que se incluyen cementaciones, lavado de material silicatado, etc. Por tanto durante el almacenamiento son zonas críticas a tener en cuenta, los contactos bentonita-granito, bentonita-tapón de cemento, bentonita-contenedor y contenedor-matriz vítrea (ver figura I.1).



Figura 4.1. Fotografía de microscopio óptico de lámina delgada realizada sobre la muestra correspondiente al material volcánico suprayacente a la bentonita (T-12). En ella se observan texturas de corrosión en los feldespatos y “estructuras fantasmas” de algunos minerales pertenecientes en origen a sulfuros.

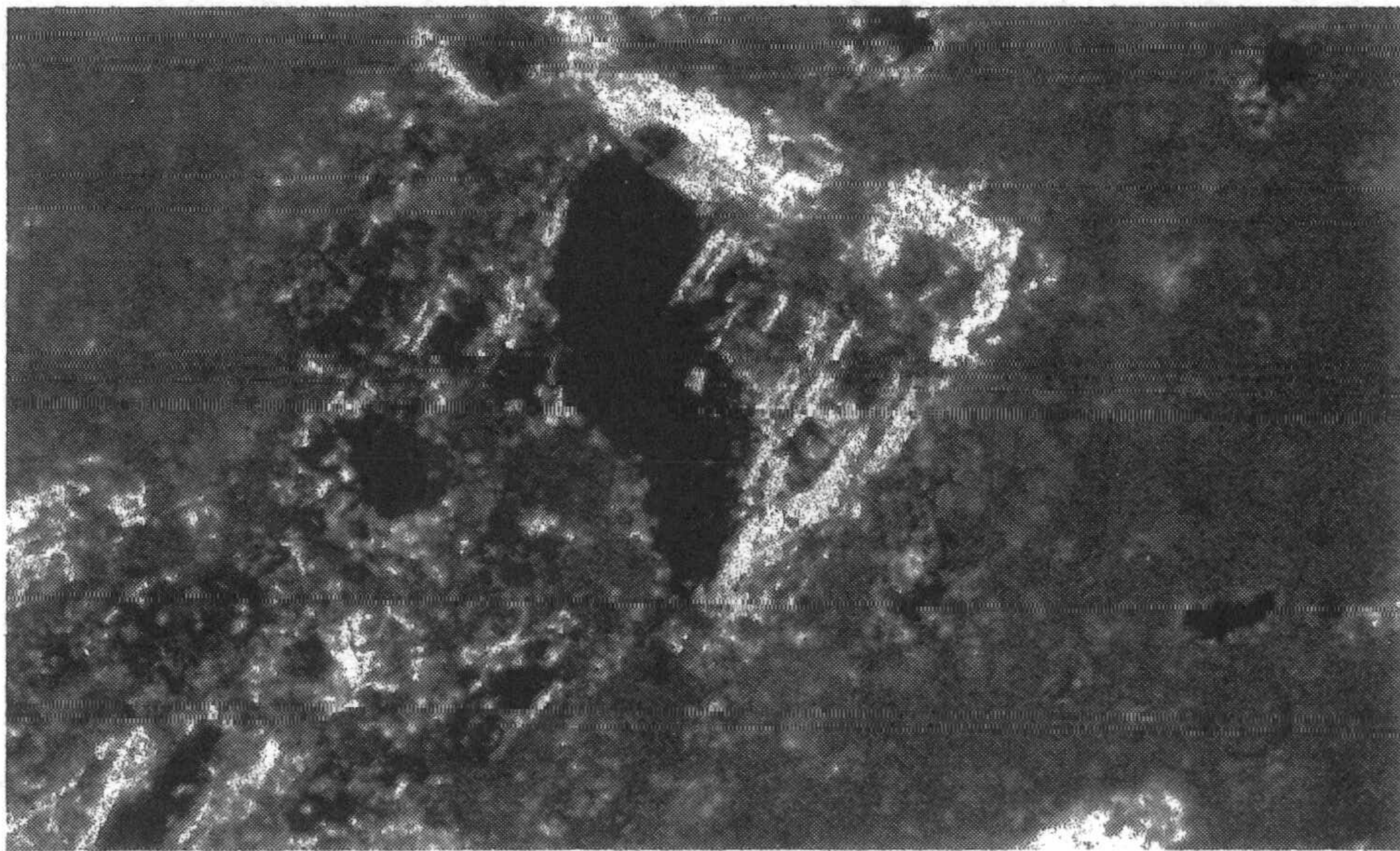


Figura 4.2. Imagen análoga con nícoles cruzados.

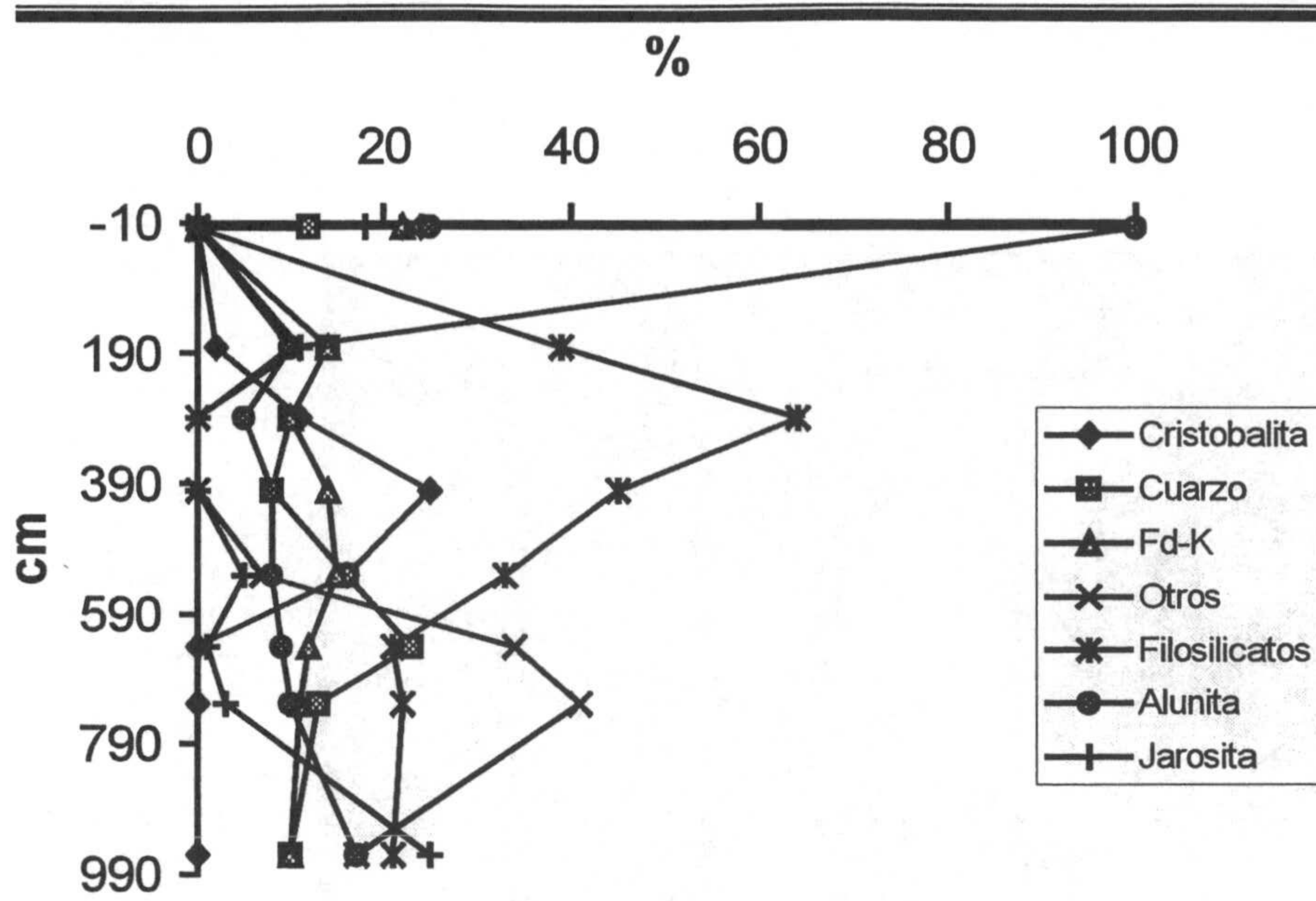


Figura 4.3. Evolución de la mineralogía de la muestra total medida por DRX. En la figura se representa el contenido de los diferentes minerales (%) frente a la distancia al contacto en el perfil, expresado en cm.

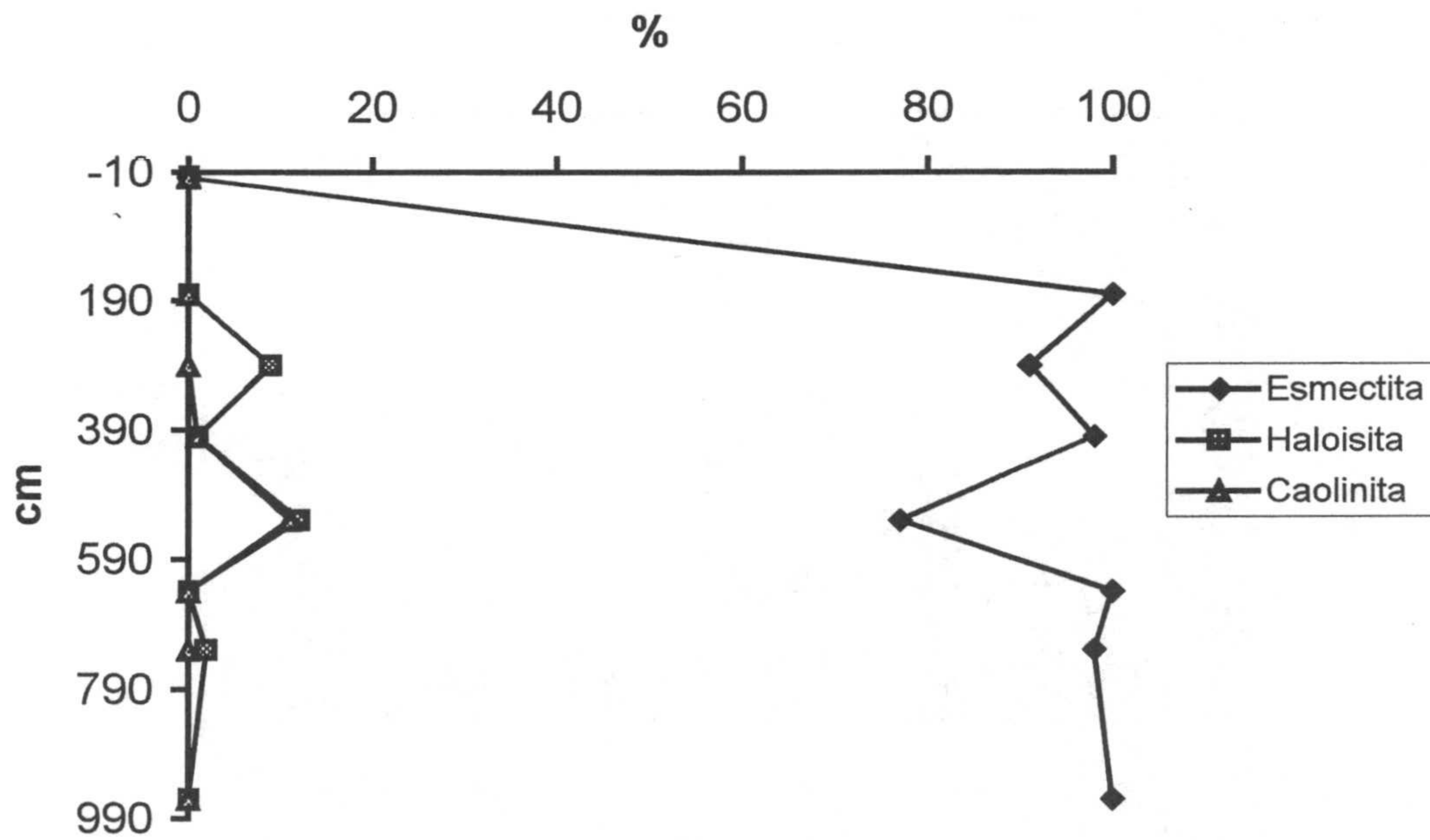


Figura 4.4. Evolución de la mineralogía de la fracción $<2\mu\text{m}$ medida por DRX. En la figura se representa el contenido de minerales (%) frente a la distancia al contacto en el perfil, expresado en cm.

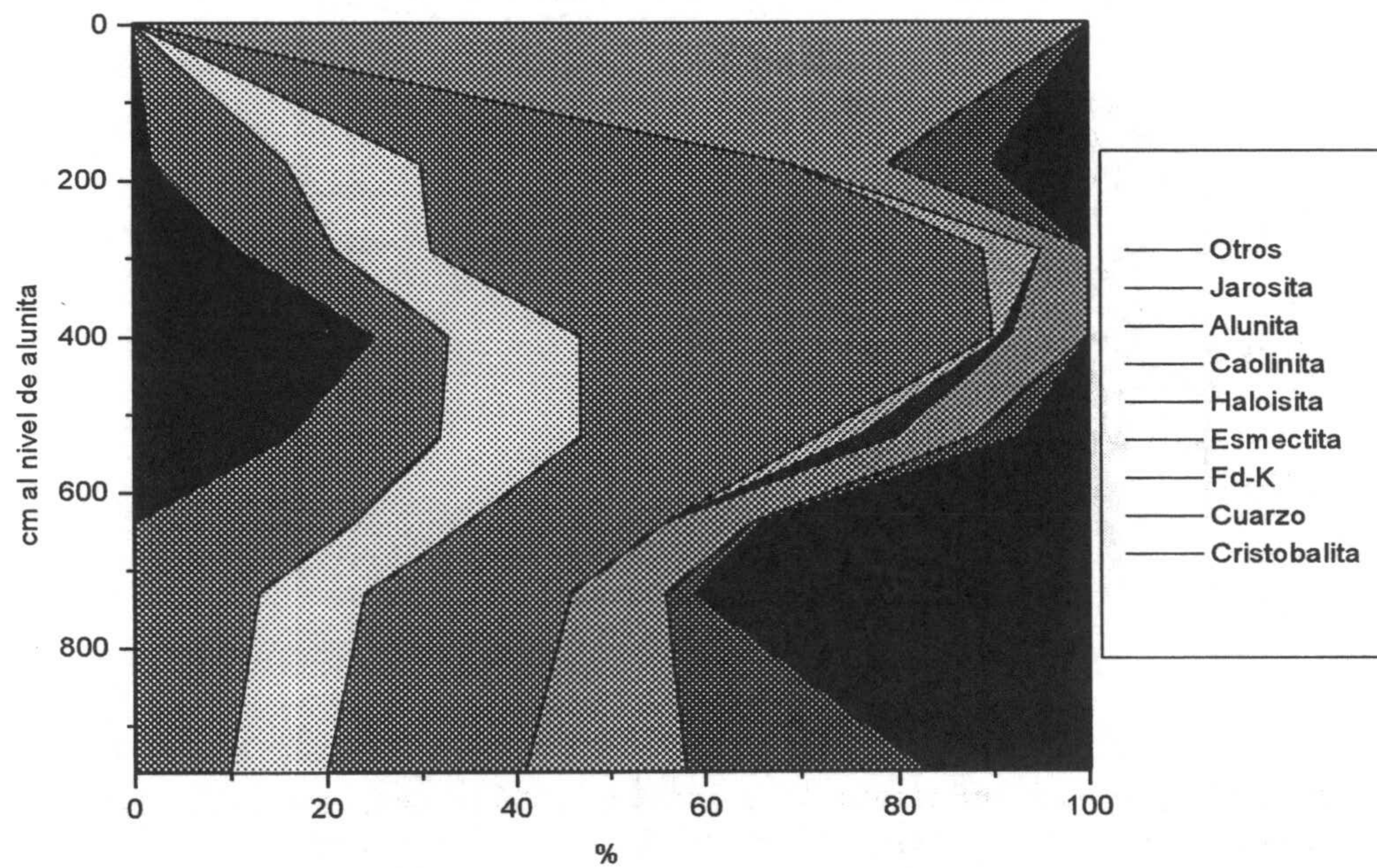


Figura 4.5. Diagrama de áreas acumuladas de los datos mineralógicos mostrando la contribución de cada fase al total de la mineralogía a lo largo del perfil.

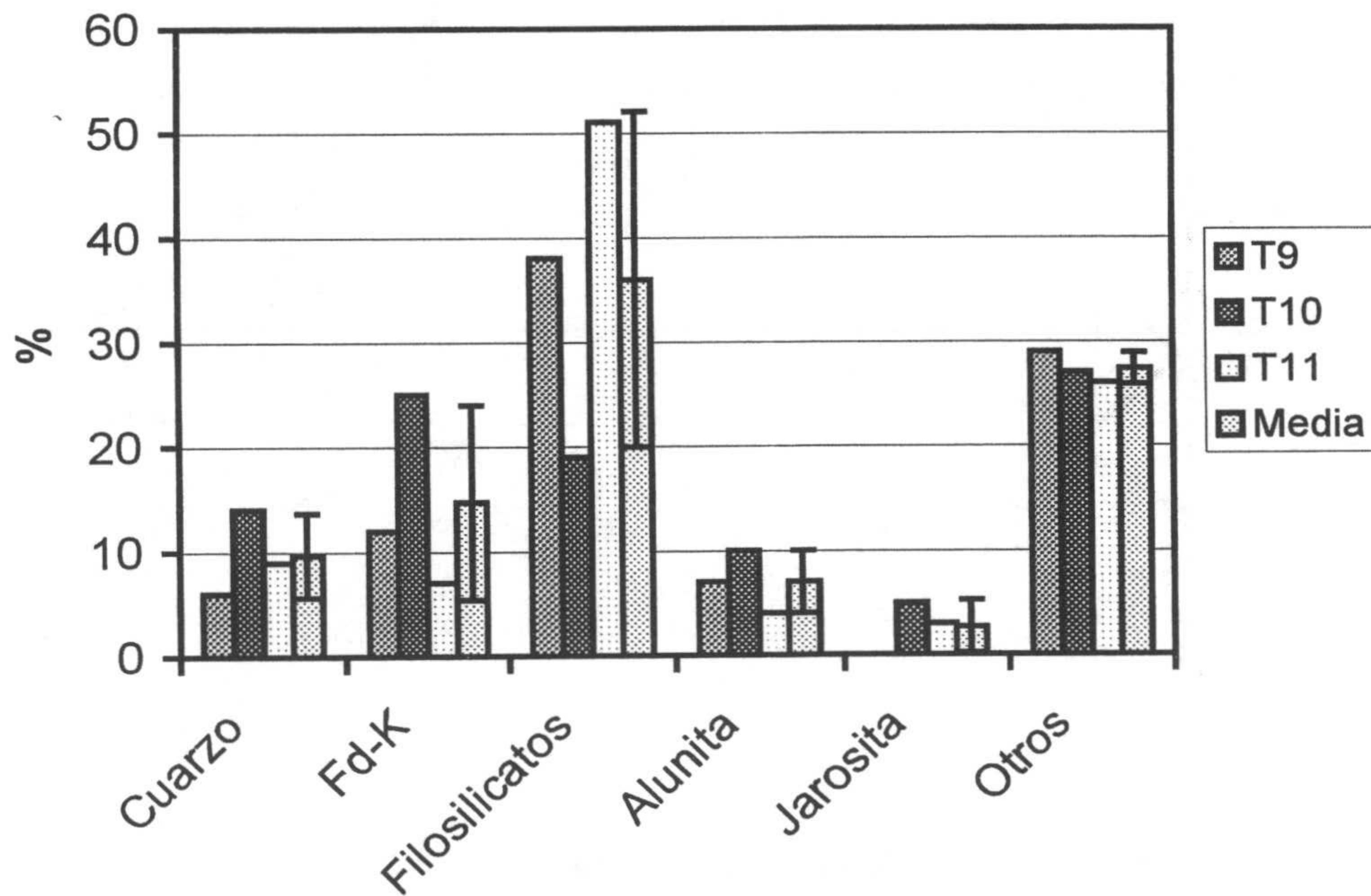


Figura 4.6. Gráfico de barras en el que se representa la mineralogía (%) de las muestras tomadas fuera del perfil. Se representa además, la columna del valor medio de las muestras para cada mineral, así como las barras de error representando la desviación típica.

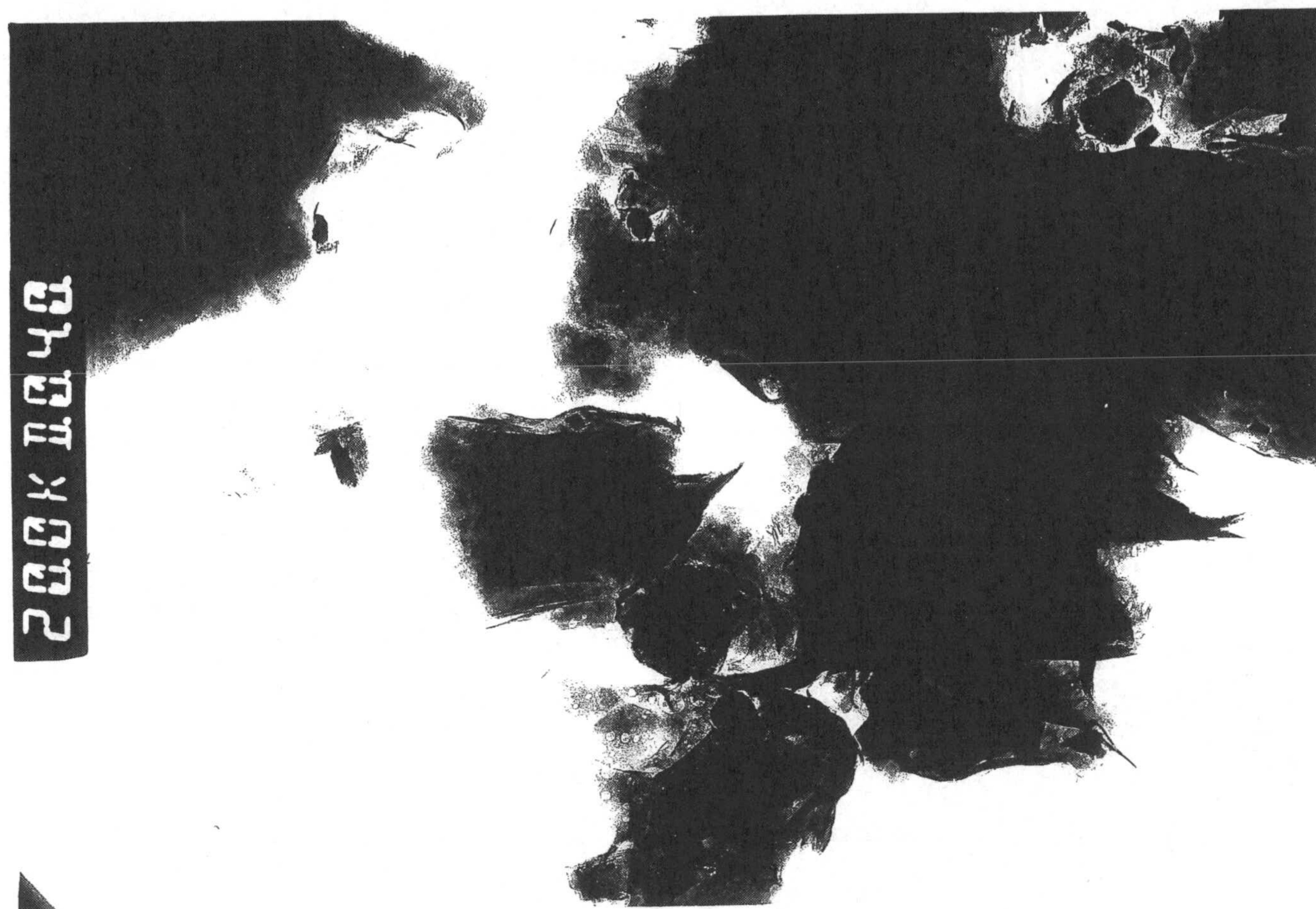


Figura 4.7. Imagen de TEM realizada en la muestra situada a 640 cm del contacto (T-5), mostrando las morfologías filamentosas características de esta muestra.

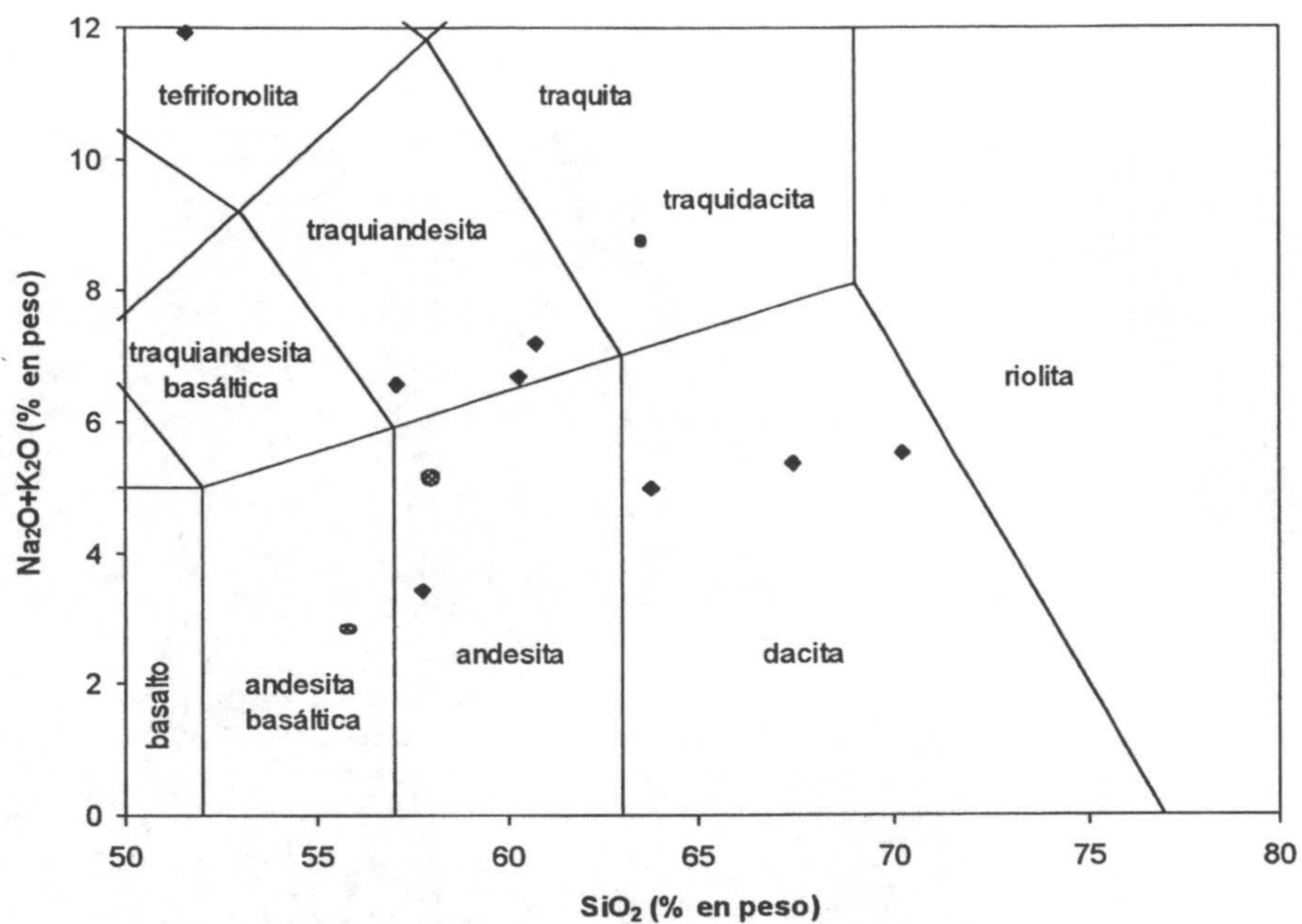


Figura 4.8. Clasificación química de las rocas de El Toril en el diagrama TAS de Le Maitre (1989) y Le Bas *et al.* (1986). Los puntos representados por diamantes azules corresponden a las muestras del perfil y los círculos rojos representan las muestras tomadas fuera del perfil.

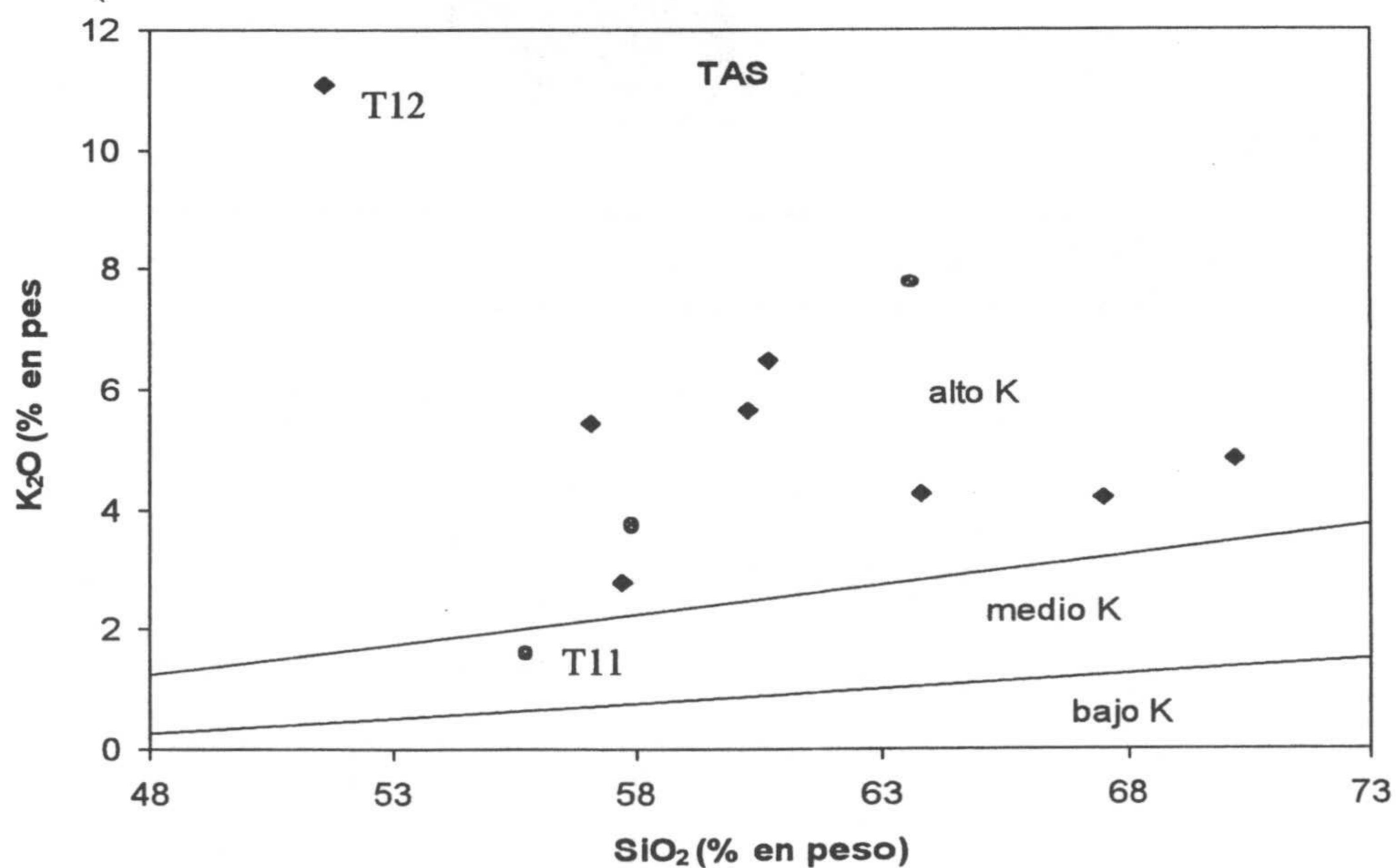


Figura 4.9. Definición del contenido en potasio de las rocas según la IUGS (Le Maitre, 1989).

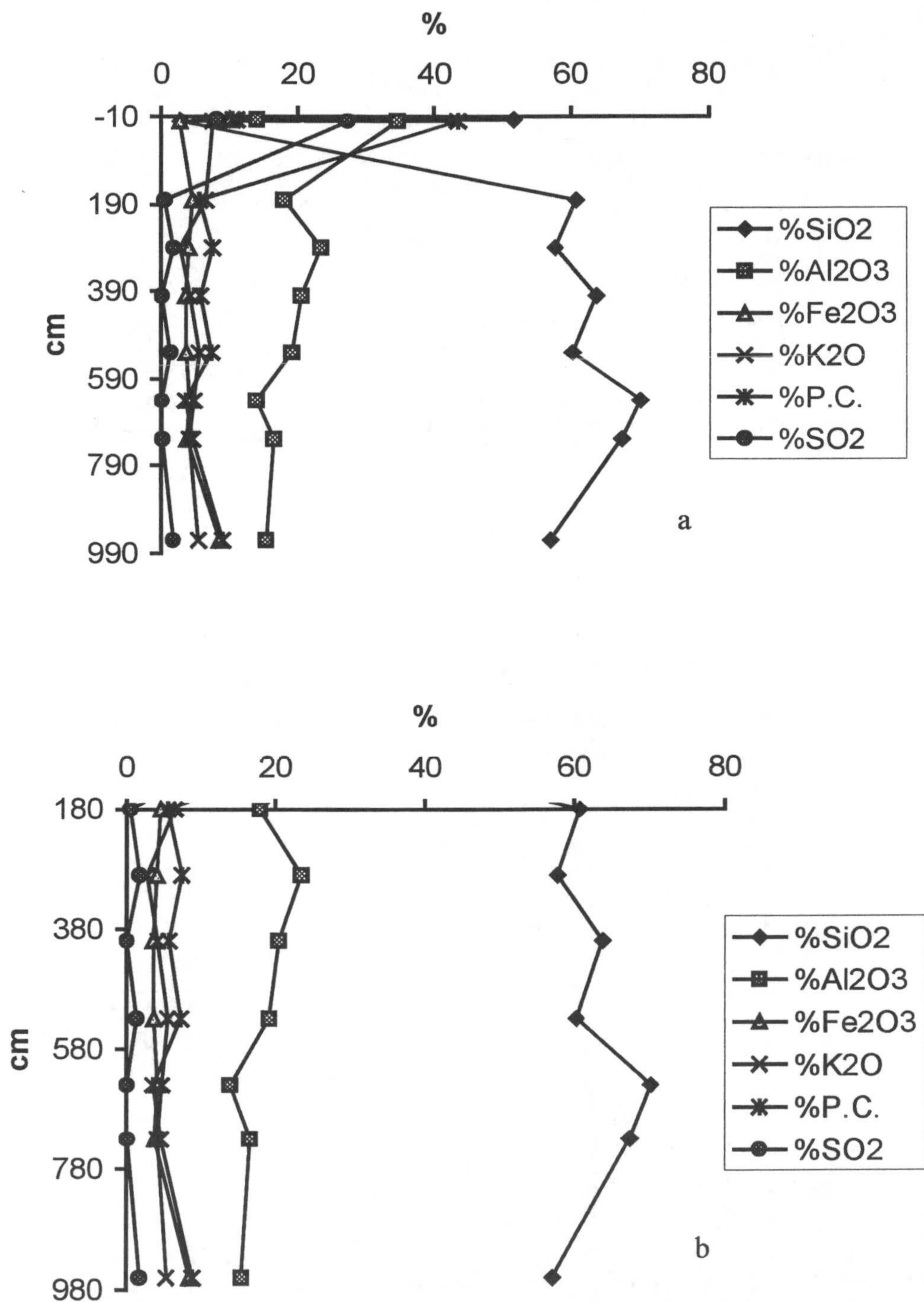


Figura 4.10. (a) Evolución de los elementos mayores (%) frente a la distancia al contacto en el perfil, expresado en cm. Datos de azufre tomados de Pelayo *et al.*, 1999. P.C.=punto de calcinación. (b) Detalle del perfil a partir de 180 cm al contacto.

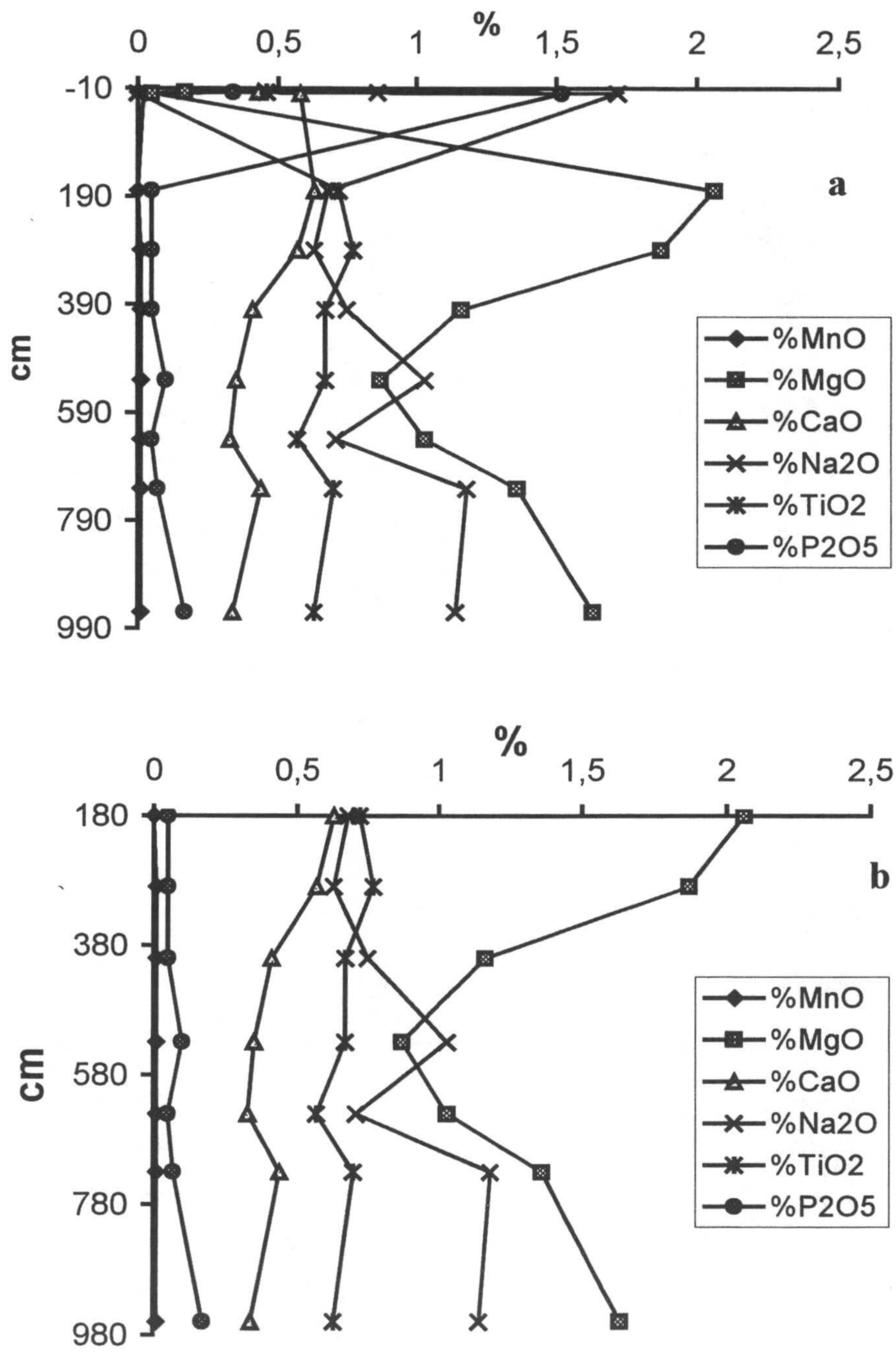


Figura 4.11. (a) Evolución de los elementos mayores (%) frente a la distancia al contacto en el perfil, expresado en cm. (b) Detalle del perfil a partir de 180 cm al contacto.

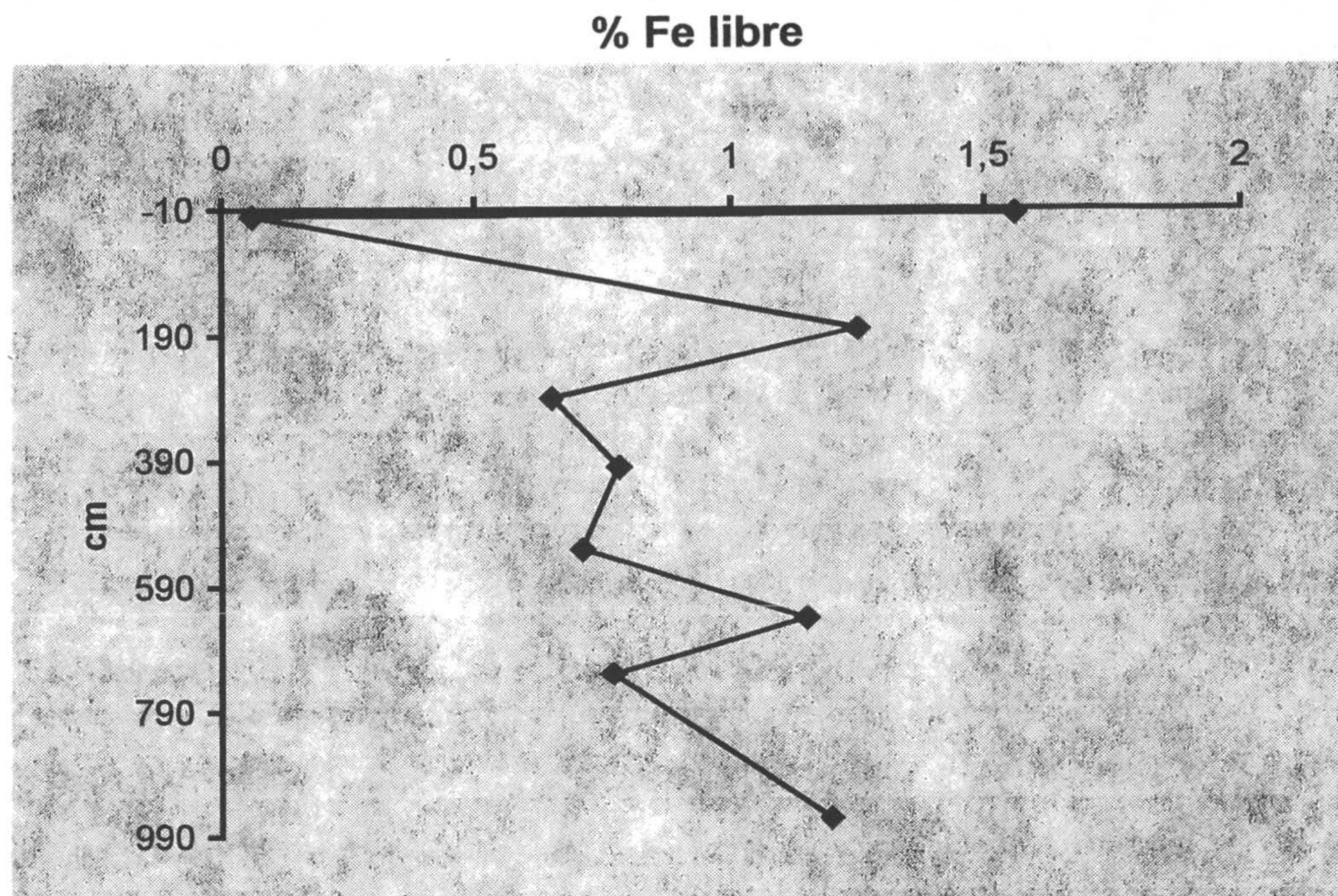


Figura 4.12. Evolución del hierro libre (%) frente a la distancia al contacto en el perfil (cm).



Figura 4.13. Detalle del avance del frente ácido a favor de las superficies de microfracturación en la bentonita de El Toril observada mediante lupa binocular.

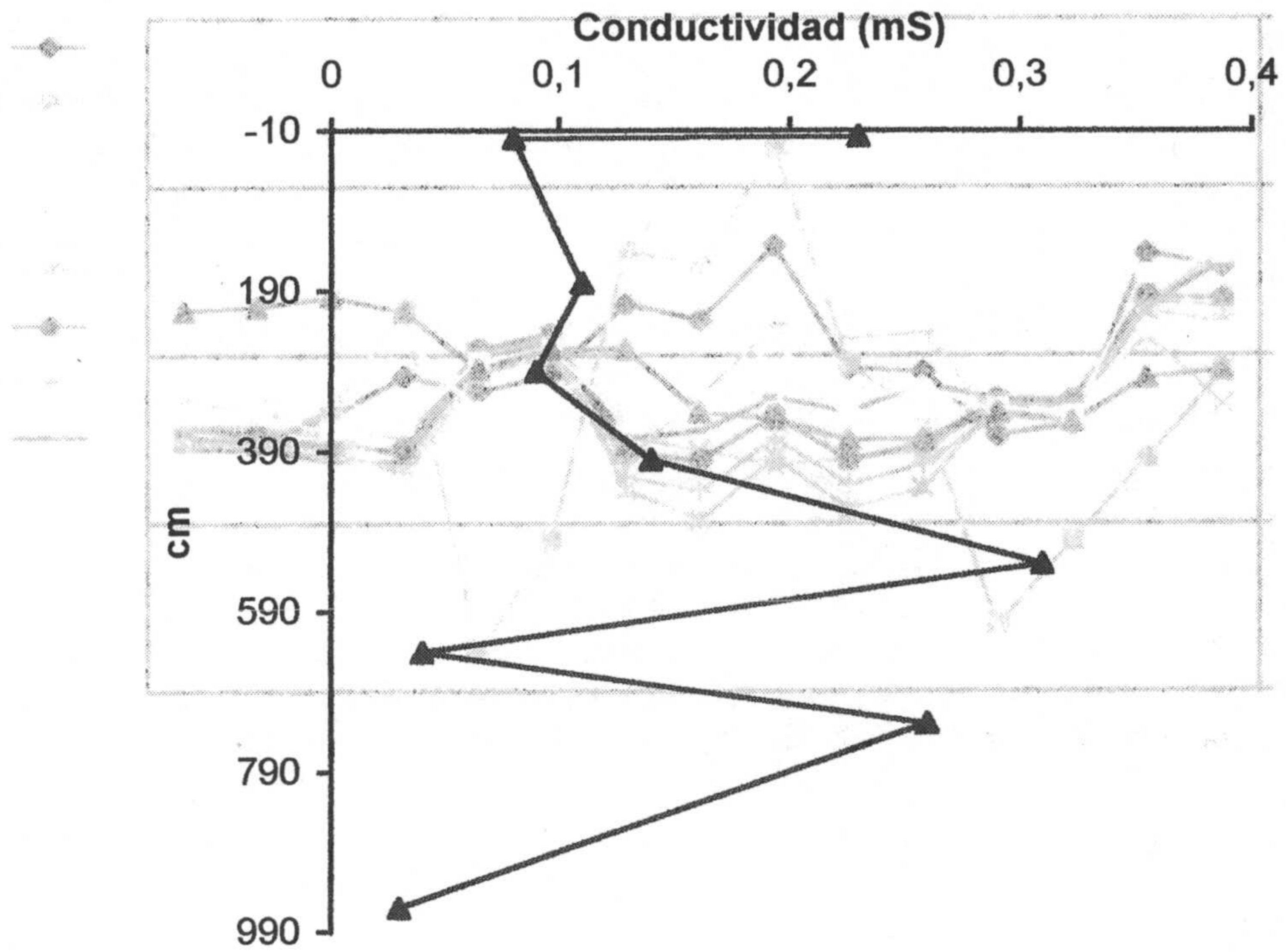


Figura 4.14. Evolución de la conductividad de las muestras en solución (mS) frente a la distancia al contacto en el perfil (cm).

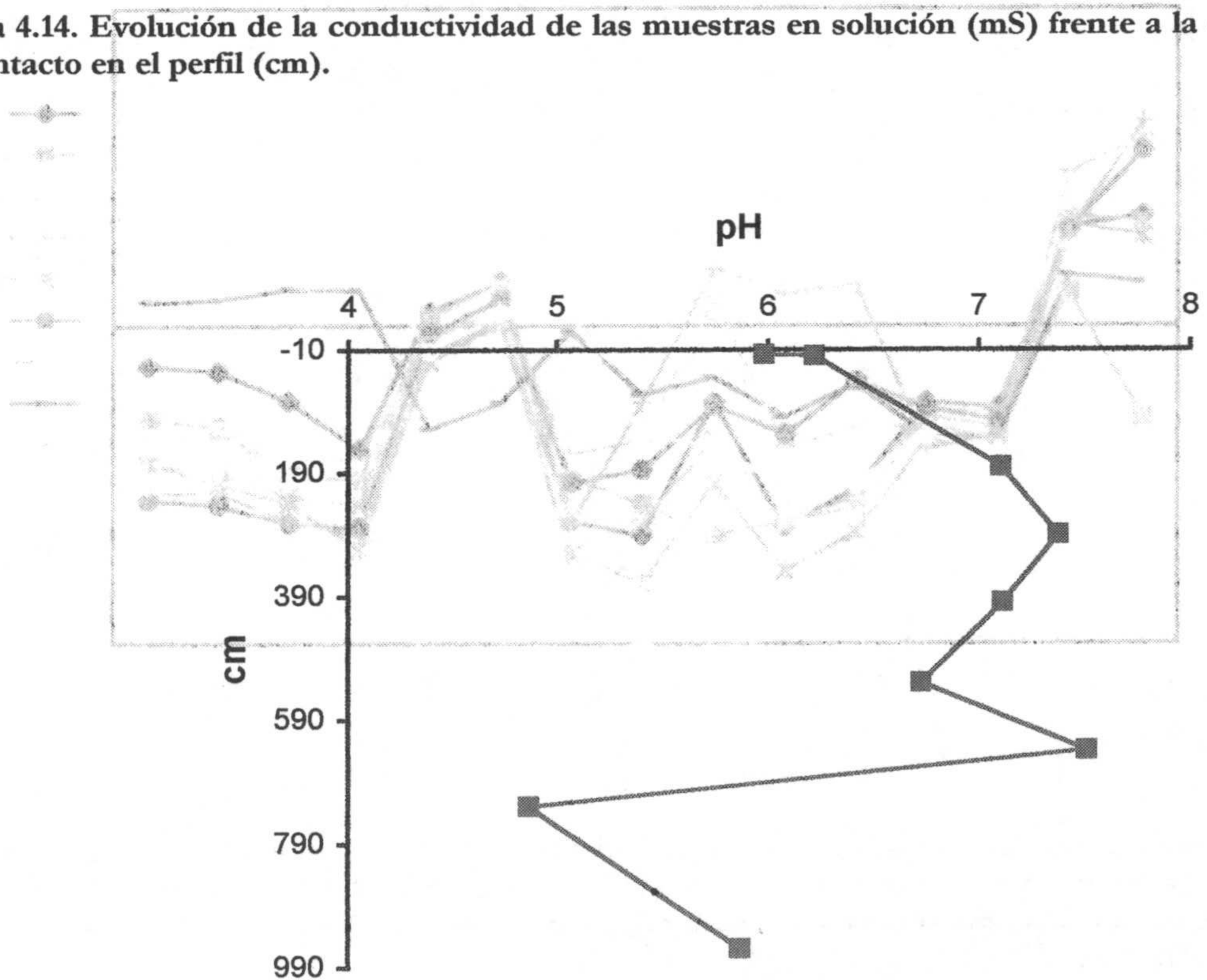


Figura 4.15. Evolución del pH de las muestras en solución frente a la distancia al contacto en el perfil (cm).

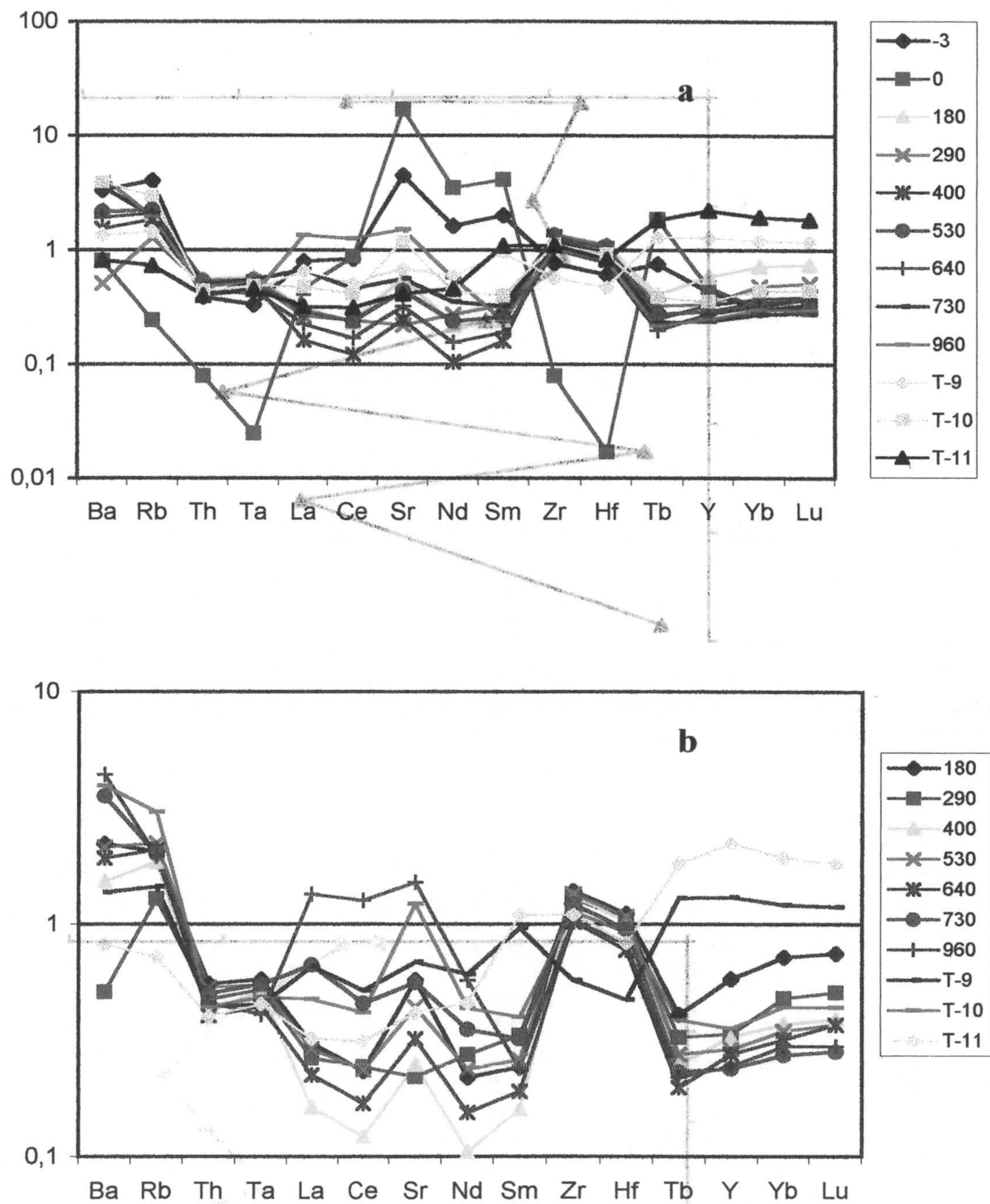


Figura 4.16. Diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza incompatibles en cada una de las muestras. Los valores están normalizados a to16. (a) incluye las muestras T-12 y T-13. (b) Considera sólo las muestras bentoníticas. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

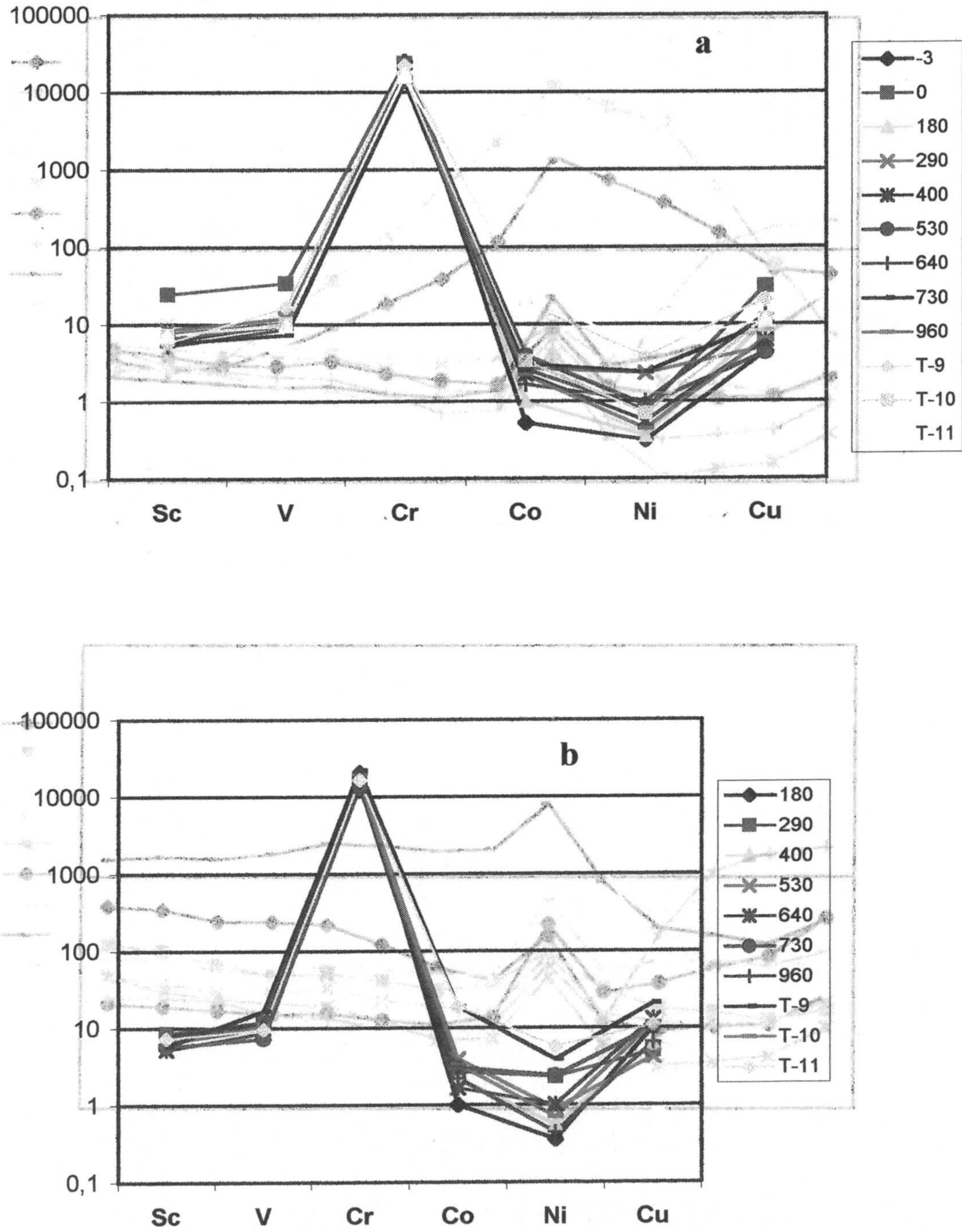


Figura 4.17. Diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza compatibles en cada una de las muestras. Los valores están normalizados a to16. (a) incluye las muestras T-12 y T-13. (b) Considera sólo las muestras bentónicas. La leyenda indica la distancia (cm)

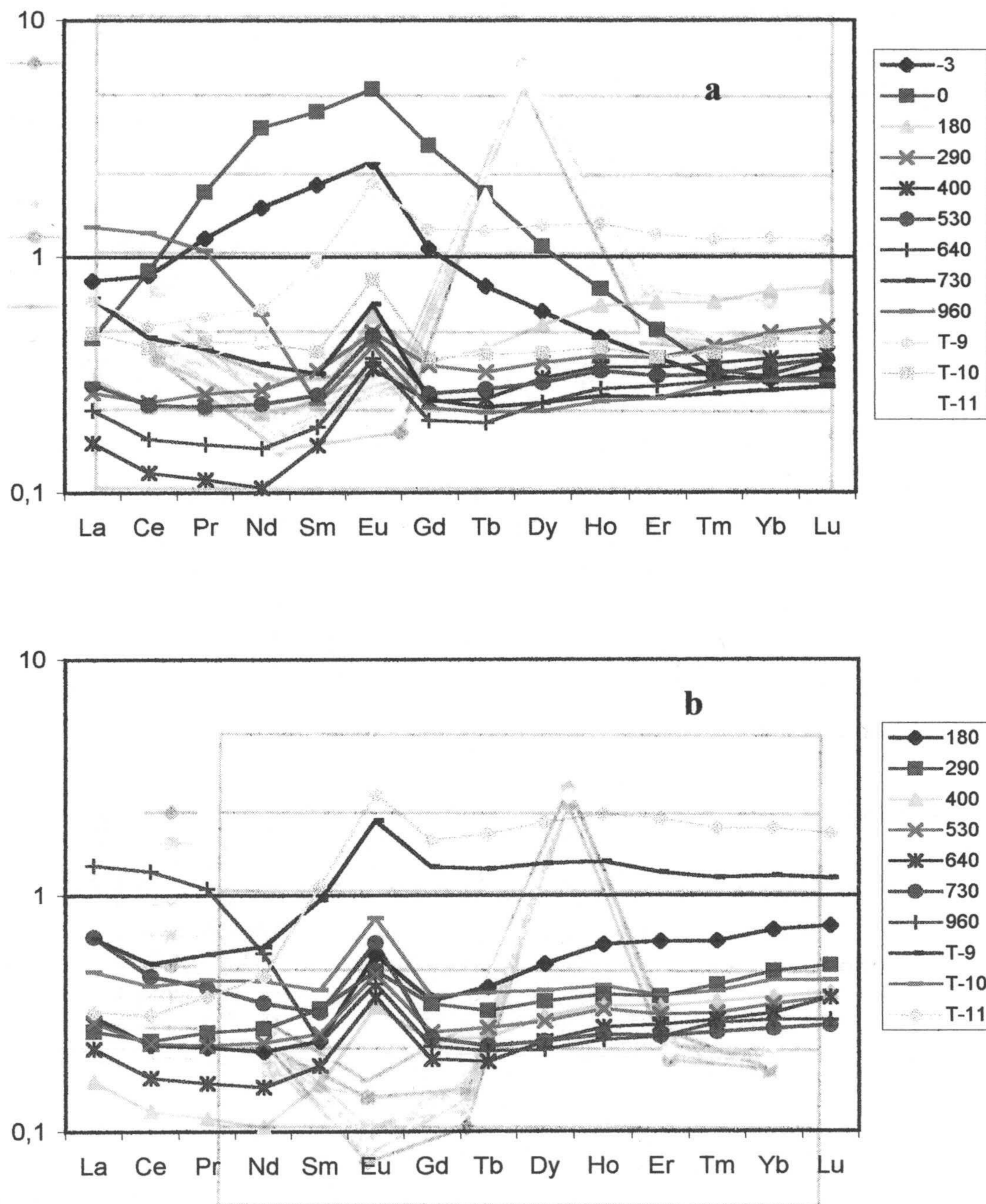


Figura 4.18. Diagrama de araña del contenido en REE en cada una de las muestras. Los valores están normalizados a to16. (a) incluye las muestras T-12 y T-13. (b) Considera sólo las muestras bentoníticas. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

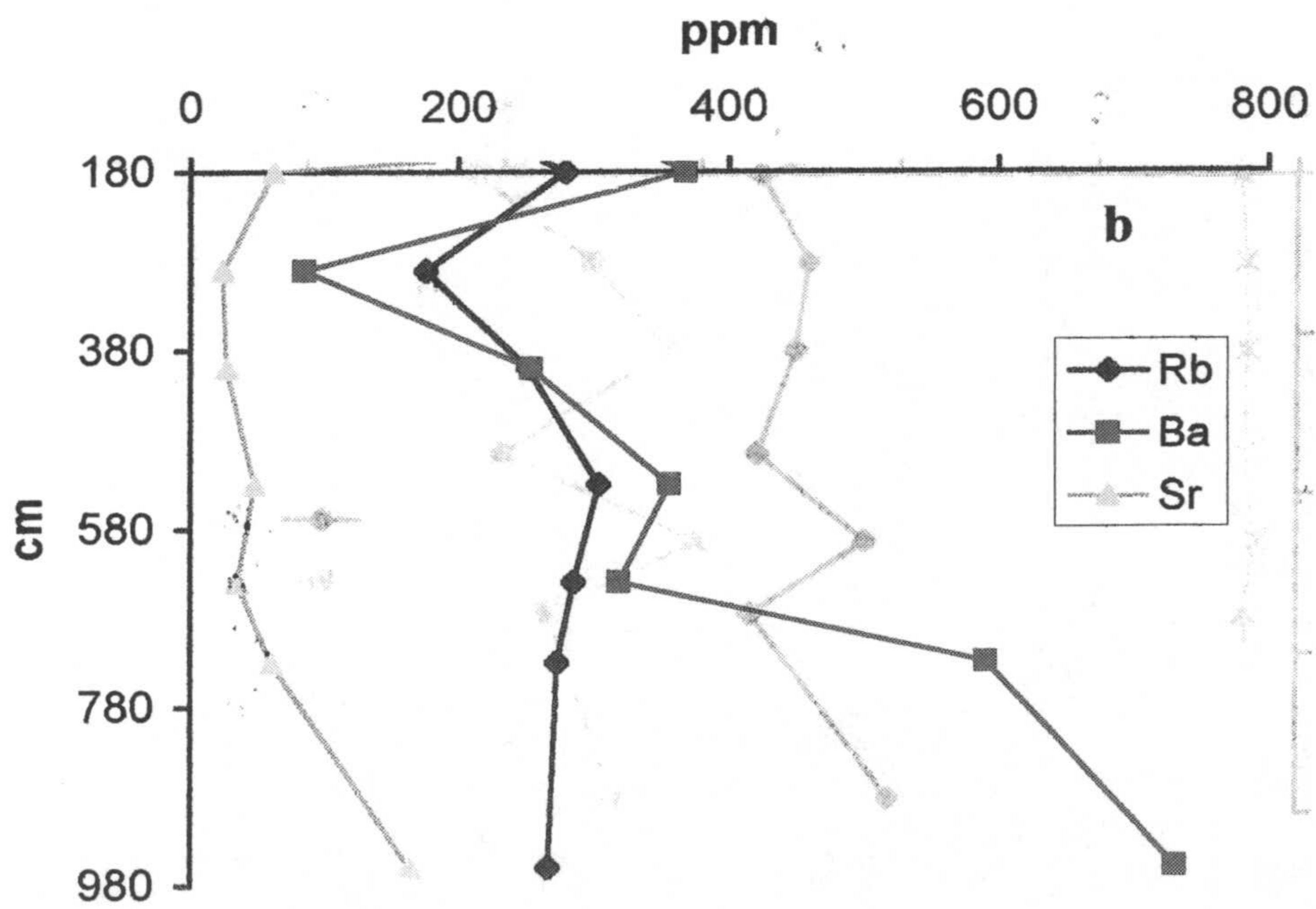
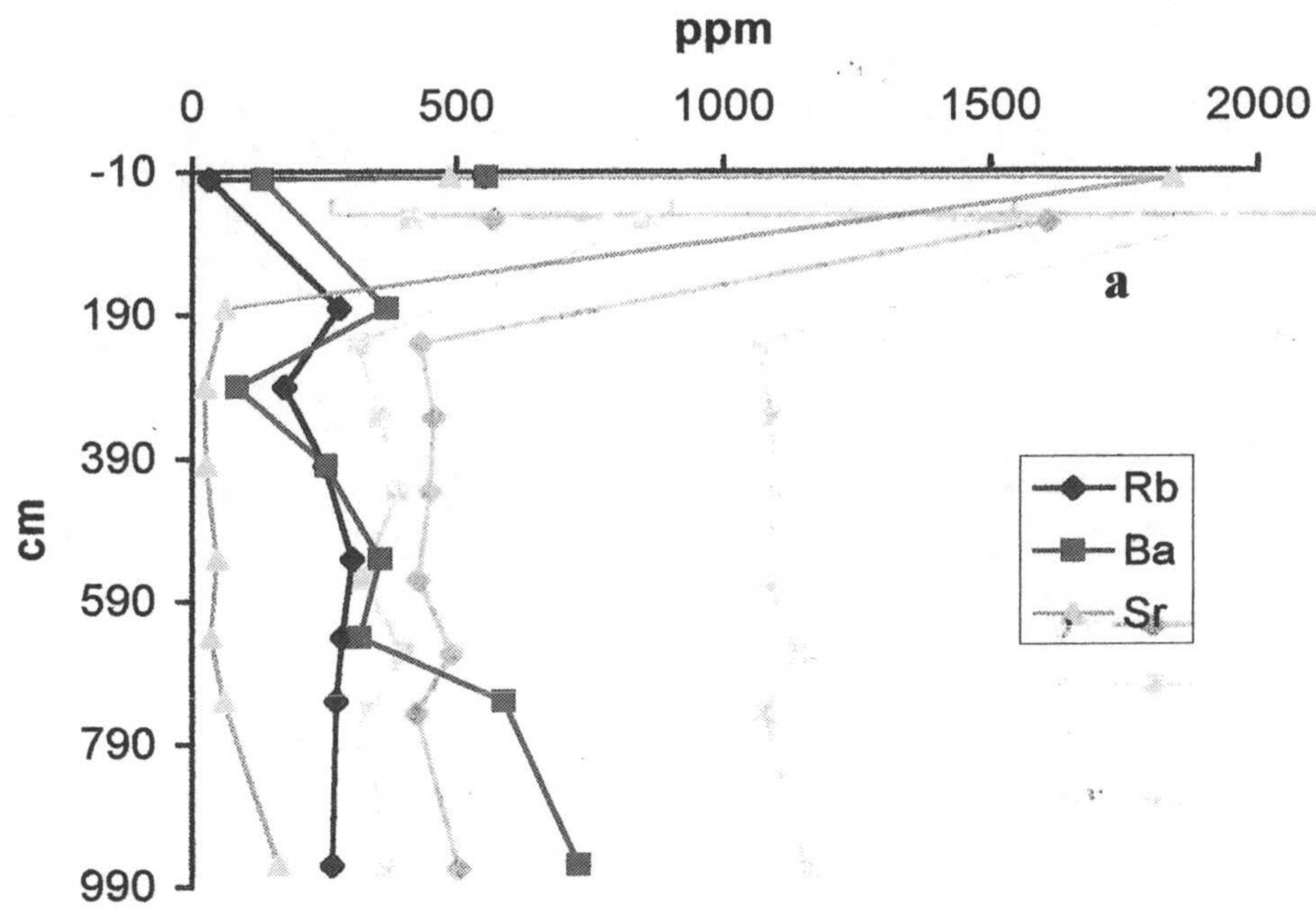


Figura 4.19. (a) Evolución de los elementos LIL (ppm) frente a la distancia al contacto en el perfil, expresado en cm. (b) Detalle del perfil a partir de 180 cm al contacto.

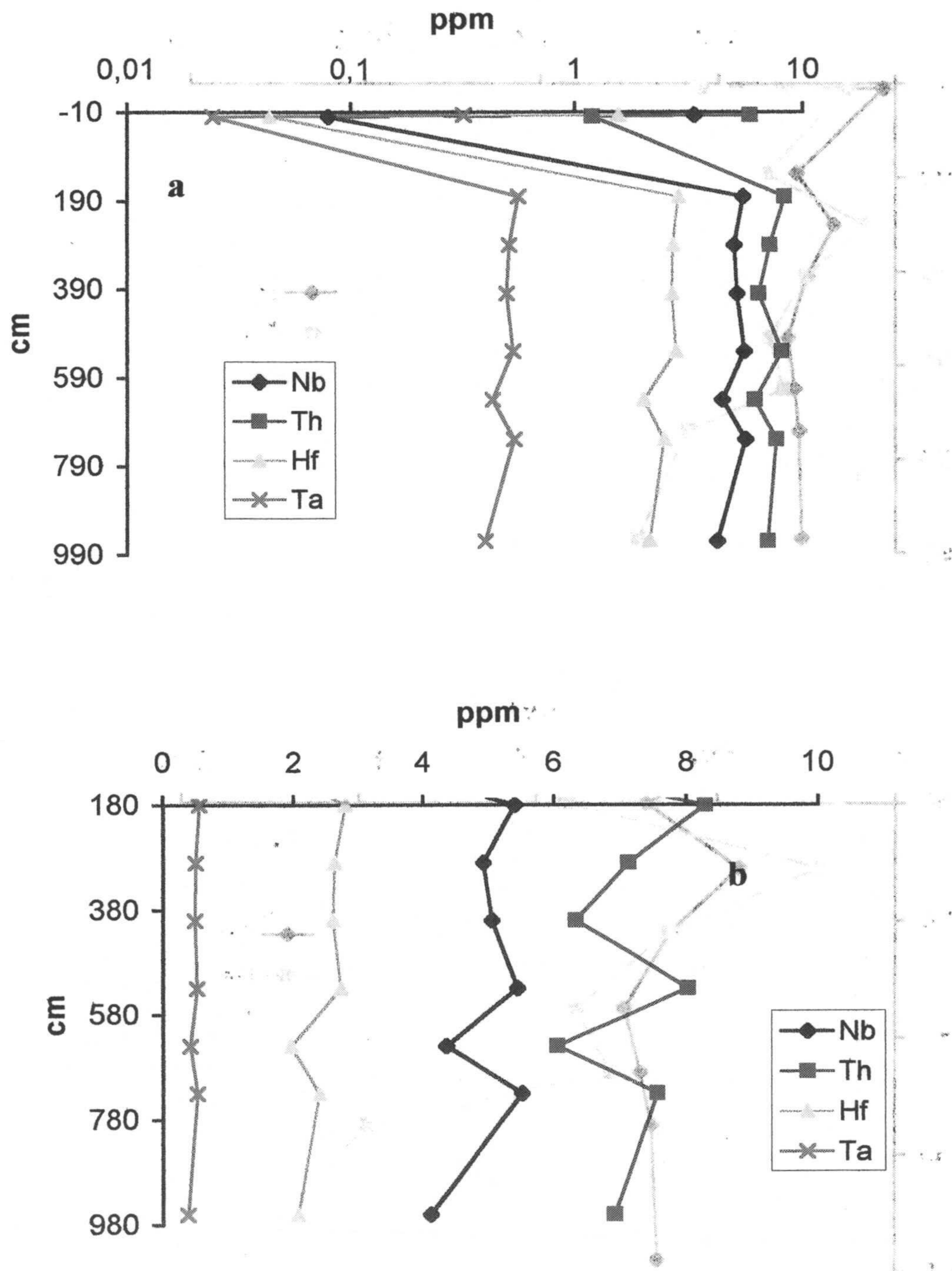


Figura 4.20. (a) Evolución de los elementos HFS (ppm) frente a la distancia al contacto en el perfil, expresado en cm. (b) Detalle del perfil a partir de 180 cm al contacto.

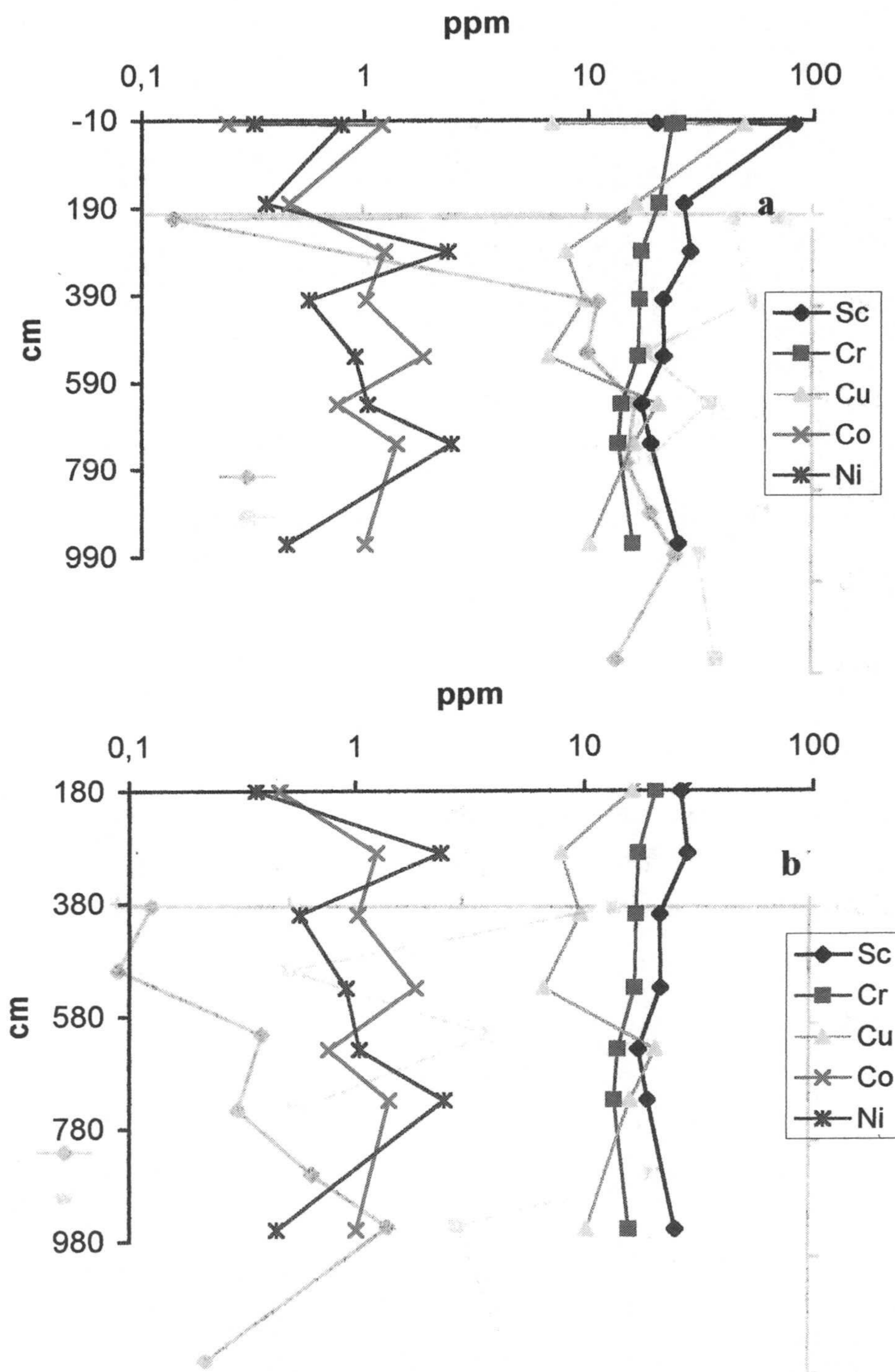


Figura 4.21. (a) Evolución de los elementos de transición (ppm) frente a la distancia al contacto en el perfil, expresado en cm. (b) Detalle del perfil a partir de 180 cm al contacto.

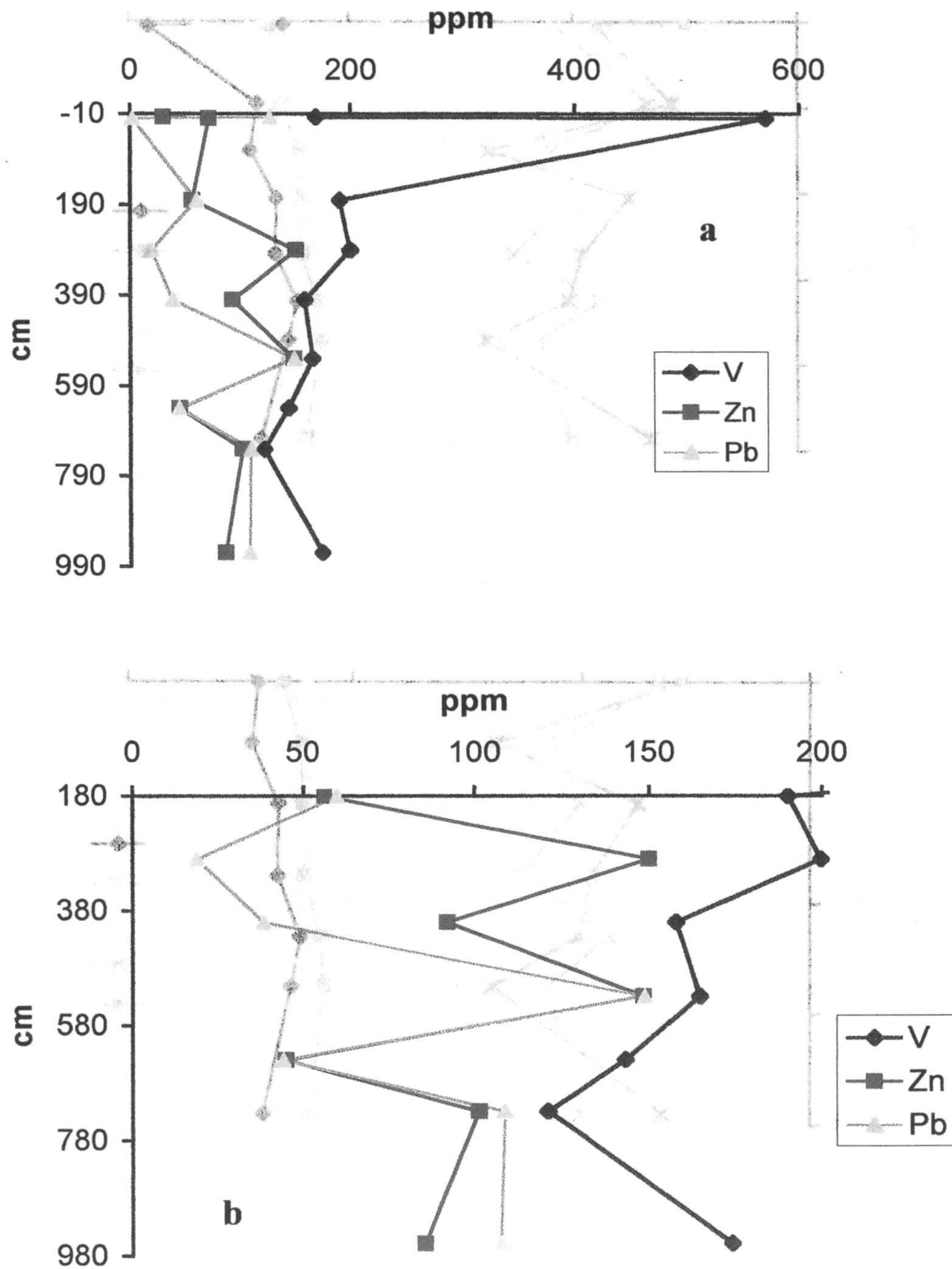


Figura 4.22. (a) Evolución de los elementos de transición (ppm) frente a la distancia al contacto en el perfil, expresado en cm. (b) Detalle del perfil a partir de 180 cm al contacto.

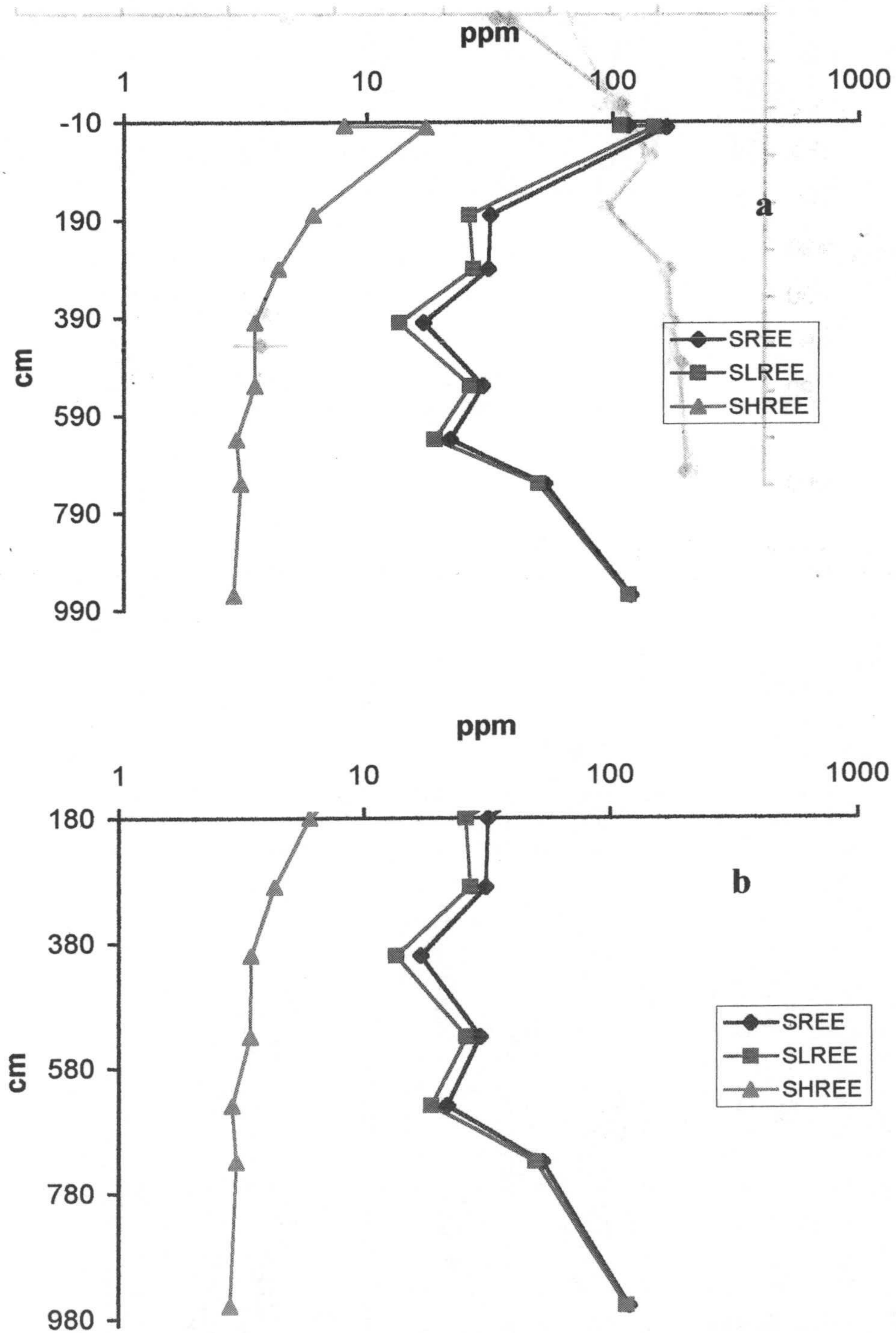


Figura 4.23. (a) Evolución de las REE (ppm) frente a la distancia al contacto en el perfil, expresado en cm. (b) Detalle del perfil a partir de 180 cm al contacto.

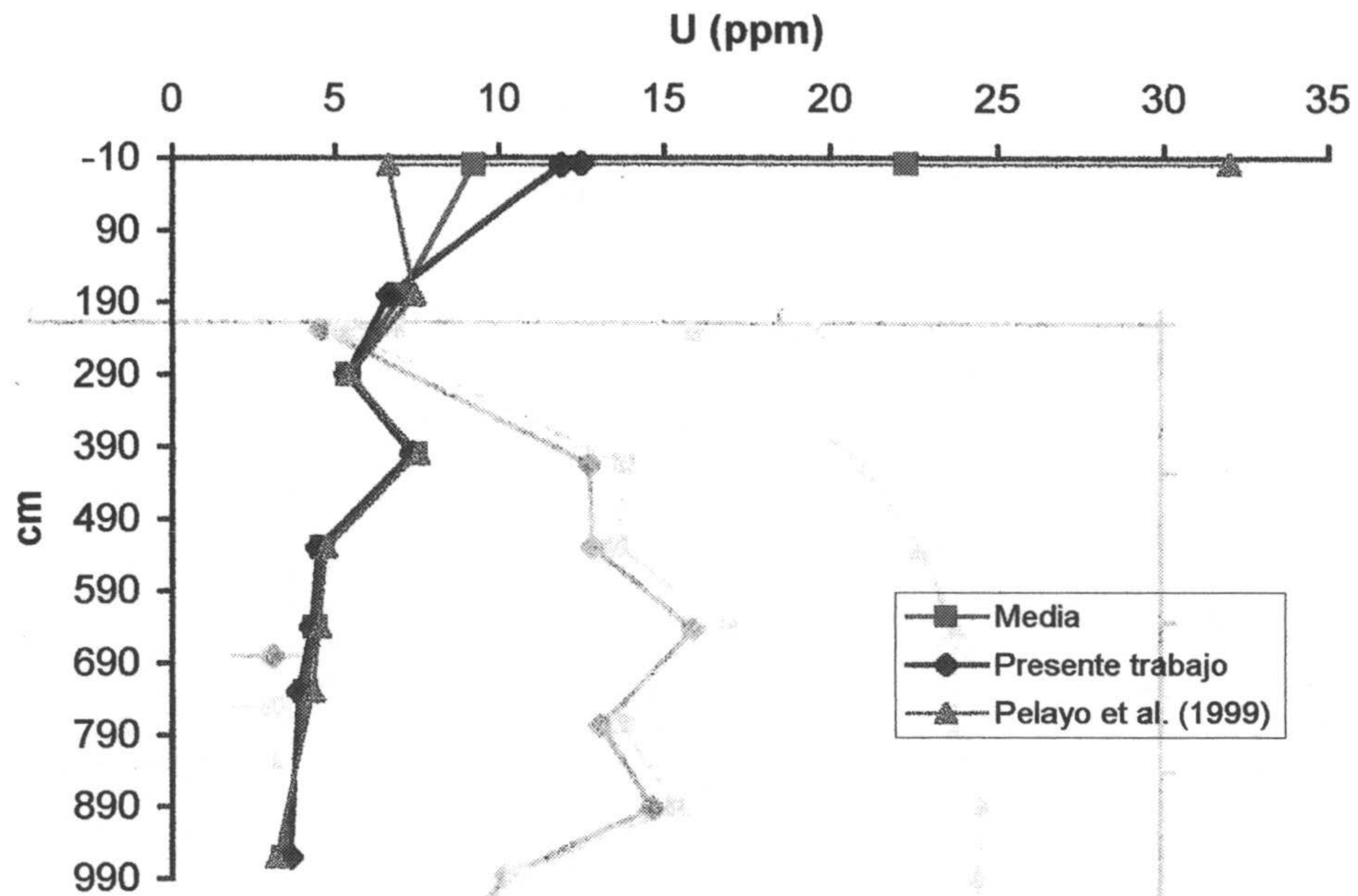
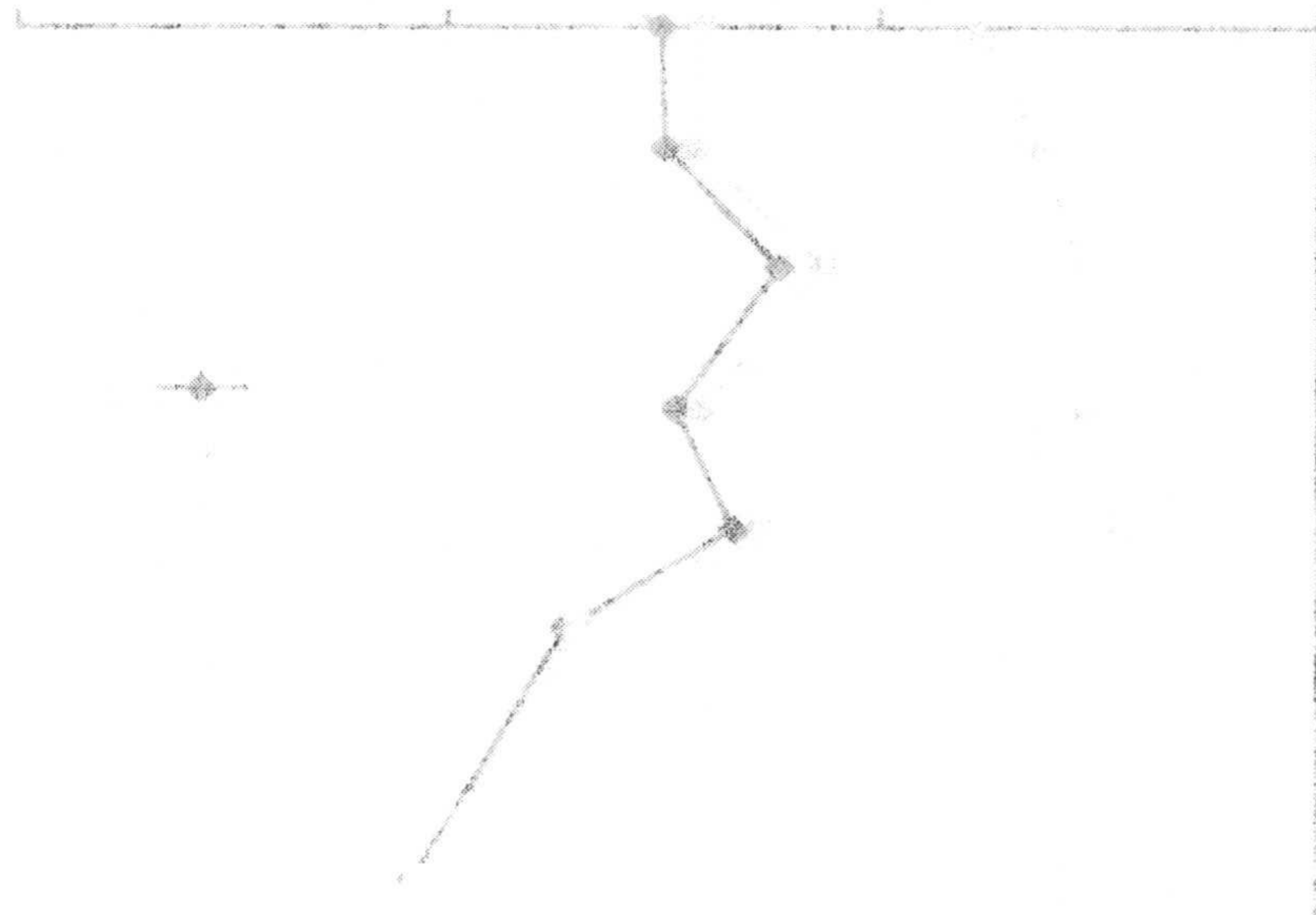


Figura 4.24. Evolución del U (ppm) frente a la distancia al contacto en el perfil, expresado en cm. Se comparan valores obtenidos en este trabajo con valores tomados de Pelayo *et al.* (1999).



ANÁLISIS DE CLUSTER

Perfil Completo

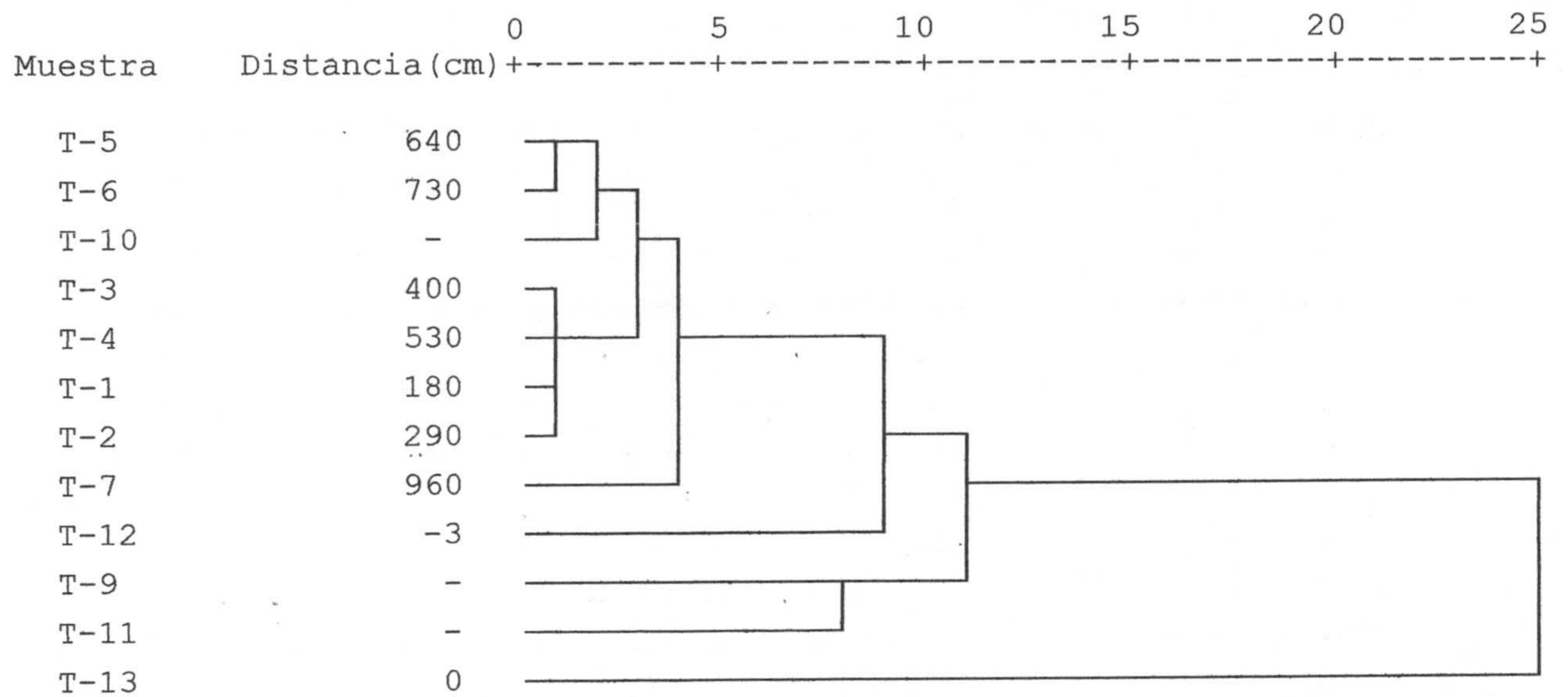


Figura 4.25. Análisis jerárquico de *cluster* considerando la muestra T-13 (nivel de alunita). Para ello se ha introducido como variables de agrupación los resultados del análisis químico de elementos mayores, menores y trazas.

ANÁLISIS DE CLUSTER

Perfil sin la muestra T-13

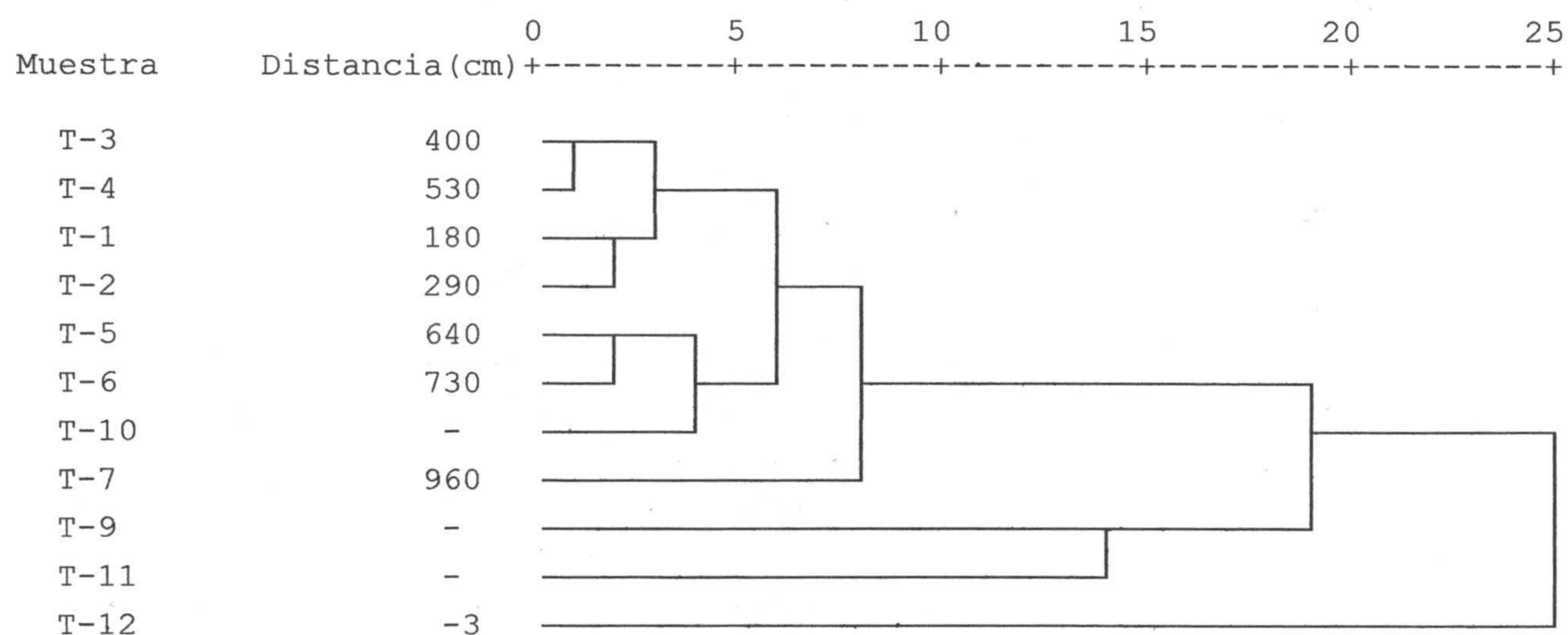


Figura 4.26. Análisis jerárquico de *cluster* prescindiendo de la muestra T-13 (nivel de alunita). Para ello se ha introducido como variables de agrupación los resultados del análisis químico de elementos mayores, menores y trazas.

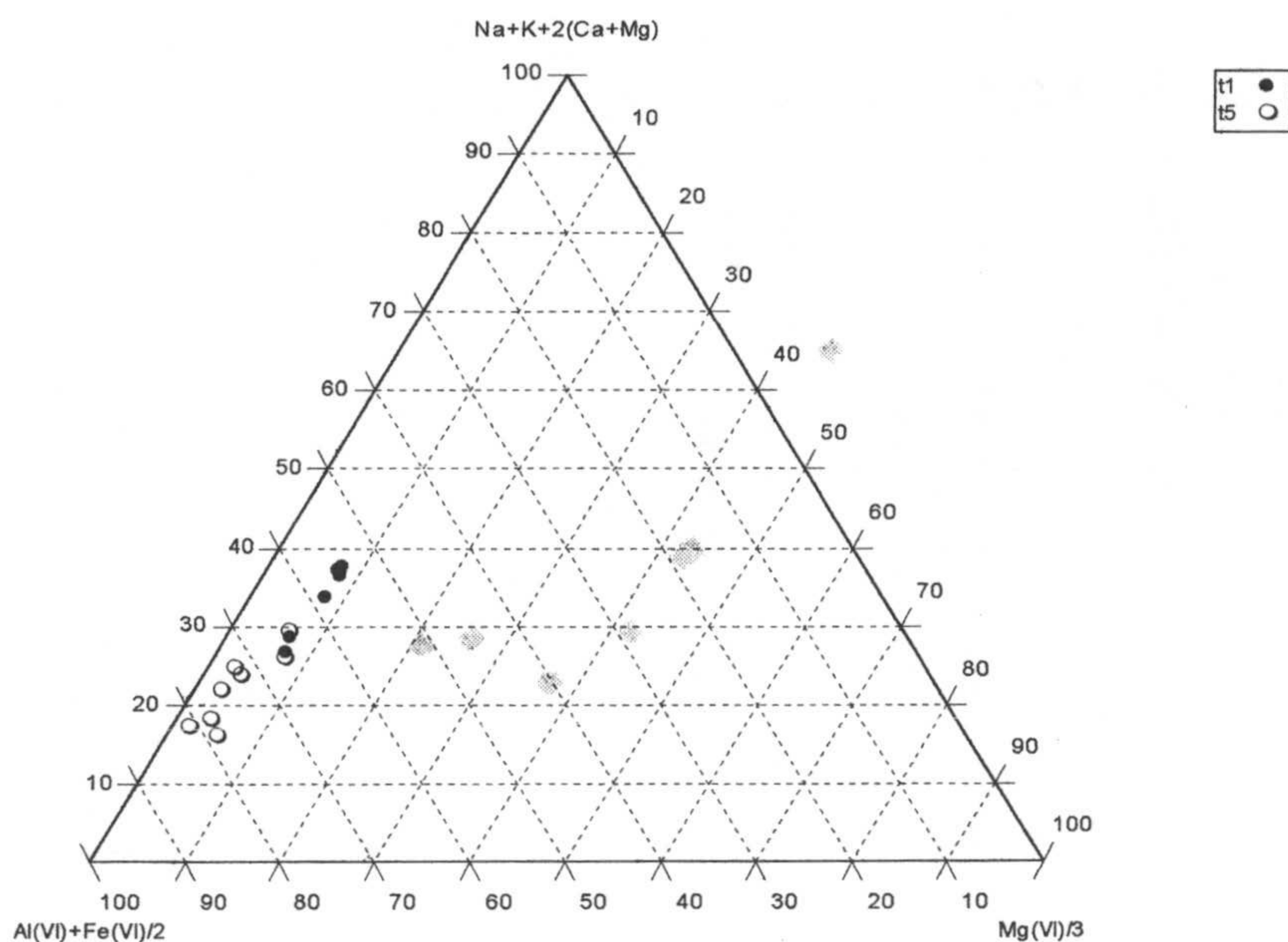


Figura 4.27. Diagrama ternario realizado por Velde (1977) donde se representan los análisis químicos de las partículas de esmectita de las muestras T-1 (círculos negros) y T-5 (círculos blancos).

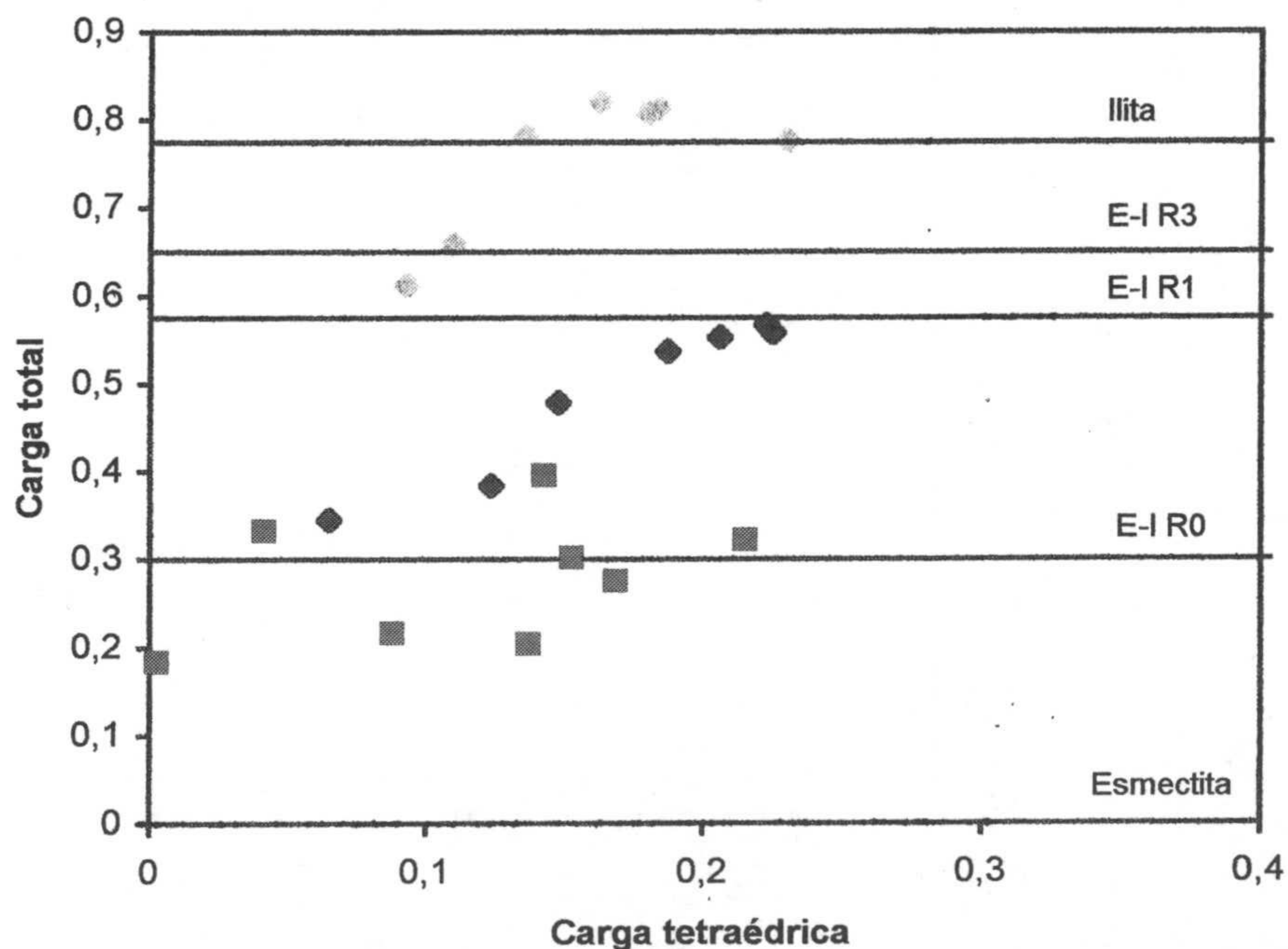


Figura 4.28. Representación de la carga total frente a la carga octaédrica de las partículas de esmectita analizadas por microanálisis. Los campos correspondientes a esmectita, illita e I-E con diferentes valores de R han sido calculados según los datos de Cudros y Altaner (1998). Los puntos representados por diamantes corresponden a la muestra T-1 y los cuadrados a la muestra T-5.

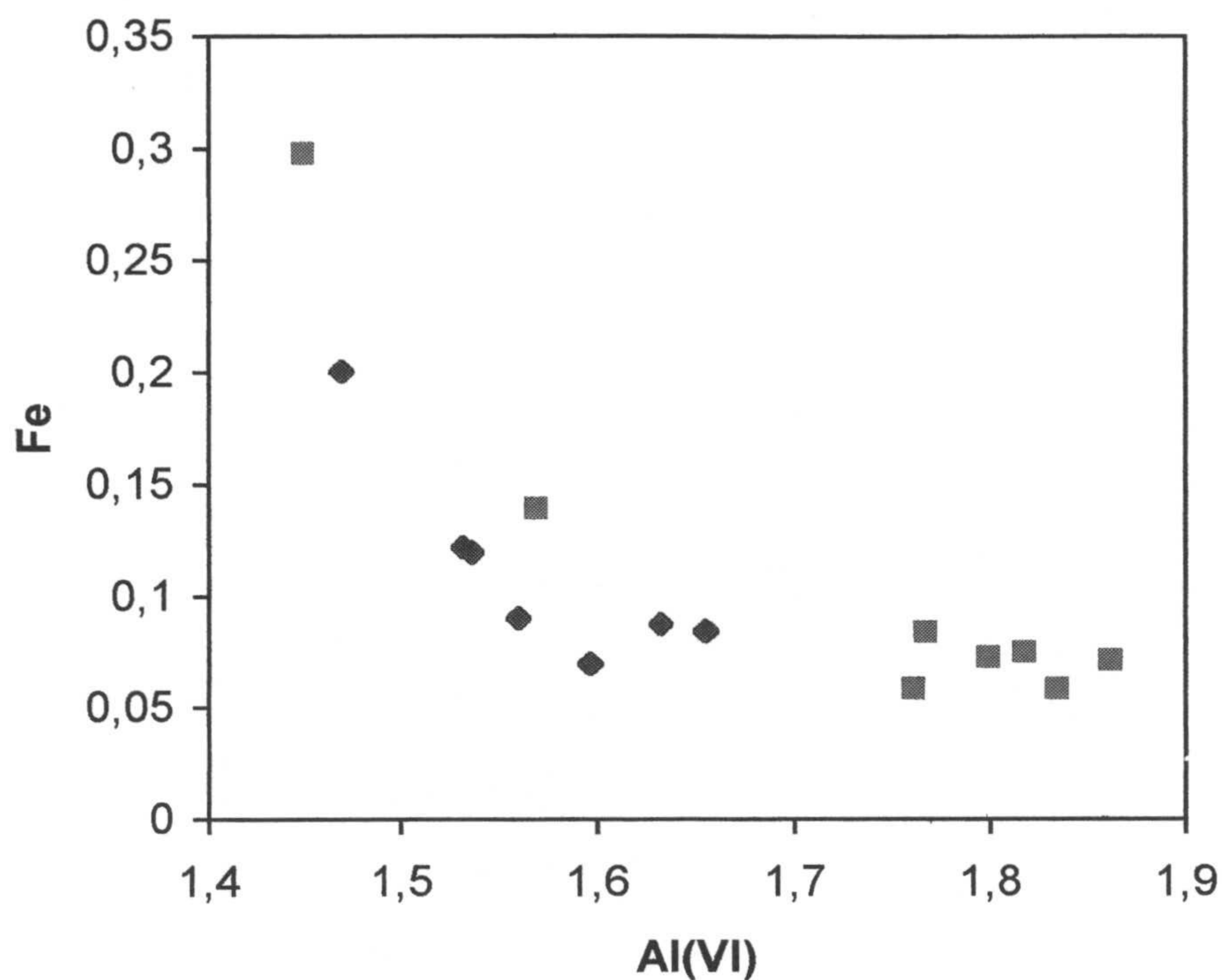


Figura 4.29. Diagrama de dispersión $Al^{(VI)}/Fe$ a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita pertenecientes a las muestras T-1 (diamantes) y T-5 (cuadrados).

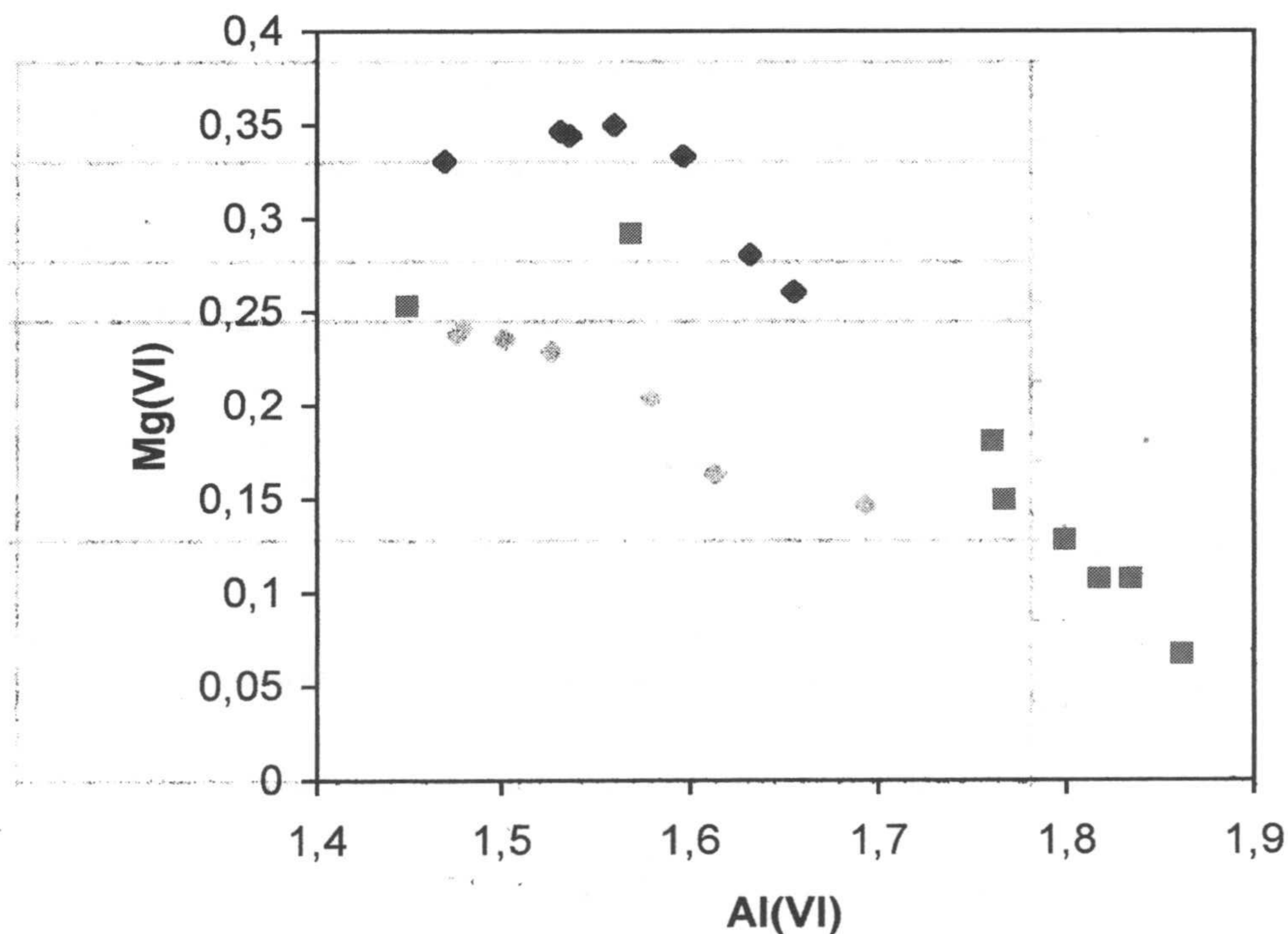


Figura 4.30. Diagrama de dispersión $Al^{(VI)}/Mg^{(VI)}$ a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita pertenecientes a las muestras T-1 (diamantes) y T-5 (cuadrados).

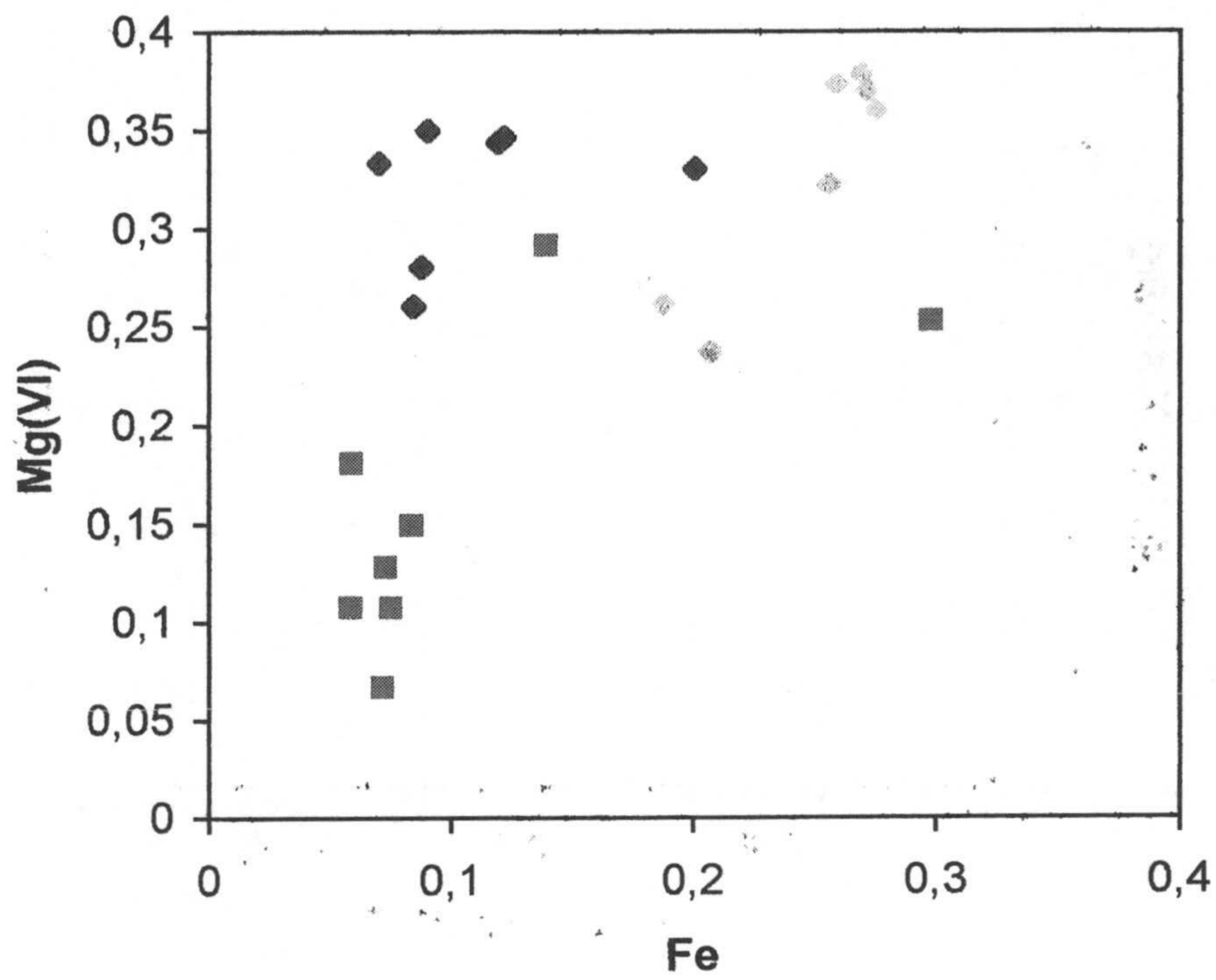


Figura 4.31. Diagrama de dispersión Fe/Mg^(VI) a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita pertenecientes a las muestras T-1 (diamantes) y T-5 (cuadrados).

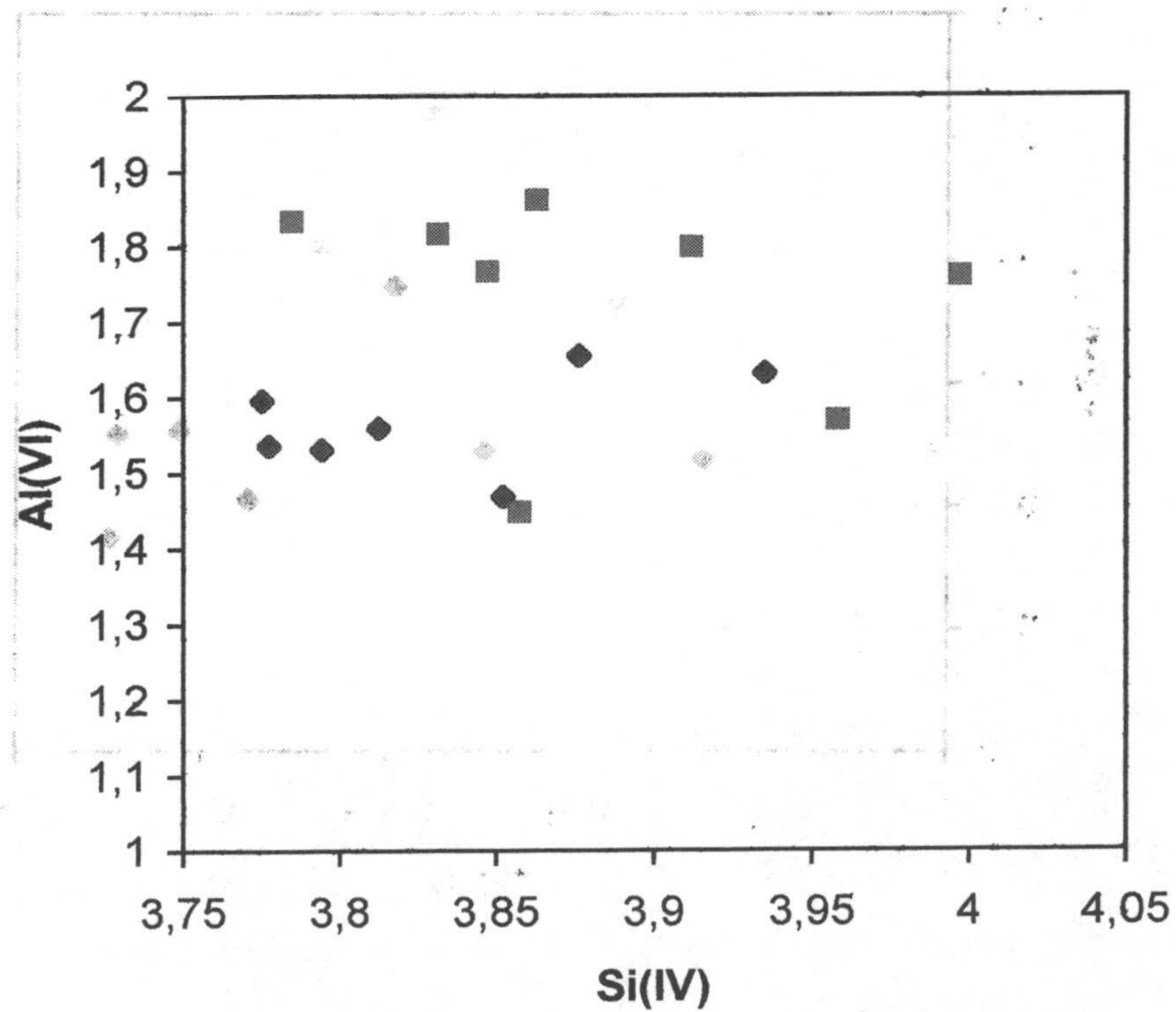


Figura 4.32. Diagrama de dispersión Si^(IV)/Al^(VI) a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita pertenecientes a las muestras T-1 (diamantes) y T-5 (cuadrados).

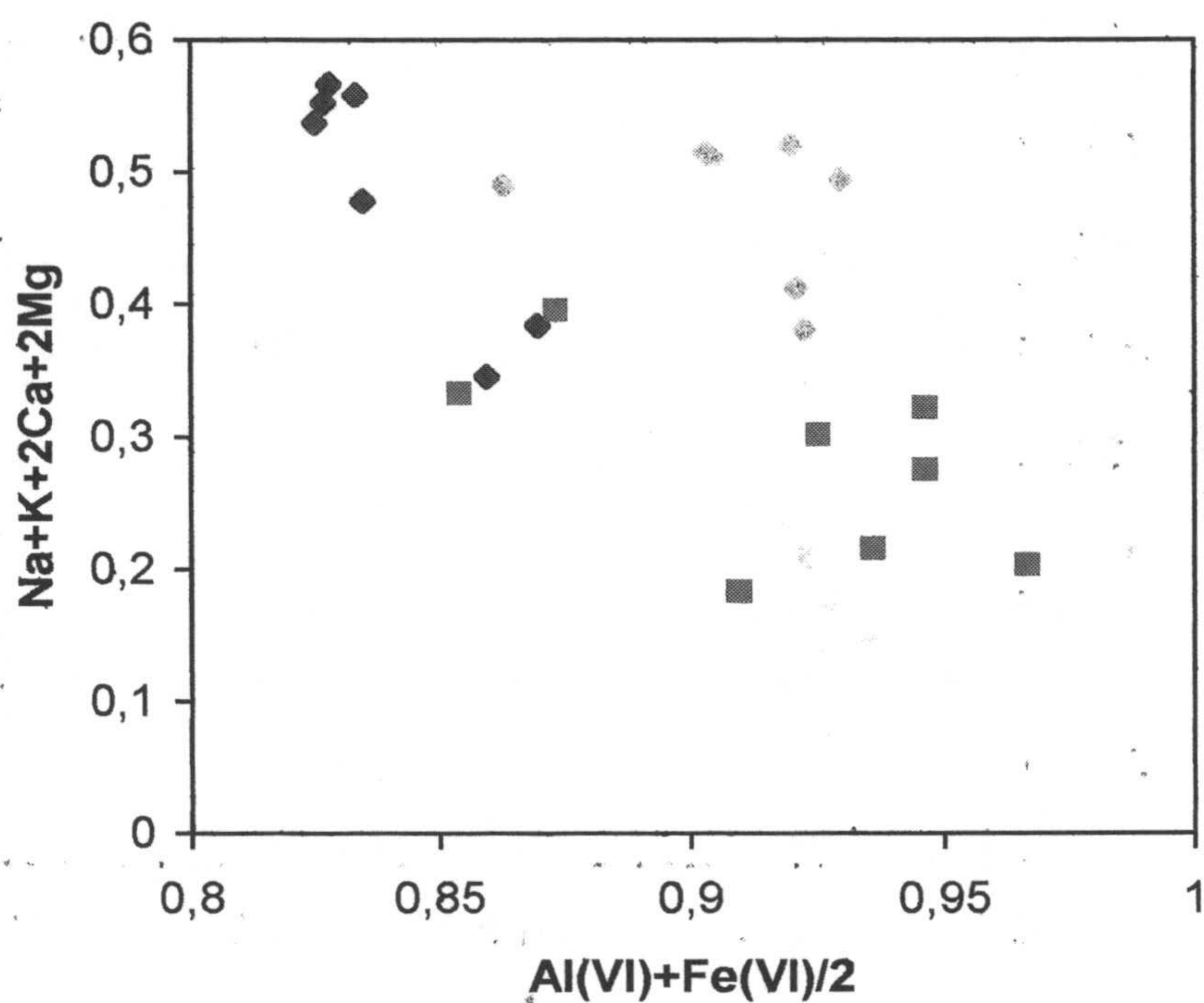


Figura 4.33. Diagrama de dispersión $2R^3/MR^3$ a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita pertenecientes a las muestras T-1 (diamantes) y T-5 (cuadrados).

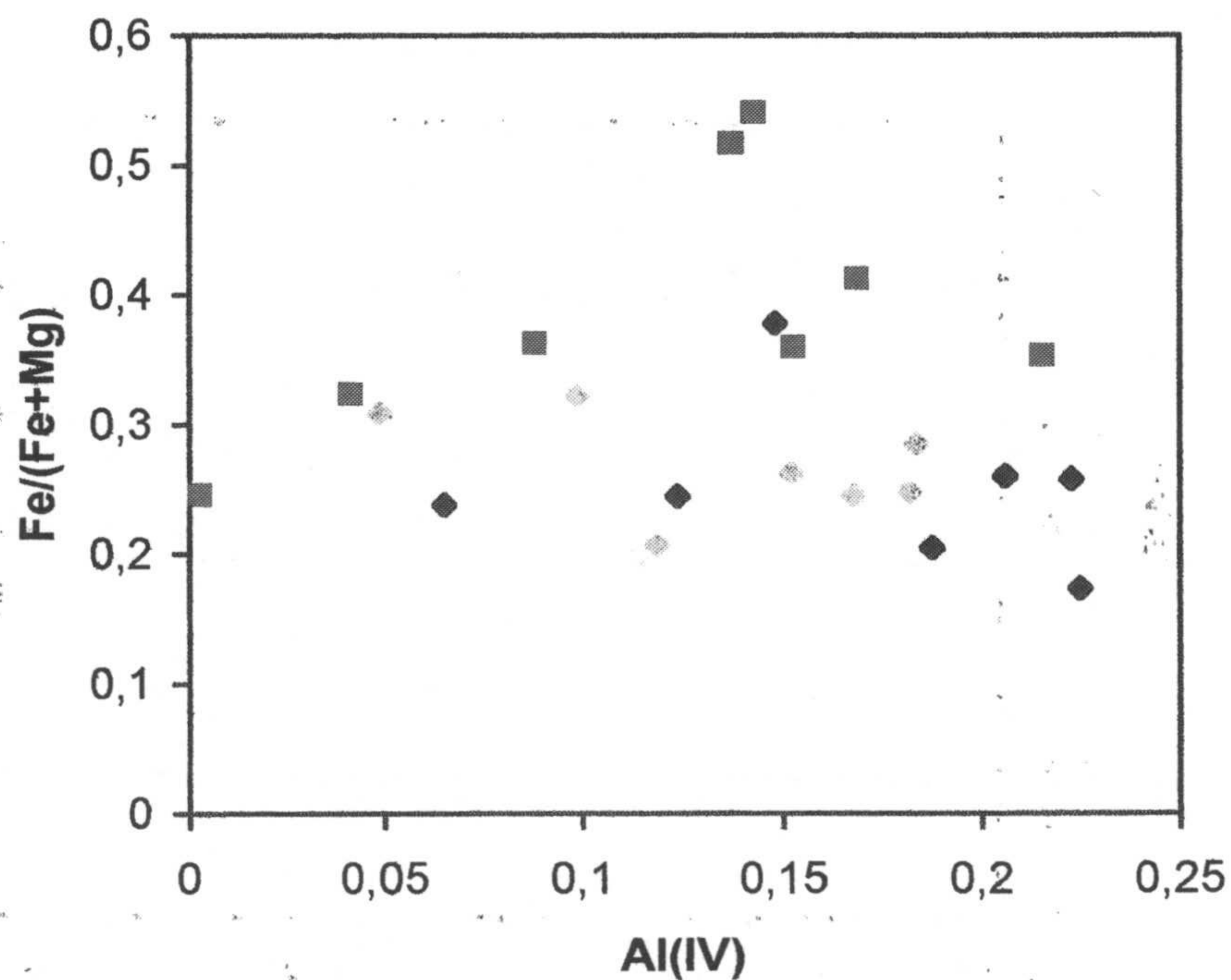


Figura 4.34. Diagrama de dispersión $Al^{(IV)}/\frac{Fe}{Fe+Mg}$ a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita pertenecientes a las muestras T-1 (diamantes) y T-5 (cuadrados).

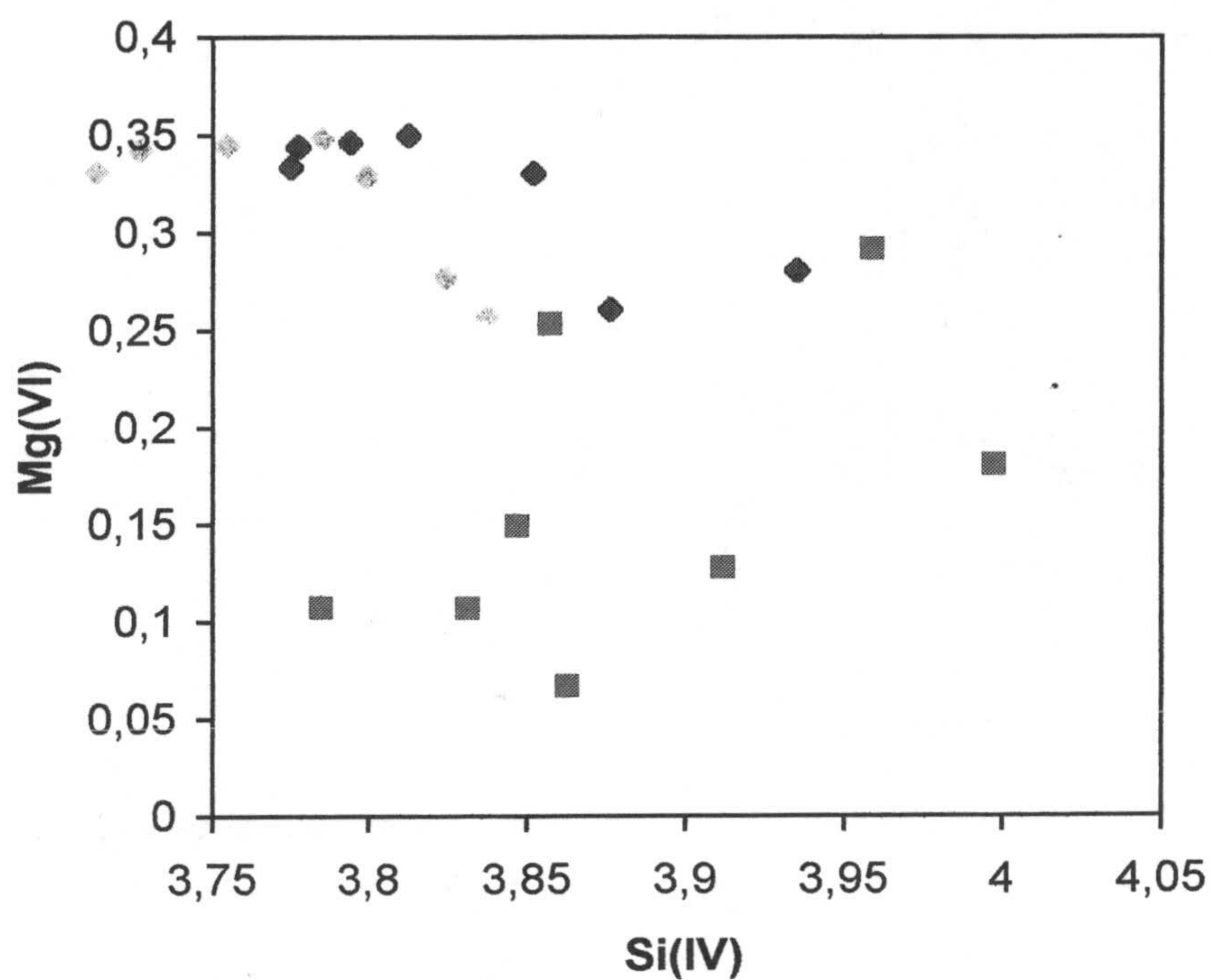


Figura 4.35. Diagrama de dispersión $\text{Si}^{(\text{IV})}/\text{Mg}^{(\text{VI})}$, a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita pertenecientes a las muestras T-1 (diamantes) y T-5 (cuadrados).

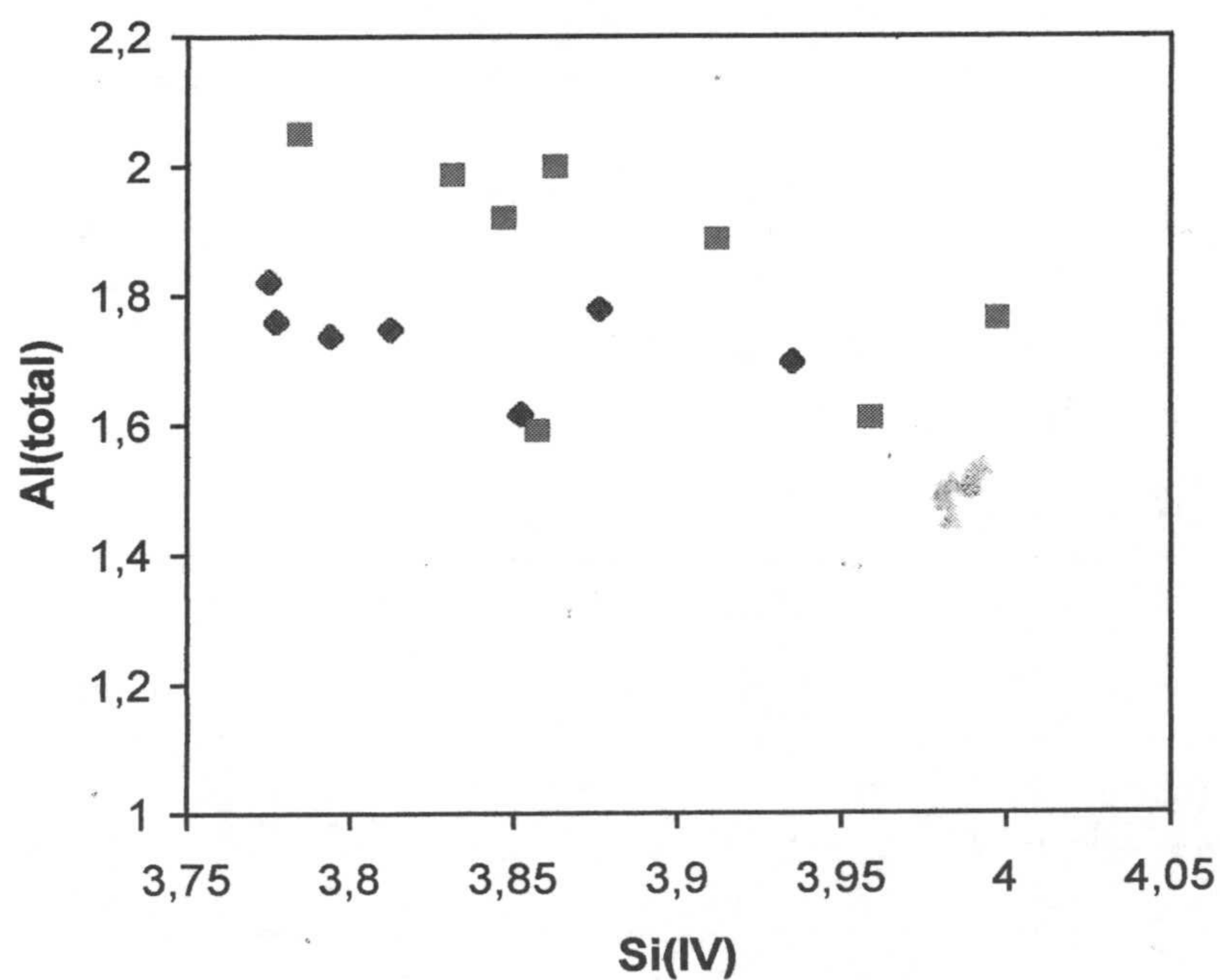


Figura 4.36. Diagrama de dispersión $\text{Si}^{(\text{IV})}/\text{Al}(\text{total})$ a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita pertenecientes a las muestras T-1 (diamantes) y T-5 (cuadrados).

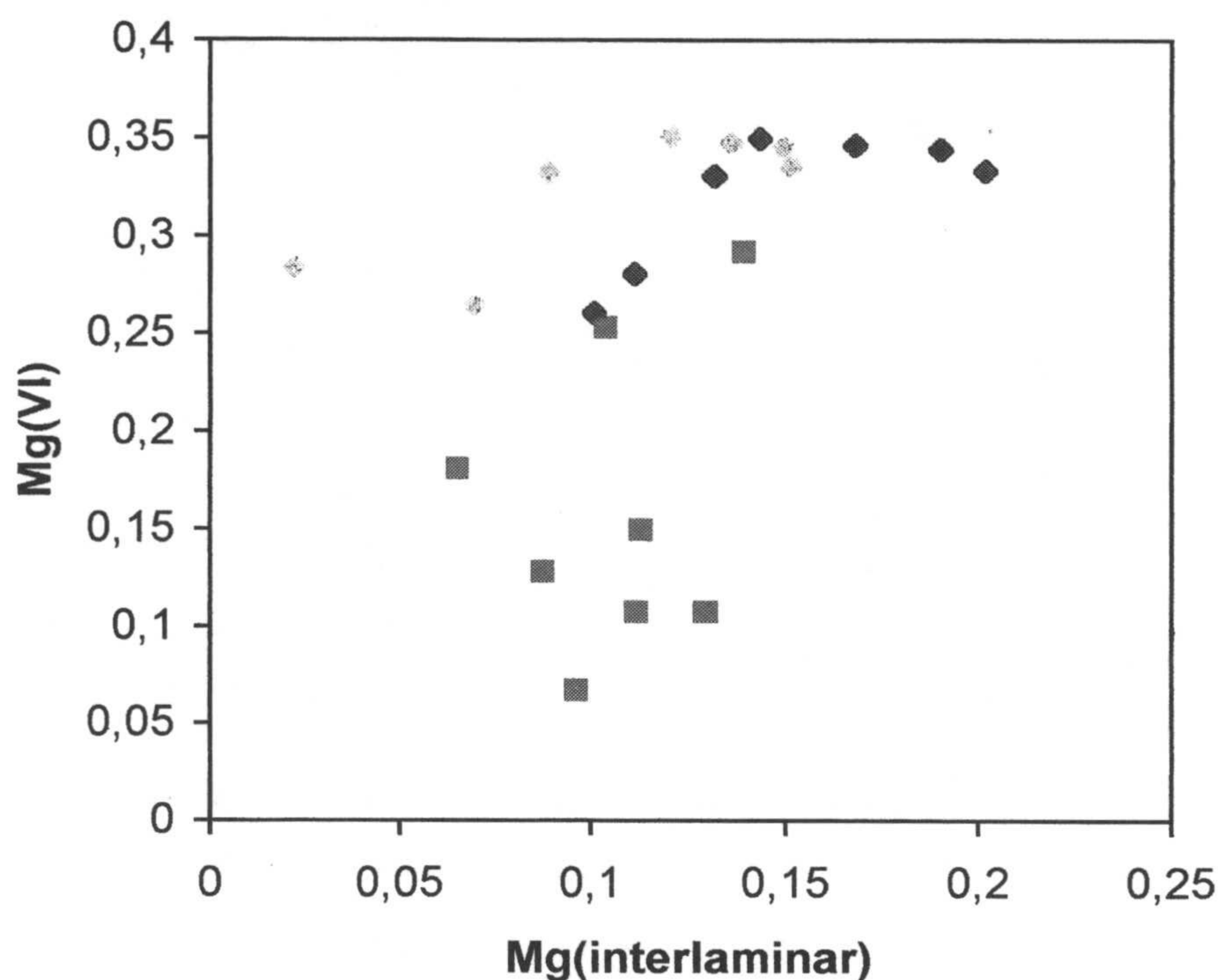


Figura 4.37. Diagrama de dispersión $Mg(\text{interlaminar})/Mg^{(VI)}$ a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita pertenecientes a las muestras T-1 (diamantes) y T-5 (cuadrados).

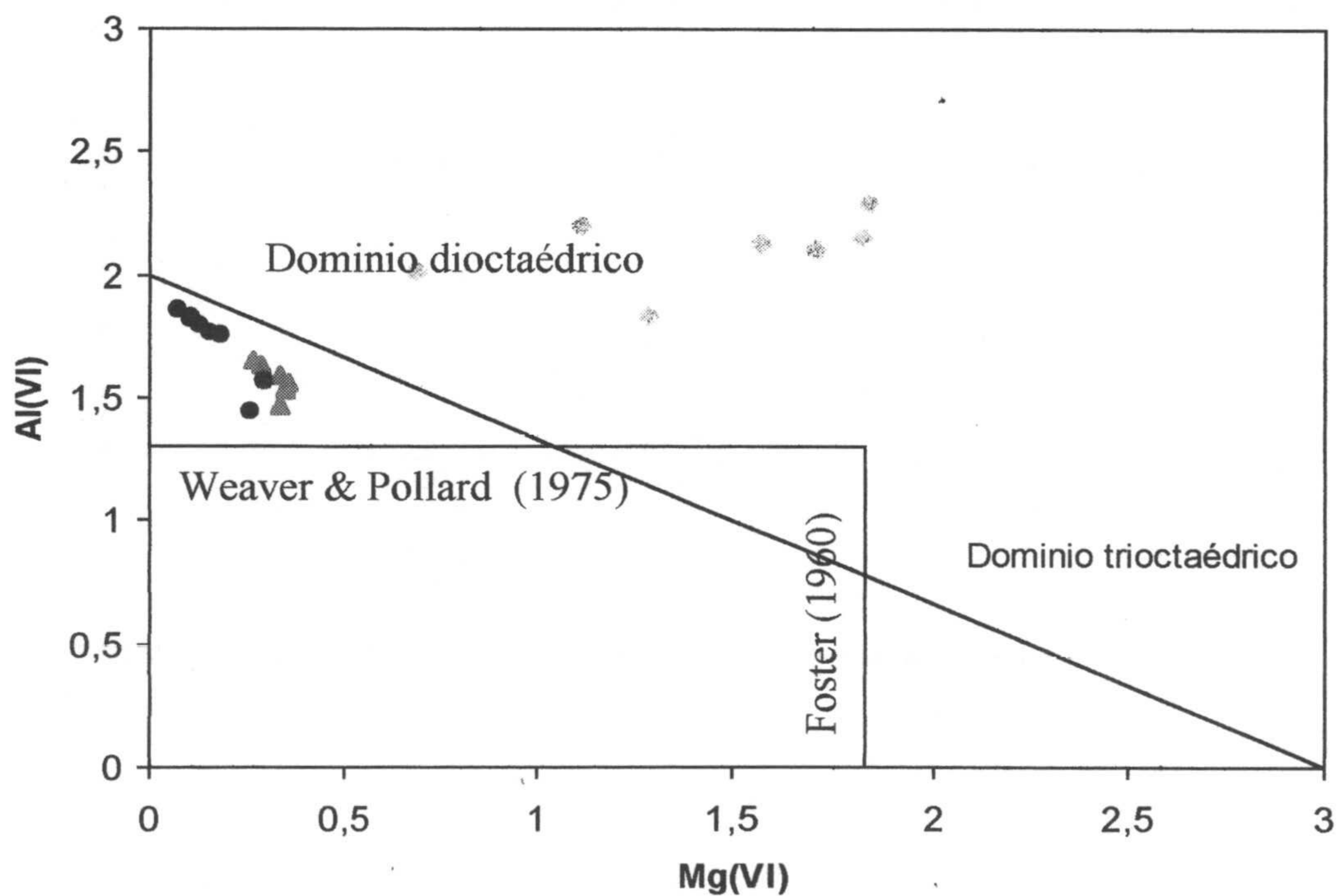


Figura 4.38. Diagrama $Mg^{(VI)}$ frente a $Al^{(VI)}$ de Weaver y Pollard (1975) y Foster (1960), modificado de Grauby *et al.* (1993) donde se establecen los campos de estabilidad de las esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas para media celdilla unidad. Se representan las partículas de esmectita pertenecientes a las muestras T-1 (triángulos) y T-5 (círculos).

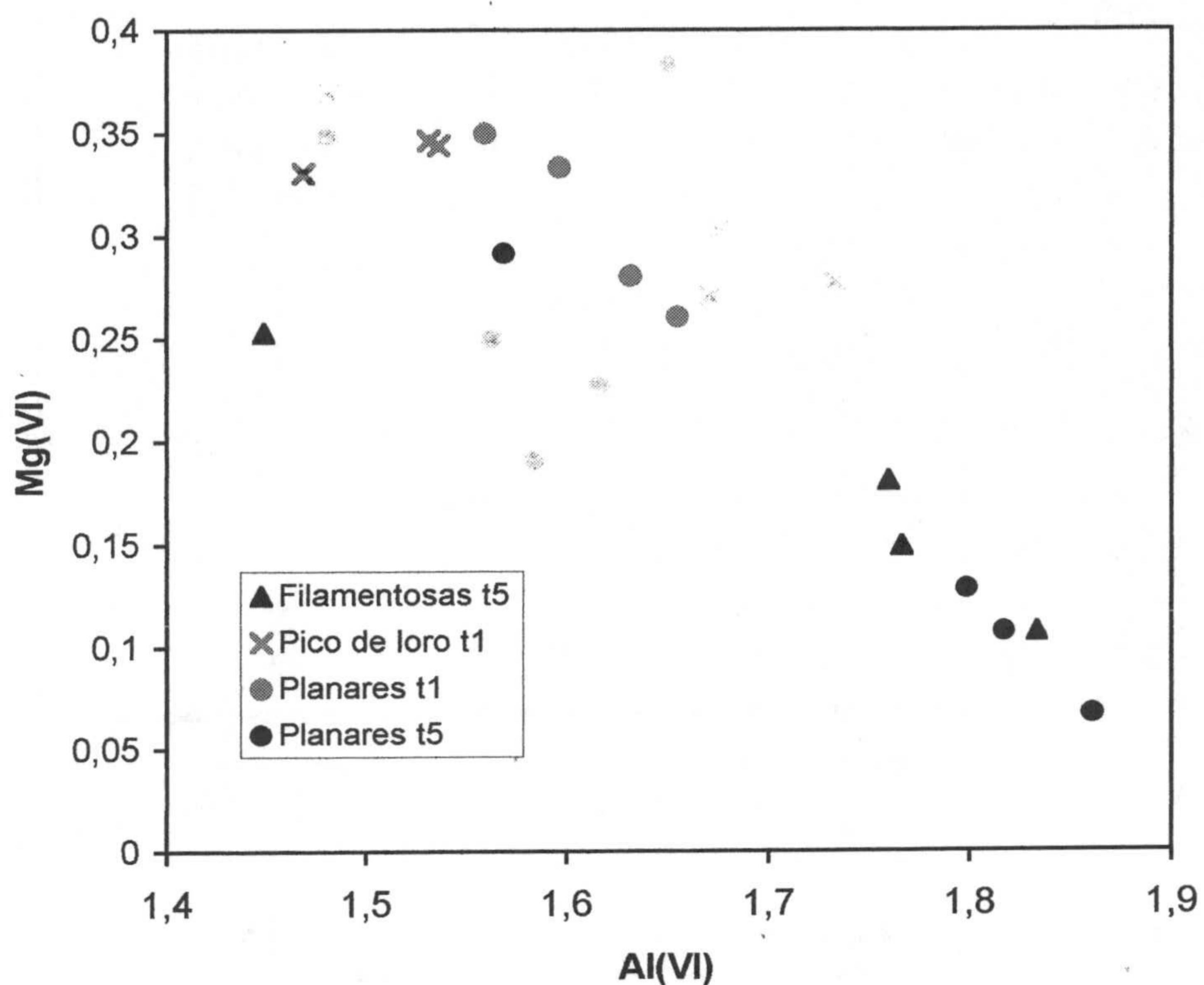


Figura 4.39. Diagrama de dispersión $Al^{(VI)}/Mg^{(VI)}$ para establecer una relación entre morfología y quimismo en los cristales de esmectita (para media celdilla unidad).

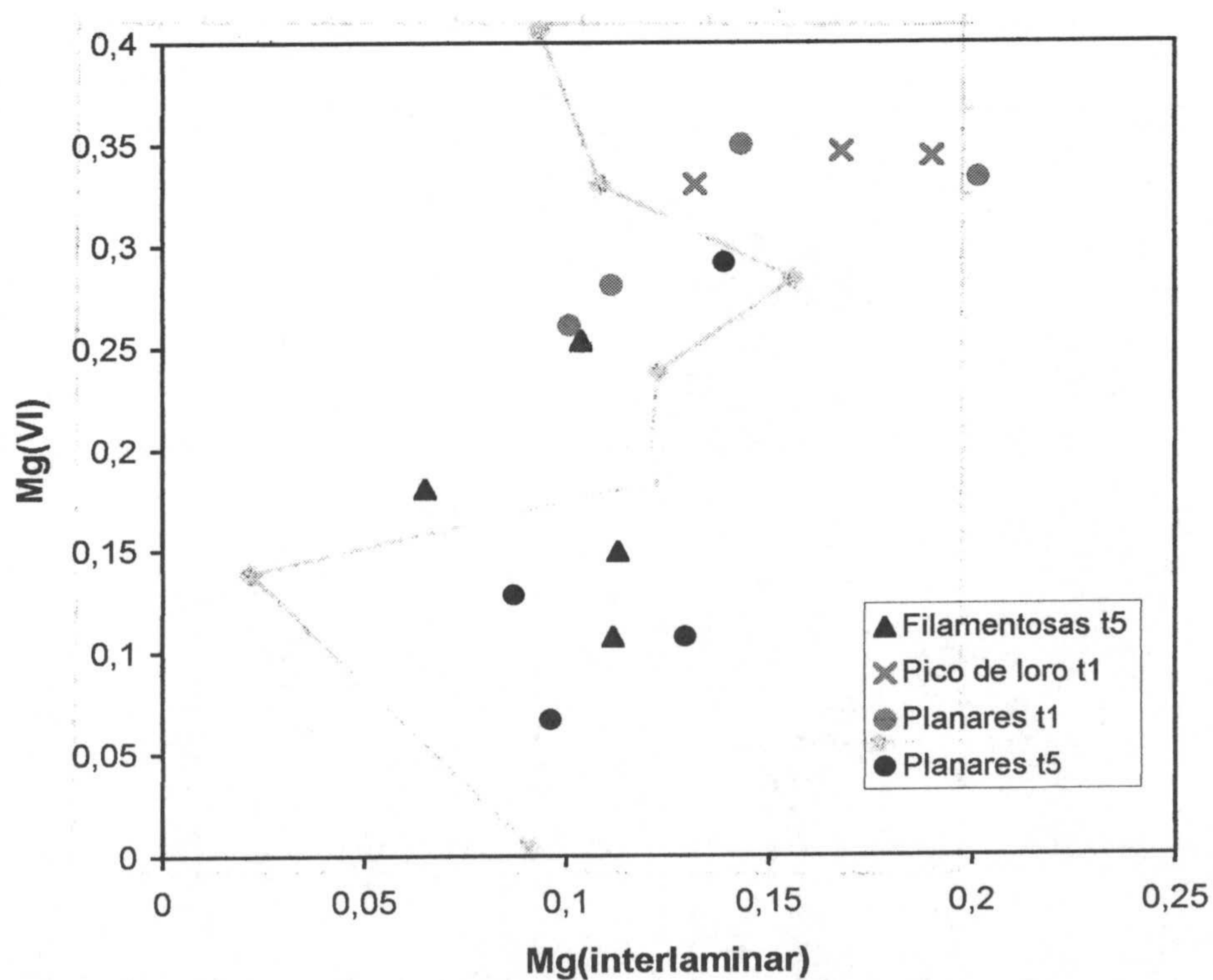


Figura 4.40. Diagrama de dispersión $Mg(\text{interlaminar})/Mg^{(VI)}$ para establecer una relación entre morfología y quimismo en los cristales de esmectita (para media celdilla unidad).

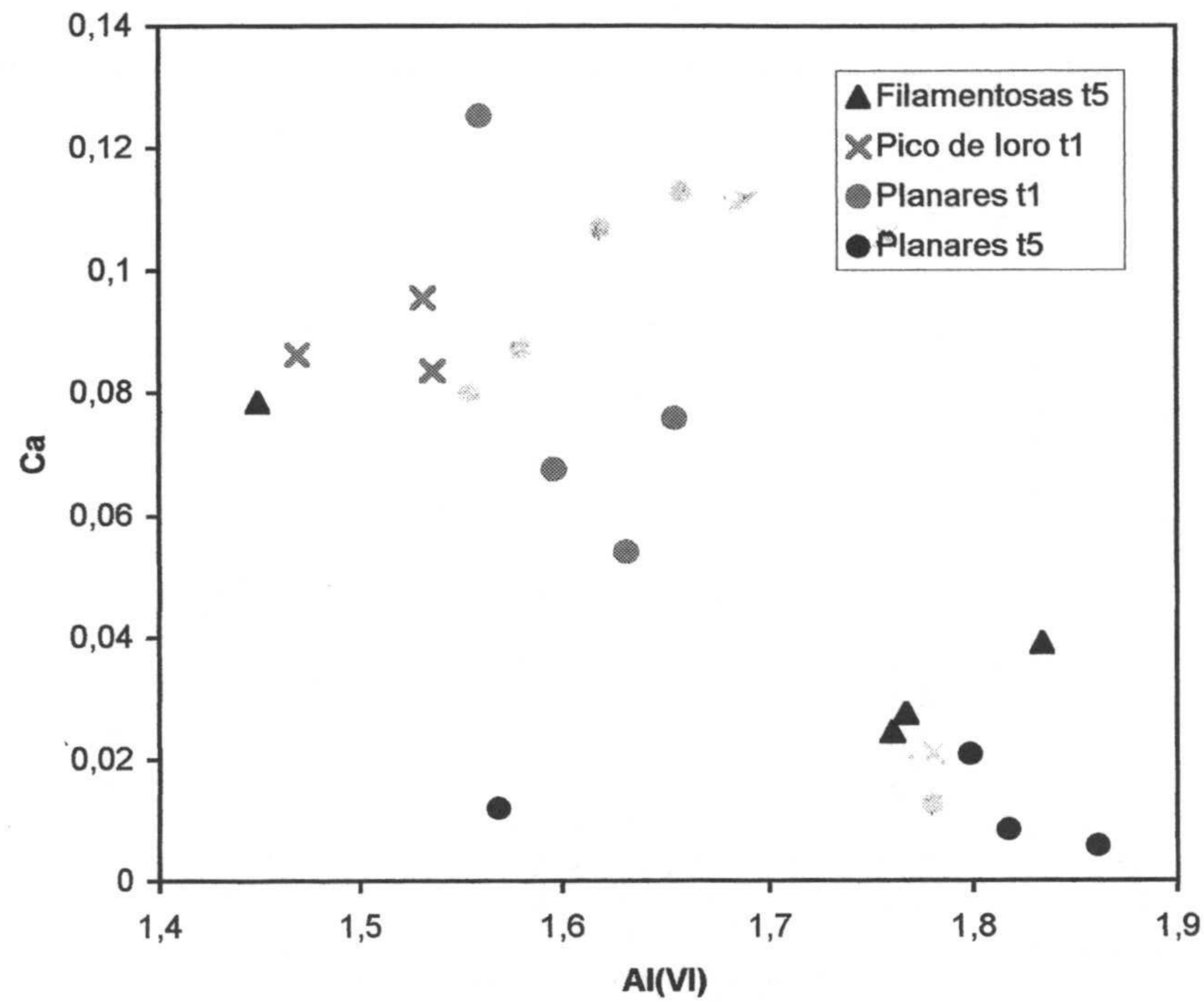


Figura 4.41. Diagrama de dispersión $Al^{(VI)}/Ca$ para establecer una relación entre morfología y quimismo en los cristales de esmectita (para media celdilla unidad).

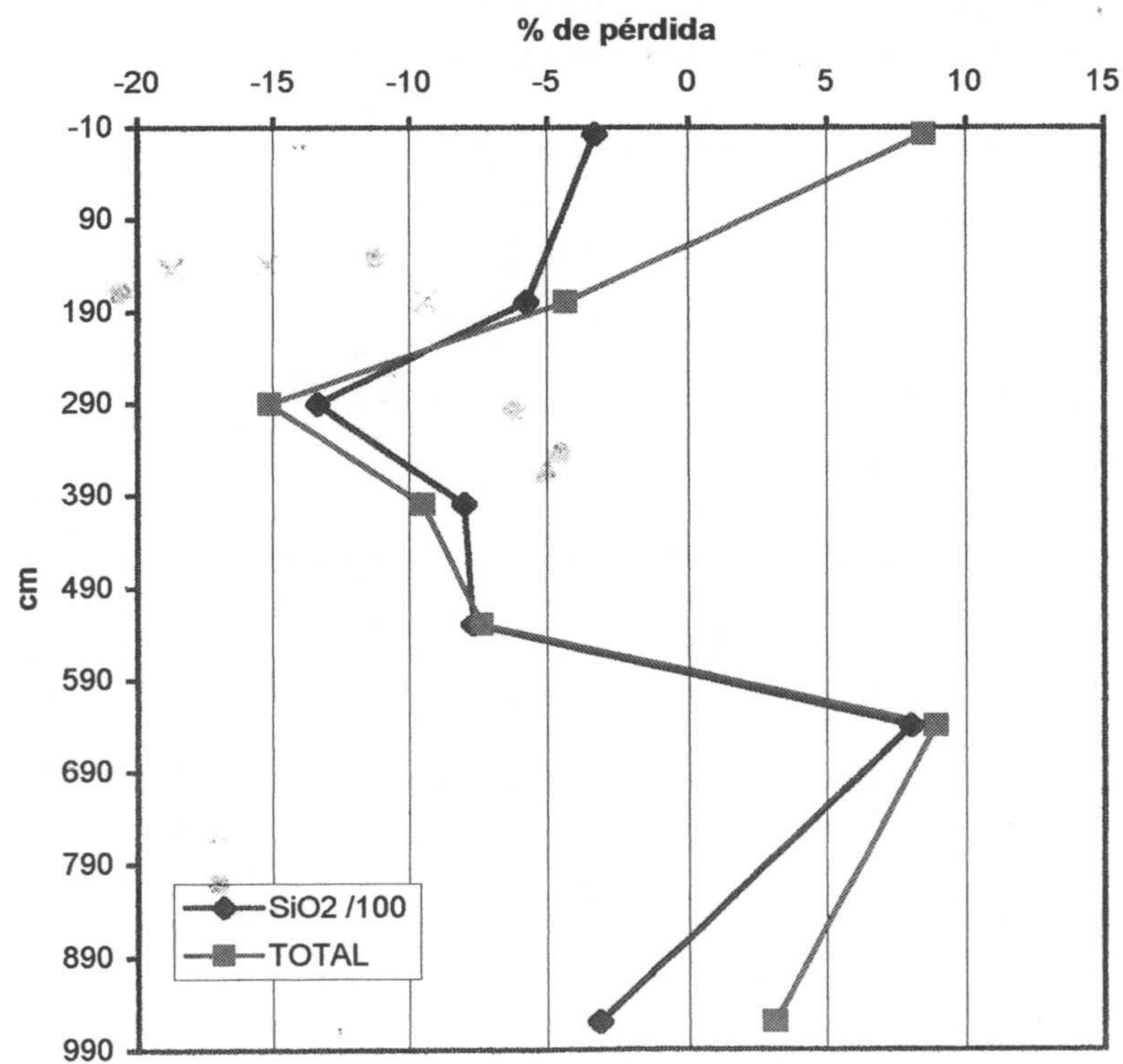


Figura 4.42. Porcentaje de pérdidas totales y de SiO_2 (gr/100) a lo largo del perfil (cm). El balance de masa se ha realizado sobre el análisis de elementos mayoritarios obtenidos mediante FRX según el método de Barth (1948).

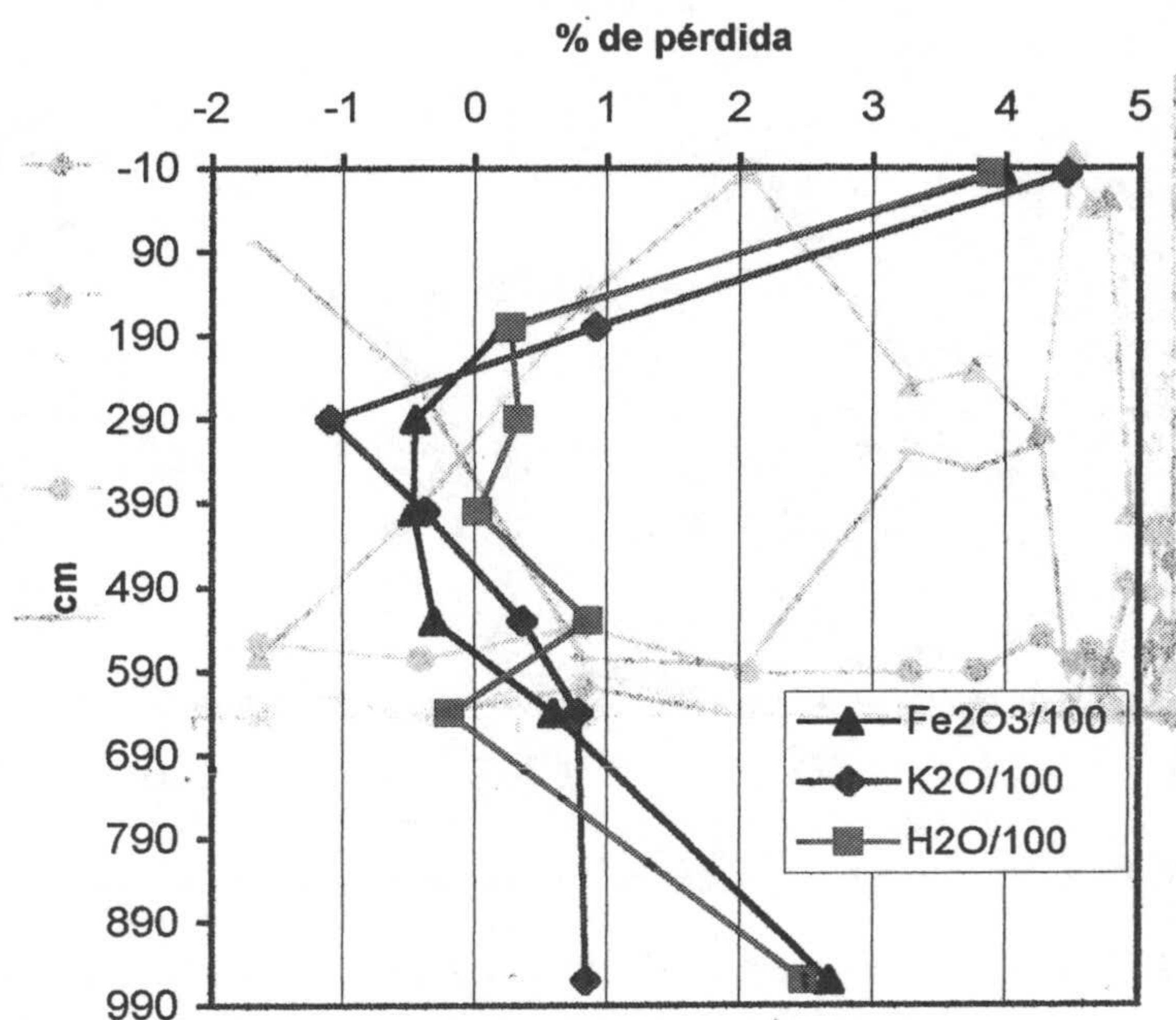


Figura 4.43. Porcentaje de pérdidas de Fe₂O₃, K₂O y H₂O (gr/100) a lo largo del perfil (cm). El balance de masa se ha realizado sobre el análisis de elementos mayoritarios obtenidos mediante FRX según el método de Barth (1948).

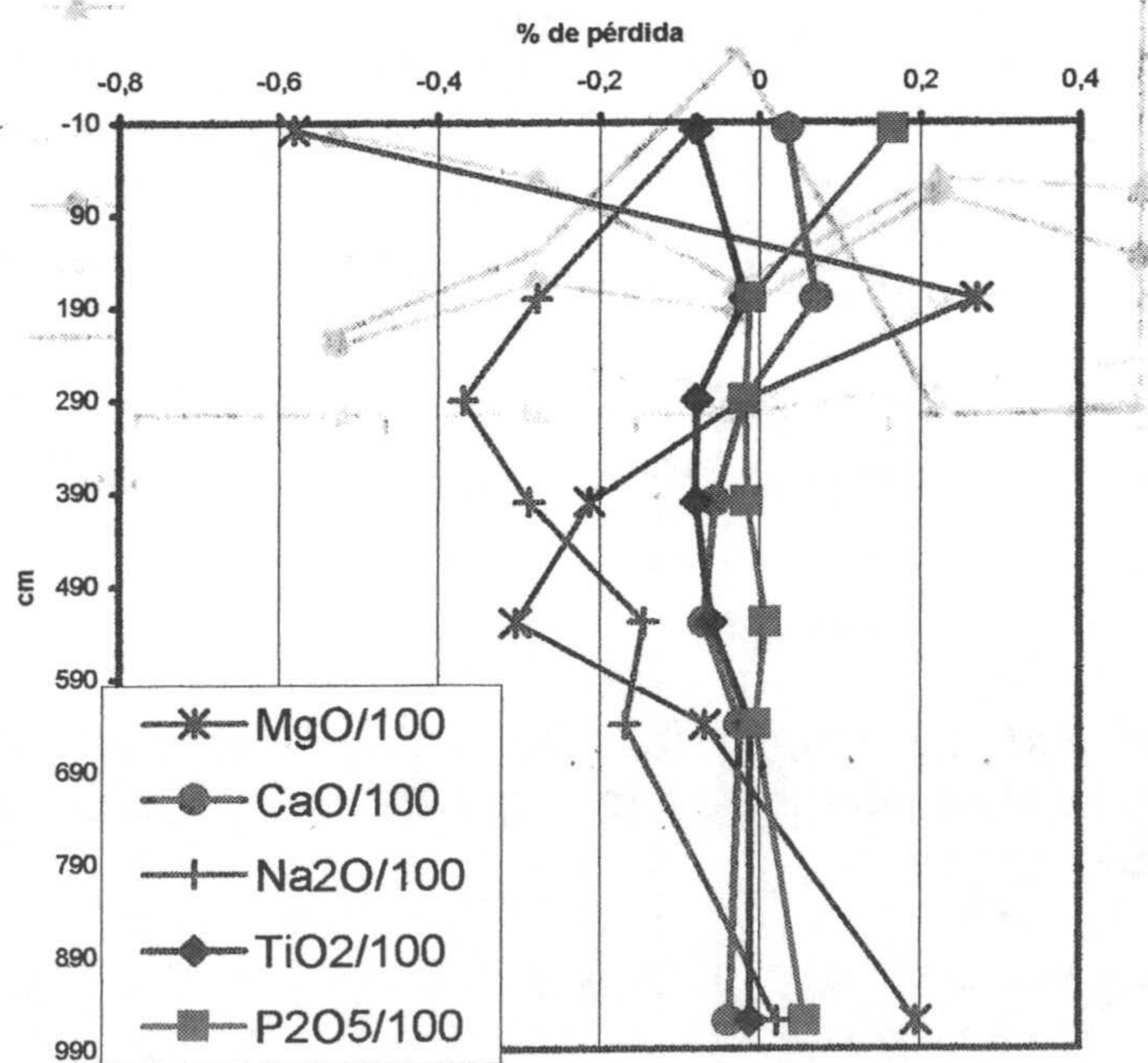


Figura 4.44. Porcentaje de pérdidas de MgO, CaO, Na₂O, TiO₂ y P₂O₅ (gr/100) a lo largo del perfil (cm). El balance de masa se ha realizado sobre el análisis de elementos mayoritarios obtenidos mediante FRX según el método de Barth (1948).

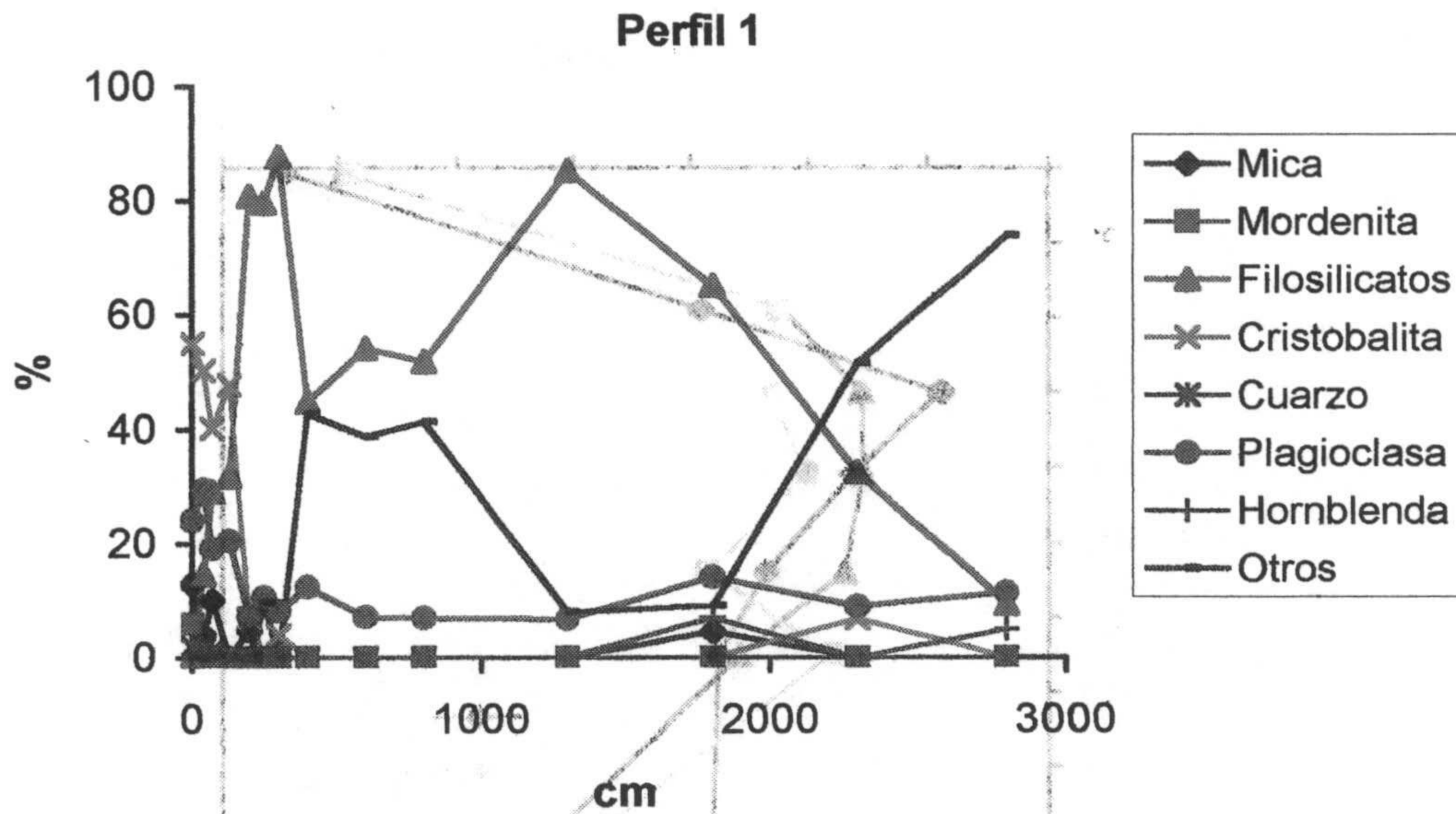


Figura 4.45. Evolución de la mineralogía de la muestra total medida por DRX. En la figura se representa el contenido de minerales (%) frente a la distancia al contacto en el perfil 1, expresado en cm.

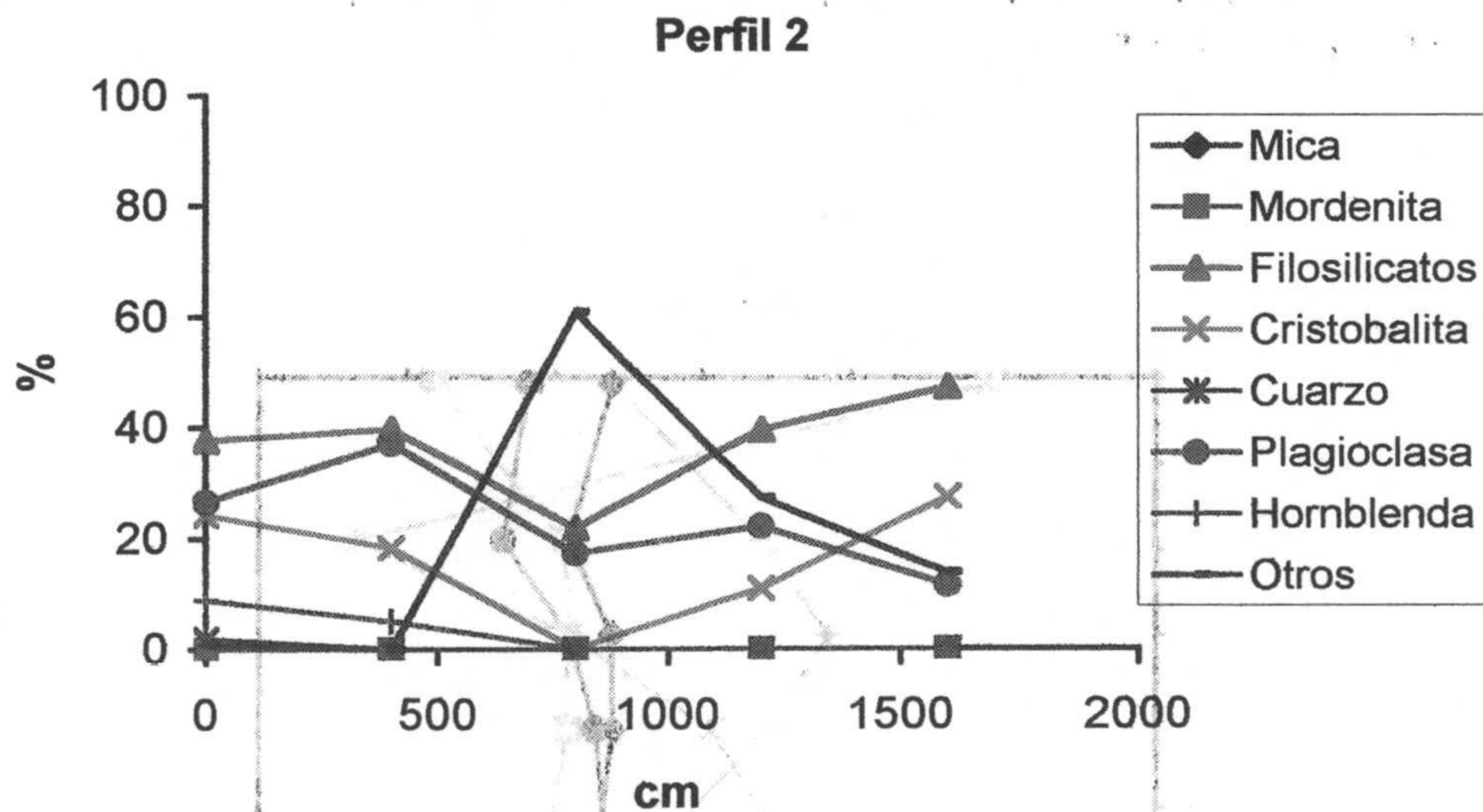


Figura 4.46. Evolución de la mineralogía de la muestra total medida por DRX. En la figura se representa el contenido de minerales (%) frente a la distancia al contacto en el perfil 2, expresado en cm.

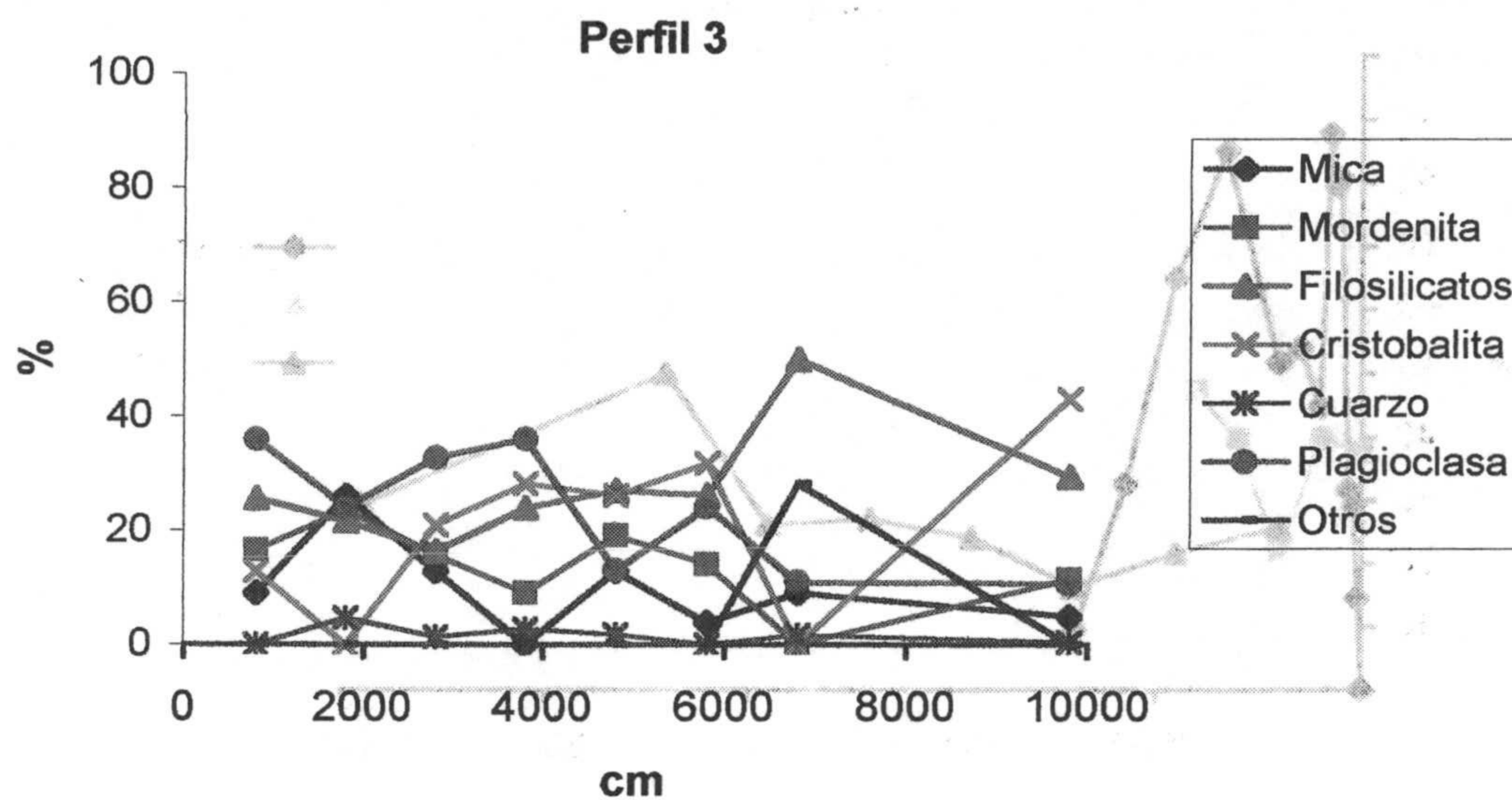


Figura 4.47. Evolución de la mineralogía de la muestra total medida por DRX. En la figura se representa el contenido de minerales (%) frente a la distancia al contacto en el perfil 3, expresado en cm.

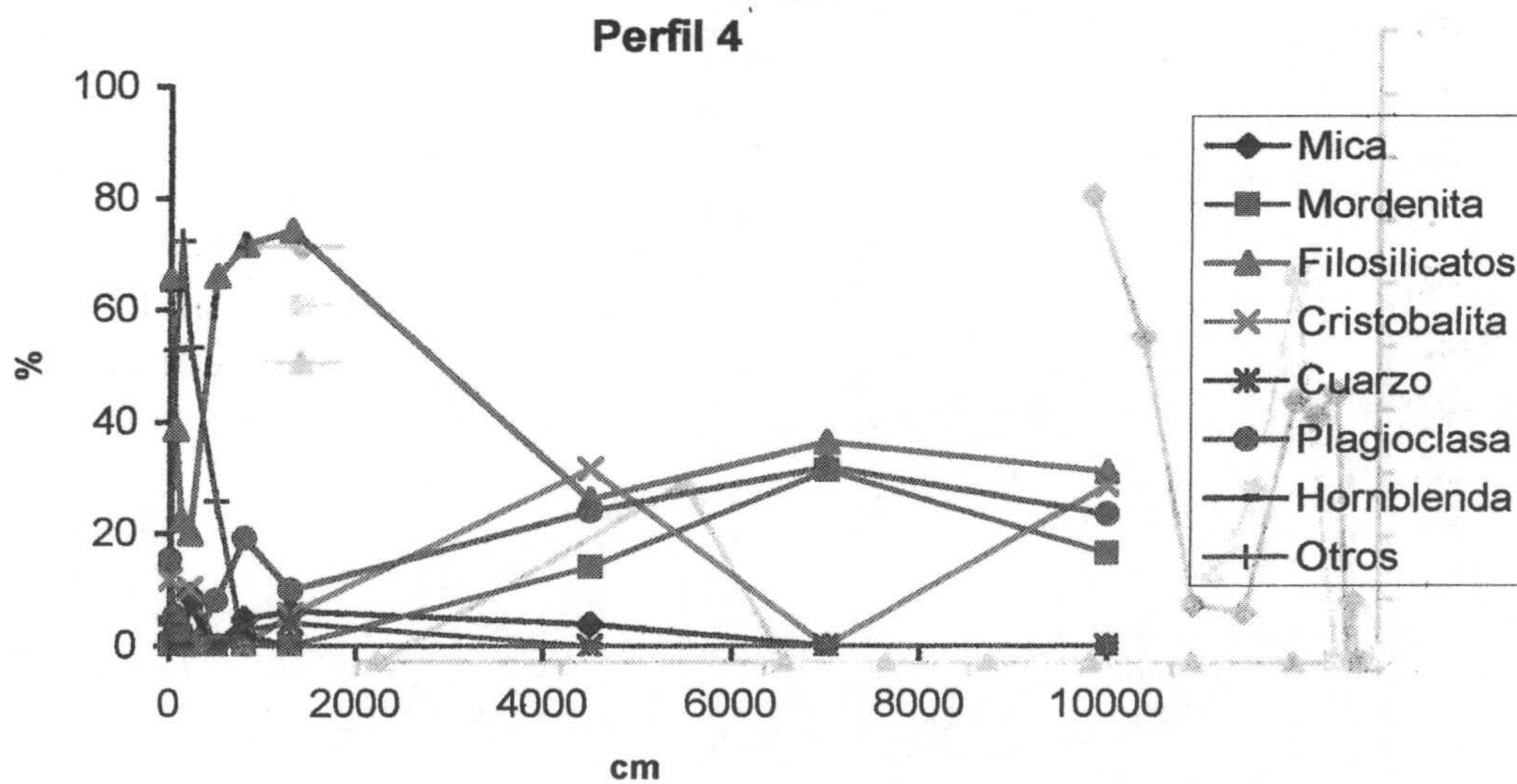


Figura 4.48. Evolución de la mineralogía de la muestra total medida por DRX. En la figura se representa el contenido de minerales (%) frente a la distancia al contacto en el perfil 4, expresado en cm.

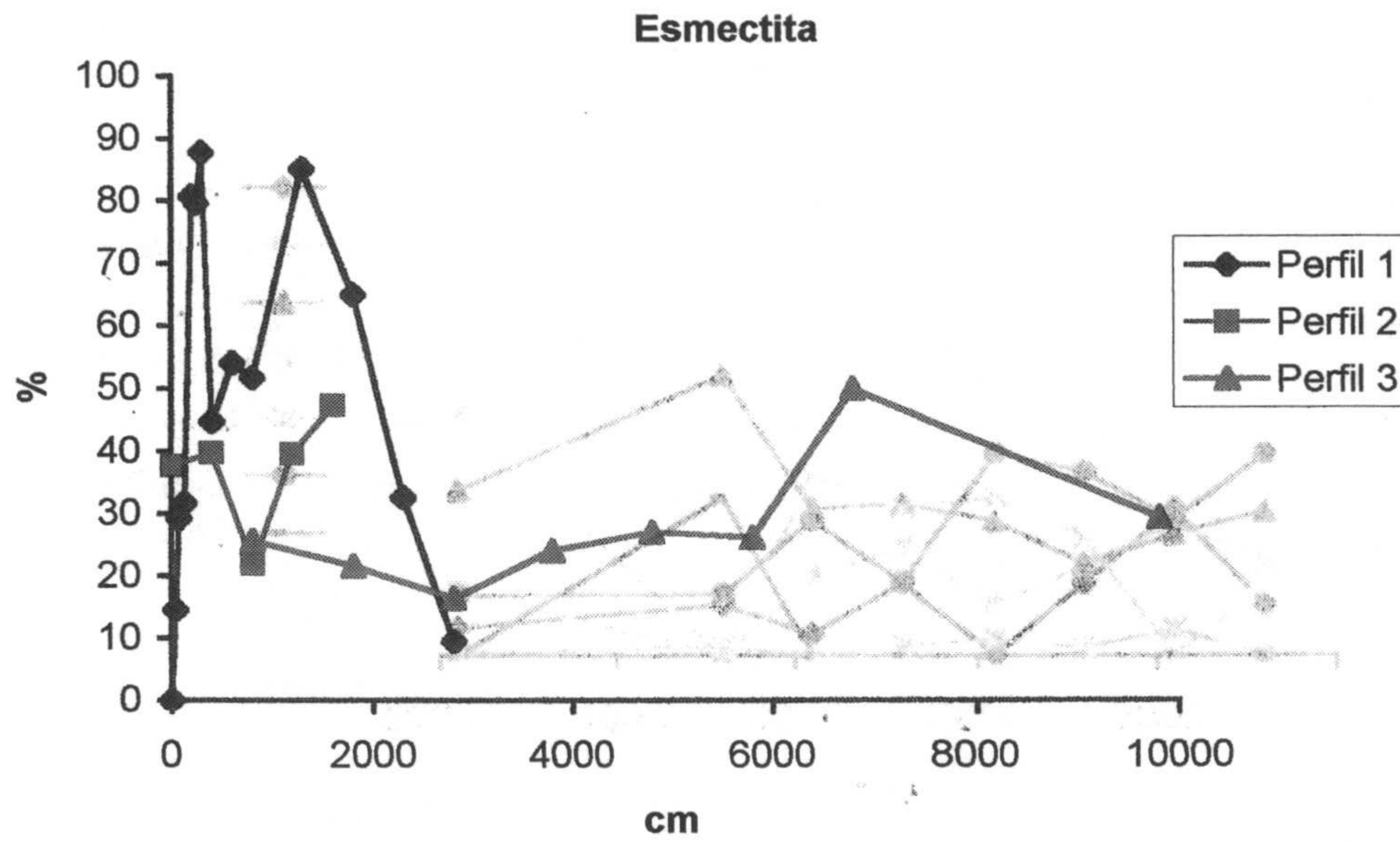


Figura 4.49. Comparación de la evolución del contenido de esmectita (%) medida en la muestra total con la distancia al contacto (cm) para los perfiles 1, 2 y 3.

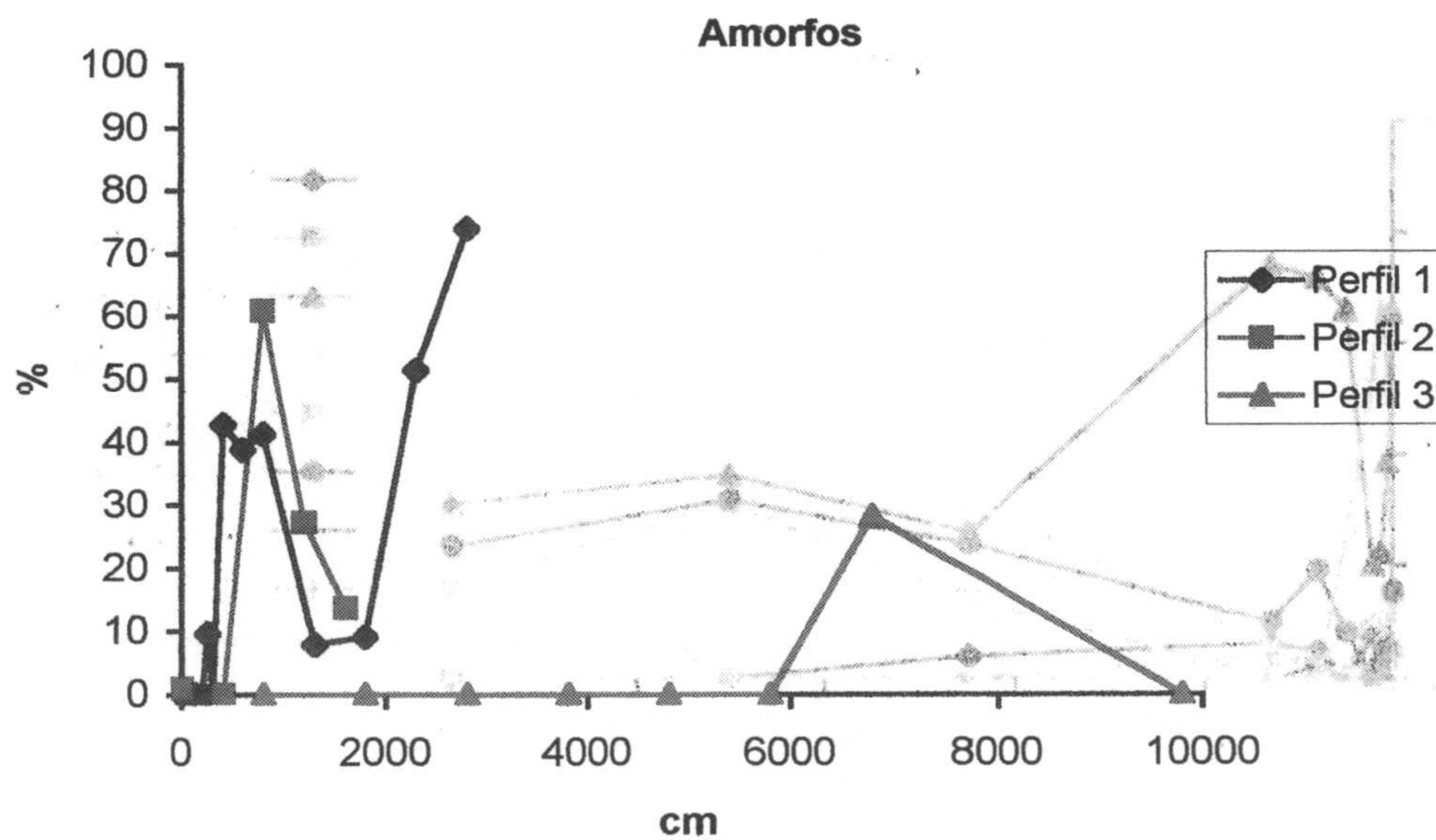


Figura 4.50. Comparación de la evolución del contenido de fases amorfas (%) con la distancia al contacto (cm), para los perfiles 1, 2 y 3.

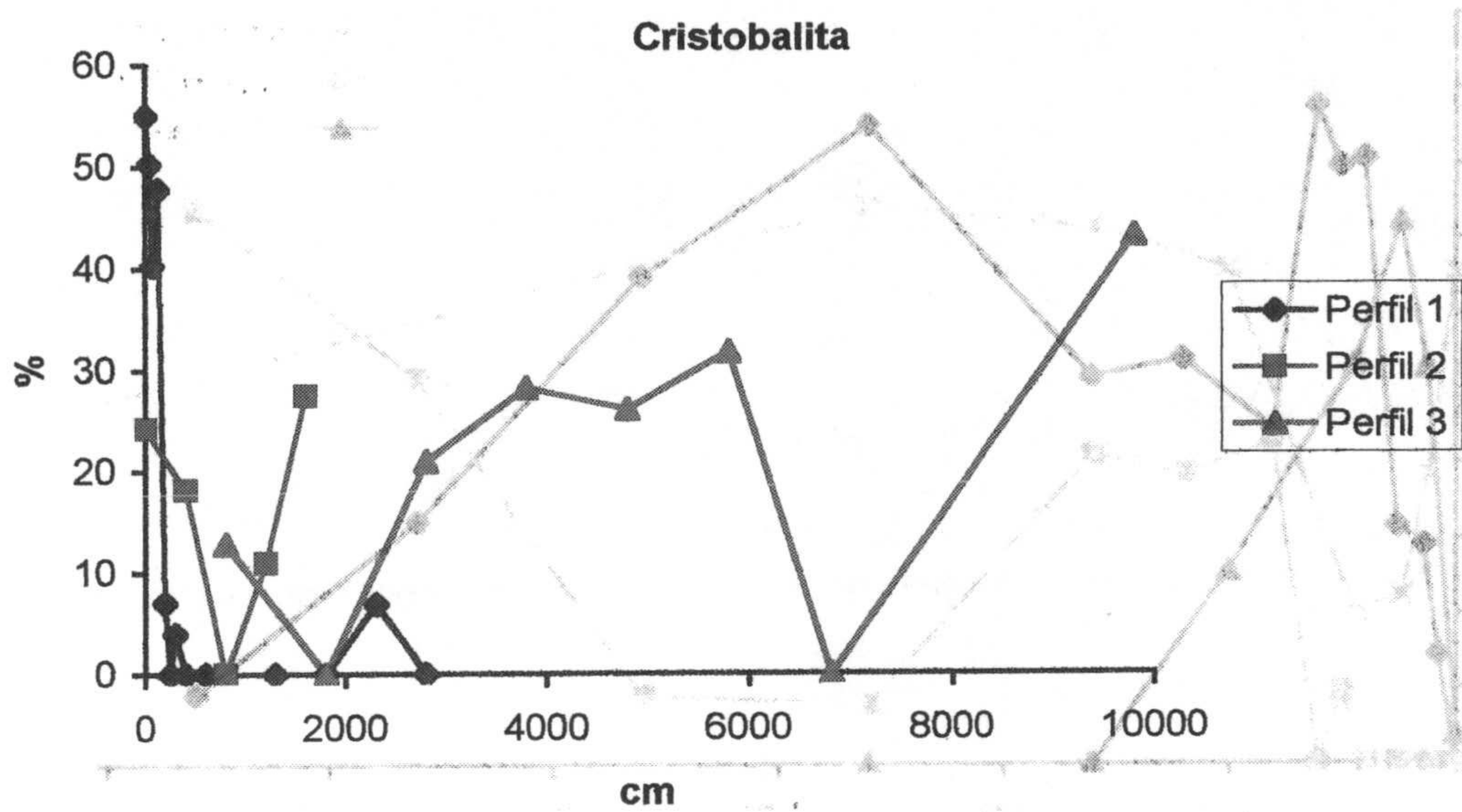


Figura 4.51. Comparación de la evolución del contenido de cristobalita (%) con la distancia al contacto (cm), para los perfiles 1, 2 y 3.

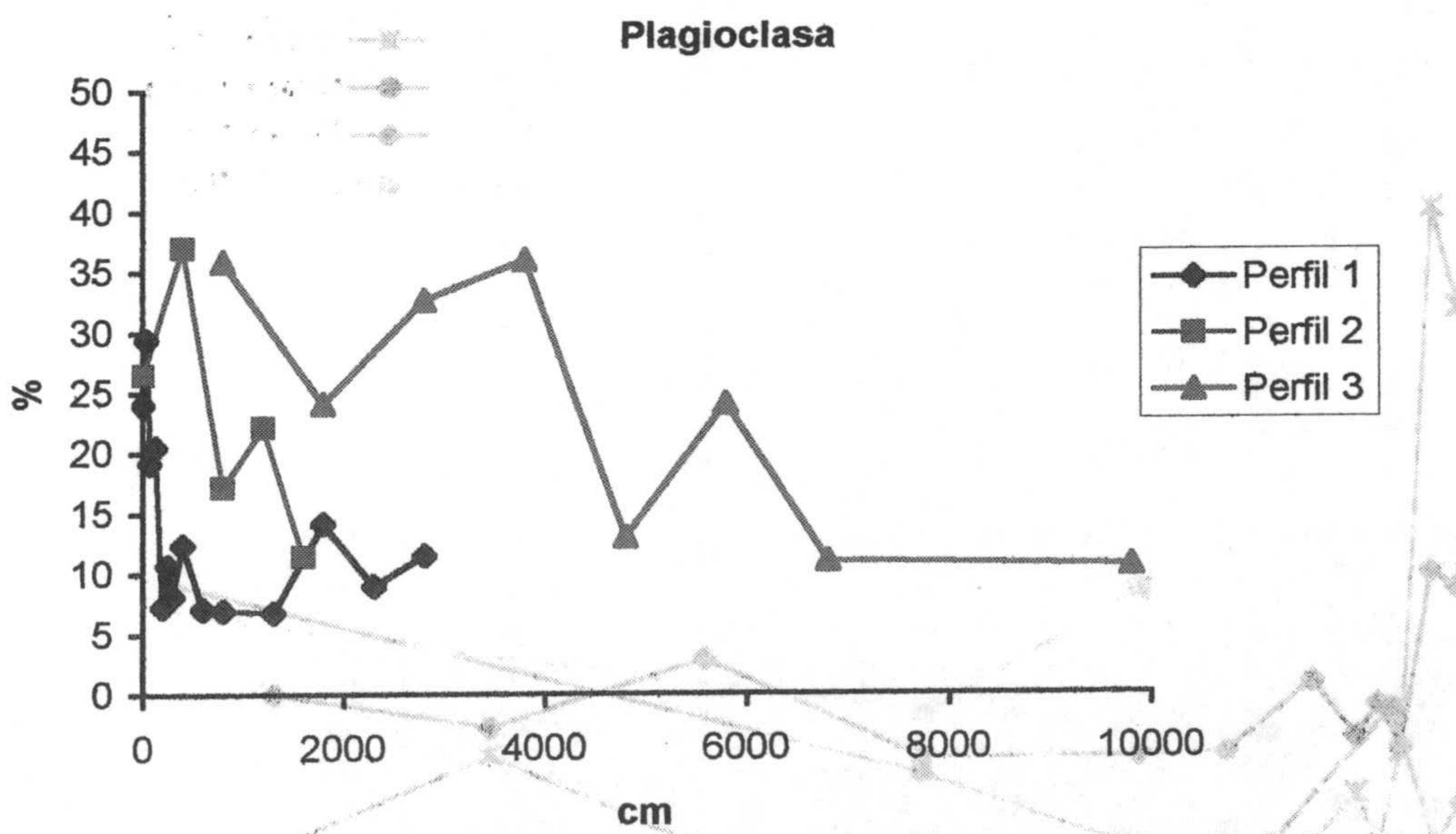


Figura 4.52. Comparación de la evolución del contenido de plagioclasa (%) con la distancia al contacto (cm), para los perfiles 1, 2 y 3.

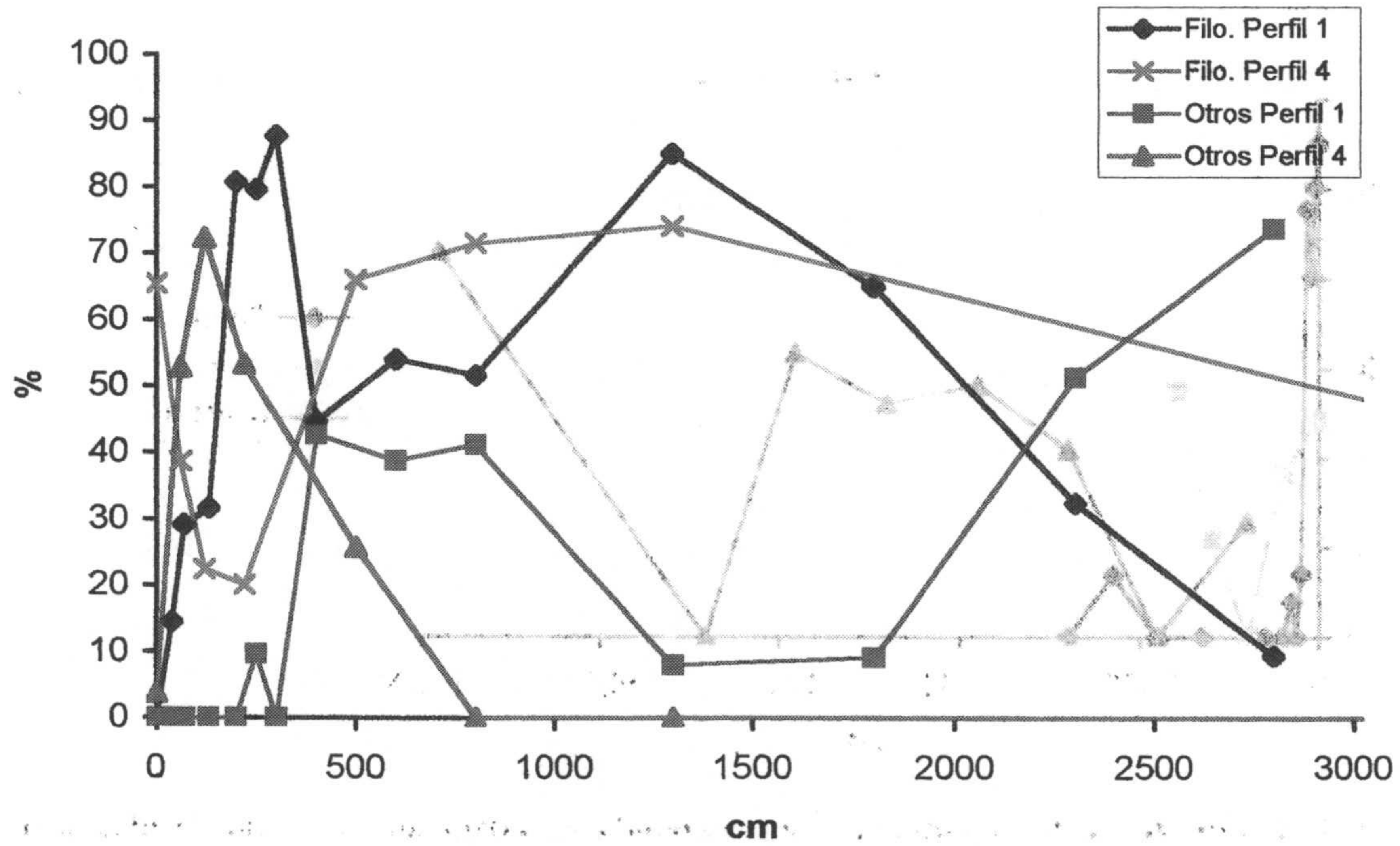


Figura 4.53. Comparación de la evolución del contenido de filosilicatos y fases amorfas (%) con la distancia al contacto (cm), de los perfiles 1 y 4.

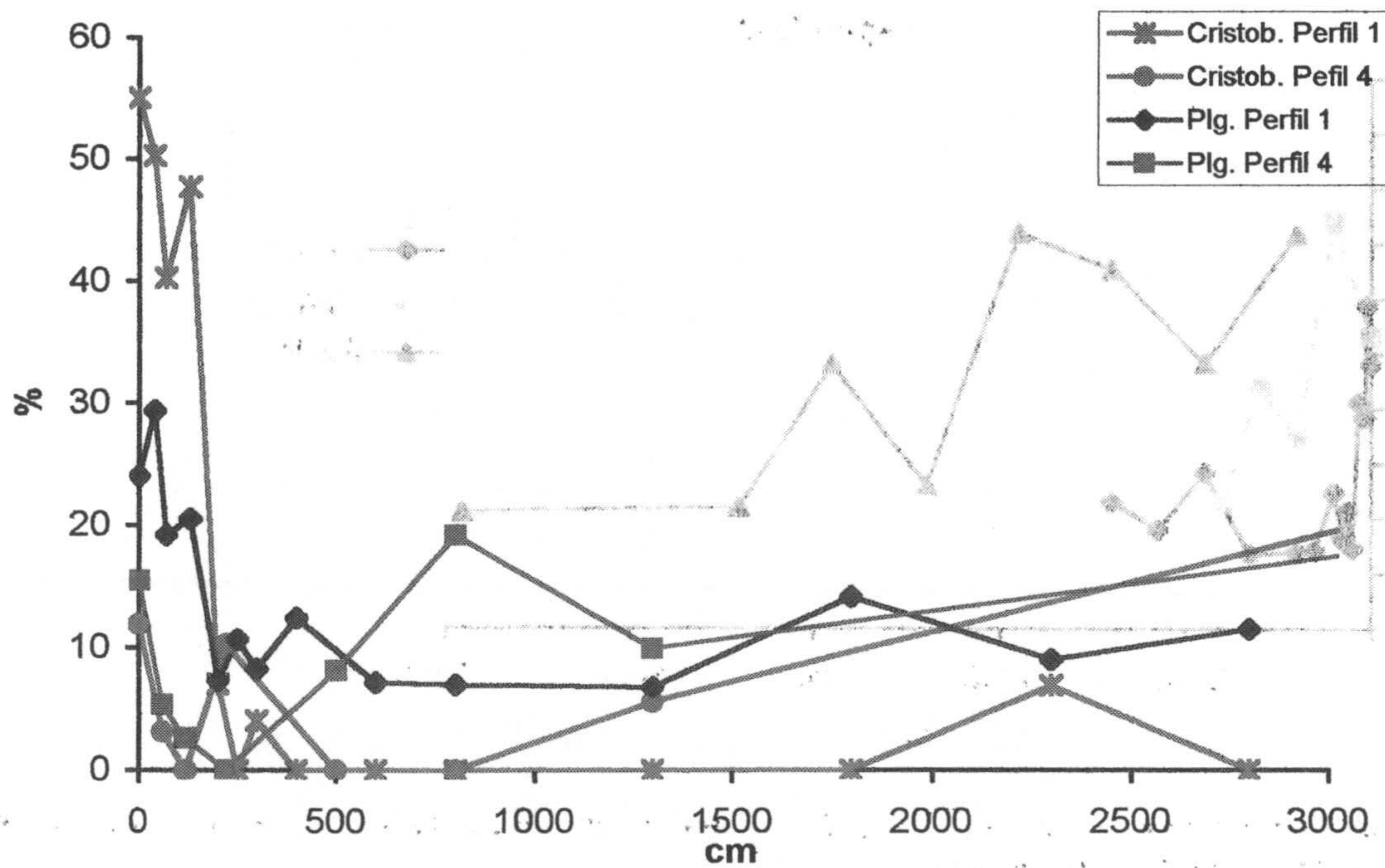


Figura 4.54. Comparación de la evolución del contenido de cristobalita y plagioclasa (%) con la distancia al contacto (cm), de los perfiles 1 y 4.

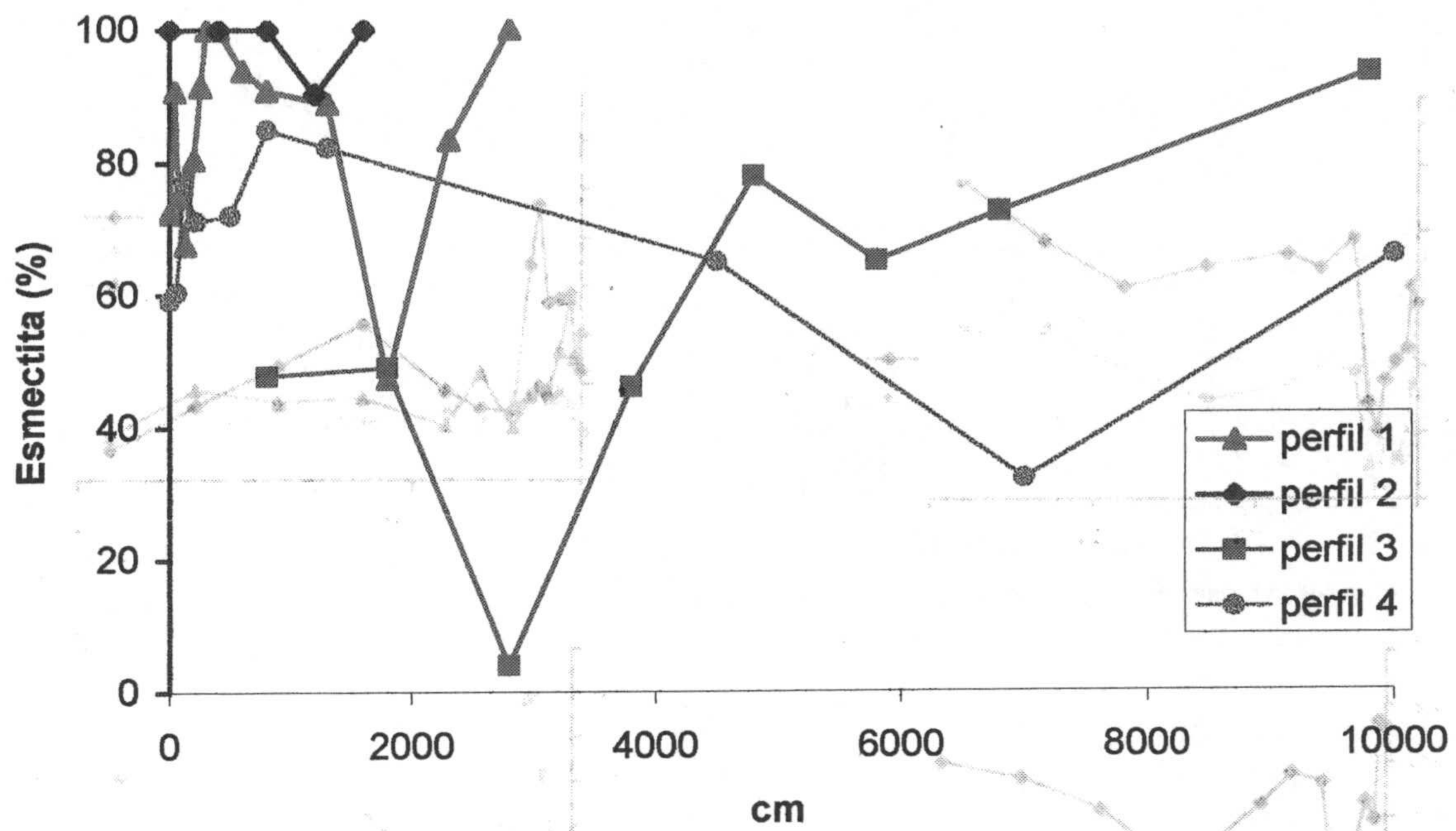


Figura 4.55. Comparación de la evolución del contenido de esmectita (%) medida en la fracción <math>< 20 \mu\text{m}</math> con la distancia al contacto (cm) de los perfiles 1, 2, 3 y 4.

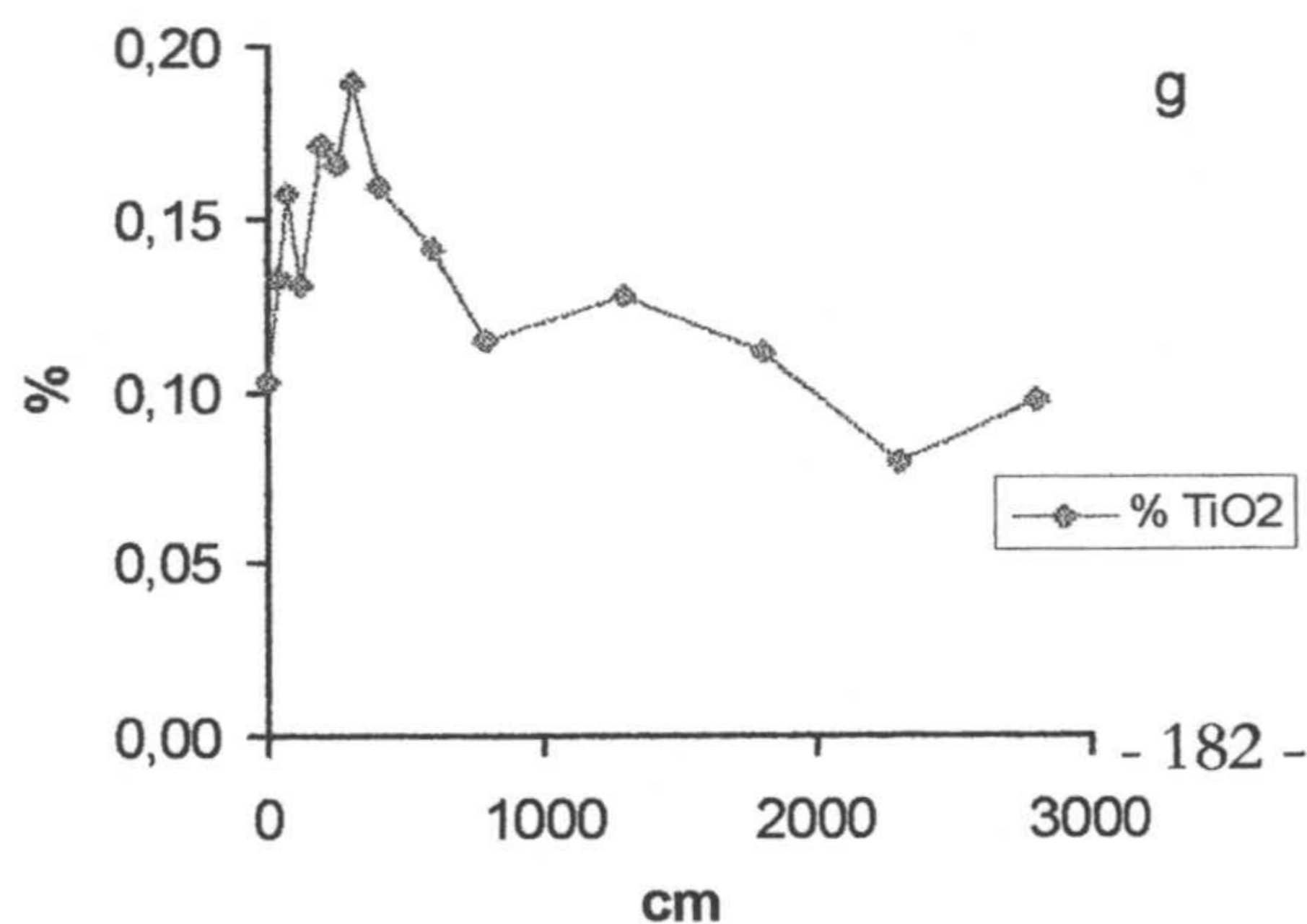
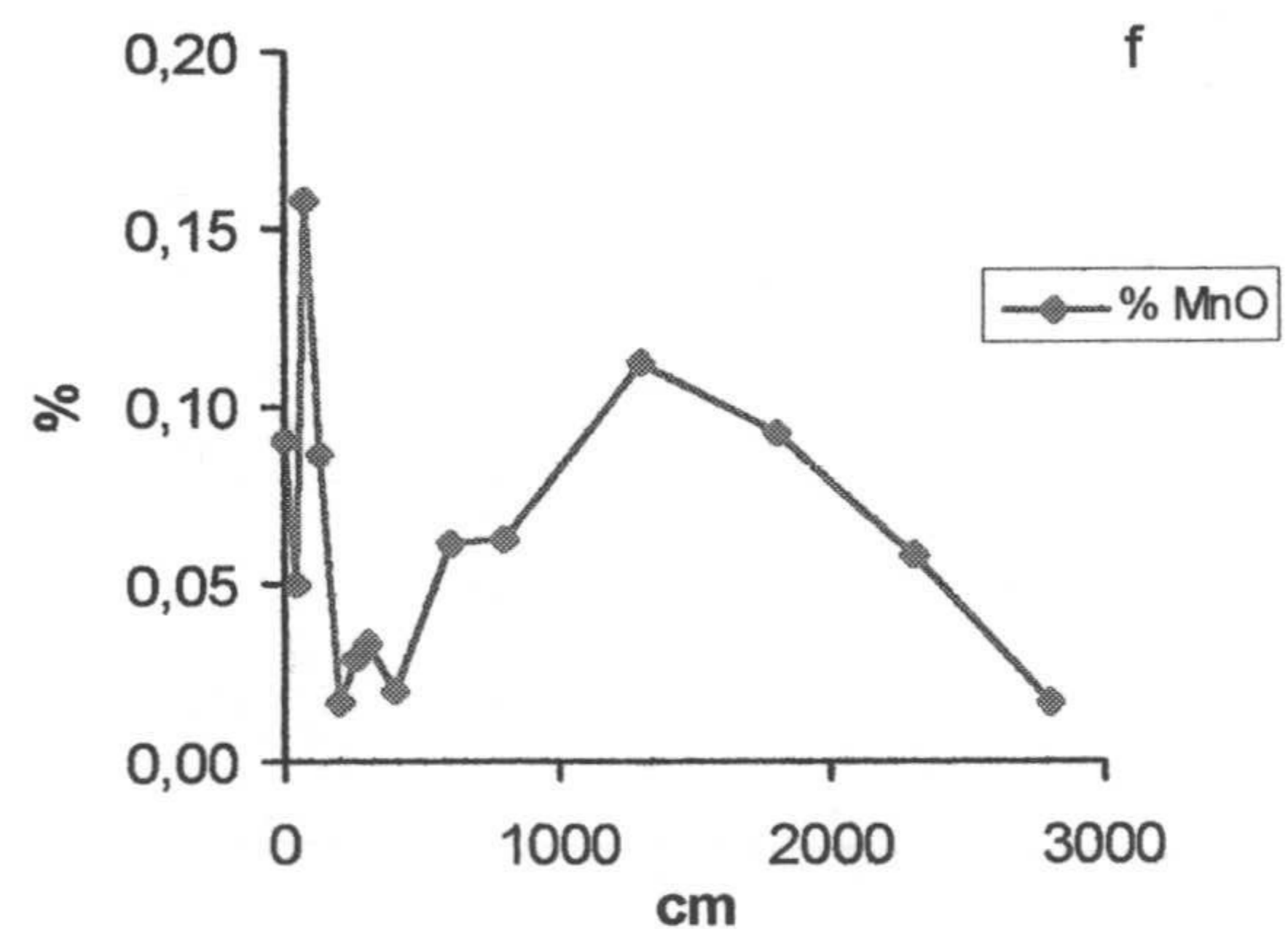
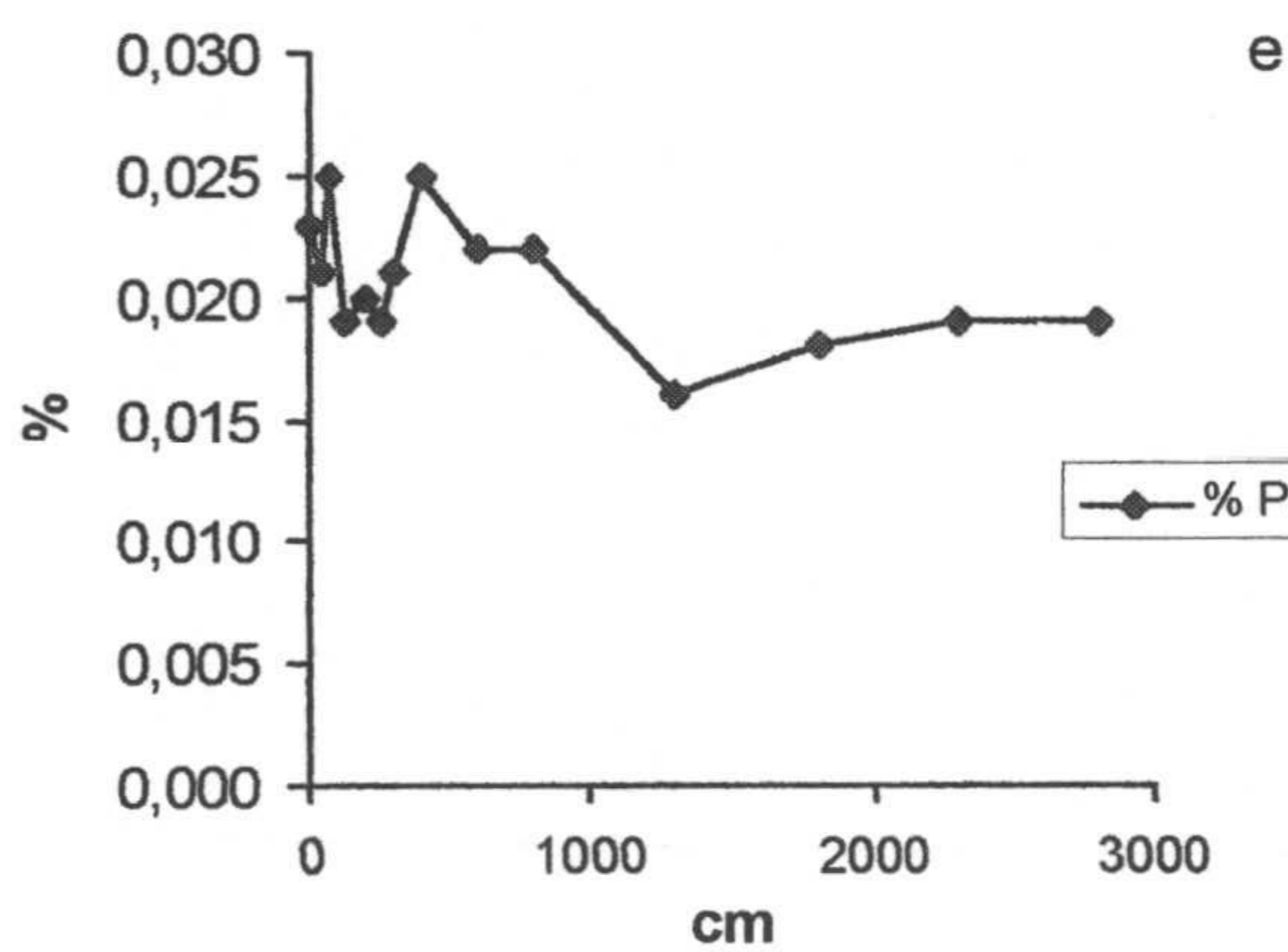
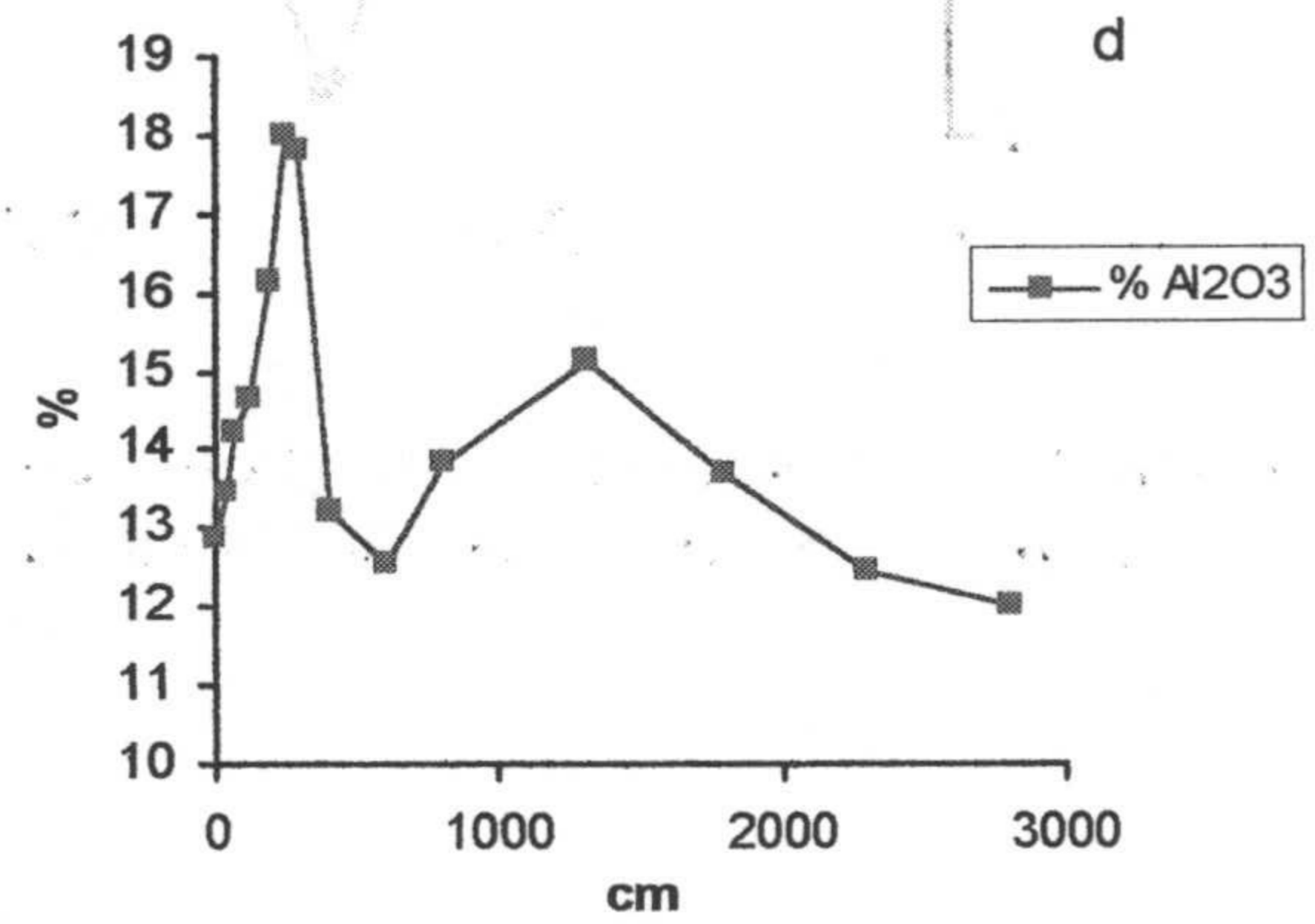
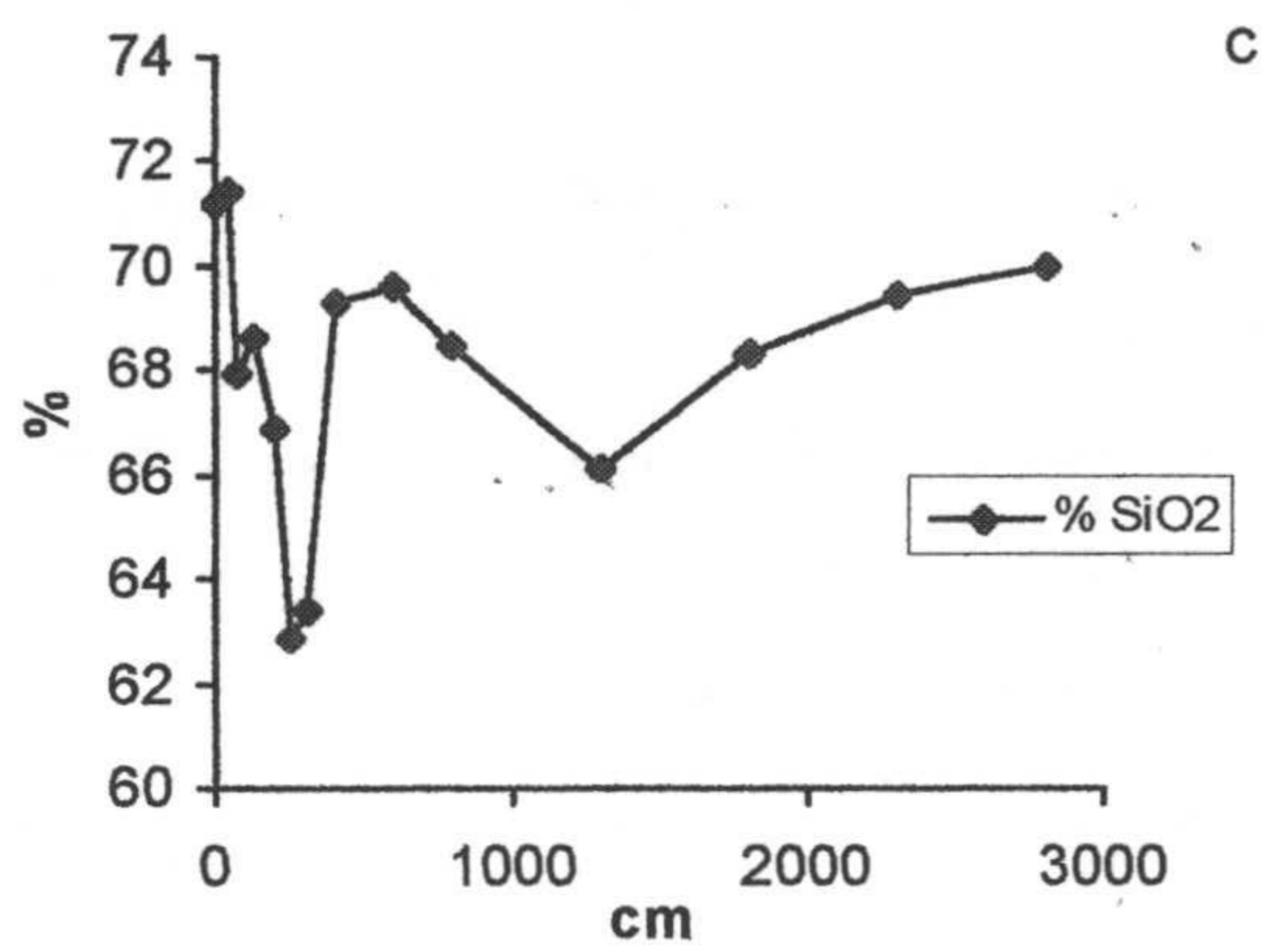
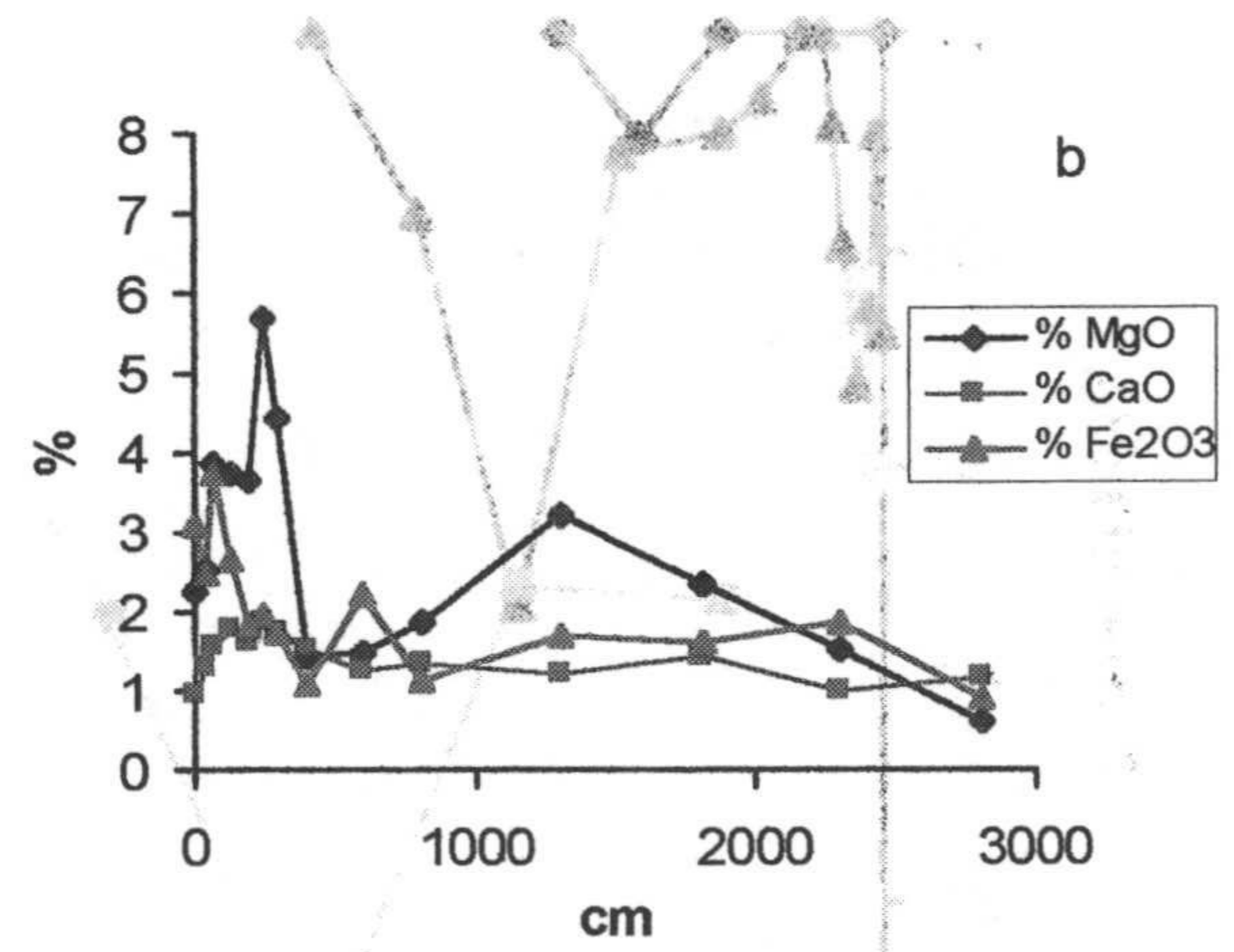
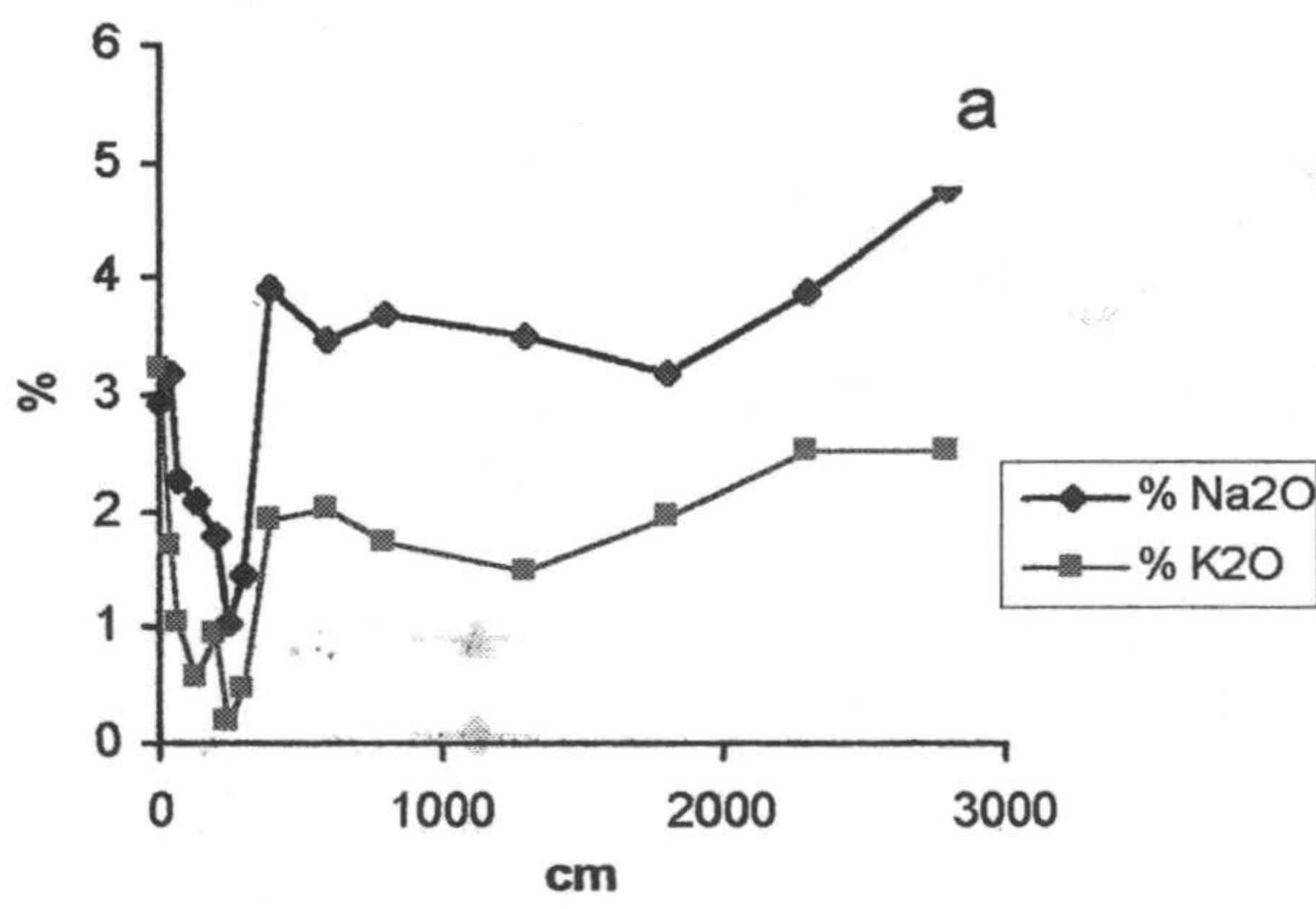


Figura 4.56. Evolución de los elementos mayores (%) determinados por FRX frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 1.

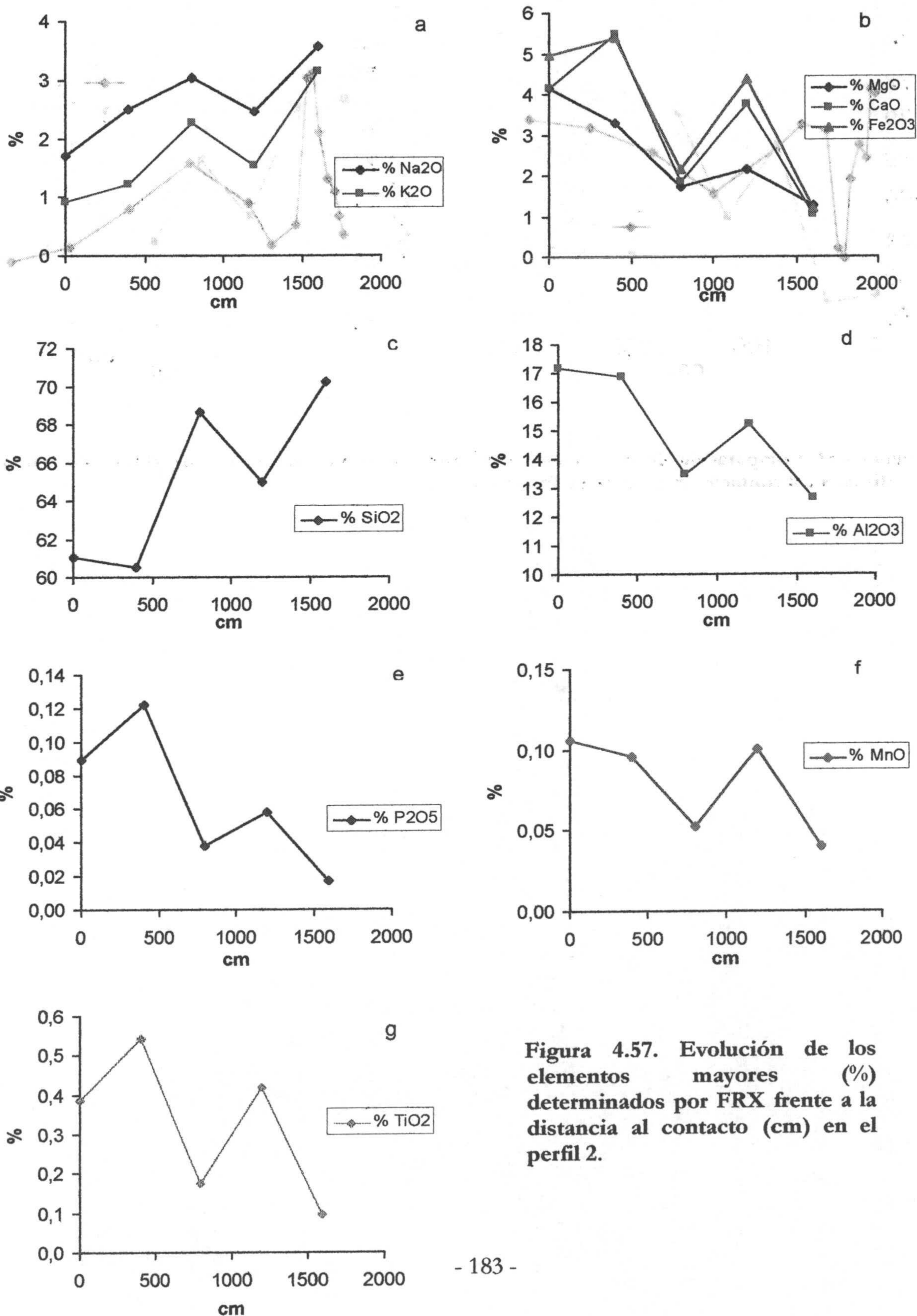


Figura 4.57. Evolución de los elementos mayores (%) determinados por FRX frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 2.

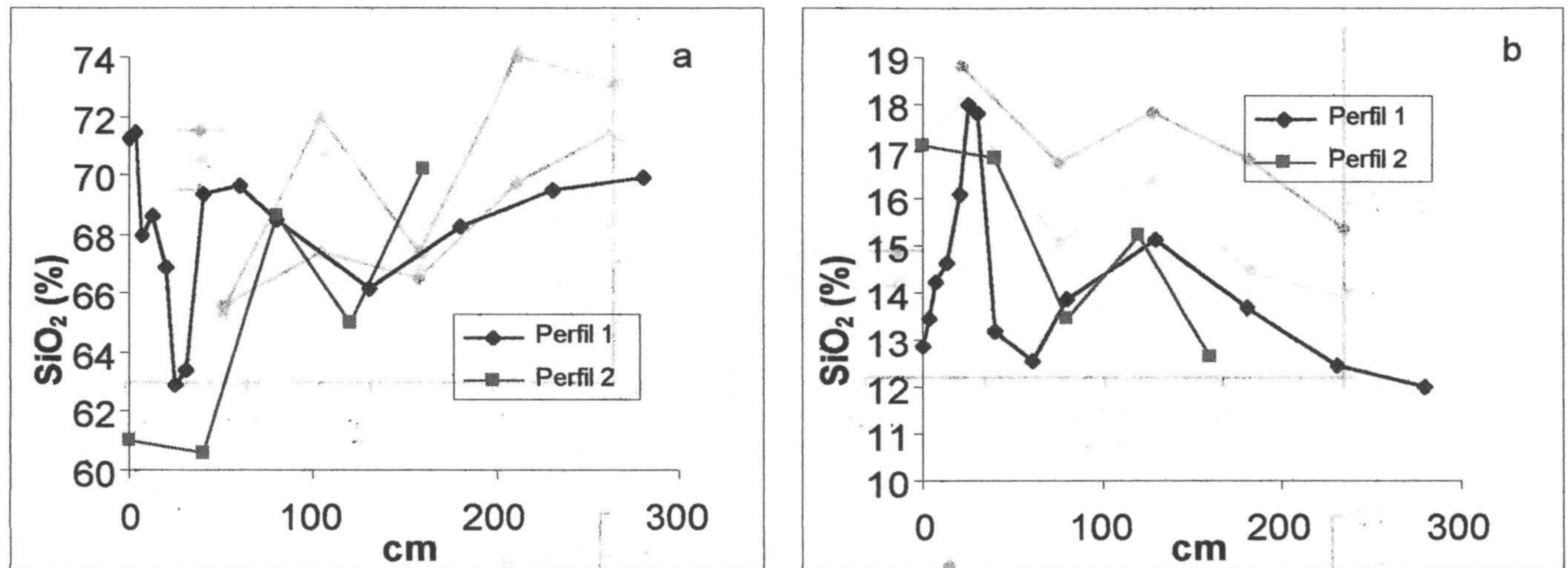


Figura 4.58. Comparación de la evolución del contenido de (a) SiO₂ (%) y (b) Al₂O₃ (%), con la distancia al contacto (cm) de los perfiles 1 y 2.

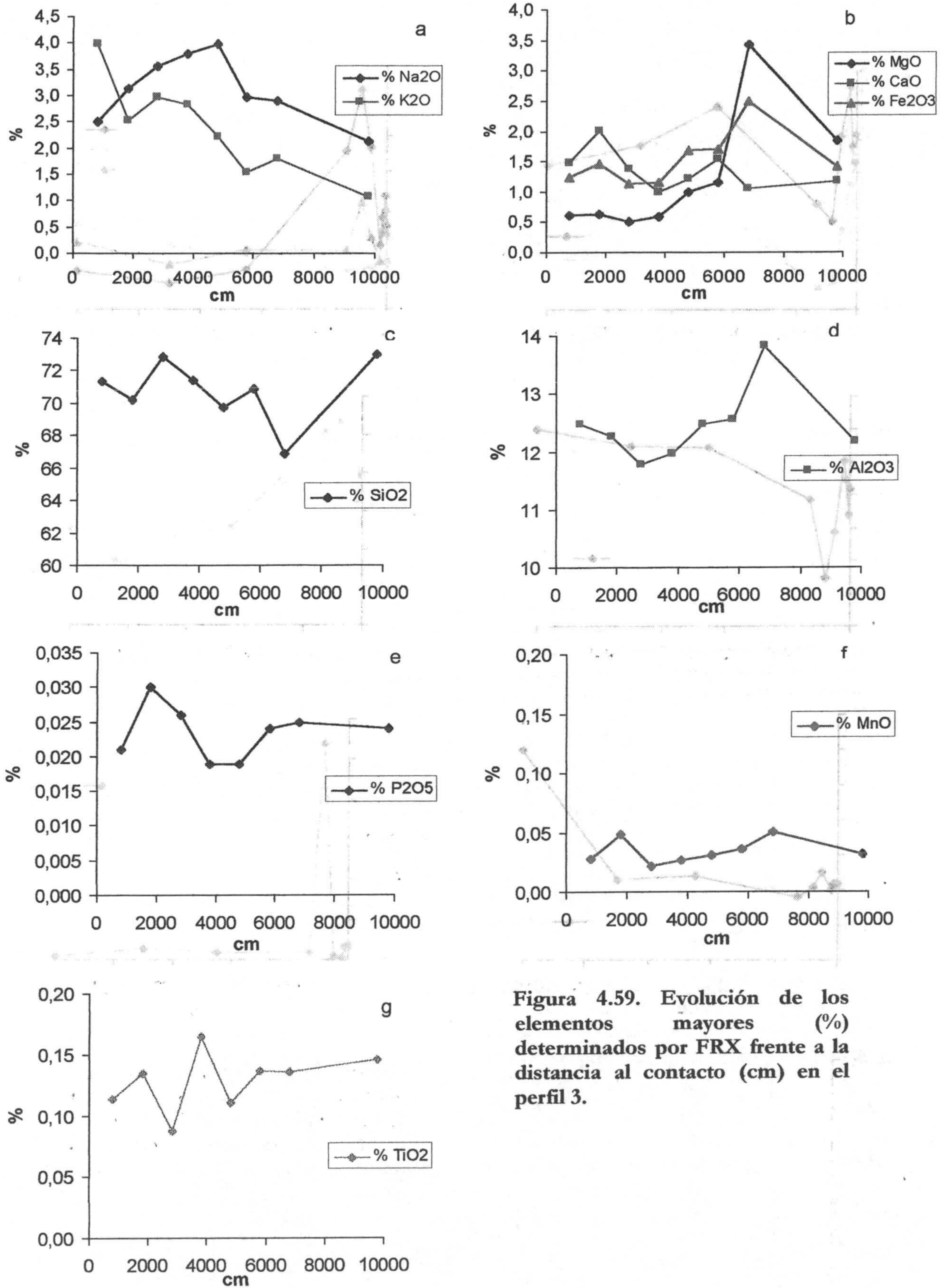


Figura 4.59. Evolución de los elementos mayores (%) determinados por FRX frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 3.

4. Resultados y Discusión

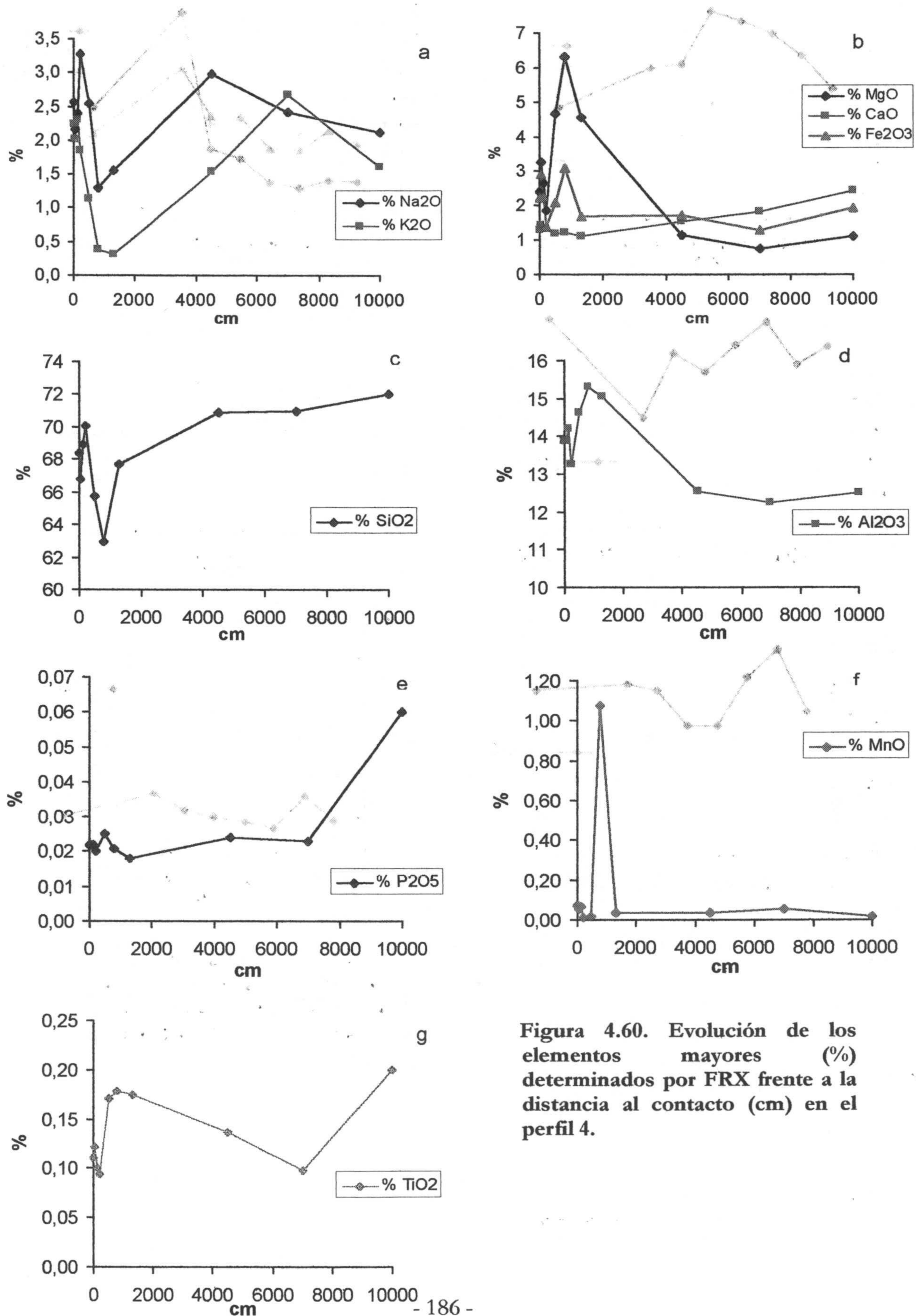


Figura 4.60. Evolución de los elementos mayores (%) determinados por FRX frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 4.

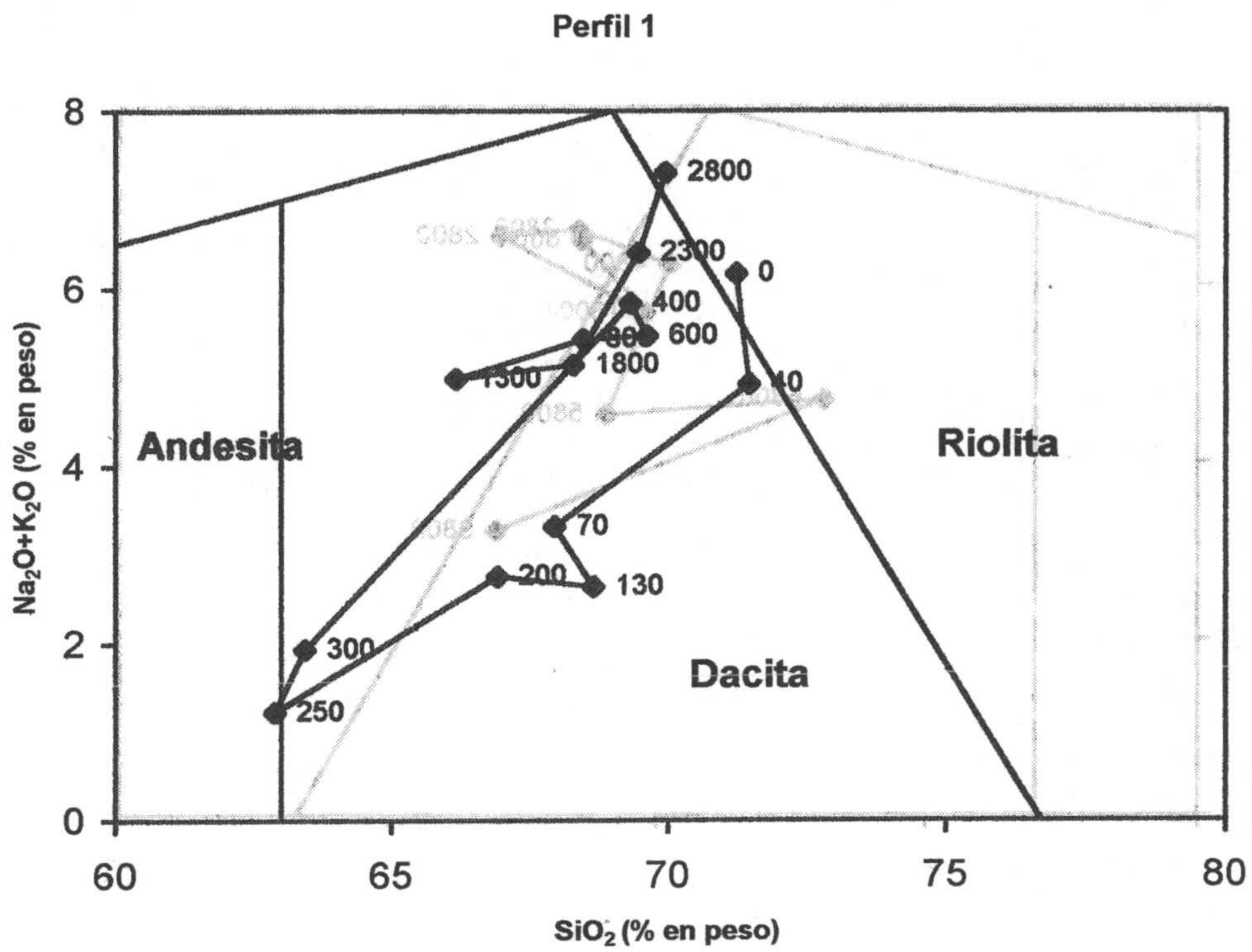


Figura 4.61. Clasificación química de las muestras del perfil 1 en el diagrama TAS de Le Maitre (1989) y Le Bas *et al.* (1986).

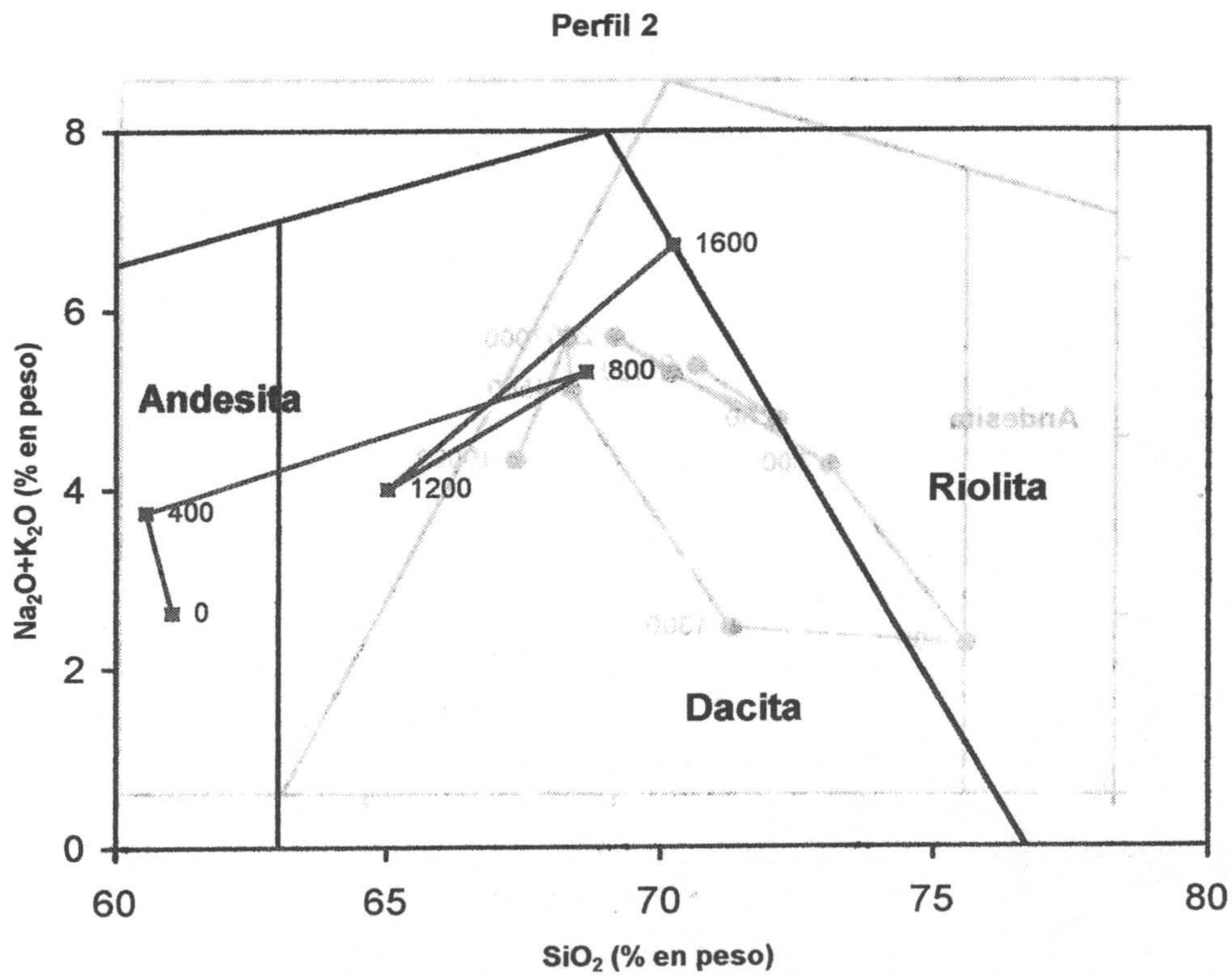


Figura 4.62. Clasificación química de las muestras del perfil 2 en el diagrama TAS de Le Maitre (1989) y Le Bas *et al.* (1986).

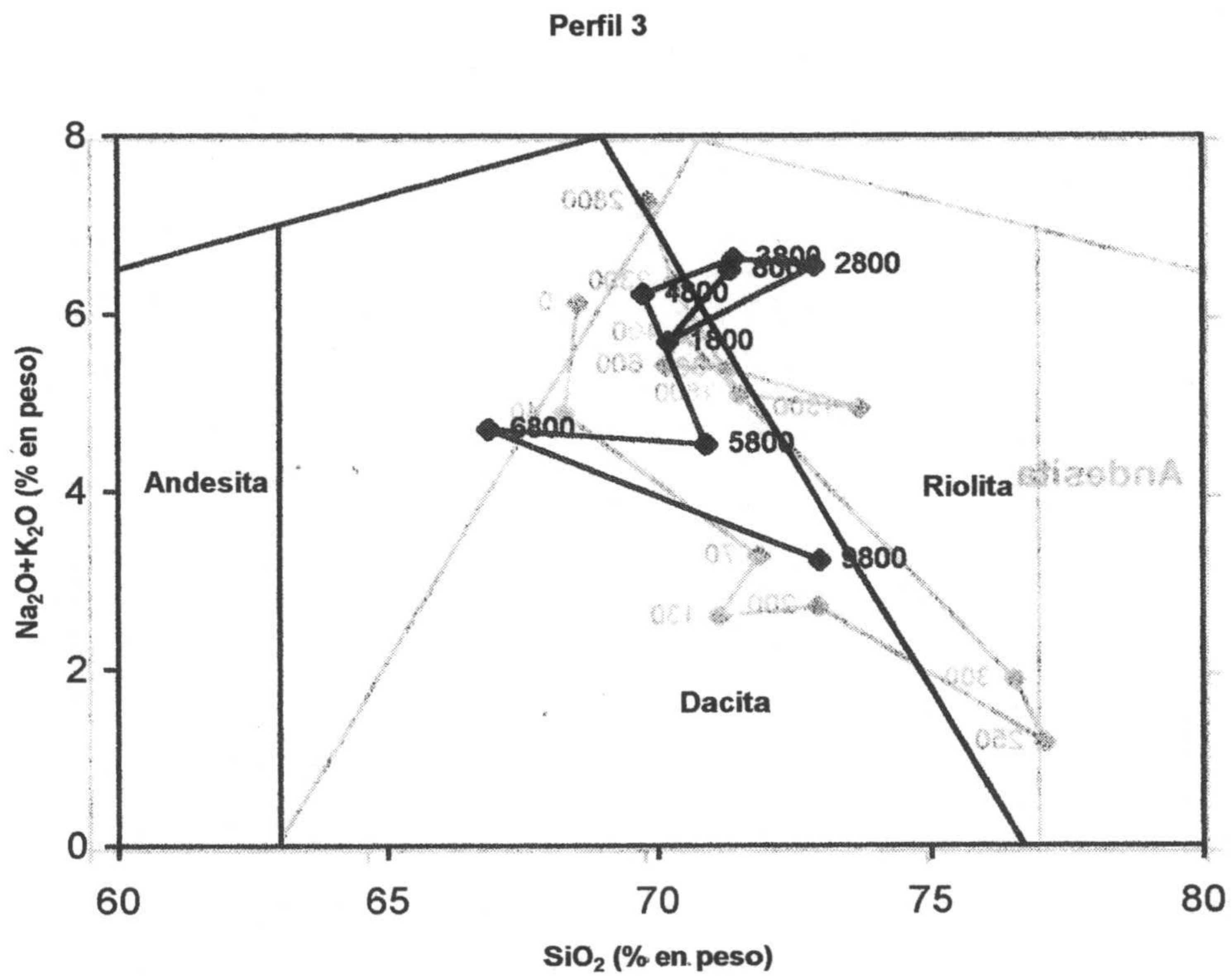


Figura 4.63. Clasificación química de las muestras del perfil 3 en el diagrama TAS de Le Maitre (1989) y Le Bas *et al.* (1986).

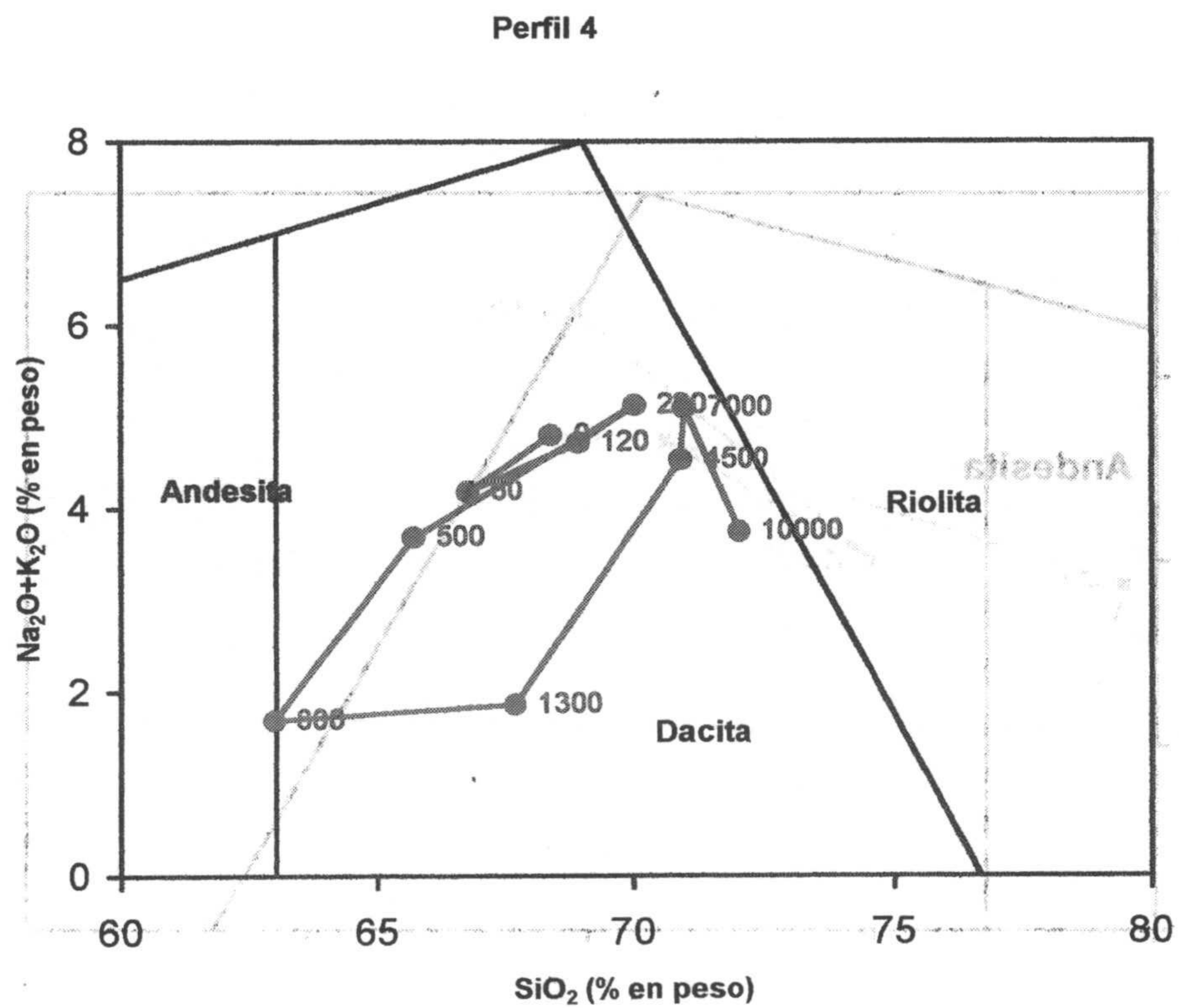


Figura 4.64. Clasificación química de las muestras del perfil 4 en el diagrama TAS de Le Maitre (1989) y Le Bas *et al.* (1986).

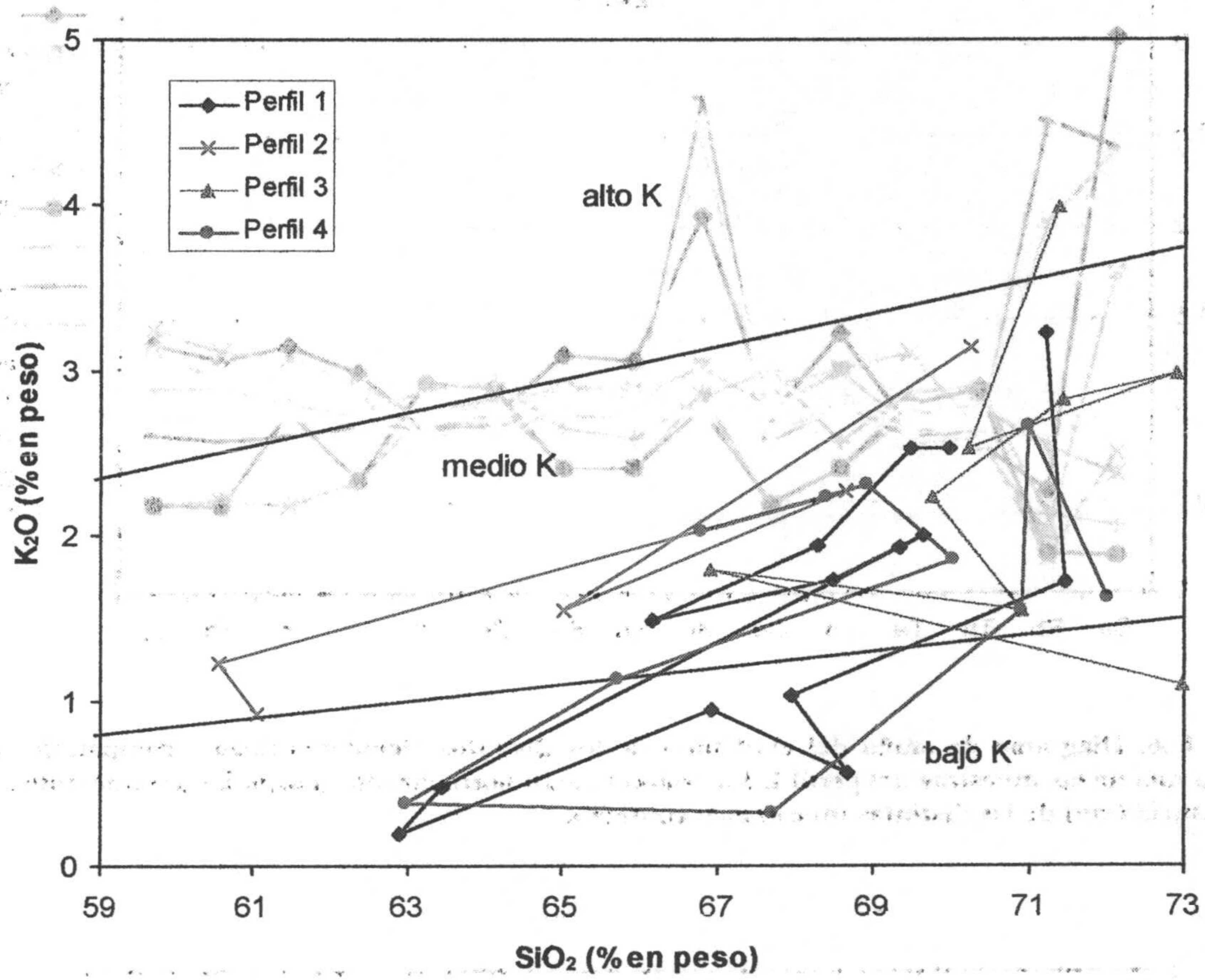


Figura 4.65. Evolución del contenido en potasio de las rocas según la IUGS (Le Maitre, 1989).

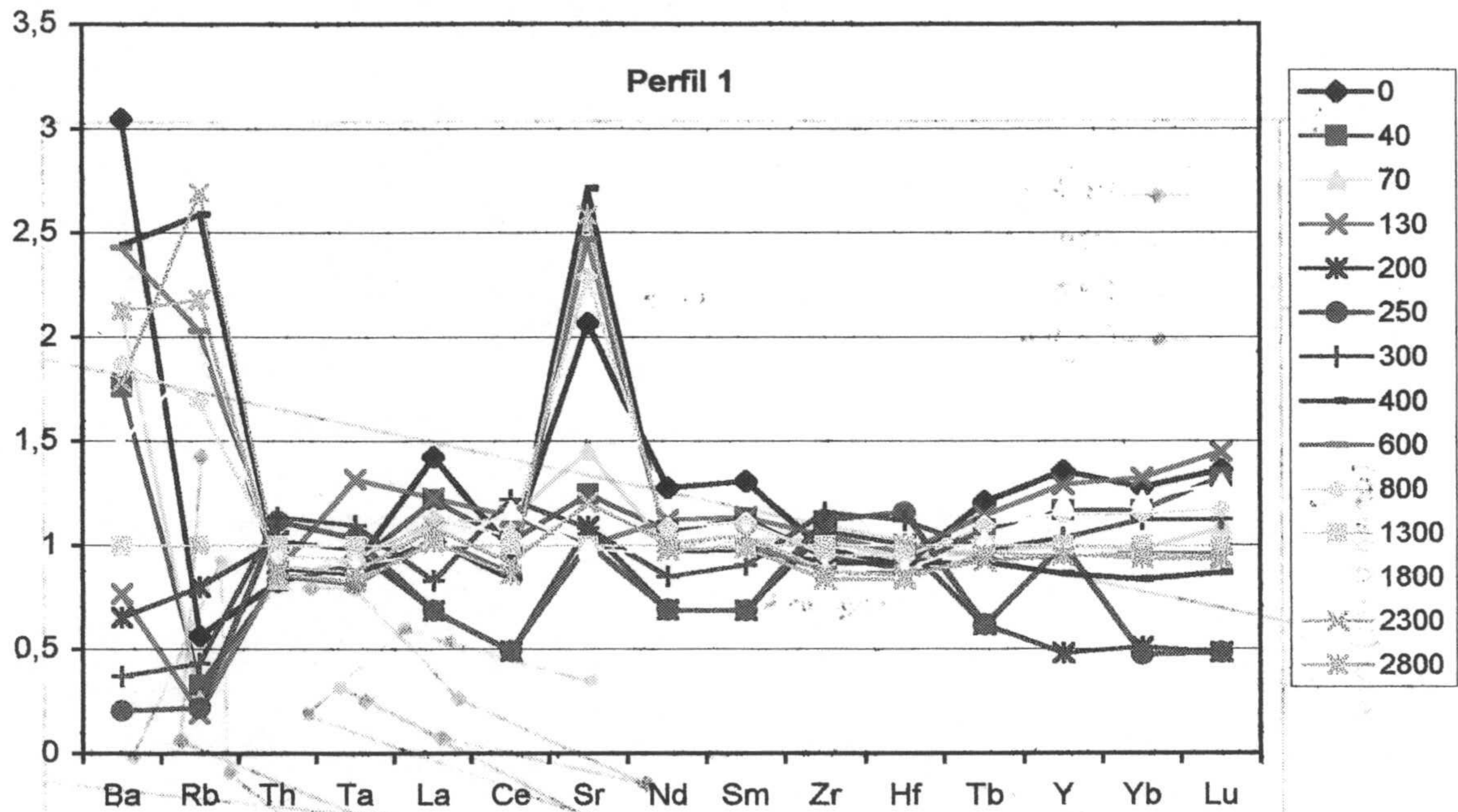


Figura 4.66. Diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza incompatibles en cada una de las muestras del perfil 1. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

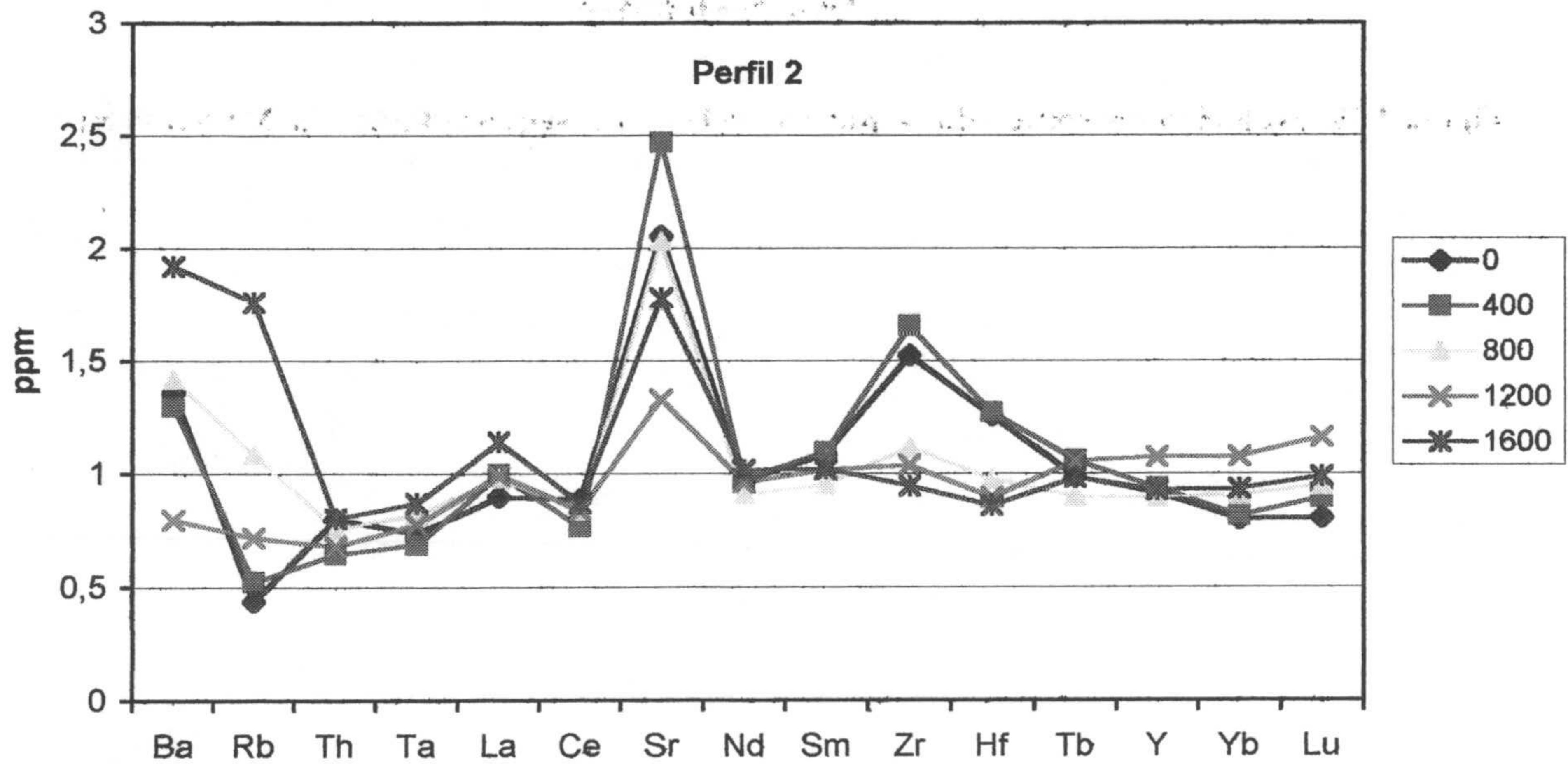


Figura 4.67. Diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza incompatibles en cada una de las muestras del perfil 2. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

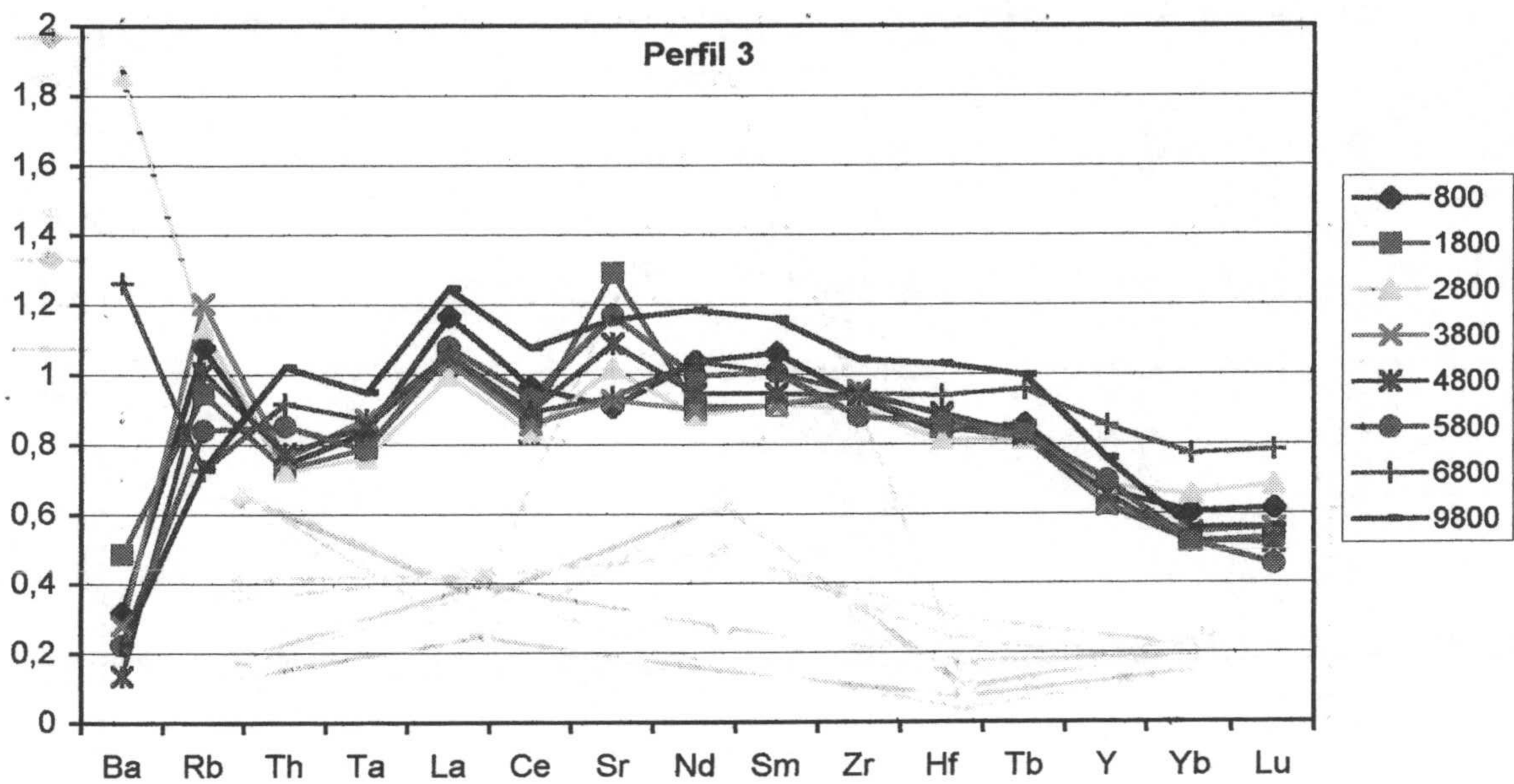


Figura 4.68. Diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza incompatibles en cada una de las muestras del perfil 3. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

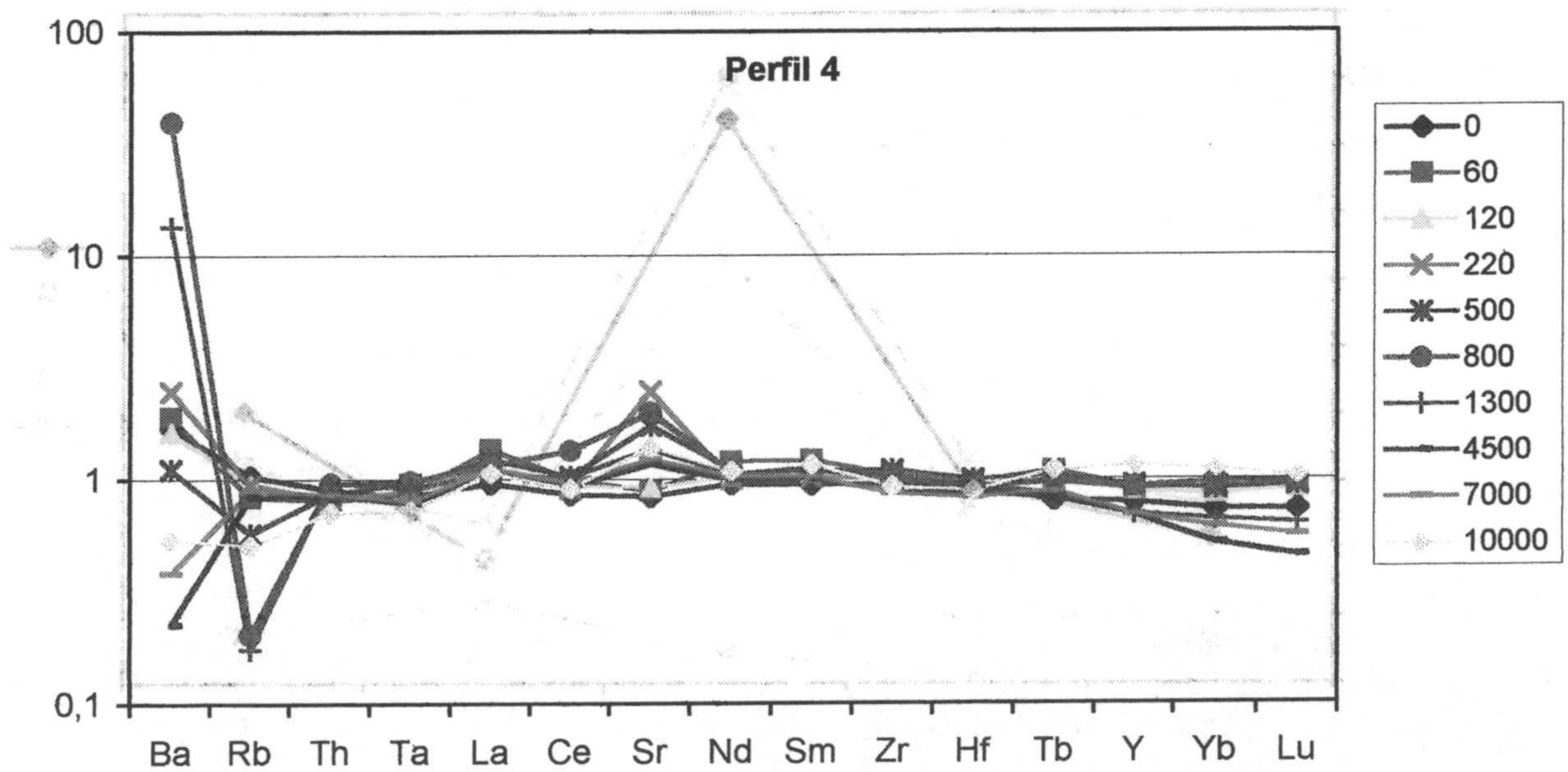


Figura 4.69. Diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza incompatibles en cada una de las muestras del perfil 4. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

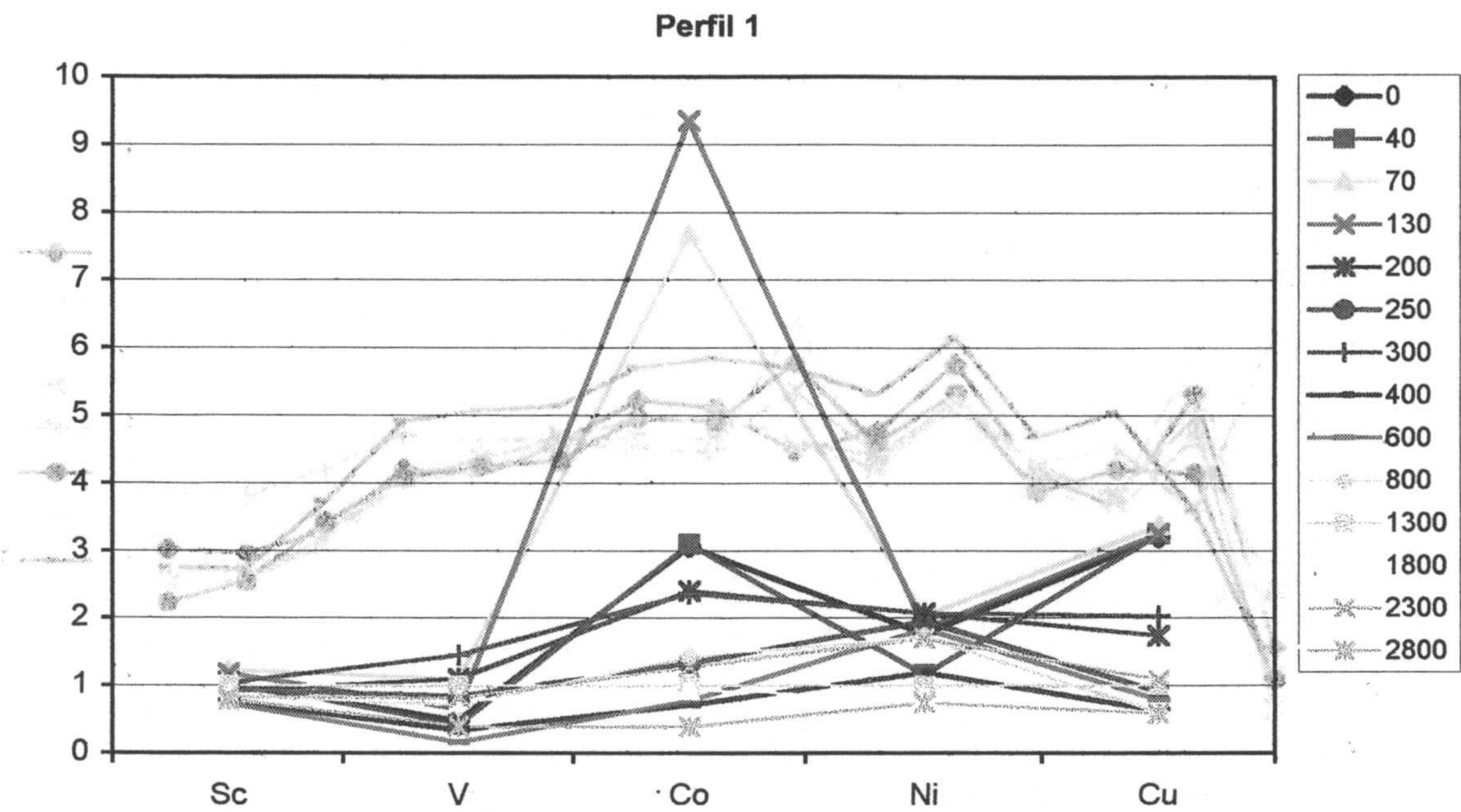


Figura 4.70. Diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza compatibles en cada una de las muestras del perfil 1. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

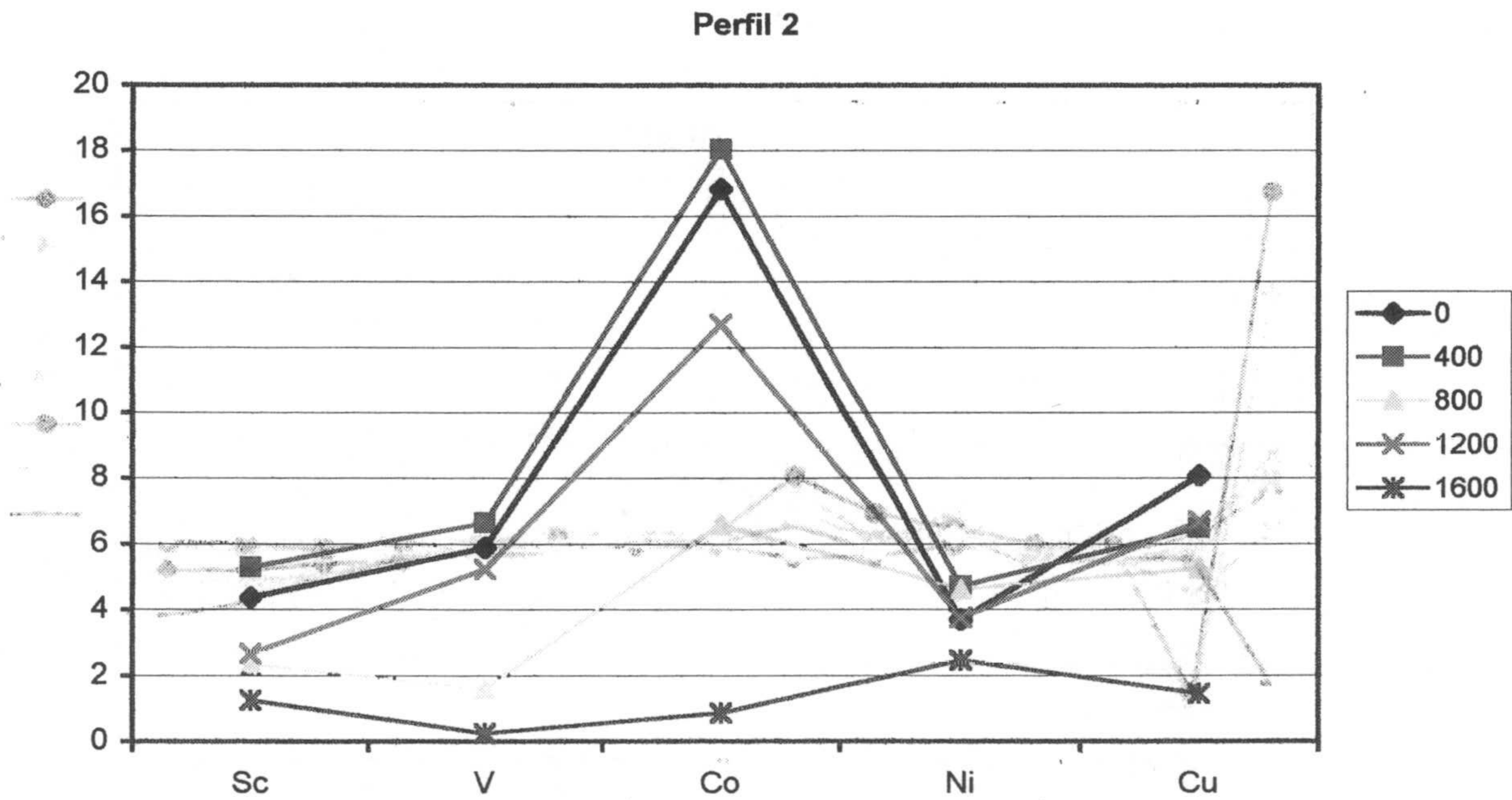


Figura 4.71. Diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza compatibles en cada una de las muestras del perfil 2. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

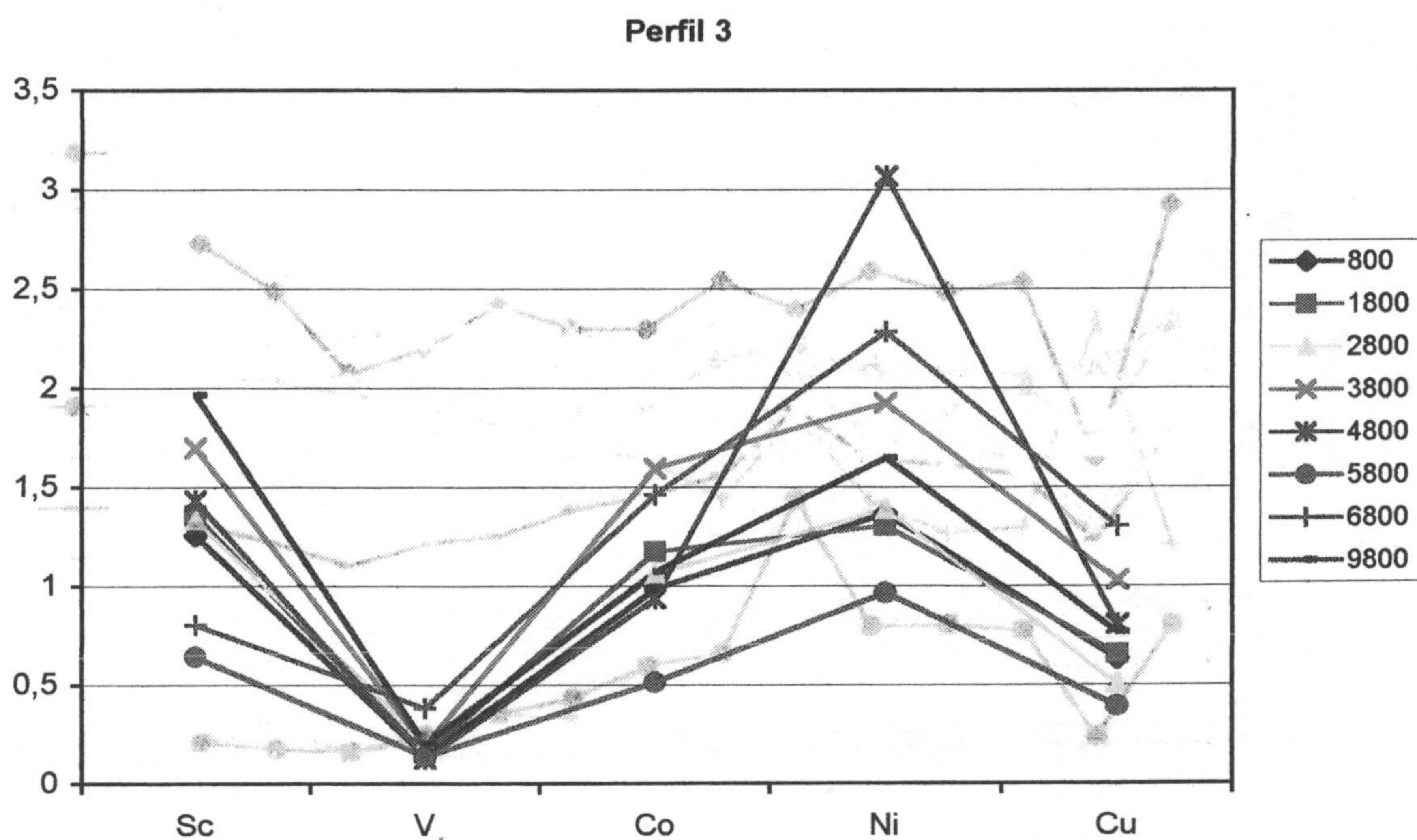


Figura 4.72. Diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza compatibles en cada una de las muestras del perfil 3. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

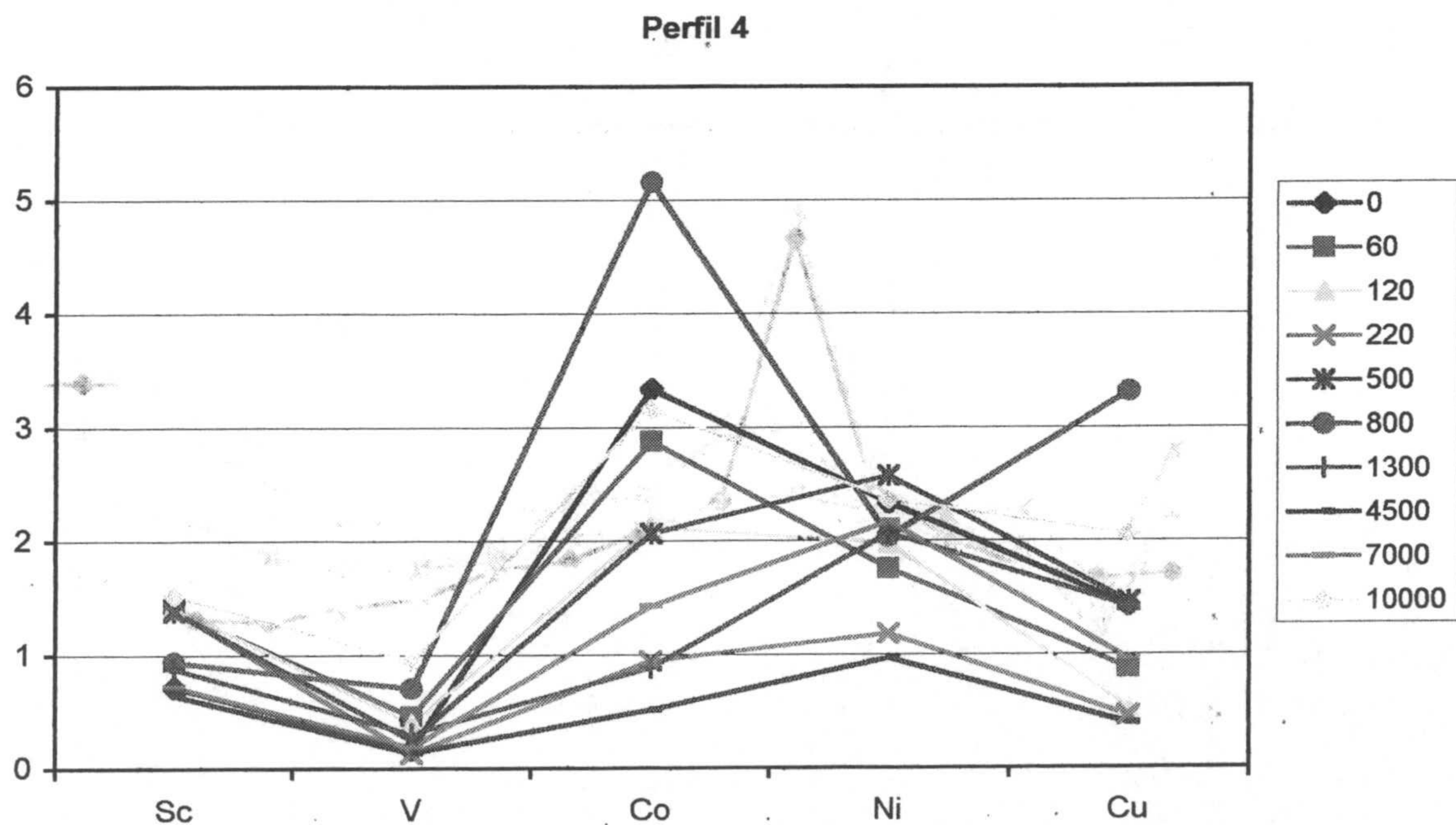


Figura 4.73. Diagrama de araña del contenido de los distintos elementos traza compatibles en cada una de las muestras del perfil 4. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

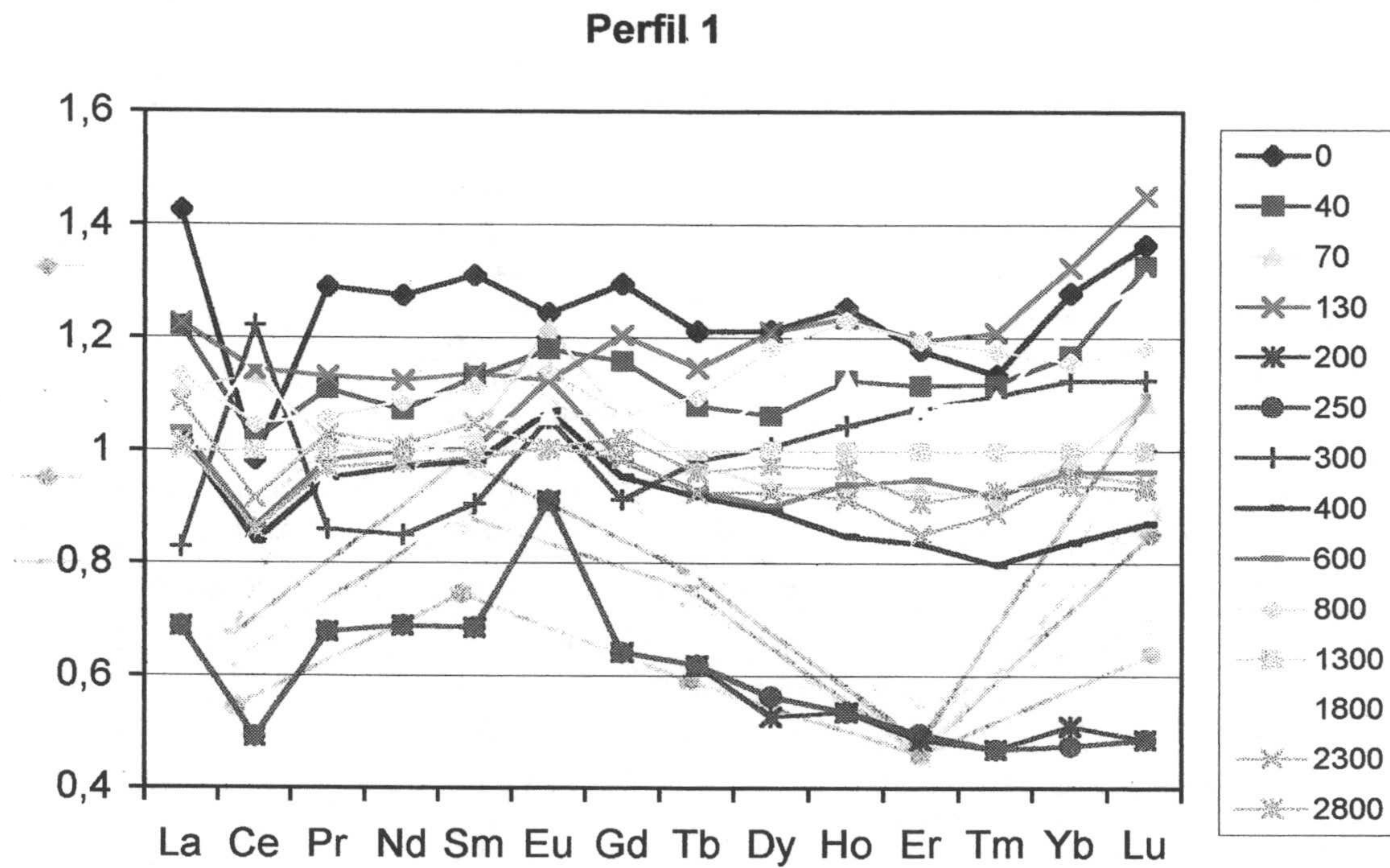


Figura 4.74. Diagrama de araña del contenido en REE de cada una de las muestras del perfil 1. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

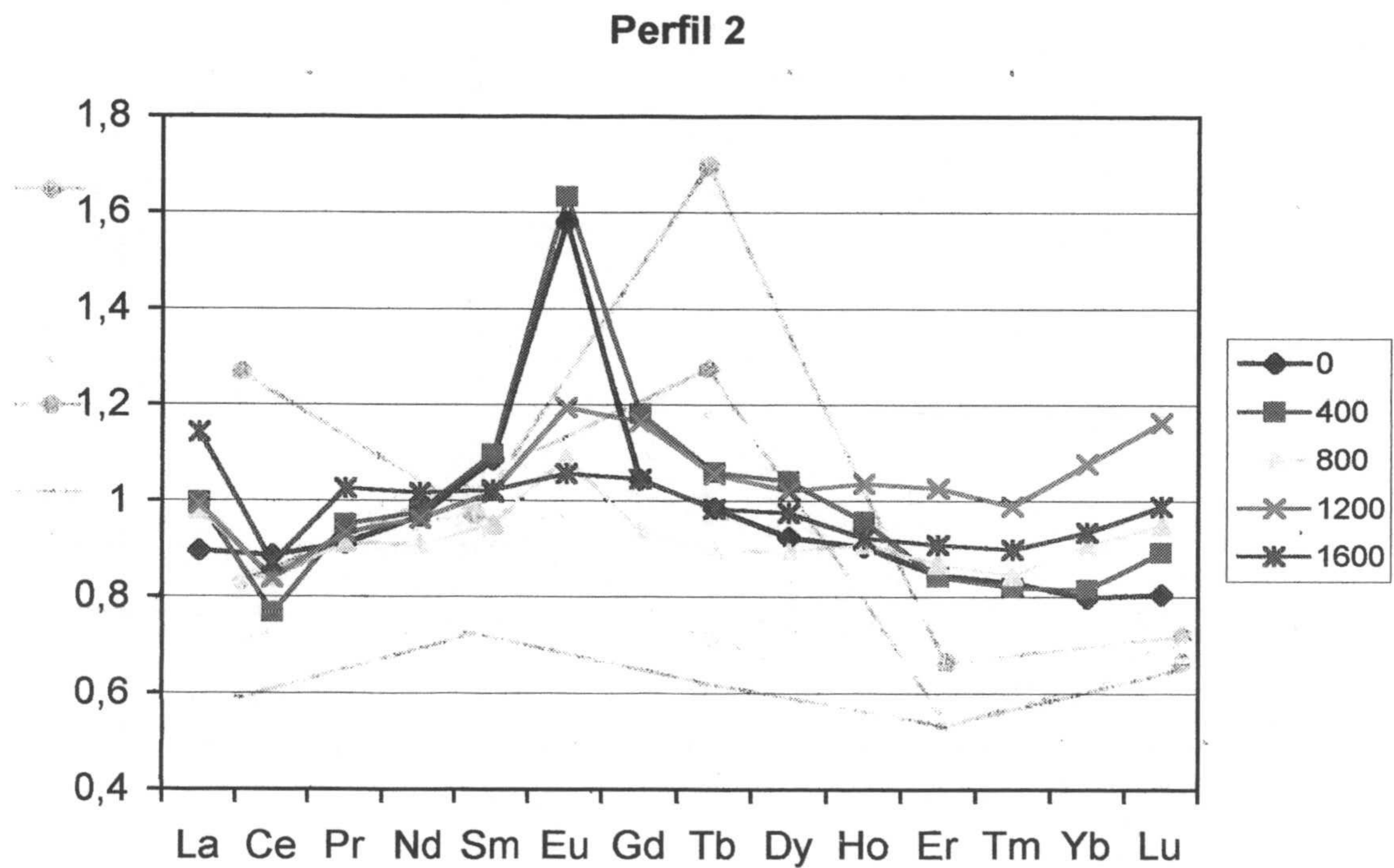


Figura 4.75. Diagrama de araña del contenido en REE de cada una de las muestras del perfil 2. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

Perfil 3

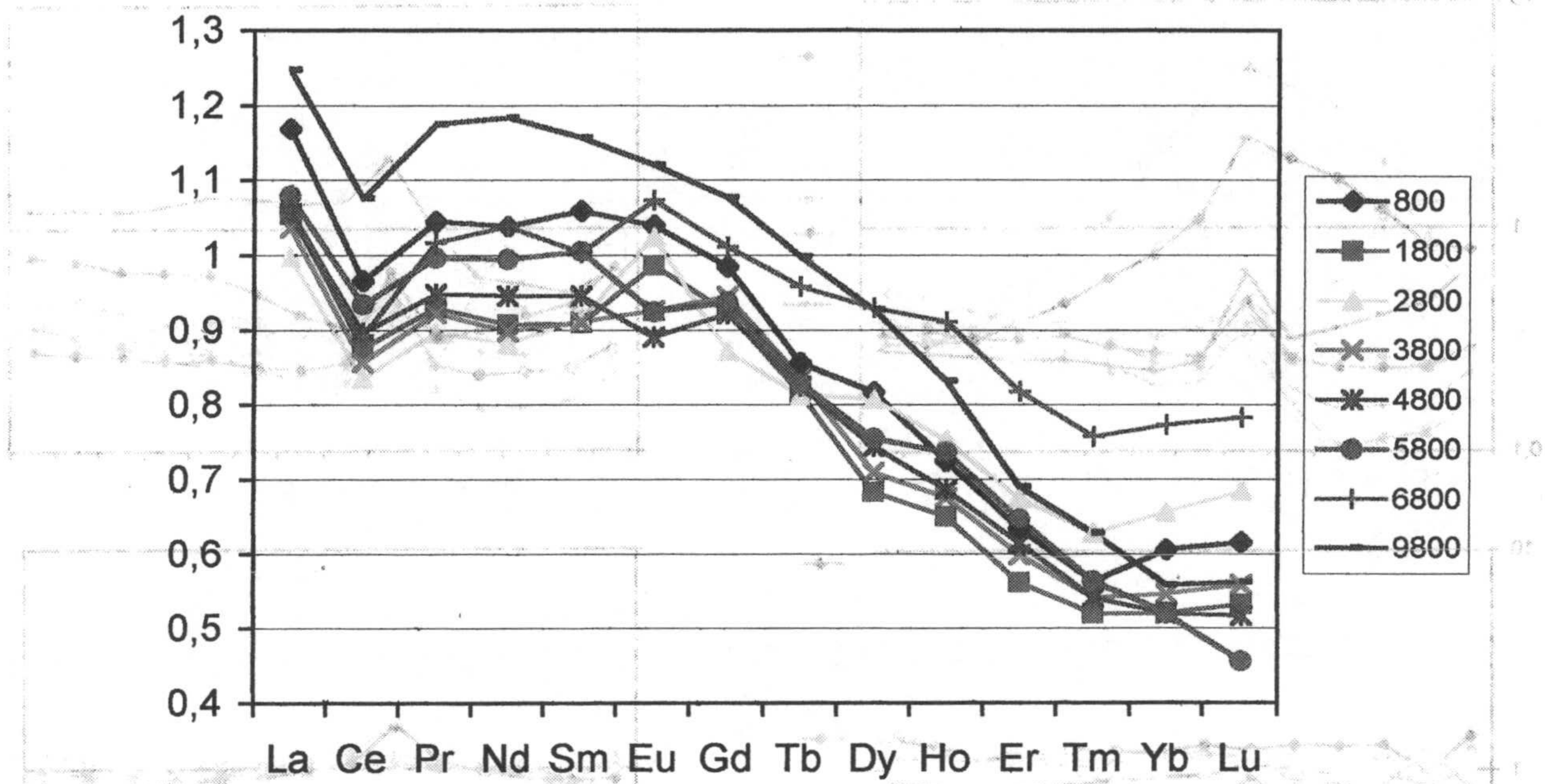


Figura 4.76. Diagrama de araña del contenido en REE de cada una de las muestras del perfil 3. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

Perfil 4

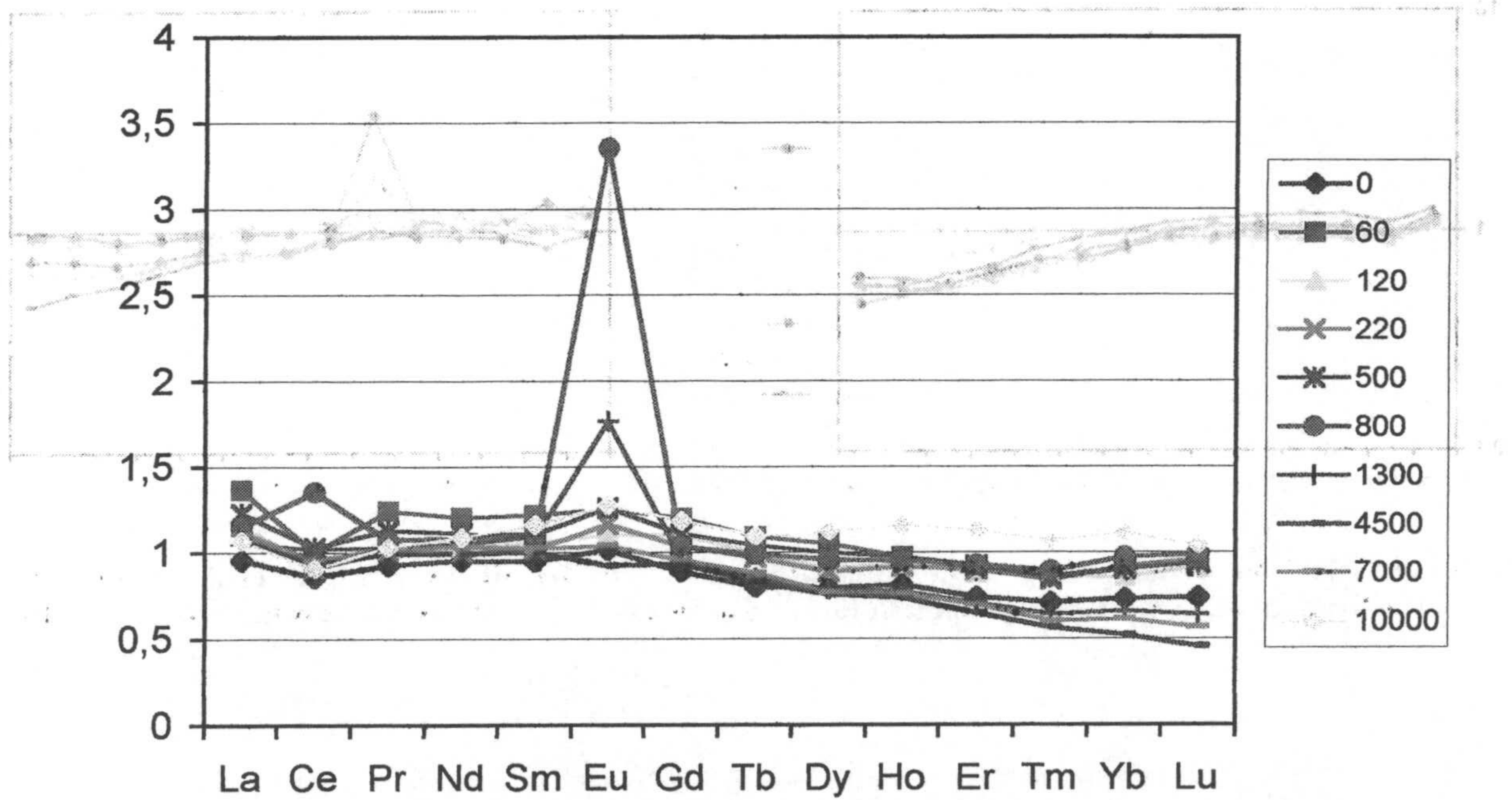


Figura 4.77. Diagrama de araña del contenido en REE de cada una de las muestras del perfil 4. Los valores están normalizados a to16. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

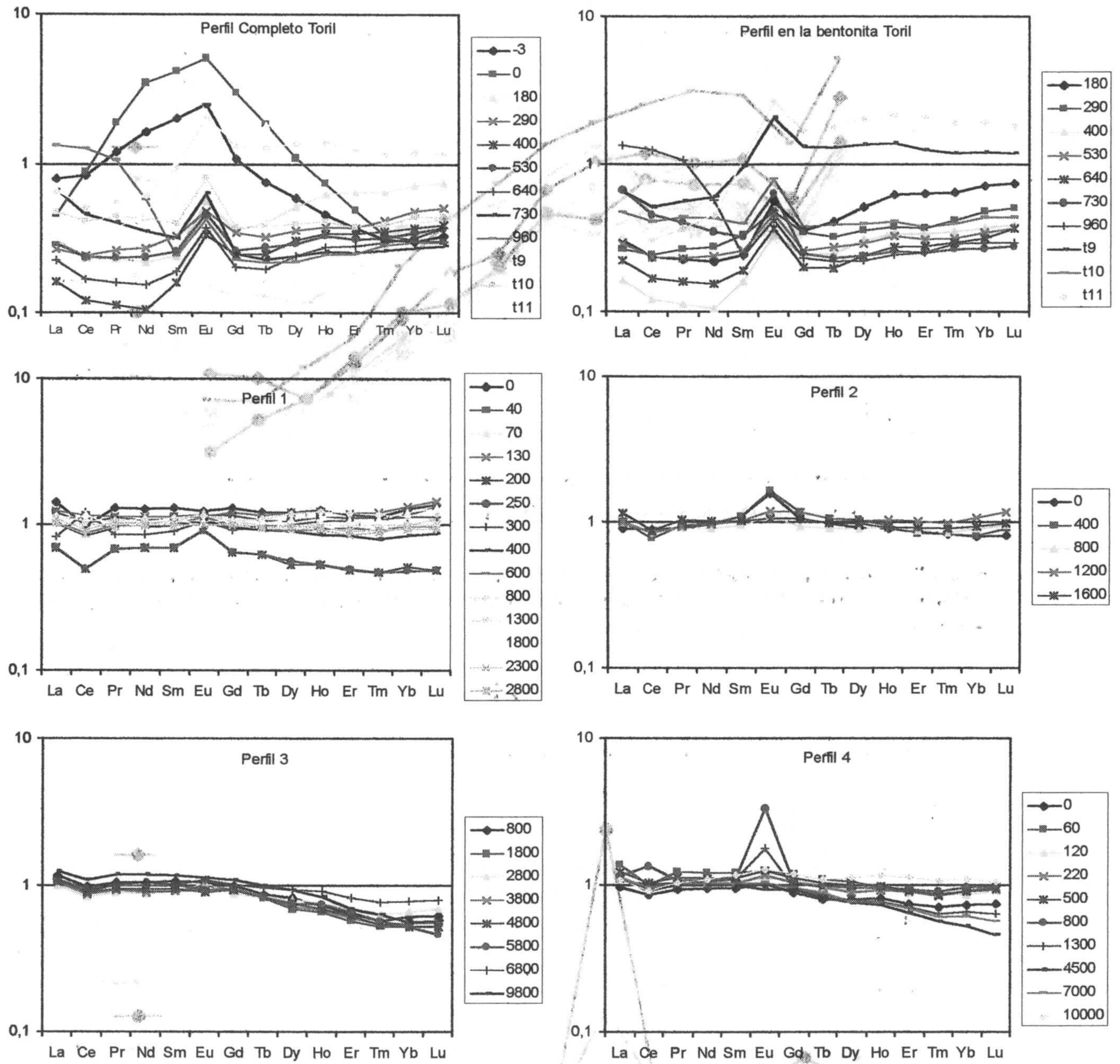


Figura 4.78. Comparación de los diferentes variogramas de REE de los perfiles de El Toril (a y b) y del Tomate (c, d, e y f). La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

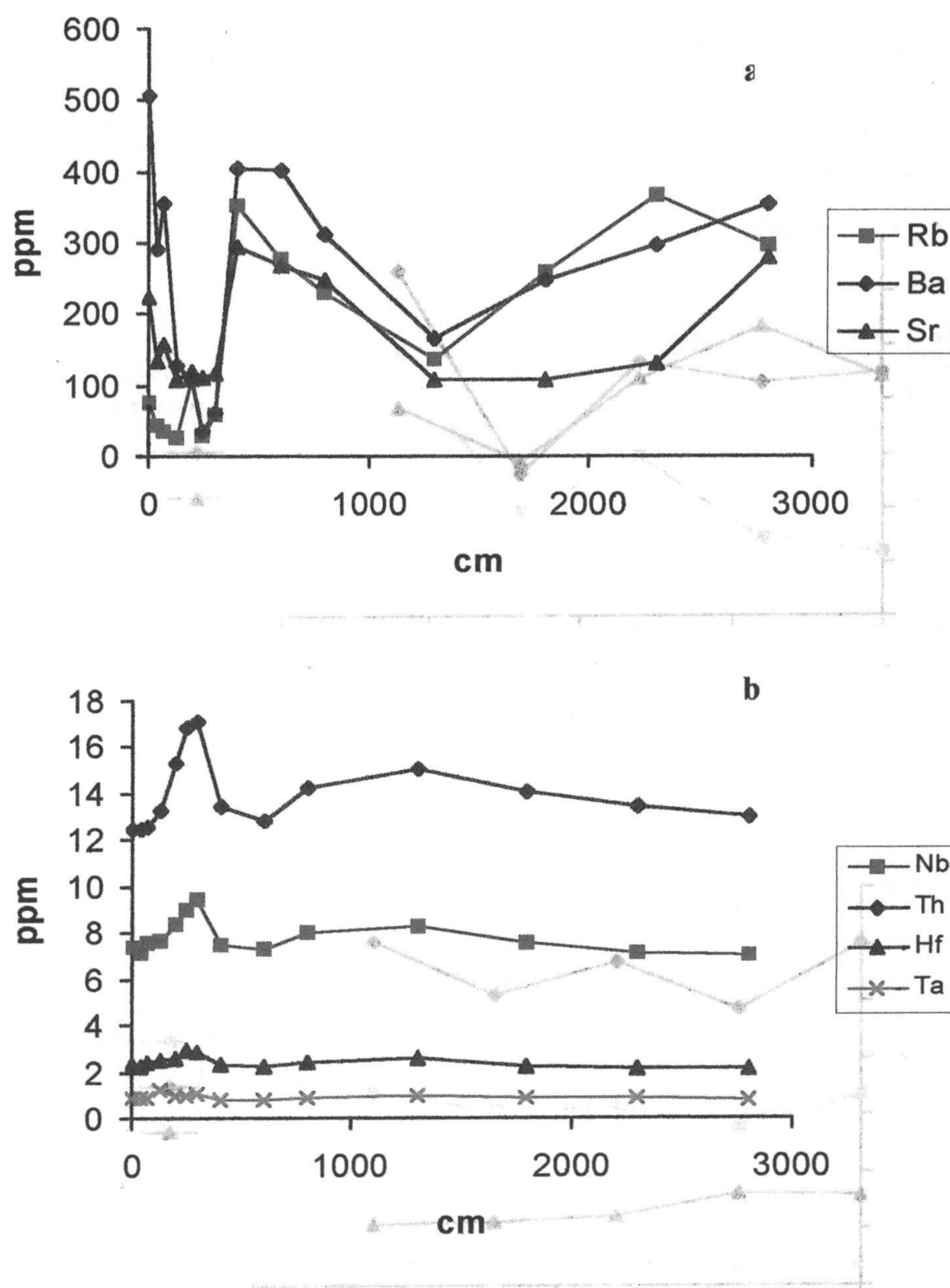


Figura 4.79. Evolución de los elementos (a) LIL (ppm) y (b) HFS (ppm) frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 1.

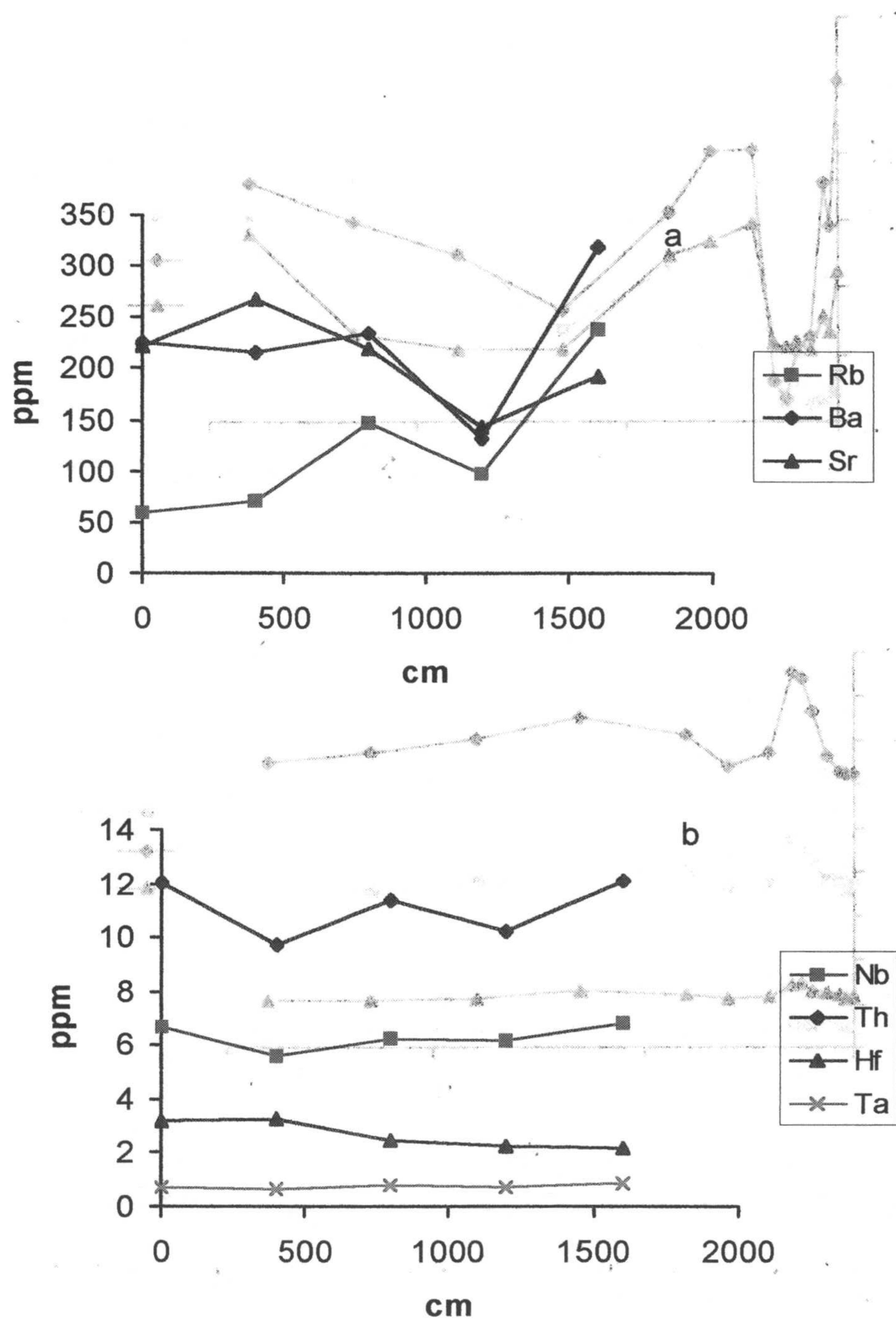


Figura 4.80. Evolución de los elementos (a) LIL (ppm) y (b) HFS (ppm) frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 2.

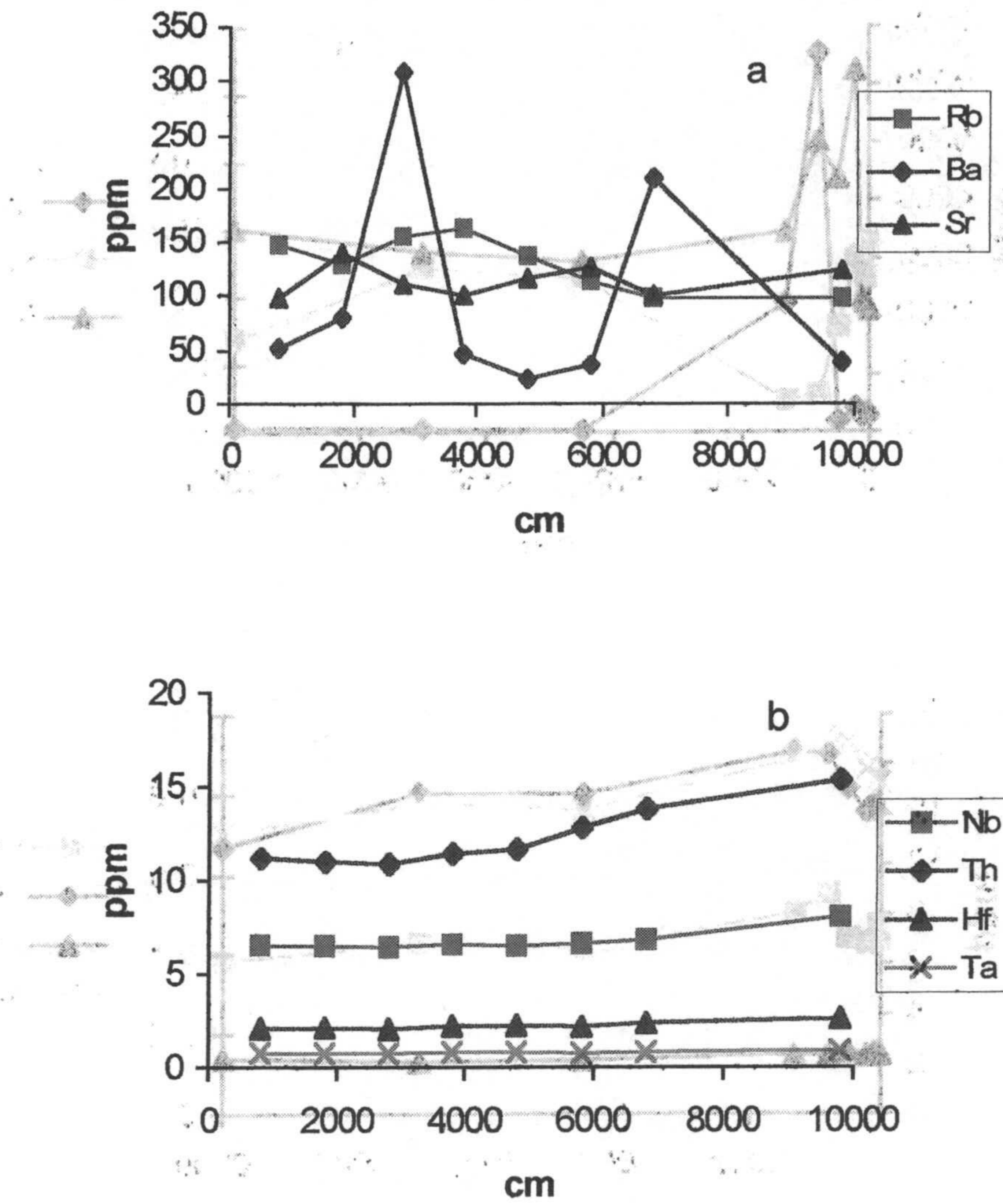


Figura 4.81. Evolución de los elementos (a) LIL (ppm) y (b) HFS (ppm) frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 3.

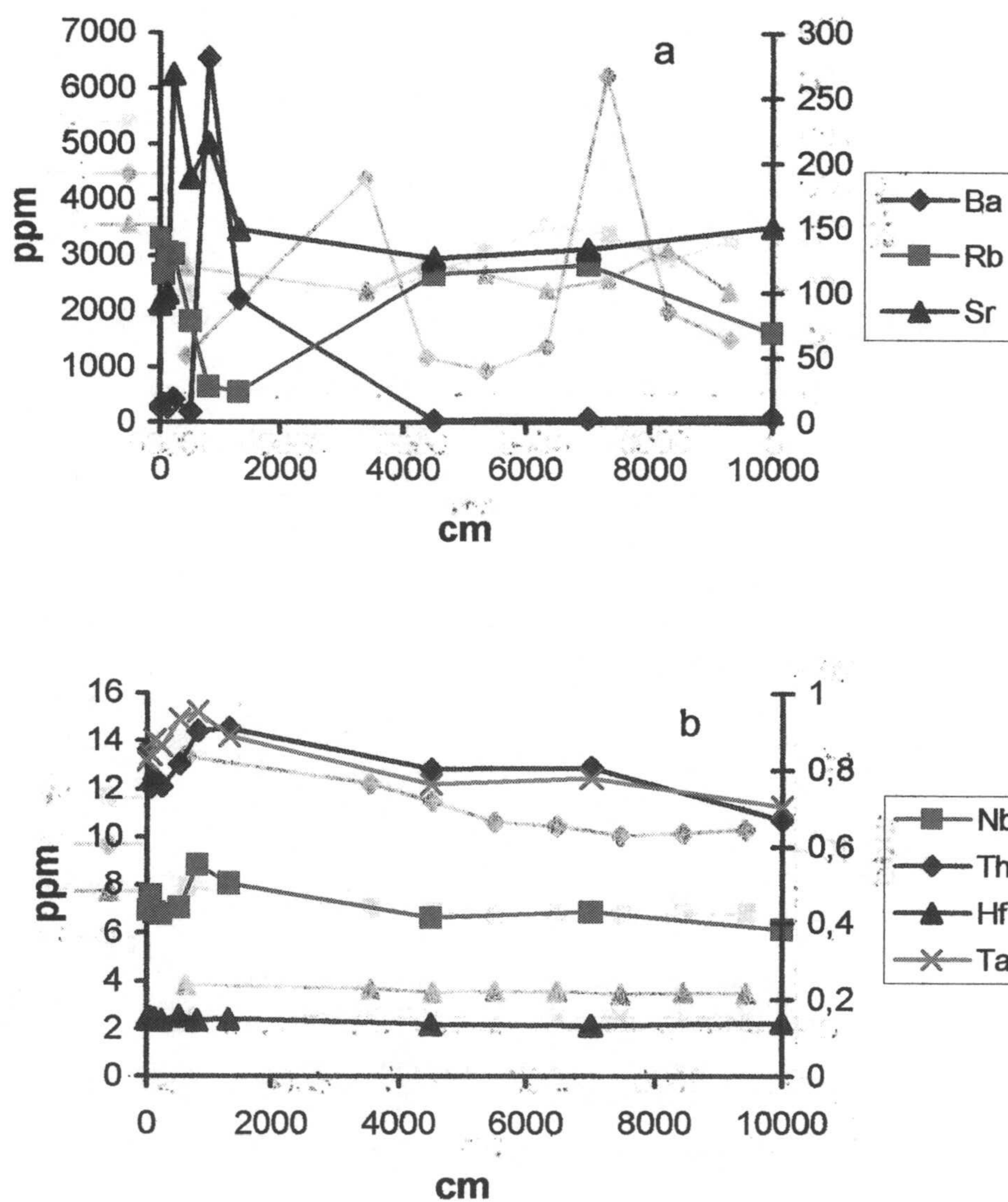


Figura 4.82. Evolución de los elementos (a) LIL (ppm) y (b) HFS (ppm) frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 4. En los ejes secundarios se han representado Sr, Rb y Ta.

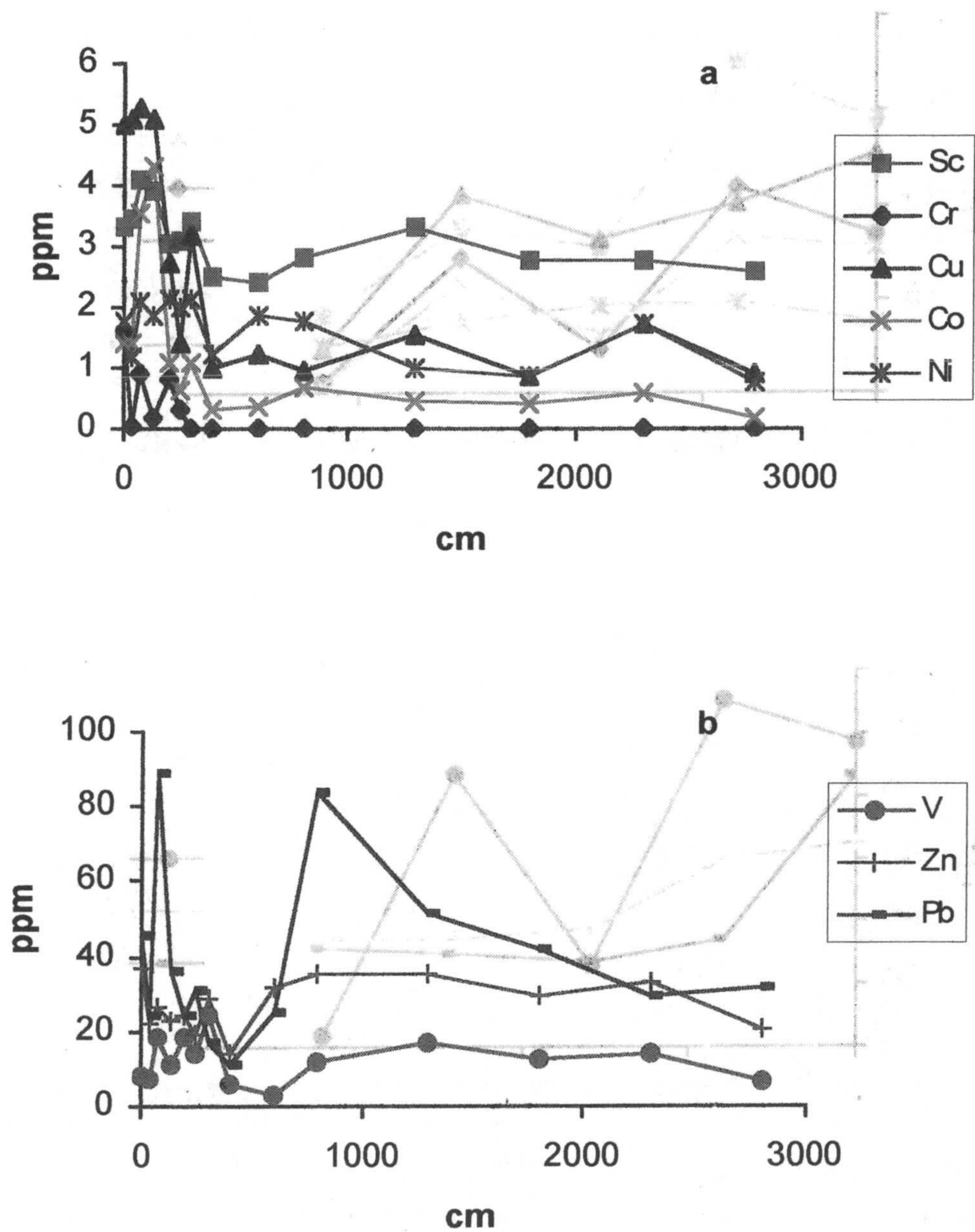


Figura 4.83. Evolución de los elementos de transición (ppm) frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 1.

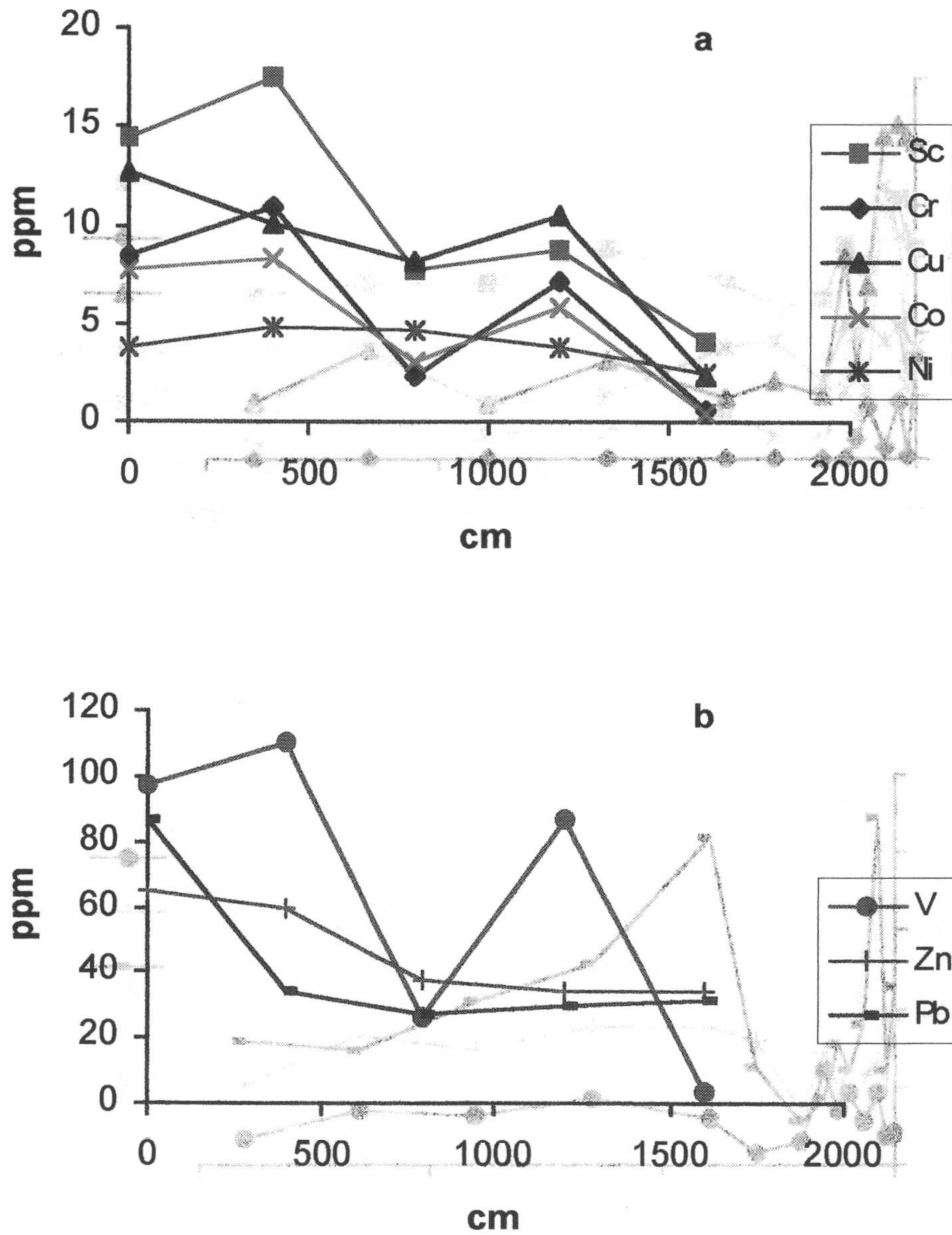


Figura 4.84. Evolución de los elementos de transición (ppm) frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 2.

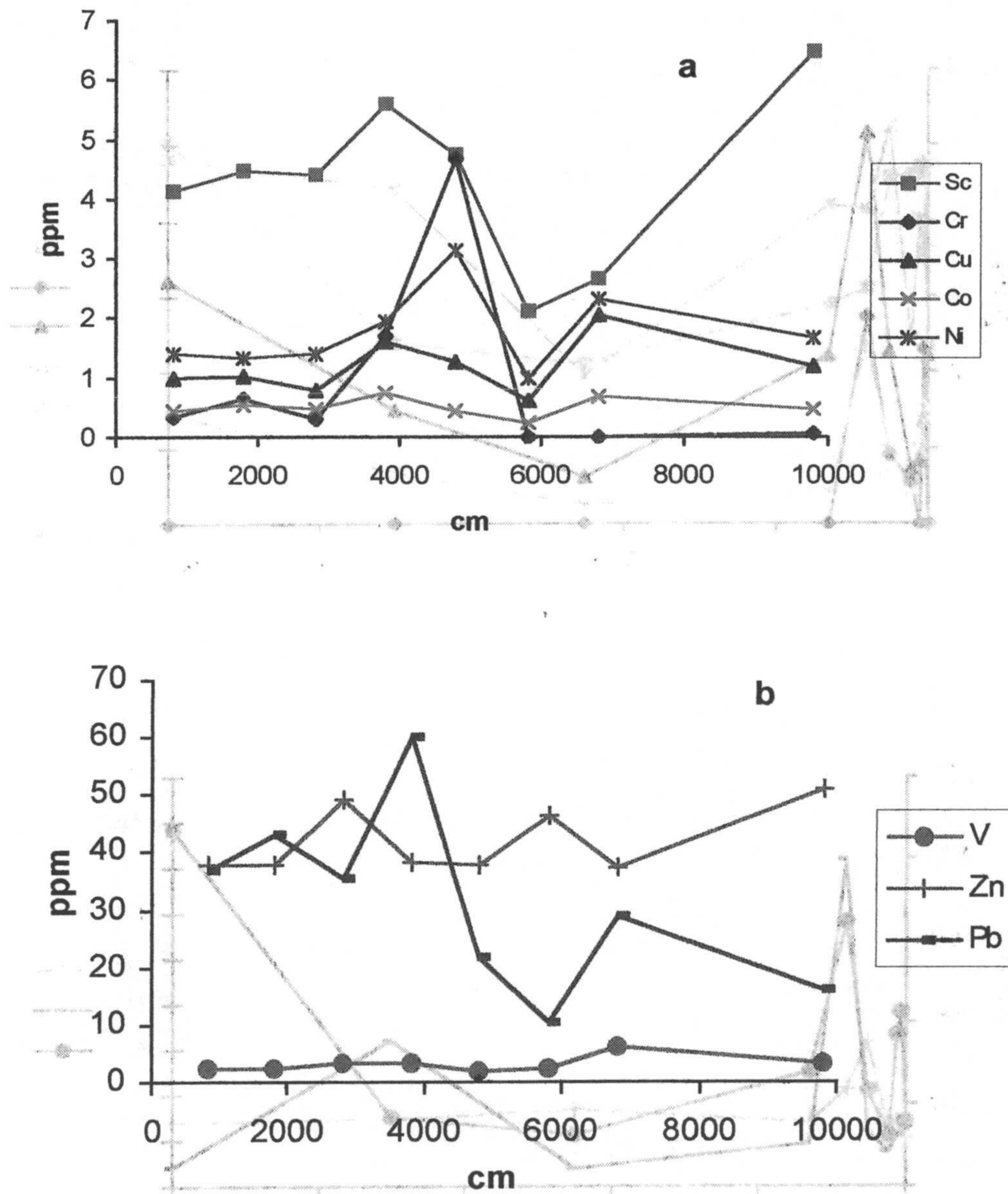


Figura 4.85. Evolución de los elementos de transición (ppm) frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 3.

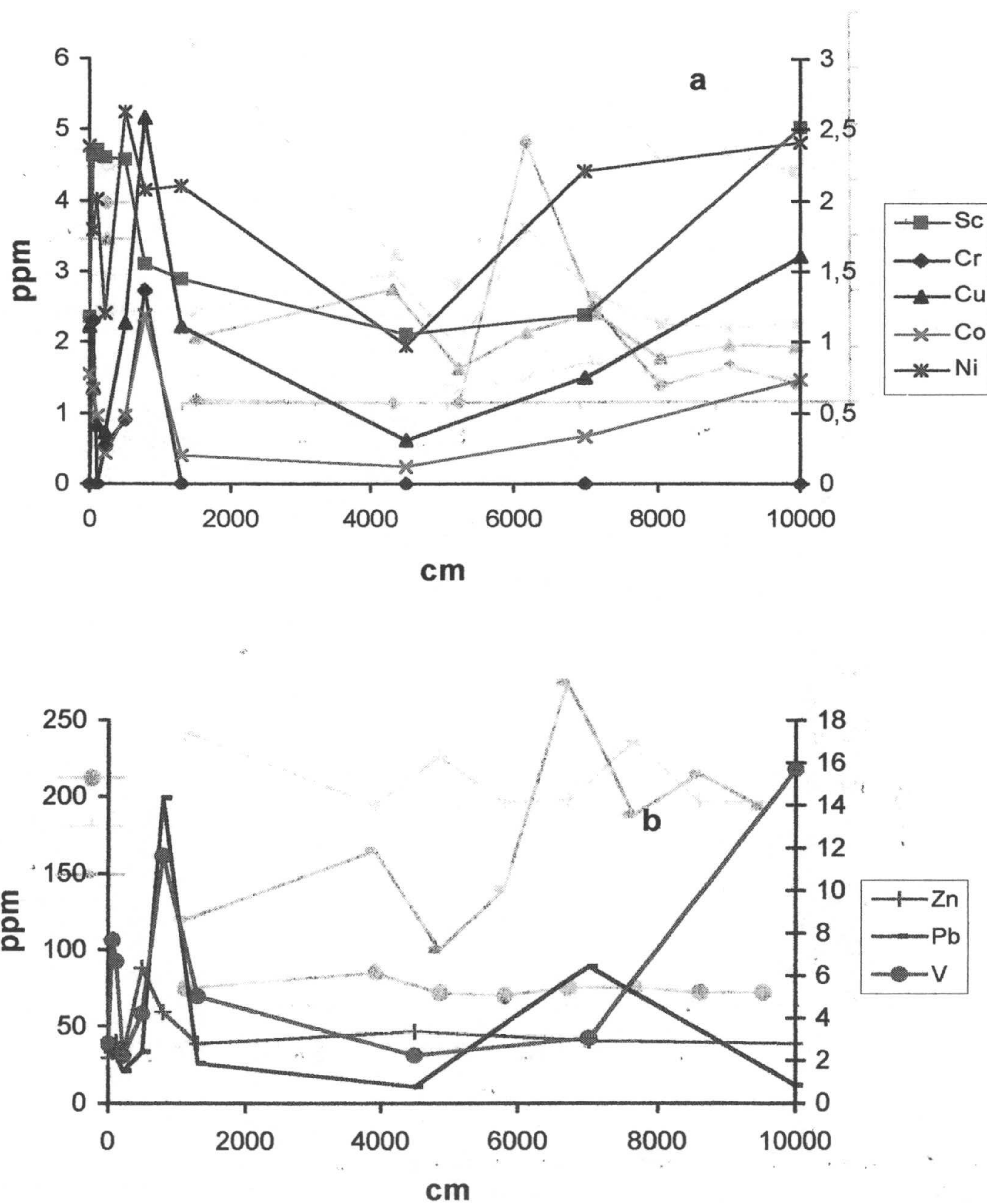


Figura 4.86. Evolución de los elementos de transición (ppm) frente a la distancia al contacto (cm) en el perfil 4.

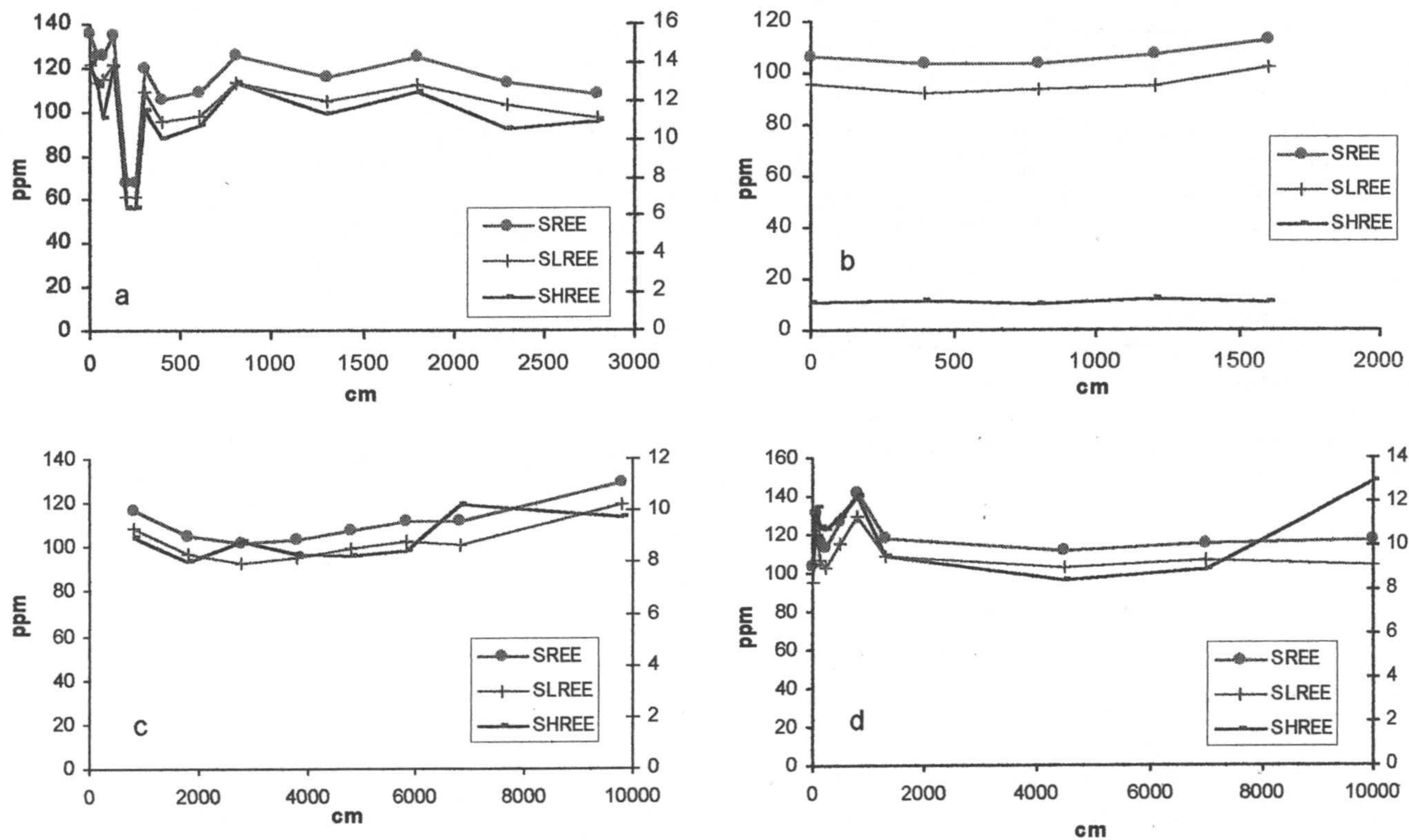


Figura 4.87a, b, c y d. Evolución del contenido en REE (ppm) versus distancia al contacto (cm) en los perfiles 1, 2, 3 y 4, respectivamente. En los ejes secundarios se ha representado el contenido en SHREE.

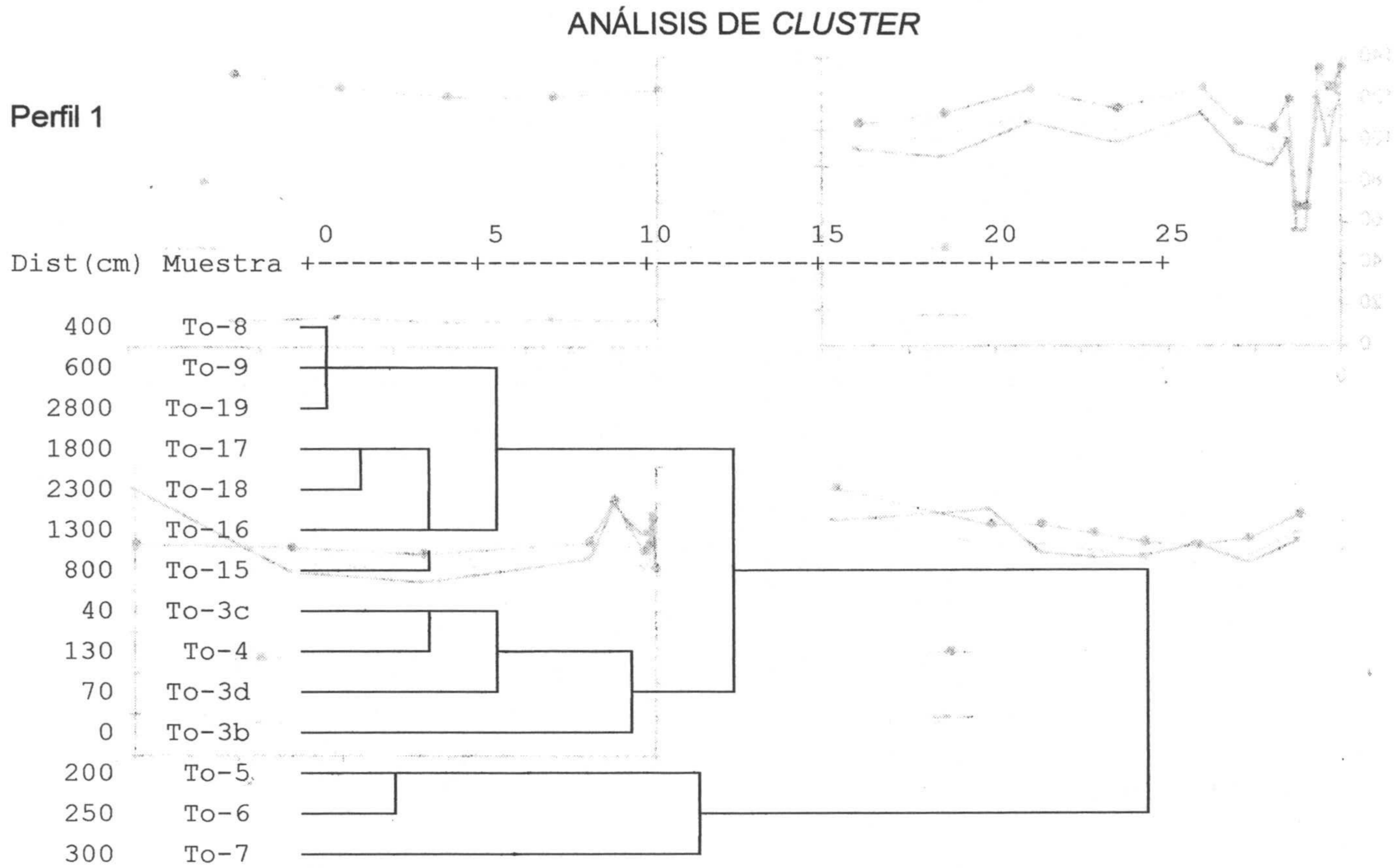


Figura 4.88. Análisis jerárquico de *cluster* de las muestras del perfil 1. Se ha introducido como variable de agrupación los resultados del análisis químico de elementos mayores, menores y traza.

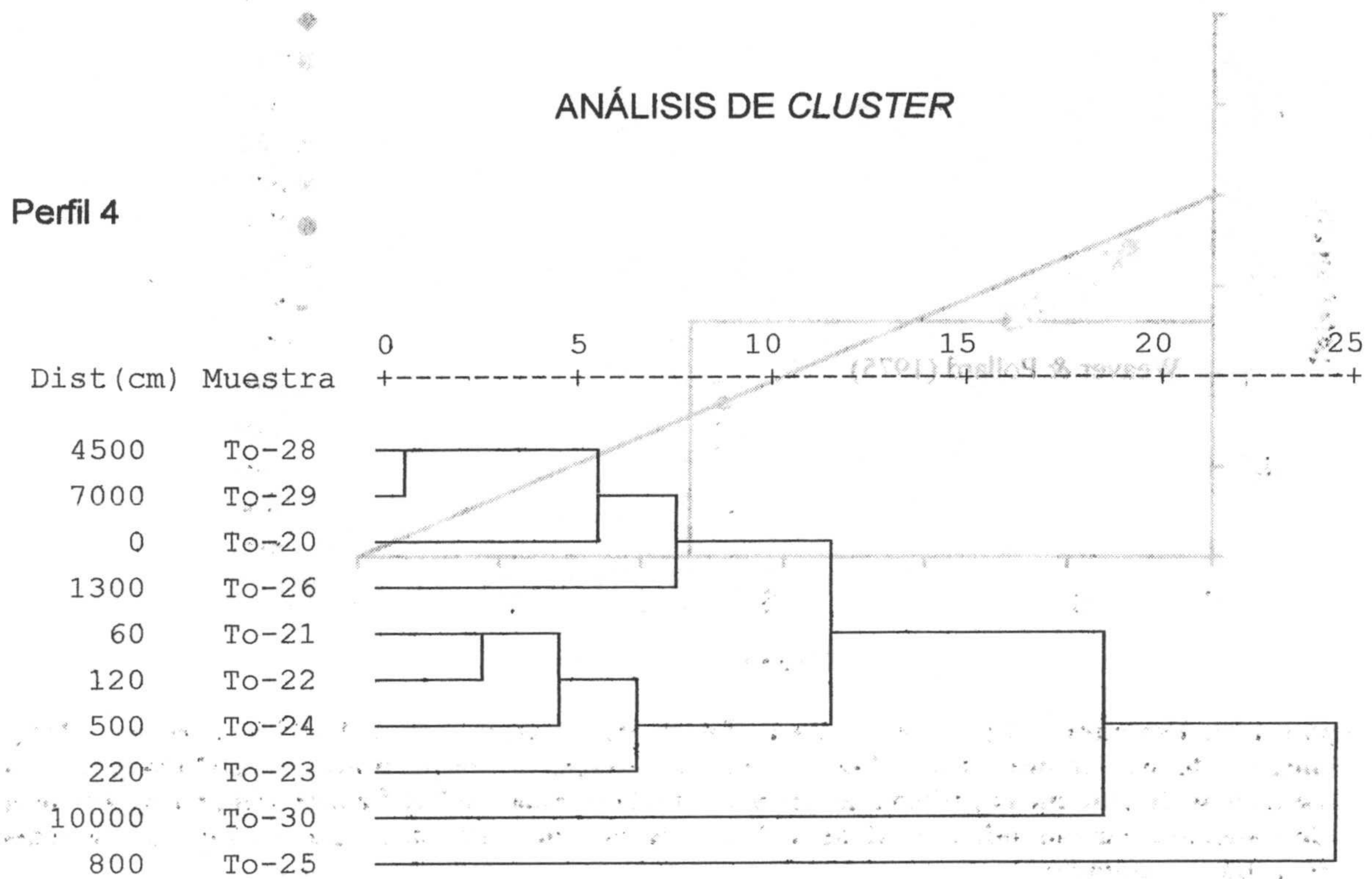
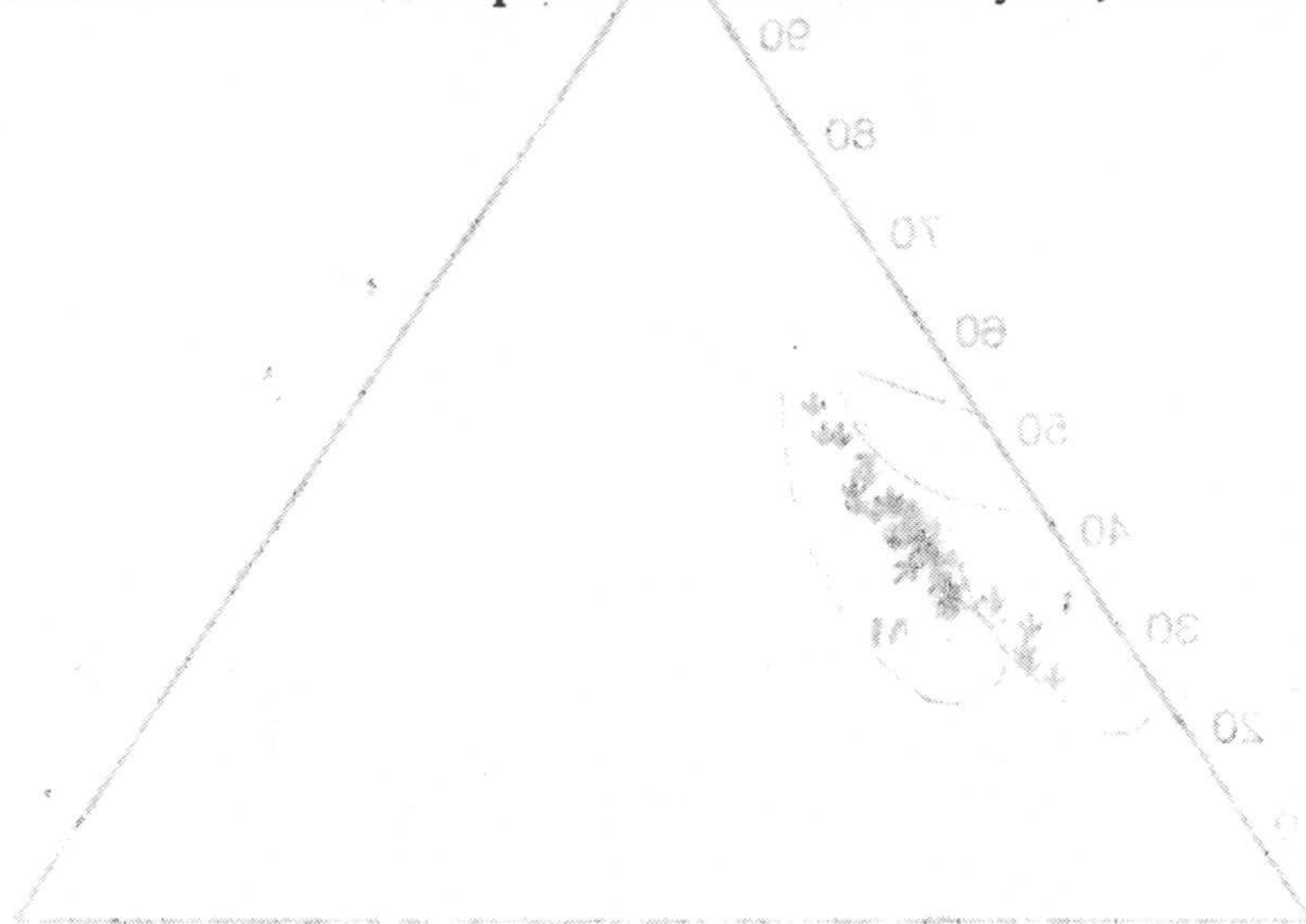


Figura 4.89. Análisis jerárquico de *cluster* de las muestras del perfil 4. Se ha introducido como variable de agrupación los resultados obtenidos del análisis químico de elementos mayores, menores y trazas.



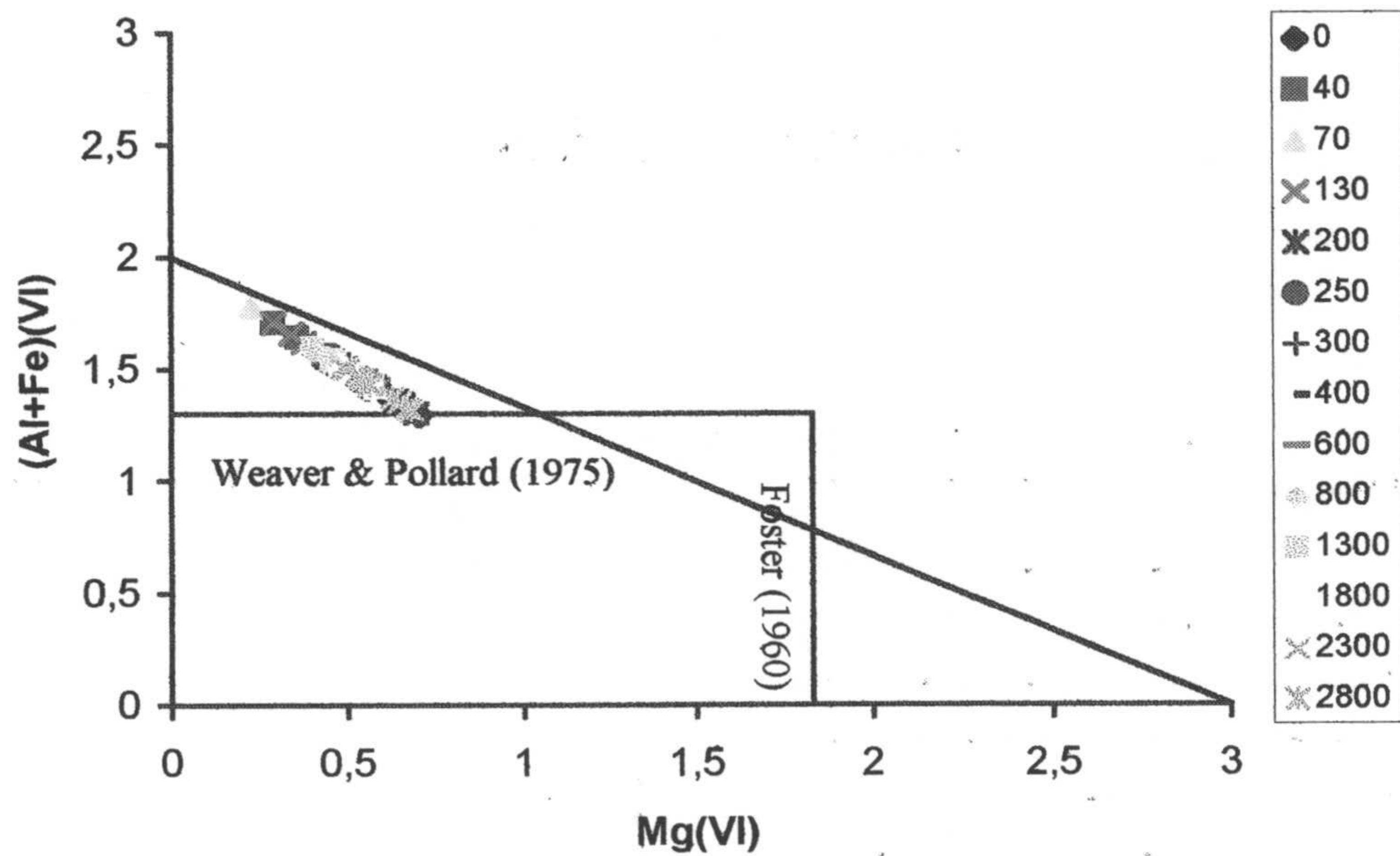


Figura 4.90. Diagrama $Mg^{(VI)}$ frente a $(Al+Fe)^{(VI)}$ de Weaver y Pollard (1975) y Foster (1960), modificado de Grauby *et al.* (1993) donde se establecen los campos de estabilidad de las esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas para media celdilla unidad. Se representan las partículas de esmectita correspondientes al perfil 1. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

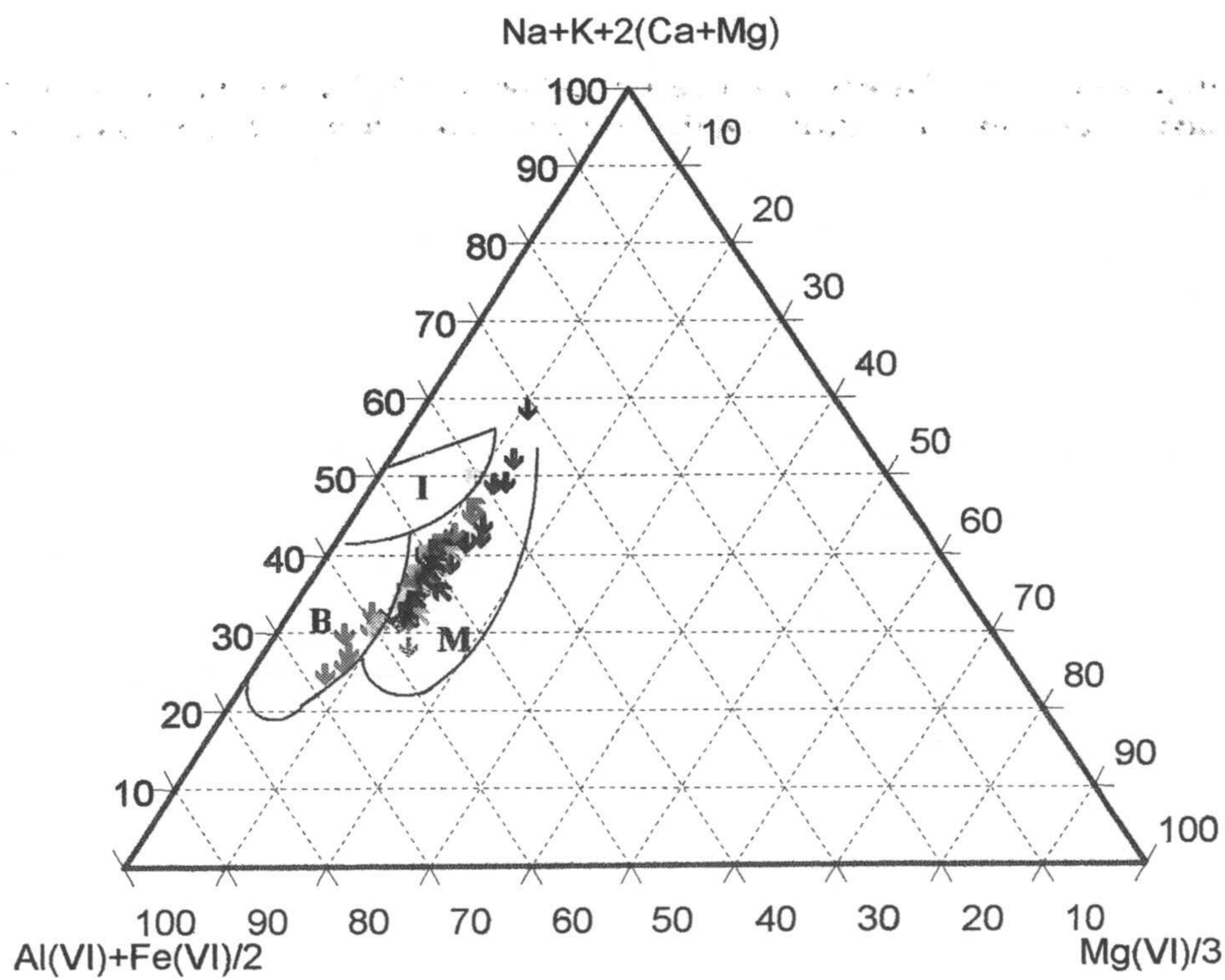


Figura 4.91. Diagrama ternario realizado por Velde (1977) donde se representan los análisis químicos de las partículas de esmectita del perfil 1. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

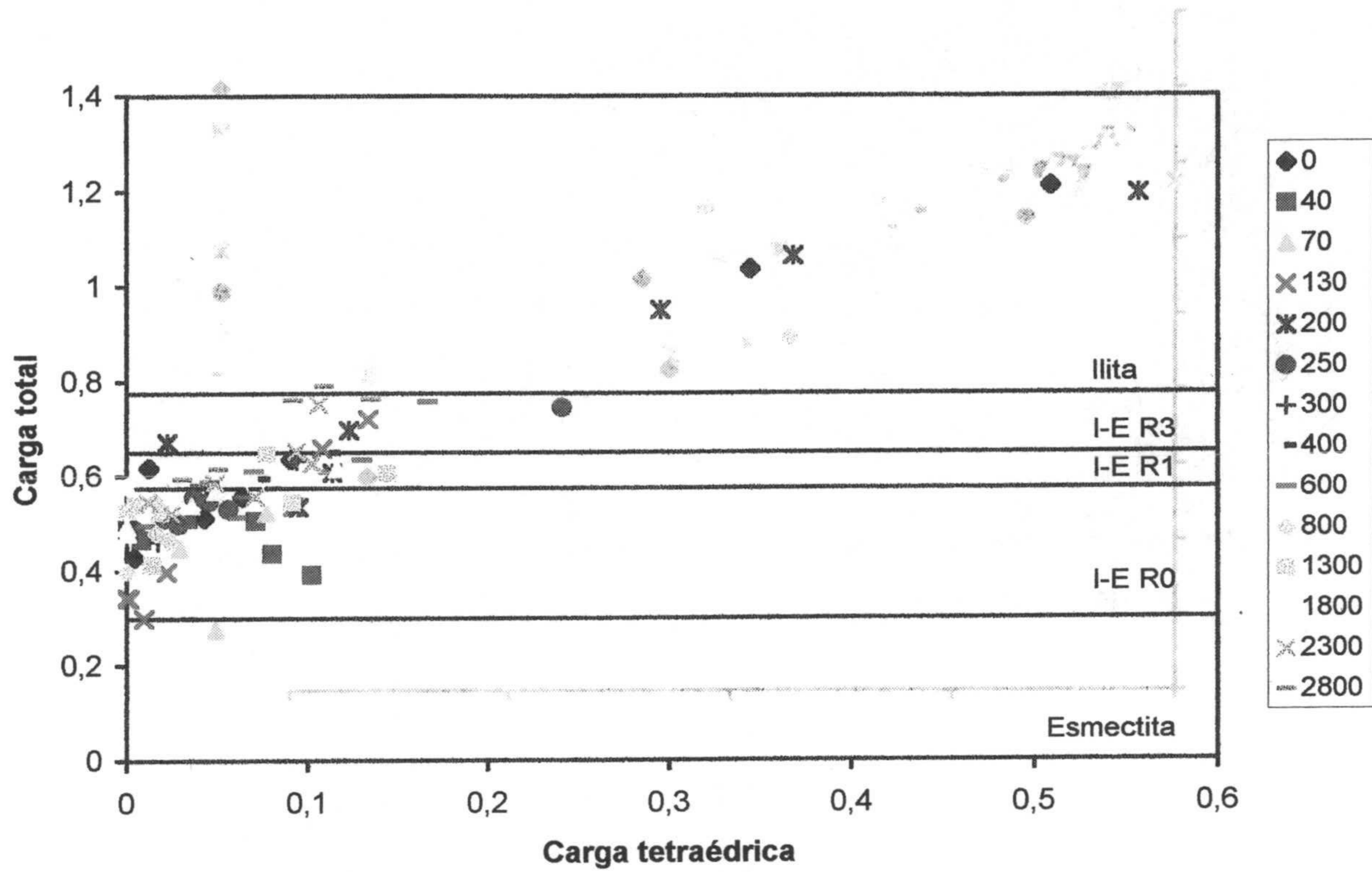


Figura 4.92. Representación de la carga total de las partículas de esmeclita del perfil 1 analizadas por microanálisis. Los campos correspondientes a esmeclita, illita e I-E con diferentes valores de R han sido calculados según los datos de Cuadros y Altaner (1998). La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

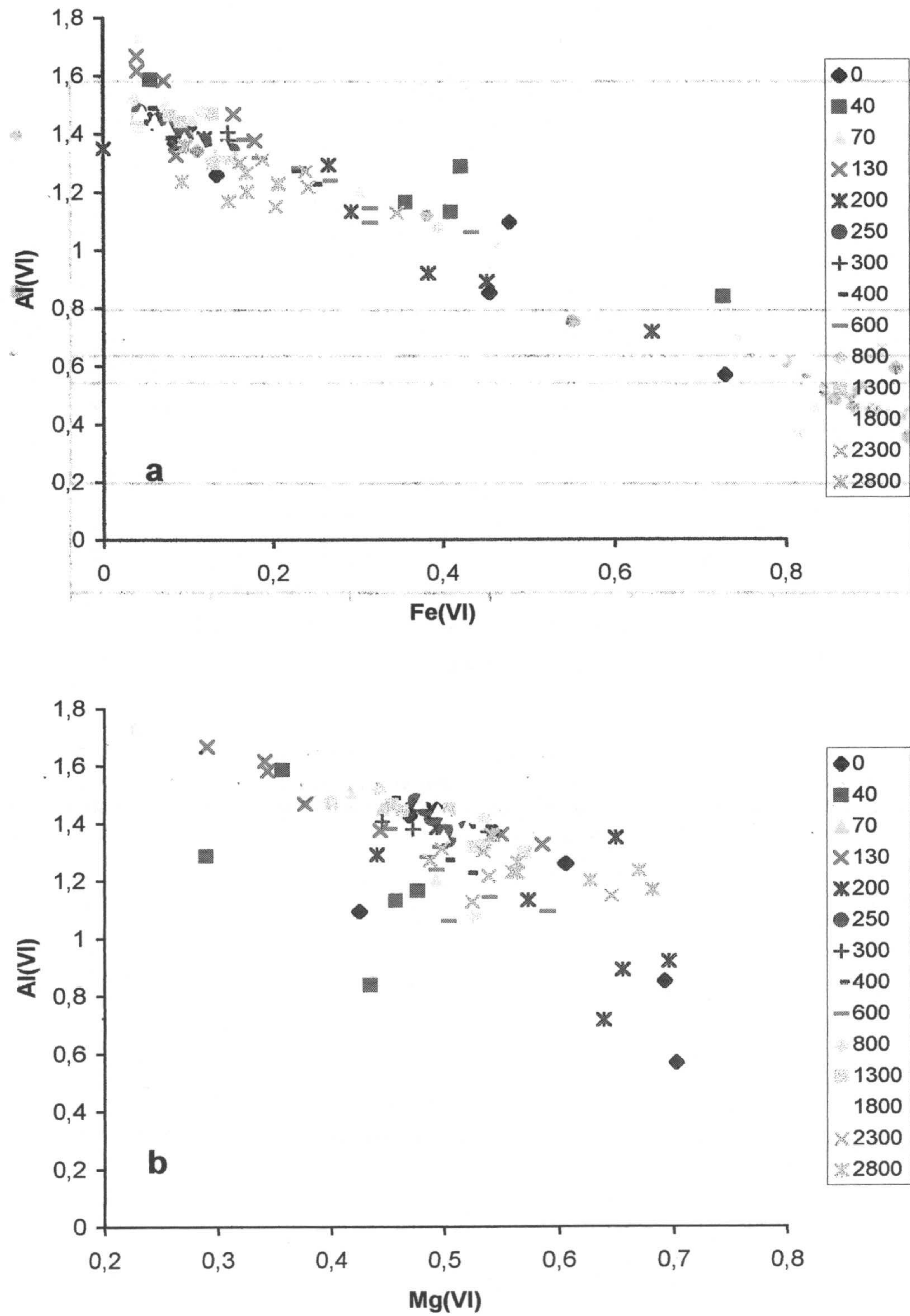


Figura 4.93. Diagramas de dispersión de (a) $Fe/Al^{(VI)}$ y (b) $Mg^{(VI)}/Al^{(VI)}$ a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita correspondientes al perfil 1. La leyenda indica la distancia (cm) de las distintas muestras al contacto.

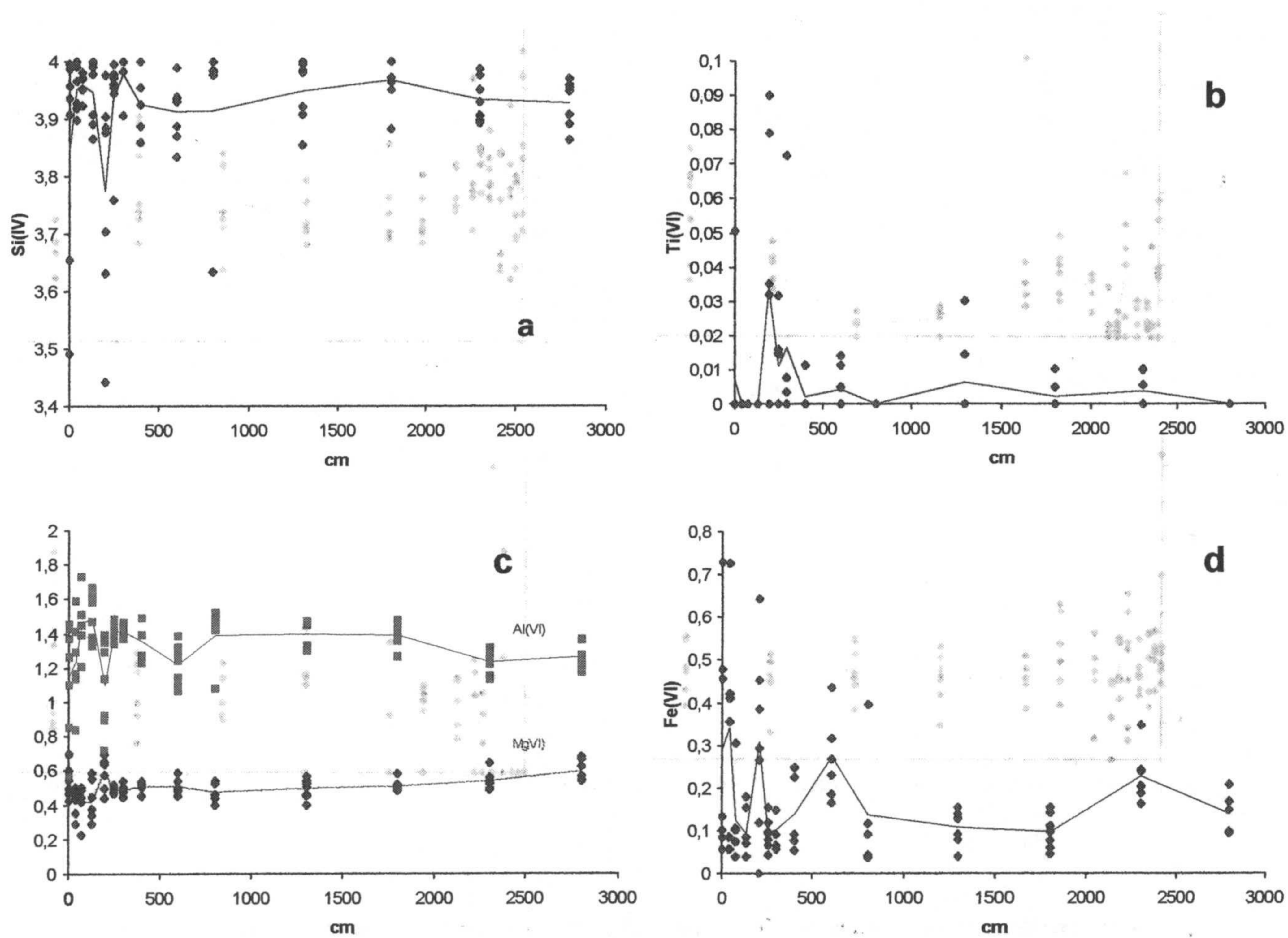


Figura 4.94. Diagramas de dispersión de (a) $\text{Si}^{(\text{IV})}$, (b) $\text{Ti}^{(\text{VI})}$, (c) $\text{Al}^{(\text{VI})}$ y $\text{Mg}^{(\text{VI})}$ y (d) $\text{Fe}^{(\text{VI})}$ con respecto a la distancia al contacto (cm) a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita correspondientes al perfil 1.

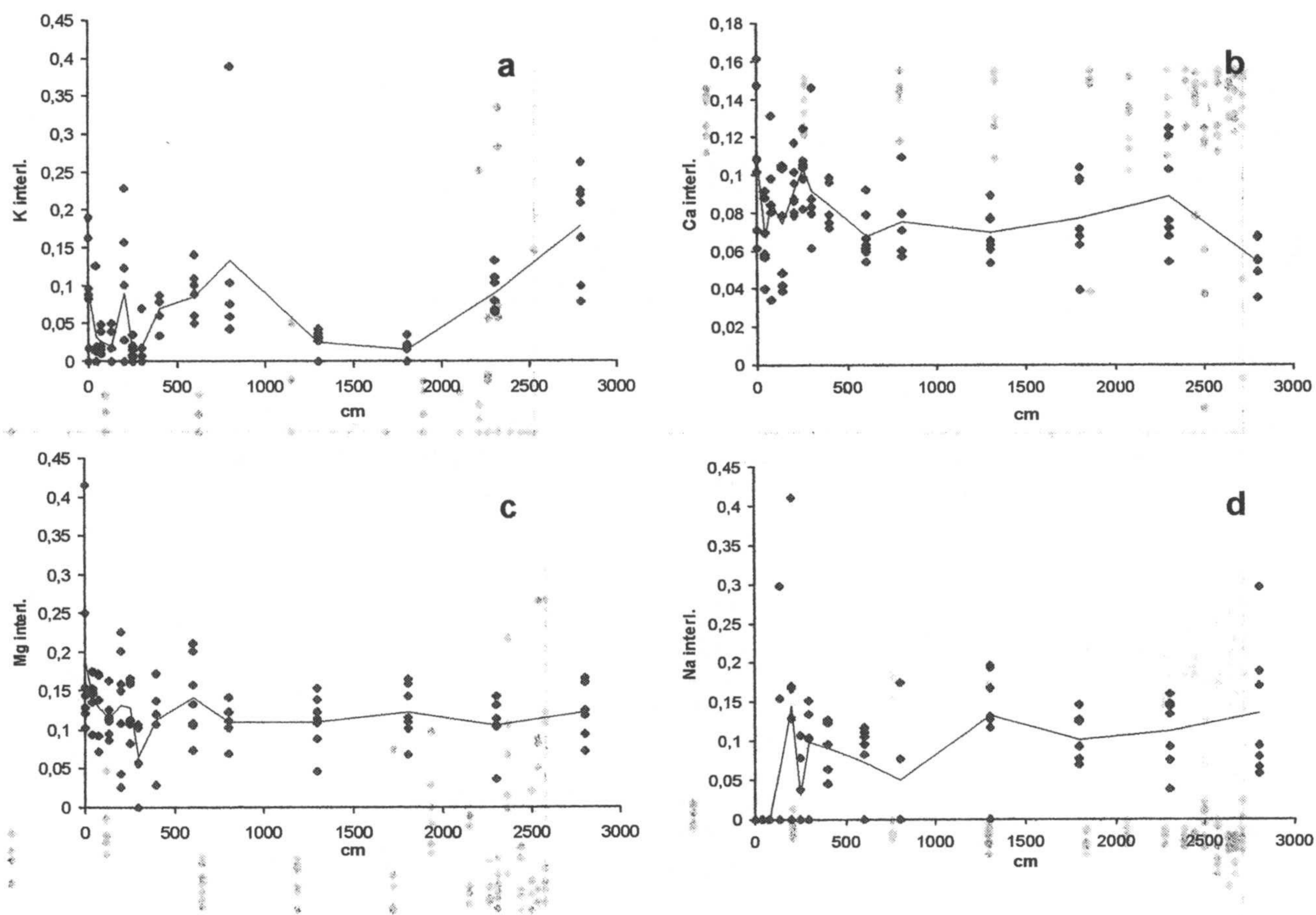


Figura 4.95. Diagramas de dispersión de los cationes interlaminares (a) K, (b) Ca, (c) Mg y (d) Na con respecto a la distancia al contacto (cm) a partir de los valores de microanálisis (para media celdilla unidad) de las partículas de esmectita correspondientes al perfil 1.

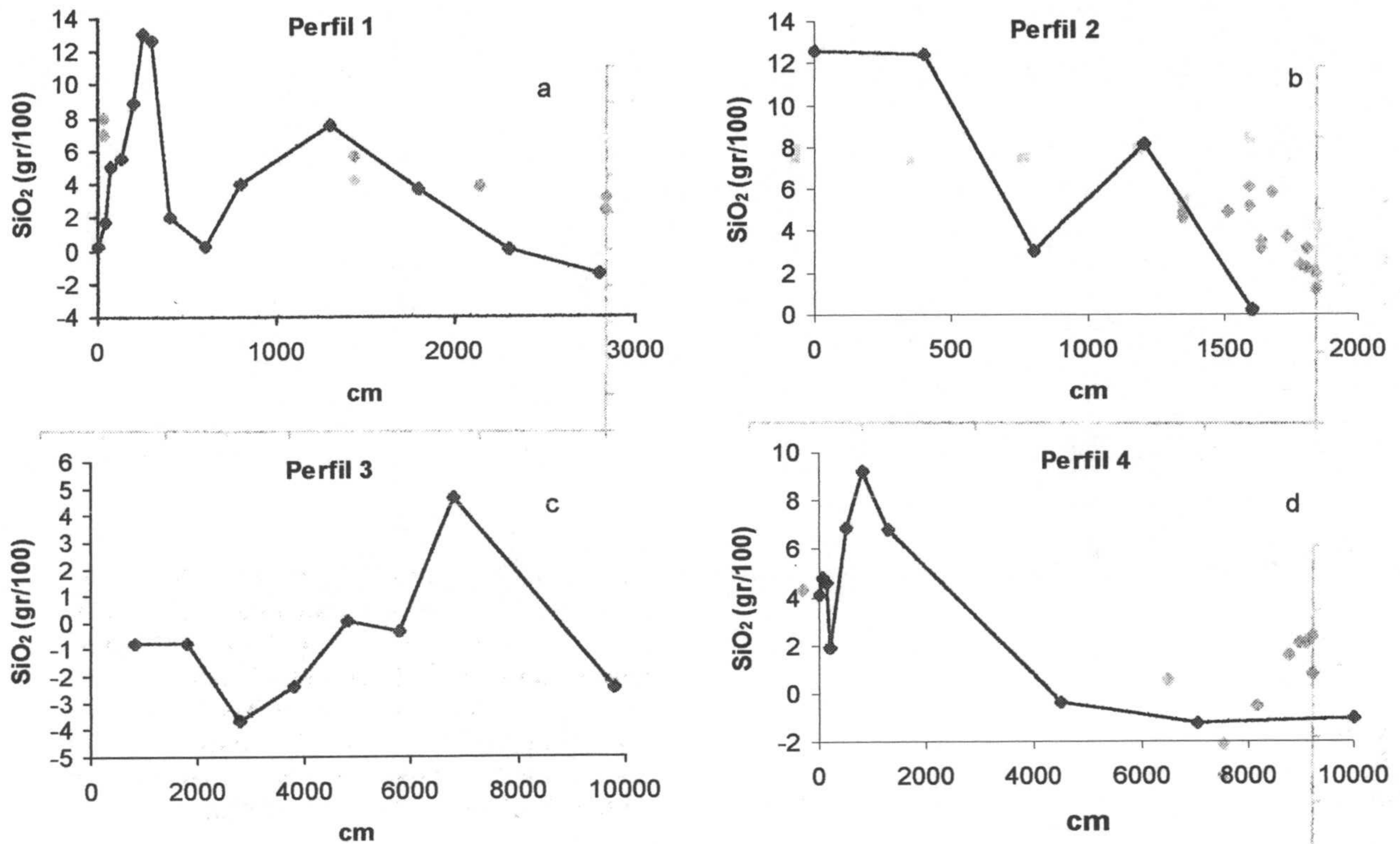


Figura 4.96. Porcentaje de pérdidas de SiO₂ (gr/100) a lo largo de los distintos perfiles. El balance de masa se ha realizado sobre el análisis de elementos mayoritarios obtenidos mediante FRX según el método de Barth (1948).

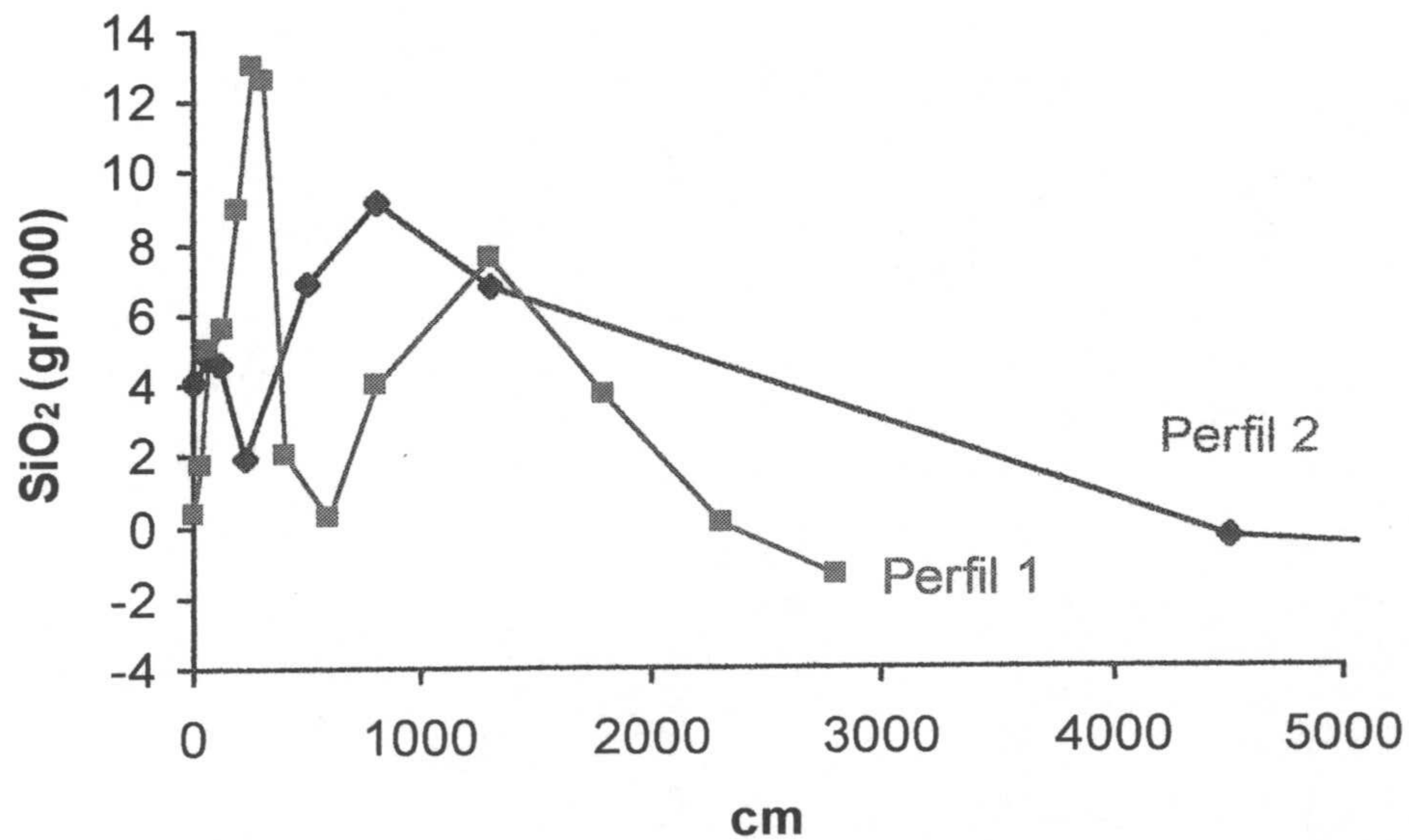


Figura 4.97. Comparación del porcentaje de pérdidas de SiO₂ (gr/100) de los perfiles 1 y 4 con la distancia al contacto (cm).

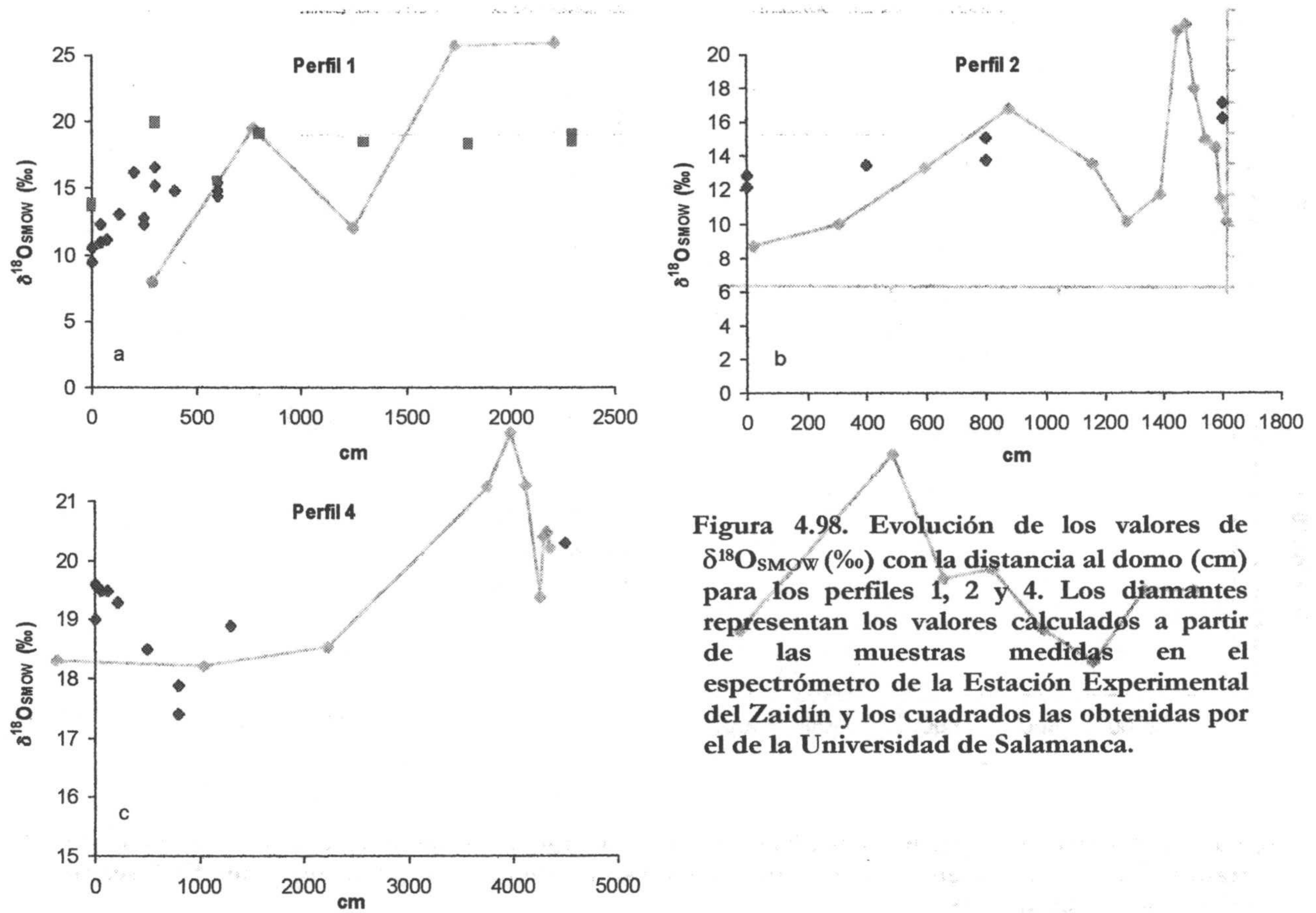
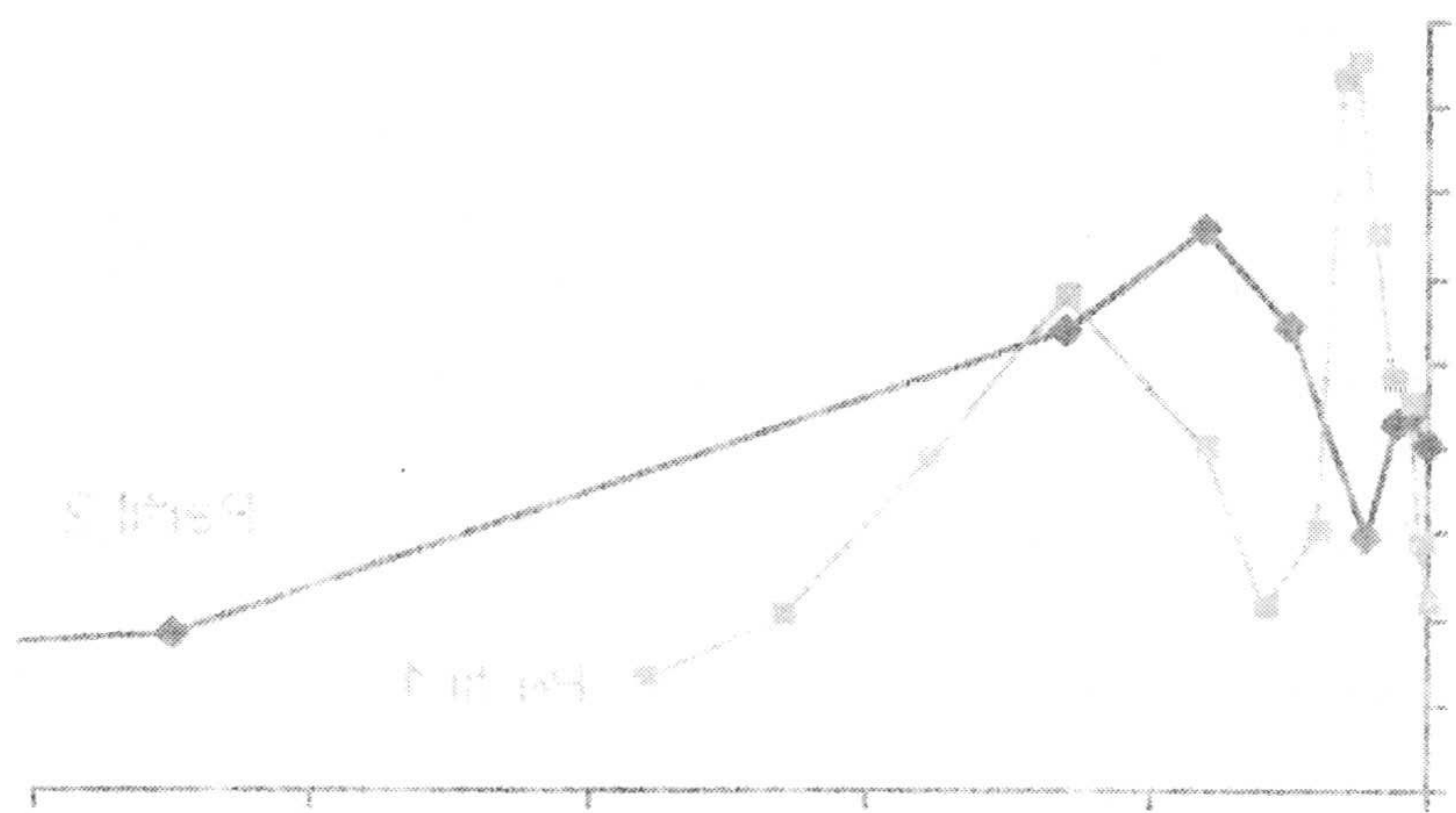


Figura 4.98. Evolución de los valores de $\delta^{18}O_{SMOW}$ (‰) con la distancia al domo (cm) para los perfiles 1, 2 y 4. Los diamantes representan los valores calculados a partir de las muestras medidas en el espectrómetro de la Estación Experimental del Zaidín y los cuadrados las obtenidas por el de la Universidad de Salamanca.



5. CONCLUSIONES

Capítulo 5

CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos propuestos en esta Memoria de Tesis Doctoral, y a la luz de los resultados obtenidos, se han establecido las siguientes conclusiones:

V.1 Frente ácido. El Toril

1. Existen cambios químicos y mineralógicos en la bentonita como consecuencia del avance de un lixiviado ácido.
2. Existe una movilización de REE desde la roca volcánica (análogo del contenedor) hacia la bentonita (análogo de la barrera).
3. En las proximidades de la zona de contacto entre la barrera y la roca volcánica existen importantes pérdidas de minerales silicatados y se produce la precipitación de alunita.
4. Las zonas de interfase (fracturas, microfracturas y zona de contacto bentonita-roca volcánica) son zonas preferentes para el avance de la alteración.

V.2 Efecto térmico. Cala del Tomate

1. Un incremento de temperatura en la barrera bentonítica provoca cambios isotópicos en la esmectita y algunos cambios químicos a nivel de elementos minoritarios.
2. El efecto de la temperatura no provoca cambios mineralógicos ni químicos a nivel de elementos mayoritarios diferentes de aquellos que se puedan dar en una zona de discontinuidad donde se favorece el aporte por percolación de fluidos.
3. El aumento de temperatura provoca una mayor penetración en la barrera de la zona de alteración producida por la movilidad de los fluidos en las zonas de discontinuidad.

V.3 Conclusiones generales

1. Los pH bajos favorecen la alteración del vidrio que contiene a los radionucleidos, así como de la barrera (esmectita→caolinita)
2. Los pH bajos favorecen la movilización de las especies radiogénicas
3. Las zonas de discontinuidad son zonas preferentes para el avance de las alteraciones

4. La temperatura aumenta el área de influencia de las alteraciones en las zonas de discontinuidad

6. REFERENCIAS

Capítulo 2

REFERENCIAS

- Aleixandre, V. (1949). Análisis térmico diferencial de algunas arcillas y caolines españoles. *Anales de Edafología y Fisiología Vegetal*, **8**, 631-662.
- Alpers, C.N., Rye, R.O., Nordstrom, D.K., White, L.D., y King, B.-S. (1992). Chemical, crystallographic and stable isotopic properties of alunite and jarosite from acid-hypersaline Australian lakes. *Chemical Geology*, **96**, 203-226.
- Altaner, S.P., Hower, J., Whitney, G., y Aronson, J.L. (1984). Model for K-bentonite formation: evidence for zone K-bentonites in the disturbed belt, Montana. *Geology*, **12**, 412-415.
- Altaner, S.P., e Ylagan, R.F. (1997). Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 517-533.
- Arribas, A. (1993). *Mapa geológico del distrito minero de Rodalquilar, Almería*. Instituto Tecnológico Geominero de España, Madrid.
- Arribas, A.Jr. (1993). The Rodalquilar Caldera Complex and Associated Gold-Alunite Deposits. *2nd Biennial SGA Meeting, Granada. Field Trip Guide Book*, 59-74.
- Arribas, A.Jr., Rytuba, J.J., Cunningham, C.G., Kelly, W.C., Rye, R.O., y Castroviejo, R. (1988). Rodalquilar deposits, Spain. First example of caldera-related epithermal gold mineralization in Europe: Part II, Ore

- Genesis (Abs.) *Geologic Society of America*, abstracts with programs, **20**, a351.
- Arribas, A.Jr., Rytuba, J.J., Rye, R.O., Cunningham, C.G., Podwysocki, M.H., Kelly, W.C., Arribas, A., McKee, E.H., y Smith, J.G. (1989). Preliminary study of the ore deposits and hydrothermal alteration in the Rodalquilar caldera complex, southeastern Spain. *U.S. Geological Survey*, Open-File Report 89-327, 39 pp.
- Arribas, A.Jr., Cunningham, C.G., Rytuba, J.J., Rye, R.O., Kelly, W.C., Podwysocki, M.H., McKee, E.H., y Tosdal, R.M. (1995). Geology, geochronology, fluid inclusions, and isotope geochemistry of the Rodalquilar gold alunite deposit, Spain. *Economic Geology*, **90**, 795-822.
- Augustin, V. (1973). Estudio geoquímico de las alteraciones de rocas volcánicas en el sector del Pozo de los Frailes, Cabo de Gata (Almería). Tesis Lic. 260 pp.
- Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Tesis doctoral Universidad de Granada (monografía nº 49).
- Barth, T. W. (1948). Oxygen in rocks: a basis for petrographic calculations. *Journal of Geology*, **56**, 60-61.
- Bellon, H. (1976). Séries magmatiques néogènes et quaternaires du pourtour de la Méditerranée occidentale, comparées dans leur cadre géochronométrique – implications géodynamiques. Tesis Doc., Univ. Paris Sur, Paris, France, 367 pp.
- Bellon, H., Guardia, P., y Mgne (1984). Les associations volcaniques du Miocène supérieur de la regions Oranaise (Algerie Occidentale). Conséquences géodynamiques. *Geologie Méditerranéenne*, **11**, 255-264.

- Bethke, P.M. (1984). Controls on base-and precious-metal mineralization in deeper epithermal environments. *U.S. Geological Survey, Open File Report*, 84-890, 40p.
- Bethke, C.M., Vergo, N., y Altaner, S.P. (1986). Pathways of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, **34**, 125-135.
- Betzler C., Brachert T.C., Braga J.C., y Martín J.M. (1997). Nearshore, temperature, carbonate depositional systems (lower Tortonian, Agua Amarga Basin, southern Spain): implications for carbonate sequence stratigraphy. *Sedimentary Geology*, **113**, 27-53.
- Betzler C., Brachert T.C., Braga J.C., y Martín J.M. (1998). Temperate carbonates in the Agua Amarga Basin (Miocene, Almería; SE Spain). 15th International Congress of Sedimentology. 277-292.
- Bish, D.L., y Aronson, J.L. (1993). Paleogeothermal and paleohydrologic conditions in silicic tuff from Yucca Mountain, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, **41**(2), 148-161.
- Boles, J.R., y Franks, S.G. (1979). Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, **49**, 55-70.
- Bordet P. (1985). *Le volcanisme miocène des Sierras de Gata et de Carboneras (Espagne du Sud-Est)*. Doc. et Trav. IGAL Paris **8**, 70 p.
- Borthwick, J., y Harmon, R. (1982). A note regarding ClF_3 as an alternative to BrF_5 for oxygen isotope analysis. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **46**, 1665-1668.
- Bouchet, A., Boisson, J.-Y., Kemp, S.J., Parneix, J.-C., Pellegrini, R., y Rochelle, C. (1999). Mineralogical and chemical changes due to

- volcanic intrusion into clay formations. *8th EC-NAWG Workshop, Strasbourg (F)*, en prensa.
- Braga J.C. y Martín J.M. (1996a). Geometries of reef advance in response to relative sea-level changes in a Messinian (uppermost Miocene) fringing reef (Cariatiz reef, Sorbas Basin, SE Spain). *Sedimentary Geology*, **107**, 61-81.
- Braga J.C., Martín J.M., Betzler C., y Brachert T.C. (1996b). Miocene temperate carbonates in the Agua Amarga Basin (Almería, SE Spain). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **9**(3-4): 285-296.
- Brindley, G.W., y Brown, G. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society 495 p.
- Brindley, G.W., y Lemaitre, J. (1987). Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals. In *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, A.C.D. Newman, ed., Mineralogical Society, London, 319-370.
- Brookins, D.G. (1984). Radioactive wastes (pp. 39-47). En *Geochemical Aspects of Radioactive Waste Disposal*. Springer-Verlag, New York.
- Buatier, M.D., Peacor, D.R., y O'Neil, J.R. (1992). Smectite-illite transition in Barbados accretionary wedge sediments: TEM and AEM evidence for dissolution/crystallization at low temperature. *Clays and Clay Minerals*, **40**, 65-80.
- Burst, J.F. (1959). Post-diagenetic clay mineral environment relationships in the Gulf Coast Eocene. *Clays and Clay Minerals*, **6**, 327-341.
- Caballero, E. (1982). Composición química y mineralógica de las bentonitas de la Serrata de Níjar (Almería), Tesis Lic. 198 p.

- Caballero, E. (1985). Quimismo del proceso de bentonitización en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería), Tesis Doc, Univ. Granada, Granada, Spain, 338 pp.
- Caballero, E., Fernandes Pôrto, M.J., Linares, J., y Reyes, E. (1983). Las bentonitas de la Serrata de Níjar (Almería). Mineralogía, geoquímica y mineralogénesis. *Estudios Geológicos*, **39**, 121-140.
- Caballero, E., Reyes, E., Yusta, A., Huertas, F., y Linares, J. (1985a). Las bentonitas de la zona sur de Cabo de Gata, Almería. Geoquímica y mineralogía. *Acta Geológica Hispánica*, **20**, 267-287.
- Caballero, E., Reyes, E., Linares, J., y Huertas, F. (1985b). Hydrothermal solutions related to bentonite genesis, Cabo de Gata Region, Almería, SE Spain. *Mineralogica et Petrographica Acta*, **29-A**, 187-196.
- Caballero, E., Reyes, E., Huertas, F., Yáñez, J., y Linares, J. (1986). Elementos traza en las bentonitas de Almería. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **9**, 63-70
- Caballero, E., Reyes, E., Huertas, F., Linares, J., y Pozzuoli, A. (1991). Early-stage smectites form pyroclastic rocks of Almería (Spain). *Chemical Geology*, **89**, 353-358.
- Caballero, E., Reyes, E., Delgado, A., Huertas, F., y Linares, J. (1992). The formation of bentonite: mass balance effects. *Applied Clay Science*, **6**, 265-276.
- Clauer, N. (1998). Isotopic constraints to the illitization process in progressively buried diagenetic volcano-sedimentary rocks. *Proceedings of the 2nd Mediterranean Clay Meeting*, Aveiro, **1**, 1-7.
- Colten-Bradley, V.A. (1987). Role of pressure in smectite dehydration-effects on geopressure and smectite-to-illite transformation. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **71**(11), 1414-1427.

- Crovoisier, J.-L., Honnorez, J., y Eberhart, J.P. (1987). Dissolution of basaltic glass in seawater: mechanism and rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2977-2990.
- Crovoisier, J.-L., Honnorez, J., Fritz, B., y Petit, J.-C. (1992). Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland: laboratory study and modelling. *Applied Geochemistry*, **1**, 55-81.
- Cuadros, J. (1994). Estudio cinético experimental de la transformación de esmectita en illita. Tesis Doc., Universidad de Granada, 137p.
- Cuadros, J., y Linares, J. (1996). Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 439-453.
- Cuadros, J., y Altaner, S. (1998). Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: Constraints on the smectite-to-illite transformation mechanism. *American Mineralogist*, **83**, 762-774.
- Cuadros, J., Caballero, E., Huertas, F.J., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, J., y Linares, J. (1999). Experimental alteration of volcanic tuff: smectite formation and effect on ^{18}O isotope composition. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 769-776.
- Cuevas, J., Leguey, S., y Medina, J.A. (1986). The formation of chert, jasper and quartz rocks from hydrothermal alteration and weathering of volcanic rocks in Rodalquilar (Almería, SE of Spain). En *Proc. Int. Meeting "Geochemistry Earth Surface and Processes Mineral Formation"*, Rodríguez-Clemente, R., y Tardy, Y., eds., CSIC-CNRS, 849-861.
- Cunningham, C.G., Arribas, Jr.A., Rytuba, J.J., y Arribas, A. (1990). Mineralized and unmineralized calderas in Spain: Part I, evolution of the Frailes Caldera. *Mineralium Deposita*, **25** (suppl), 21-28.

- Dabrio, C.J., y Martín, J.M. (1978). Los arrecifes mesinienses de Almería (S.E. de España). *Cuadernos de Geología*, **8/9**, 83-103.
- Dabrio, C.J., Esteban, M., y Martín, J.M. (1981). The coral reef of Níjar, messinian (uppermost miocene). Almería Province, S.E. Spain. *Journal Sedimentary Petrology*, **51**, 521-539.
- Dabrio, C.J., Martín, J.M., y Megías, A.G. (1985). The tectosedimentary evolution of mio-pliocene reefs the province of Almería. En *Excursion Guidebook*, Milá, M.D., y Rosell, J., eds. 6th European Regional Meeting of Sedimentologists, Lleida, Spain, 269-305.
- Davis, J.C. (1986). *Statistics and data analysis in geology*. Wiley, J. and Sons ed., 2nd edition, 646 p.
- De La Fuente, S. (2000). Estudio experimental de la formación de un interestratificado esmectita-ilita por alteración hidrotermal de una toba volcánica. Tesis Doc., Universidad de Granada, 189p.
- De Putter, T., Bernard, A., Perruchot, A., Nicaise, D., y Dupuis, C. (2000). Low-temperature acid weathering in Newhaven, Sussex, United Kingdom, and its application to theoretical modeling in radioactive waste-diposal sites. *Clays and Clay Minerals*, **40**(2), 238-246.
- Delgado, A. (1993). Estudio isotópico de los procesos diagenéticos e hidrotermales relacionados con la génesis de bentonitas (Cabo de Gata, Almería). Tesis Doc. Univ. Granada, 413 p.
- Delgado, A., Caballero, E., Reyes, E. (1993). Bentonite deposits at Cabo de Gata (Almeria, Spain). *2nd Biennial SGA Meeting, Granada. Field Trip Guide Book*, 81-100.

- Di Battistini, G., Toscani, L., Iaccarino, S., y Villa, I.M. (1987). K/Ar ages and the geological setting of calc-alkaline volcanic rocks from Sierra de Gata, SE Spain. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*, **H8**, 337-383.
- Dickin, A.P. (1981). Hydrothermal leaching of rhyolite glass in the environment has implications for nuclear waste disposal. *Nature*, **294**, 342-347.
- Dong, H., Peacor, D.R., y Freed, R.L. (1997). Phase relations among smectite, R1 illite-smectite, and illite. *American Mineralogist*, **82**, 379-391.
- Eberl, D.D. (1986). Sodium-Potassium ion exchange during smectite diagenesis. A theoretical discussion. *Studies in Diagenesis, U.S. Geological Survey Bulletin* 1578, 363-368.
- Eberl, D.D., Srodon, J., y Northrop, H.R. (1986). Potassium fixation in smectite by wetting and drying. In *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, Davis, J.A., and Hayes, K.F., ed., Amer. Chem. Soc. Symp., **323**, 296-326.
- Eberl, D.D., Velde, B., y McCormick, T. (1993). Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals*, **28**, 49-60.
- Elliott, W., y Matisoff, G. (1996). Evaluation of kinetic models for the smectite to illite transformation. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 77-87.
- Elliot, W.C., Edenfield, A.M., Wampler, J.M., Matisoff, G., y Long, P.E. (1999). The kinetics of the smectite to illite transformation in cretaceous bentonites, Cerro Negro, New Mexico. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 286-296.
- Eslinger, E.V., y Yeh, H-W. (1986). Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of Cretaceous bentonites and shales from the Disturbed Belt, Montana. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 59-68.

- Essene, E., y Peacor, D. (1995). Clay mineral thermometry – A critical perspective. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 540-553.
- Esteban, M. (1979). Significance of the upper miocene coral reef of the western Mediterranean. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol*, **29**, 169-188.
- Esteban, M. (1988). Miocene reefs in western Mediterranean (abs.) *American Association Petroleum Geologists Bulletin*. **72**, 182.
- Esteban, M., y Giner, J. (1980). Messinian coral reefs and erosion surfaces in Cabo de Gata (Almería, southeastern Spain). *Acta Geológica Hispánica*, **15**, 97-104.
- FEBEX. (1997). Full-scale Engineered Barriers Experiment in crystalline host rock. Etapa preoperacional; informe de síntesis. *ENRESA*, publicación técnica n° 09/97.
- Fernández Soler, J.M. (1987). Análisis e interpretación de los materiales volcánicos del Cerro de los Frailes (Cabo de Gata, Almería). *Estudios Geológicos*, **43**, 359-366.
- Fernández Soler, J.M. (1992). El volcanismo calco-alcalino de Cabo de Gata (Almería). Estudio volcanológico y petrológico. Tesis Doc., Universidad de Granada, 243p.
- Fernández Soler, J.M. (1998). Informe geológico de los sectores de Morrón de Mateo y Cala del Tomate. Informe Proyecto BARRA.
- Fernández Soler, J.M., y Muñoz, M. (1988). Algunos modelos de facies en el volcanismo de Cabo de Gata: importancia de las emisiones "multi-vent" en una zona calco-alcalina. II Congreso Geol. España, simposio sobre volcanismo, Granada, 397-404.
- Fisher R.V. y Schmincke H-U. (1984). *Pyroclastic Rocks*. Springer-Verlag.

- Foscolos, A.E., y Kodama, H. (1974). Diagenesis of clay minerals from lower Cretaceous shales of northeastern British Columbia. *Clays and Clay Minerals*, **22**, 319-336.
- Foster, M. (1960). Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *U.S. Geological Survey, Professional Paper*, **354 B**, 11-43.
- Franseen, E.K., Goldstein, R.H., y Farr, M.R. (1998). Quantitative controls on location and architecture of carbonate depositional sequences: upper miocene, Cabo de Gata region, SE Spain. *Journal of Sedimentary Research*, **6**, 283-298.
- Franseen, E.K., y Manckiewicz, C. (1991). Depositional sequences and correlation of middle (?) to upper miocene carbonate complexes, Las Negras and Níjar areas, southeastern Spain. *Sedimentology*, **38**, 871-898.
- Friedrich, G. (1960). Petrographische und erzmikroskopische beobachtungen an der goldlagerstätte Rodalquilar. Prov. Almería/Spainien. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abb.*, **94**, 208-227.
- Fúster, J.M., Aguilar, M.J., y García, A. (1965). Las sucesiones volcánicas en la zona del Pozo de los Frailes dentro del volcanismo cenozoico del Cabo de Gata (Almería). *Estudios Geológicos*, **21**, 199-222.
- González García, S., y Martín Vivaldi, J.L. (1949). Caracterización y propiedades de una bentonita de Almería. *Anales de Edafología y Fisiología Vegetal*, **8**, 567-582.
- Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A., y Baronnet, A. (1993). The beidellite-saponite series: an experimental approach. *European Journal of Mineralogist*, **5**, 623-635.
- Griffen, D.T. (1999). Quantitative phase analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction using artificial neural networks. I. Feasibility study with calculated powder patterns. *Clay Minerals*, **34**, 117-126.

- Hernández, J., Larouziere, F.D., de Bolze, J., y Bordet, P. (1987). Le magmatisme néogène bético-rifain et le couloir de décrochement trans-Alboran. *Bull. Soc. Geol. France* (8)3, n.2, 257-267.
- Hernández, J., y Bellon, H. (1985). Chronologie K-Ar du volcanisme miocène du Rif Oriental (Maroc): Implications tectoniques et magmatologiques. *Rev. Geol. Dyn. Et geogr. Phys.* **26**, 85-94.
- Hidaka, H., y Gauthier-Lafaye, F. (2000). Redistribution of fissiogenic and non-fissiogenic REE, Th and U in and around natural fission reactors at Oklo and Bangombé, Gabon. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **64**(12), 2093-2108.
- Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M. y Perry, E.A. (1976). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: I. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin*, **87**, 725-737.
- Huang, W.H., Longo, J.M., y Pevear, D.R. (1993). An experimental derived kinetic model for the smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 162-177.
- Huertas, F.J., y Linares, J. (1975). Métodos de análisis de rocas y minerales. *Informe Interno*. Estación Experimental del Zaidín, Granada.
- Huertas, F.J., Huertas, F., y Linares, J. (1991). Evaluación de las fases no cristalinas en cerámicas arqueológicas por DRX. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **14**, 71-78.
- Huertas, F.J., Cuadros, J., y Linares, J. (1995). Modelling of potassium exchange in a natural, polyionic montmorillonite under hidrotermal conditions. *Applied Geochemistry*, **10**, 347-355.
- I.G.M.E. (1981). Mapa Geológico de España, 2ª serie (MAGNA); hoja 1060 a escala 1:50000 (El Pozo de los Frailes).

- Inoue, A., Velde, V., Meunier, A., y Touchard, G. (1988). Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system. *American Mineralogist*, **73**, 1325-1334.
- Instituto de Cartografía de Andalucía (1997). Mapa topográfico de Andalucía. 1:10000. Mosaico Raster. Junta de Andalucía, Consejería de obras públicas y transportes, eds., cd-rom.
- Jennings, S., y Thompson, G.R. (1986). Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado river delta, southern California. *Journal of Sedimentary Petrology*, **56**, 89-98.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1974). *Selected powder diffraction data for minerals*. 833p.
- Kamei, G., Yusa, Y., y Arai, T. (2000). A natural analogue of nuclear waste glass in compacted bentonite. *Applied Geochemistry*, **15**, 141-155.
- Ko, J., y Hesse, R. (1992). Illite/smectite diagenesis in overpressured and normally pressured environments, Beaufort-Mackenzie Basin, Arctic Canada. In *Water-Rock Interaction*. (ed. Kharaka and Maest), pp 1173-1176. Balkema, Rotterdam.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., y Streckeisen, R., *et al.* (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal Petrology*, **27**, 745-750.
- Le Maitre, R.W. (ed.), (1989). *A classification of igneous rocks and glossary of terms*, Blackwell, Oxford. 193 p.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecchi, G., Pochini, A. y Linares, J. (1983). Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: a stable isotope study. *Clay Minerals*, **18**, 227-238.

- Linares, J. (1963). *Las bentonitas de Almería: estudio mineralógico y técnico*. Tesis Doc., Univ. Granada, 169 p.
- Linares, J. (1985). The Process of Bentonite Formation in Cabo de Gata, Almería, Spain. *Mineralogica et Petrographica Acta*, **29-A**, 17-33.
- Linares, J., Huertas, H., Reyes, E., Terrer, A., Puy, J.L., Augustín, V., y Martínez, J.J. (1972). Bentonite deposits of Cabo de Gata, Almería, SE Spain. *Guía de Campo, Int. Clay Conf. Madrid*, 1/III, 44-59.
- Linares, J., Caballero, E., Reyes, E., y Huertas, F. (1987). Trace element mobility in bentonite formation. In *The practical applications of trace elements and isotopes to environmental biogeochemistry and mineral resources evaluation*. Hurst, R.W., Davis, T.E., y Augustithis, S.S., ed., Theophrastus Publications, S.A., Athens, 233-250.
- Linares, J., Huertas, F., Reyes, E., Caballero, E., *et al.* (1993). Investigación de bentonitas como materiales de sellado para almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. *Publicación técnica 01/93. ENRESA*. 325p.
- Lodder, W. (1966). Gold-alunite deposits and zonal wall-rock alteration near Rodalquilar, SE Spain. Tesis Doc. Univ. Ámsterdam, 93 p.
- López Ruiz, J., y Rodríguez Badiola, E. (1980). La región volcánica neógena del sureste de España. *Estudios Geológicos*, **36**, 5-63.
- Mackenzie, R.C. (1957). The montmorillonite, DTA. Curve (I). *Bull. Gr. Franc. Argiles.*, **9**, 7-15.
- Mackenzie, R.C. (1970). Simple phyllosilicates based on gibbsite- and brucite-like sheets. In *Differential Thermal Analysis, Vol 1. Fundamental Aspects*, R.C. Mackenzie, ed., Academic Press, London and New York, 504-514.

- Magonthier, M.-C., Petit, J.-C., y Dran, J.-C. (1992). Rhyolitic glasses as natural analogues of nuclear waste glasses: behaviour of an Icelandic glass upon natural aqueous corrosion. *Applied Geochemistry*, **1**, 83-93.
- Martín, J.M., Braga, J.C., y Rivas, P. (1989). Coral succession in upper tortonian reefs in SE Spain. *Lethaia*, **22**, 271-286.
- Martín, J.M., y Braga, J.C. (1990). Arrecifes mesinienses de Almería. Tipologías de crecimiento, posición estratigráfica y relación con las evaporitas. *Geogaceta*, **7**, 66-68.
- Martín, J.M., Braga, J.C., y Riding, R. (1993). Siliciclastic stromatolites and thrombolites, late miocene, S.E. Spain. *Journal of Sedimentary Petrology*, **63**, 131-139.
- Martín, J.M y Braga, J.C. (1994). Messinian events in the Sorbas Basin in southeastern Spain and their implications in the recent history of the Mediterranean. *Sedimentary Geology*, **90**, 257-268.
- Martín, J.M., Braga, J.C., Betzler, C., y Brachert, T.C. (1996). Sedimentary model and high-frequency cyclicity in a Mediterranean, shallow-shelf, temperate-carbonate environment (uppermost Miocene, Agua Amarga Basin, Southern Spain). *Sedimentology*, **43**, 263-277.
- Martín Ramos, J.D. (1990). Programa de control y análisis del difractor de rayos X. Dep. Leg. M-11719.
- Martín Vivaldi, J.L., Cano, y Fonboté, J.M. (1956). The bentonites from the volcanic region of Cabo de Gata, Almería. *Clays and Clay Minerals*. Nat. Research. Council Publication **456**, 181-184.
- Martín Vivaldi, J.L., Sierra, J., y Leal, J. (1971). Some aspects of the mineralization and wall-rock alteration in the Rodalquilar goldfield, Spain. *Soc. Mining, Geol. Japan Spec.*, **2**, 145-152.

- Martínez, J.A., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., y Linares, J. (1998b). Estudio de un posible efecto redox sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata, Almería. Informe interno CSIC, 18 p.
- Martínez, J.A., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., y Linares, J. (1998c). Estudio del efecto del efecto presión sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata, Almería. Informe interno CSIC, 59 p.
- Martínez, J.A., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., y Linares, J. (1998d). Estudio del efecto de un frente ácido sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata, Almería. Informe interno CSIC, 22 p.
- Martínez, J.A., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., y Linares, J. (2000a). Degradación de un material arcilloso por percolación de soluciones ácidas. *XXª Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía*, 67-69.
- Martínez, J.A., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., y Linares, J. (2000b). Efecto de un domo volcánico sobre la bentonita de Cala del Tomate (Almería). *XXª Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía*, 71-74.
- Moore, D.M., y Reynolds, R.C. Jr. (1989). *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press. 332p.
- Moot, Hay, y Anderson, (1984). The backfilling and sealing of radioactive waste repositories. 2 vols. *Comisión Com. Europeas*. Bruselas.
- Moreau-Le Golvan, Y., y Michelot, J-L. (1997). Stable isotope contents of porewater in a claystone formation (Tournemire, France): assessment of extraction technique and preliminary results. *Applied Geochemistry*, **12**, 739-745.

- Nadeau, P.H., y Reynolds, R.C. (1981). Burial and contact metamorphism in the Mancos shale. *Clays and Clay Minerals*, **29**, 249-259.
- Newman, A.C.D., y Brown, G. (1987). The chemical constitution of clays. En *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, A.C.D. Newman, ed., *Mineralogical Society*, London, 1-128.
- Nieto, F., Ortega-Huertas, M., Peacor, D.R., y Arostegui, J. (1996). Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Cantabrian basin. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 304-323.
- P.A.G.I.S. (1988). Performance Assessment of Geological Isolation System for radioactive waste. *Commission of the European Community*, EUR 11775 EN, 60-115.
- Páez Carrión, A., y Sánchez Soria, P. (1965). Vulcanología del Cabo de Gata, entre San José y Vela Blanca. *Estudios Geológicos*, **21**, 223-246.
- Pearson, M.J., y Small, J.S. (1988). Illite-smectite diagenesis and paleotemperatures in northern North Sea Quaternary to Mesozoic shale sequences. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 109-132.
- Pelayo, M., y Pérez del Villar, L. (1999a). Caracterización geoquímica de las bentonitas de los yacimientos de la Cala del Tomate y El Toril: implicaciones para la movilización de determinados elementos y compuestos químicos. Informe interno CIEMAT, 14 p.
- Pelayo, M., Villar, M.V., Fernández, A.M., y Pérez del Villar, L. (1999b). Estudio mineralógico, geoquímico, físico-mecánico y de las aguas intersticiales de muestras procedentes de los yacimientos bentoníticos de Morrón de Mateo, Pozo Usero, El Toril, San José y El Corralete. Informe interno CIEMAT, 38 p.

- Pelayo, M., Martínez, J.A., y Pérez del Villar, L. (2000). Effects of Acid Solutions on the Mineralogical and Geochemical Characteristics of the Bentonite from the "El Toril" Deposit (Almería, Spain). Madeira conference. En prensa.
- Pellegrini, R., Lombardi, S., Rochelle, C., Boisson, J.Y., y Parneix, J.C. (1999). Thermal effects of clay barrier materials: stress related effects. *8th EC-Natural Analogue working Group Meeting*.
- Perry, E.A. jr., y Hower, J. (1970). Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays and Clay Minerals*, **18**, 165-177.
- Philpotts, A.R. (1990). Trace element fractionation by magmas. En *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology*, A.R. Philpotts, ed., Prentice Hall, New Jersey, 267-272.
- Pickthorn, W.J., y O'Neil, J.R. (1985). ^{18}O relations in alunite mineral: potential single-mineral thermometer (abst.). *Geol. Soc. of America, Abstracts with Programs*, **17**(7), 686p.
- Pollastro, R.M. (1993). Considerations of the illite-smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocene to Mississippian age. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 119-133.
- Pourcelot, L., y Gauthier-Lafaye, F. (1999). Hydrothermal and supergene clays of the Oklo natural reactors: conditions of radionuclide release, migration and retention. *Chemical Geology*, **157**, 155-174.
- Pusch, R. (1982). Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na-bentonite. *Can. Geotech. J.*, **19**, 381-387.
- Pusch, R., y Carlsson, T. (1985). The physical state of Na-smectite used as barrier component. *Eng. Geol.*, **21**, 257-265.

- Puy, J.L., Huertas, F., y Linares, J. (1974). Estudio geoquímico de las alteraciones de rocas volcánicas en el sector de Rodalquilar, Cabo de Gata, Almería. *Estudios Geológicos*, **30**, 337-345.
- Pytte, A.M. (1982). *The kinetics of the smectite to illite reaction in contact metamorphic shales*. M. S. Thesis, Dartmouth College.
- Pytte, A.M., y Reynolds, R.C. (1989). The thermal transformation of esmectite to illite. In *Thermal history of sedimentary basins: Methods and case history*. (ed. N. D. Naesser and T. H. McCulloh), Springer-Verlag, p. 133-140.
- Ramseyer, K., y Boles, J.R. (1986). Mixed-layer illite/smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joaquin Basin, California. *Clays and Clay Minerals*, **34**, 115-124.
- Rettke, R.C. (1981). Probable burial diagenetic and provenance effects on Dakota group clay mineralogy, Denver basin. *Journal of Sedimentary Petrology*, **51**, 541-551.
- Reyes, E. (1977). Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte del Cabo de Gata (Almería). Tesis Doc. Univ. Granada, 650 p.
- Reyes, E., Huertas, F., y Linares, J. (1974). Alteraciones de rocas volcánicas a montmorillonita en el sector de las Negras, Almería. *Estudios Geológicos*, **30**, 327-336.
- Reyes, E., Huertas, F., y Linares, J. (1978a). Bentonitas de Andalucía (España): yacimientos hidrotermales del norte de Rodalquilar (Almería). I Congreso Int. Bentoniti, **I**, 125-147.
- Reyes, E., Huertas, F., y Linares, J. (1978b). Génesis y geoquímica de esmectitas de Andalucía, España. I Congreso Int. Bentoniti, **I**, 149-173.
- Reyes, E., Huertas, F., y Linares, J. (1979a). Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte de Cabo de Gata (Almería). IV.- Área de Pozo Usero. *Estudios Geológicos*, **35**, 355-362.

- Reyes, E., Huertas, F., y Linares, J. (1979b). Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte de Cabo de Gata (Almería).V.- Área de los Trancos. *Estudios Geológicos*, **35**, 363-370.
- Reyes, E., Huertas, F., y Linares, J. (1979c). Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte de Cabo de Gata. VI.- Área del Jayón. *Estudios Geológicos*, **32**, 61-66.
- Reyes, E., Huertas, F., y Linares, J. (1980a). Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte de Cabo de Gata (Almería).VII.- Área del Rincón de las Caleras. *Tecniterrae*, **33**, 6-13.
- Reyes, E., Huertas, F., y Linares, J. (1980b). Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte de Cabo de Gata (Almería).VIII.- Área de las Hortichuelas, Bornos, Plomo-Cala Montoya y Agua Amarga. *Tecniterrae*, **35**, 7-16.
- Reyes, E., Huertas, F., y Linares, J. (1981a). Bentonitas de Andalucía, España: yacimientos hidrotermales del norte de Rodalquilar, Almería. *Int. Congr. Bentonitas*, 125-147.
- Reyes, E., Huertas, F., y Linares, J. (1981b). Génesis y geoquímica de bentonitas de Andalucía, España. *Int. Congr. Bentonitas*, 149-173.
- Reyes, E., Caballero, E., Huertas, F., y Linares, J. (1987). Bentonite deposits from Cabo de Gata region, Almería, Spain. *Field Book Guide. Euroclay-87, Excursion A*:9-32.
- Richardson, S.M., y McSween, H.Y.Jr. (1989). The crust and mantle as a geochemical system. En *Geochemistry, Pathways and Processes*. Richardson & McSween, eds., Prentice Hall, New Jersey, 327-373.
- Riding, R., Martín, J.M., y Braga, J.C. (1991). Coral-stromatolite reef framework, upper miocene, Almería, Spain. *Sedimentology*, **38**, 799-818.

- Rye, R.O. (1993). The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment: the stable isotope perspective. *Economic Geology*, **88**, 733-753.
- Rye, R.O., Bethke, P.M., y Wasserman, M.D. (1989). Diverse origins of alunite and acid sulfate alterations: stable isotope systematics. *U.S. Geological Survey, Open-File Report*, 89-5, 33p.
- Rye, R.O., Stoffregen, R.E., y Bethke, P.M. (1990). Stable isotope systematics and magmatic and hydrothermal processes in the Summitville, Co gold deposit. *U.S. Geological Survey, Open-File Report*, 90-626.
- Rye, R.O., Bethke, P.M., y Wasserman, M.D. (1991). The stable isotope geochemistry of acid-sulfate alteration and vein forming alunite. *U.S. Geological Survey, Open-File Report*, 91-257.
- Rye, R.O., Bethke, P.M., y Wasserman, M.D. (1992). The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **87**(2), 225-262.
- Rytuba, J.J., Arribas, A.Jr., Cunningham, C.G., Podwysocki, M.H., McKee, E.H. y Arribas, A.Sr. (1988). Rodalquilar deposits, Spain, first example of caldera-related epithermal gold mineralization in Europe: Part I, Caldera evolution (abs.) *Geological Society of America, abstracts with programs*, **20**, A351.
- Rytuba, J.J., Arribas, Jr.A., Cunningham, C.G., McKee, E.H., Podwysocki, M.H., Smith, J.G., Kelly, W.C., y Arribas, A. (1990). Mineralized and unmineralized calderas in Spain; Part II, evolution of Rodalquilar caldera complex and associated gold-alunite deposits. *Mineral. Deposita*, **25** (suppl), 29-35.
- Savin, S.M., y Lee, M. (1988). Isotopic studies of phyllosilicates. *Review in Mineralogy*, **19**, 189-223.

- Serrano, F. y González Donoso, J.M. (1989). Cronoestratigrafía de la sucesión volcánico-sedimentaria del área de Carboneras (Sierra de Gata, Almería). *Rev. Sociedad Geológica de España*, **2**, 143-151.
- Shapiro, L. (1975). *Rapid Analysis of Silicate, Carbonate, and Phosphate Rocks*. U.S. Geological Survey Bulletin, 1401 p.
- Shelley, D. (1993). *Igneous and metamorphic rocks under the microscope*. Chapman and Hall, London, 445 p.
- Sheppard, S.M.F., y Gilg, H.A. (1996). Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals*, **31**, 1-24.
- Środoń, J., y Eberl, D.D. (1984). Illite. En: *Micas, Review in Mineralogy*, vol. 13, S.W. Bailey, ed., *Mineralogical Society of America*, Washington, D.C. pp. 495-544.
- Stoffregen, R. (1987). Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado. *Economic Geology*, **82**, 1575-1591.
- Stoffregen, R.E., Rye, R.O., y Wasserman, M.D. (1994). Experimental studies of alunite: I. ^{18}O - ^{16}O and D-H fractionation factors between alunite and water at 250-450°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 903-916.
- Toscani, L., Venturelli, G., Barbieri, M., Capedri, S., Fernández Soler, J.M., y Oddonne, M. (1990). Geochemistry and Petrogenesis of two-pyroxene andesites from Sierra de Gata (Almería). *Mineralogy and Petrology*, **41**, 199-213.
- Velde, B. (1977). Clays and Clay Minerals. En: *Natural and Synthetic Systems. Developments in Sedimentology*, vol. 21. Elsevier Scientific Publishing Company.

- Vennemann, T.W., Muntean, J.L., Kesler, S.E., y O'Neil, J.R. (1993). Stable isotope evidence for magmatic fluids in the Pueblo Viejo epithermal acid sulphate Au-Ag deposit, Dominican Republic. *Economic Geology*, **88**, 55-71.
- Wasserman, M.D., Rye, R.O., Bethke, P.M., y Arribas, A.Jr. (1992). Methods for separation and total stable isotope analysis of alunite. *U.S. Department of the Interior Geological Survey, Open-File Report 92-9*, 14 pp.
- Weaver, C.E., y Pollard, L.D. (1973). The chemistry of clay minerals. En *Developments in Sedimentology*, **15**, Elsevier, 213p.
- Whynot, J.D., Moore, D.W., y Thomas, T.T. (1984). Mineralogical and chemical alterations in illite/smectite from Wilcox shales during burial. *Transactions-Gulf Coast Association of Geological Societies*, **34**, 287-292.
- Wilson, M.J. (1987). *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie, Glasgow. 308 p.
- Yau, Y., Peacor, D.R., Essene, E.J., Lee, J.H., Kuo, L., y Cosca, M.A. (1987). Hydrothermal treatment of smectite, illite and basalt to 460°C: comparison of natural with hydrothermal formed clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, **35**, 241-250.
- Yeh, H-W, y Savin, S.M. (1977). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 3. O-isotope evidence. *Geological Society of America Bulletin*, 1321-1330.
- Zeck, H.P., Maluski, H., y Kristensen, A.B. (2000). Revised geochronology of the Neogene calc-alkaline volcanic suite in Sierra de Gata, Alborán volcanic province, SE Spain. *Journal of the Geological Society*, **157**, 71-81.

Zielinski, R.A. (1980). Stability of glass in the geologic environment: some evidence from studies of natural silicate glasses. *Nuclear Technology*, **15**, 197-200.



7. ANEXOS

Tabla 4.1. Mineralogía de la muestra total (%) a lo largo del perfil de El Toril.

Muestra	distancia (cm)	Cristob.	Cuarzo	Fd-K	Filosil.	Alunita	Jarosita	Otros
T-12	-3	0	12	22	0	25	18	23
T-13	0	0	0	0	0	100	0	0
T-1	180	2	14	14	39	10	11	10
T-2	290	11	10	10	64	5	0	0
T-3	400	25	8	14	45	8	0	0
T-4	530	16	16	15	33	8	5	7
T-5	640	0	23	12	21	9	1	34
T-6	730	0	13	11	22	10	3	41
T-7	960	0	10	10	21	17	25	17
Muestras fuera del perfil								
T-9	-	8	6	12	38	7	0	29
T-10	-	T	14	25	19	10	5	27
T-11	-	T	9	7	51	4	3	26

Tabla 4.2. Mineralogía de la fracción <math> < 20\mu\text{m}</math> (%) de las muestras a lo largo del perfil de El Toril.

Muestra	distancia (cm)	Esmectita	Haloisita	Caolinita
T-12	-3	0	0	0
T-13	0	0	0	0
T-1	180	100	0	0
T-2	290	91	9	0
T-3	400	98	1	1
T-4	530	77	12	11
T-5	640	100	0	0
T-6	730	98	2	0
T-7	960	100	0	0

Tabla 4.3. Datos químicos de los elementos mayores (%) de las muestras a lo largo del perfil de El Toril. P.C.= punto de calcinación.

Muestra	distancia (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.
T-12	-3	51,56	14,01	9,91	0,00	0,17	0,43	0,86	11,06	0,46	0,34	10,50
T-13	0	2,91	34,62	2,72	0,02	0,05	0,58	1,72	7,51	0,00	1,52	43,44
T-1	180	60,73	17,96	4,62	0,00	2,06	0,63	0,68	6,49	0,72	0,05	5,60
T-2	290	57,72	23,45	4,12	0,01	1,87	0,57	0,63	2,79	0,77	0,05	7,49
T-3	400	63,78	20,52	3,57	0,01	1,16	0,41	0,75	4,23	0,67	0,05	5,78
T-4	530	60,29	19,16	3,70	0,01	0,87	0,35	1,03	5,64	0,67	0,10	7,34
T-5	640	70,21	13,93	4,19	0,01	1,03	0,33	0,71	4,81	0,57	0,05	3,57
T-6	730	67,48	16,56	3,81	0,01	1,36	0,44	1,18	4,17	0,70	0,07	4,63
T-7	960	57,05	15,43	8,53	0,01	1,63	0,34	1,14	5,43	0,63	0,17	8,94
Muestras fuera del perfil												
T-9	-	57,94	17,21	10,00	0,03	2,82	0,61	1,43	3,74	0,49	0,05	4,96
T-10	-	63,58	15,84	4,69	0,00	1,00	0,21	0,98	7,74	0,63	0,06	4,51
T-11	-	55,74	25,83	2,54	0,01	1,16	0,50	1,22	1,58	0,60	0,07	9,91

Tabla 4.4. Datos químicos de los elementos mayores (%) de las muestras a lo largo del perfil de El Toril, tomados de Pelayo *et al.* (1999).

Muestra	distancia (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe total	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO _{2in}	CO _{2or}	SO ₂	
T-12	-3	49	16,7	6,9	6,87	0,06	0,10	<0,03	0,26	0,68	11,6	0,39	0,33	0,60	3,6	<0,01	0,22	8,00	
T-13	0	2	36,2	4,3	4,30	<0,05	0,05	<0,03	0,14	1,20	9,1	0,02	0,17	0,20	18,3	<0,01	0,33	27,40	
T-1	180	59	18,9	3,8	3,80	<0,05	1,90	<0,03	0,56	0,83	6,6	0,64	0,02	6,50	3,2	<0,01	0,18	0,52	
T-2	290	56	24,4	4,0	4,00	<0,05	1,60	<0,03	0,51	0,90	3,8	0,70	0,02	4,10	5,8	<0,01	0,11	1,80	
T-3	400	57	20,3	3,2	3,20	<0,05	1,30	<0,03	0,39	0,99	4,5	0,63	0,02	5,00	5,7	<0,01	0,04	0,06	
T-4	530	56	19,4	3,4	3,40	<0,05	0,96	<0,03	0,30	1,20	5,0	0,61	0,02	4,40	4,8	<0,01	0,07	1,36	
T-5	640	67	14,6	4,1	3,52	<0,05	1,10	<0,03	0,33	0,79	5,1	0,55	0,02	4,20	1,9	<0,01	0,07	0,08	
T-6	730	61	16,8	3,6	3,60	<0,05	1,40	<0,03	0,41	1,30	4,6	0,62	0,02	5,50	4,3	<0,01	0,07	0,12	
T-7	960	58	18,0	6,6	6,60	<0,05	1,90	<0,03	0,38	0,87	5,1	0,65	0,07	3,90	4,3	<0,01	0,11	1,78	
Muestras fuera del perfil																			
T-9	-	54	16,7	8,0	7,87	0,12	2,70	<0,03	0,47	1,30	3,7	0,40	0,02	7,20	4,5	<0,01	0,33	0,22	
T-10	-	61	16,2	4,0	4,00	<0,05	1,20	<0,03	0,18	0,73	8,0	0,54	0,02	3,60	3,1	<0,01	0,07	1,36	
T-11	-	54	25,2	2,0	2,00	<0,05	1,20	<0,03	0,39	1,40	1,5	0,45	0,02	7,60	8,5	<0,01	0,11	0,22	

Tabla 4.5. Valores de Fe libre (%), pH y conductividad (mS) de las muestras a lo largo del perfil de El Toril.

Muestra	distancia (cm)	FeO₂	pH	Conductividad
T-12	-3	1,56	5,98	0,23
T-13	0	0,06	6,22	0,08
T-1	180	1,25	7,11	0,11
T-2	290	0,65	7,38	0,09
T-3	400	0,78	7,12	0,14
T-4	530	0,71	6,73	0,31
T-5	640	1,15	7,52	0,04
T-6	730	0,77	4,87	0,26
T-7	960	1,2	5,87	0,03
Muestras fuera del perfil				
T-9	-	1,17	6,18	0,09
T-10	-	1,05	5,29	0,12
T-11	-	0,17	7,11	0,15

Tabla 4.6. Concentración de elementos minoritarios y trazas (ppm) de las muestras a lo largo del perfil de El Toril. *U y *As facilitados por Pelayo *et al.* (1999).

Muestra	distancia (cm)	Li	Rb	Cs	Be	Sr
T-12	-3	4,567	552,571	9,289	3,199	487,221
T-13	0	2,949	32,935	1,755	3,617	1840,066
T-1	180	19,125	278,937	11,476	2,225	62,031
T-2	290	18,582	174,767	20,639	1,778	23,742
T-3	400	9,664	251,453	9,220	2,286	26,791
T-4	530	9,122	303,259	11,287	2,290	47,417
T-5	640	59,672	284,723	16,187	2,664	34,641
T-6	730	43,632	272,871	21,593	2,071	60,480
T-7	960	44,024	266,115	18,235	1,823	163,599
Muestras fuera del perfil						
T-9	-	35,445	196,981	19,006	3,546	73,889
T-10	-	28,504	413,190	17,578	2,733	132,084
T-11	-	21,057	98,814	27,770	1,526	44,856
Ba	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu
555,317	19,967	168,046	24,856	0,242	0,321	6,840
133,946	81,527	569,765	23,444	1,211	0,791	48,529
368,270	26,437	189,927	20,527	0,461	0,363	16,128
84,632	28,215	199,664	17,154	1,241	2,361	7,893
253,720	21,467	157,672	16,828	1,025	0,565	9,569
356,247	21,520	164,535	16,591	1,831	0,911	6,601
318,899	17,237	143,020	13,974	0,761	1,041	20,385
590,141	18,880	121,003	13,487	1,405	2,440	15,796
729,790	24,966	173,783	15,629	1,011	0,450	10,100
Muestras fuera del perfil						
226,624	19,221	276,725	22,066	8,769	3,959	32,883
653,757	23,953	170,096	15,675	1,568	0,714	18,301
135,189	23,936	157,597	16,391	8,783	5,882	16,904
Zn	Ga	Y	Nb	Ta	Zr	Hf
30,264	17,024	7,227	3,304	0,320	49,312	1,537
71,176	1,131	7,936	0,079	0,024	5,114	0,043
56,380	23,245	9,730	5,403	0,560	89,218	2,807
149,907	23,621	5,639	4,923	0,507	83,568	2,641
92,202	20,652	5,504	5,052	0,496	84,376	2,622
148,209	21,018	4,845	5,441	0,528	87,398	2,733
44,945	17,162	4,618	4,357	0,426	65,891	1,963
101,326	20,574	4,005	5,511	0,533	78,040	2,407
85,722	18,861	4,105	4,115	0,395	66,584	2,074
Muestras fuera del perfil						
802,152	17,470	21,875	4,173	0,438	36,967	1,198
305,192	20,220	5,950	4,751	0,469	72,616	2,336
1735,099	21,274	37,385	4,259	0,440	70,938	2,101

Tabla 4.6. Continuación

Mo	Sn	Tl	Pb	U	Th	La
6,515	8,316	32,297	126,262	12,463	5,818	18,689
0,854	0,000	7,882	2,034	11,859	1,191	10,707
1,301	4,128	13,104	60,064	6,633	8,284	7,198
0,664	3,856	6,943	18,874	5,344	7,113	6,250
1,734	3,544	10,680	38,480	7,348	6,330	3,833
2,452	4,090	16,999	148,626	4,486	8,021	6,837
2,083	4,090	7,603	44,211	4,270	6,051	5,268
0,737	4,353	8,559	108,416	3,893	7,552	15,707
2,080	2,669	26,201	107,172	3,617	6,897	31,583
Muestras fuera del perfil						
2,380	0,414	5,409	24,110	12,931	6,645	15,461
13,386	4,344	12,277	205,105	9,486	6,598	11,182
0,142	4,347	12,206	223,692	9,556	6,007	7,535
Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
44,554	6,625	30,596	6,896	1,341	3,170	0,362
46,742	10,390	66,317	14,153	2,719	8,673	0,893
12,445	1,254	4,129	0,829	0,297	1,051	0,196
12,964	1,456	5,156	1,135	0,254	1,014	0,156
6,493	0,627	1,982	0,545	0,178	0,714	0,120
12,623	1,280	4,484	0,888	0,246	0,768	0,132
9,033	0,883	2,912	0,653	0,197	0,591	0,095
24,270	2,248	6,606	1,096	0,334	0,728	0,111
67,442	5,879	10,745	0,820	0,224	0,670	0,105
Muestras fuera del perfil						
27,529	3,121	11,474	3,287	1,098	3,853	0,621
22,125	2,415	8,181	1,364	0,425	1,097	0,186
16,600	2,059	8,589	3,736	1,429	5,007	0,876
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U
1,629	0,263	0,626	0,086	0,526	0,087	12,463
3,059	0,424	0,828	0,092	0,538	0,080	11,859
1,426	0,359	1,081	0,178	1,251	0,196	6,633
0,987	0,219	0,630	0,116	0,834	0,133	5,344
0,847	0,197	0,575	0,098	0,647	0,102	7,348
0,809	0,190	0,529	0,088	0,603	0,097	4,486
0,668	0,159	0,477	0,082	0,555	0,097	4,27
0,667	0,148	0,428	0,073	0,476	0,074	3,893
0,614	0,141	0,424	0,080	0,518	0,078	3,617
Muestras fuera del perfil						
3,785	0,802	2,112	0,329	2,109	0,311	12,931
1,097	0,239	0,635	0,109	0,766	0,115	9,486
5,656	1,271	3,568	0,533	3,374	0,482	9,556
U*	As*					
32	1675					
6,6	2600					
7,4	435					
5,4	245					
7,5	480					
4,7	420					
4,5	550					
4,3	935					
3,2	455					
Muestras fuera del perfil						
550						
710						
330						

Tabla 4.7. Análisis factorial de El Toril. Incluye las todas las muestras del perfil.

	Componentes		
	1	2	3
Nd	1,0	-0,1	0,0
Sm	1,0	0,0	0,0
Nb	-1,0	0,0	0,0
Sr	1,0	-0,1	-0,2
Ta	-1,0	0,1	0,0
SO ₂	1,0	-0,1	-0,2
SiO ₂	-1,0	-0,1	0,2
TiO ₂	-1,0	-0,2	-0,1
Alunita	1,0	-0,1	-0,2
Ga	-1,0	0,1	0,1
Hf	-0,9	-0,1	-0,2
Eu	0,9	0,3	0,1
Th	-0,9	-0,1	0,1
Zr	-0,9	-0,1	-0,2
V	0,9	0,1	-0,2
As	0,9	-0,3	0,0
Gd	0,9	0,4	0,1
Pr	0,9	-0,2	0,2
Sc	0,9	0,0	-0,4
H ₂ O ⁺	0,8	0,3	-0,4
Cu	0,8	0,3	-0,1
CO _{2or}	0,8	0,2	0,3
Al ₂ O ₃	0,7	0,3	-0,5
Tb	0,7	0,7	0,2
Be	0,7	-0,2	0,2
Cr	0,7	0,0	0,3
U	0,6	0,3	0,4
P ₂ O ₅	0,6	-0,4	0,4
Esmectita	-0,6	0,6	-0,3
CaO	-0,6	0,3	-0,1
Cs	-0,6	0,5	0,3
MgO	-0,6	0,4	0,1
Ce	0,5	-0,3	0,5
Li	-0,4	0,0	0,2
Sn	-0,4	-0,4	0,3
Tm	0,0	0,9	0,3
Yb	-0,1	0,9	0,3
Lu	-0,1	0,9	0,3
Er	0,1	0,9	0,3
Ni	-0,1	0,9	0,2
Ho	0,2	0,9	0,3
Y	0,1	0,9	0,4
Zn	0,0	0,9	0,3
Co	0,0	0,9	0,4
Dy	0,4	0,8	0,3
Na ₂ O	0,2	0,7	-0,2
K ₂ O	0,5	-0,7	0,2
Rb	-0,3	-0,7	0,5
H ₂ O ⁻	-0,6	0,7	0,1
Ba	-0,3	-0,7	0,5
Haloisita	-0,3	0,6	-0,3
Fd-K	-0,5	-0,5	0,4
La	0,1	-0,3	0,6
Otros	-0,3	0,1	0,6
Fe ₂ O ₃	0,3	-0,3	0,6
Fe total	0,2	-0,3	0,6
Jarosita	-0,1	-0,5	0,6
Cristobalita	-0,3	0,0	-0,6
Tl	0,0	-0,5	0,5
Pb	-0,3	0,1	0,5
Mo	0,0	-0,4	0,4
Caolinita	-0,2	-0,1	-0,4

Tabla 4.8. Análisis factorial de El Toril. Incluye sólo las muestras silicatadas del perfil.

	Componentes		
	1	2	3
Alunita	-0,9	0,1	0,1
Rb	-0,9	-0,1	0,1
K ₂ O	-0,9	0,0	0,2
Sr	-0,9	0,4	0,3
H ₂ O ⁻	0,9	0,2	-0,3
Esmectita	0,9	-0,1	0,1
As	-0,8	0,3	0,1
P ₂ O ₅	-0,8	0,4	0,3
SO ₂	-0,8	0,3	0,4
Tl	-0,8	0,2	0,4
Nd	-0,7	0,6	0,2
Pr	-0,7	0,5	0,0
Ba	-0,7	-0,2	-0,2
Fd-K	-0,7	-0,1	0,1
Na ₂ O	0,7	0,3	-0,1
Ni	0,7	0,7	0,0
Jarosita	-0,6	0,1	0,1
H ₂ O ⁺	0,6	0,4	0,5
Ta	0,6	-0,6	0,0
Ce	-0,6	0,3	-0,1
Ga	0,6	-0,4	0,5
Fe total	-0,6	0,4	-0,5
Fe ₂ O ₃	-0,6	0,4	-0,4
Cs	0,6	0,4	-0,1
Mo	-0,6	0,0	0,0
CaO	0,6	0,0	-0,2
La	-0,5	0,2	-0,3
Be	-0,5	0,3	-0,4
Gd	0,2	1,0	0,2
Eu	-0,1	1,0	0,2
Tb	0,3	0,9	0,1
TiO ₂	0,3	-0,9	0,1
Dy	0,5	0,9	0,1
Ho	0,5	0,8	0,1
Sm	-0,4	0,8	0,3
U	-0,2	0,8	0,1
Y	0,5	0,8	0,1
Hf	0,4	-0,8	0,4
Co	0,6	0,8	-0,2
Er	0,6	0,8	0,1
Zr	0,4	-0,8	0,4
Tm	0,6	0,8	0,1
Yb	0,6	0,7	0,1
Zn	0,6	0,7	0,1
Lu	0,6	0,7	0,1
Nb	0,5	-0,7	0,0
CO _{2or}	-0,2	0,7	-0,3
SiO ₂	0,2	-0,6	-0,5
Cr	-0,4	0,6	0,2
Th	0,2	-0,5	0,0
V	0,1	0,5	-0,3
Caolinita	0,1	-0,3	0,3
Cristobalita	0,3	-0,3	0,2
Li	0,1	-0,1	-0,8
Cu	0,3	0,5	-0,8
Al ₂ O ₃	0,6	0,1	0,7
Sn	-0,6	0,0	0,7
MgO	0,5	0,1	-0,6
Haloisita	0,6	0,1	0,6
Otros	-0,2	0,4	-0,5
Pb	-0,1	0,3257 -	0,4
Sc	0,3	-0,2	0,4

Tabla 4.9. Análisis químicos realizados en las partículas de esmectita del afloramiento de El Toril, expresados como fórmulas estructurales para media celdilla unidad.

Muestra	Si ^(IV)	Al ^(IV)	Al ^(VI)	Fe ^(VI)	Mg ^(VI)	Mg interl,	K interl,	Ca interl,	Carga total	Carga cambio	Suma Octaédricos	Morfología
t1-1	3,78	0,22	1,60	0,07	0,33	0,20	0,02	0,07	0,56	0,56	2,00	Laminar
t1-3	3,78	0,22	1,54	0,12	0,34	0,19	0,02	0,08	0,57	0,57	2,00	Pico de loro
t1-4	3,93	0,07	1,63	0,09	0,28	0,11	0,01	0,05	0,35	0,35	2,00	Laminar
t1-5	3,88	0,12	1,65	0,08	0,26	0,10	0,03	0,08	0,38	0,38	2,00	Laminar
t1-6	3,85	0,15	1,47	0,20	0,33	0,13	0,04	0,09	0,48	0,48	2,00	Pico de loro
t1-7	3,81	0,19	1,56	0,09	0,35	0,14	0,00	0,13	0,54	0,54	2,00	Laminar
t1-8	3,79	0,21	1,53	0,12	0,35	0,17	0,03	0,10	0,55	0,55	2,00	Pico de loro
t5-1	3,86	0,14	1,45	0,30	0,25	0,10	0,03	0,08	0,40	0,40	2,00	Filamentosa
t5-2	3,83	0,17	1,82	0,08	0,11	0,13	0,00	0,01	0,28	0,28	2,00	Laminar
t5-3	3,78	0,22	1,83	0,06	0,11	0,11	0,02	0,04	0,32	0,32	2,00	Filamentosa
t5-4	3,91	0,09	1,80	0,07	0,13	0,09	0,00	0,02	0,22	0,22	2,00	Laminar
t5-5	3,85	0,15	1,77	0,08	0,15	0,11	0,02	0,03	0,30	0,30	2,00	Filamentosa
t5-6	3,86	0,14	1,86	0,07	0,07	0,10	0,00	0,01	0,20	0,20	2,00	Laminar
t5-7	4,00	0,00	1,76	0,06	0,18	0,07	0,00	0,02	0,18	0,18	2,00	Filamentosa
t5-8	3,96	0,04	1,57	0,14	0,29	0,14	0,03	0,01	0,33	0,33	2,00	Laminar

Tabla 4.10. Valores correspondientes al balance de masas correspondiente a las muestras de El Toril.

Muestra	distancia (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O/100	TOTAL
T-12	-3	-3,28	0,00	3,96	-0,01	-0,58	0,03	-0,08	4,46	-0,08	0,17	3,90	8,50
T-13	0	-33,14	0,00	-1,26	0,00	119,26	-0,08	-0,18	-0,29	-0,35	0,33	8,10	92,38
T-1	180	-5,76	0,00	0,23	-0,01	0,27	0,07	-0,28	0,91	-0,02	-0,01	0,27	-4,33
T-2	290	-13,40	0,00	-0,45	0,00	-0,02	-0,02	-0,37	-1,10	-0,08	-0,02	0,33	-15,13
T-3	400	-8,03	0,00	-0,47	0,00	-0,21	-0,05	-0,29	-0,38	-0,08	-0,01	0,02	-9,51
T-4	530	-7,71	0,00	-0,31	0,00	-0,30	-0,07	-0,15	0,35	-0,06	0,01	0,86	-7,37
T-5	640	8,02	0,00	0,59	0,00	-0,07	-0,02	-0,17	0,78	-0,01	-0,01	-0,19	8,91
T-6	730	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T-7	960	-3,13	0,00	2,68	0,00	0,20	-0,04	0,02	0,83	-0,01	0,06	2,49	3,09

Tabla 4.11. Datos isotópicos de azufre del nivel de alunita del afloramiento de El Toril.

Muestra	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$	Fuente
T-13a	Alunita	2,84	Este trabajo
T-13b	Alunita	2,79	Este trabajo
Etapa 1	Alunita	28,5	Arribas <i>et al.</i> (1995)
Etapa 2	Alunita	7,4	Arribas <i>et al.</i> (1995)

Tabla 4.12. Datos mineralógicos de la muestra total (%) a lo largo de los perfiles de Cala del Tomate.

Muestra	perfil	distancia(cm)	Mica	Mordenita	Filos.	Cristob.	Cuarzo	Plagioclasa	Hornblenda	Otros
to3b	1	0	13	6	0	55	2	24	0	0
to3c	1	40	4	0	15	50	2	29	0	0
to3d	1	70	10	0	29	40	1	19	0	0
to4	1	130	0	0	32	48	0	21	0	0
to5	1	200	5	0	81	7	0	7	0	0
to6	1	250	0	0	80	0	0	11	0	10
to7	1	300	0	0	88	4	0	8	0	0
to8	1	400	0	0	45	0	0	12	0	43
to9	1	600	0	0	54	0	0	7	0	39
to15	1	800	0	0	52	0	0	7	0	41
to16	1	1300	0	0	85	0	0	7	0	8
to17	1	1800	5	0	65	0	0	14	7	9
to18	1	2300	0	0	33	7	0	9	0	51
to19	1	2800	0	0	9	0	0	12	5	74
to10	2	0	0	0	38	24	2	27	9	1
to11	2	400	0	0	40	18	0	37	5	0
to12	2	800	0	0	22	0	0	17	0	61
to13	2	1200	0	0	40	11	0	22	0	27
to14	2	1600	0	0	47	27	0	11	0	14
to31	3	800	9	17	26	13	0	36	0	0
to32	3	1800	26	24	22	0	5	24	0	0
to33	3	2800	13	16	16	21	1	33	0	0
to34	3	3800	0	9	24	28	3	36	0	0
to35	3	4800	13	19	27	26	2	13	0	0
to36	3	5800	4	14	26	32	0	24	0	0
to37	3	6800	9	0	50	0	2	11	0	28
to38	3	9800	5	12	29	43	0	11	0	0
to20	4	0	0	0	65	12	3	15	0	4
to21	4	60	0	0	39	3	0	5	0	53
to22	4	120	3	0	22	0	0	3	0	72
to23	4	220	9	0	20	10	0	0	7	53
to24	4	500	0	0	66	0	0	8	0	26
to25	4	800	5	0	72	0	3	19	2	0
to26	4	1300	6	0	74	6	4	10	0	0
to28	4	4500	4	14	26	32	0	24	0	0
to29	4	7000	0	31	37	0	0	32	0	0
to30	4	10000	0	17	31	29	0	24	0	0

Tabla 4.13. Datos mineralógicos de la fracción <math><20 \mu\text{m}</math> (%) a lo largo de los perfiles de Cala del Tomate.

Muestra	Perfil	distancia(cm)	Esmectita	Mica
to3b	1	0	72	28
to3c	1	40	91	9
to3d	1	70	75	25
to4	1	130	68	32
to5	1	200	81	19
to6	1	250	91	9
to7	1	300	100	-
to8	1	400	100	-
to9	1	600	94	6
to15	1	800	91	9
to16	1	1300	89	11
to17	1	1800	47	53
to18	1	2300	83	17
to19	1	2800	100	-
to10	2	0	100	-
to11	2	400	100	-
to12	2	800	100	-
to13	2	1200	90	10
to14	2	1600	100	-
to31	3	800	54	46
to32	3	1800	49	51
to33	3	2800	-	100
to34	3	3800	46	54
to35	3	4800	78	22
to36	3	5800	65	35
to37	3	6800	72	28
to38	3	9800	93	7
to20	4	0	59	41
to21	4	60	60	40
to22	4	120	77	23
to23	4	220	71	29
to24	4	500	72	28
to25	4	800	85	15
to26	4	1300	82	18
to28	4	4500	65	35
to29	4	7000	32	68
to30	4	10000	66	34

Tabla 4.14. Elementos mayores (%) de los perfiles de Cala del Tomate.

Muestra	Perfil	distancia(cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
to3b	1	0	71,22	12,85	3,09	0,09	2,24	0,96	2,94	3,24
to3c	1	40	71,46	13,45	2,46	0,05	2,53	1,29	3,21	1,72
to3d	1	70	67,96	14,21	3,75	0,16	3,87	1,58	2,29	1,04
to4	1	130	68,66	14,64	2,66	0,09	3,73	1,77	2,08	0,56
to5	1	200	66,92	16,10	1,84	0,02	3,67	1,59	1,82	0,95
to6	1	250	62,89	17,98	1,97	0,03	5,68	1,87	1,03	0,19
to7	1	300	63,44	17,81	1,73	0,03	4,45	1,72	1,46	0,48
to8	1	400	69,33	13,19	1,08	0,02	1,44	1,51	3,91	1,93
to9	1	600	69,63	12,54	2,20	0,06	1,47	1,28	3,46	2,01
to15	1	800	68,48	13,85	1,12	0,06	1,86	1,37	3,70	1,73
to16	1	1300	66,17	15,12	1,70	0,11	3,20	1,20	3,51	1,48
to17	1	1800	68,29	13,67	1,60	0,09	2,35	1,45	3,20	1,94
to18	1	2300	69,47	12,46	1,88	0,06	1,50	1,01	3,88	2,53
to19	1	2800	69,96	12,02	0,91	0,02	0,63	1,19	4,77	2,54
to10	2	0	61,03	17,15	4,96	0,11	4,17	4,17	1,70	0,92
to11	2	400	60,55	16,85	5,39	0,10	3,28	5,49	2,51	1,23
to12	2	800	68,65	13,46	2,14	0,05	1,71	1,85	3,03	2,28
to13	2	1200	65,02	15,21	4,36	0,10	2,14	3,75	2,46	1,54
to14	2	1600	70,23	12,65	1,19	0,04	1,25	1,05	3,58	3,14
to31	3	800	71,36	12,48	1,23	0,03	0,60	1,48	2,50	3,99
to32	3	1800	70,21	12,27	1,46	0,05	0,63	2,02	3,15	2,53
to33	3	2800	72,89	11,78	1,13	0,02	0,51	1,39	3,56	2,98
to34	3	3800	71,44	11,96	1,15	0,03	0,59	1,00	3,79	2,83
to35	3	4800	69,75	12,48	1,68	0,03	1,00	1,21	3,99	2,24
to36	3	5800	70,92	12,55	1,71	0,04	1,16	1,53	2,98	1,54
to37	3	6800	66,89	13,82	2,49	0,05	3,44	1,06	2,90	1,80
to38	3	9800	72,98	12,18	1,43	0,03	1,85	1,19	2,14	1,09
to20	4	0	68,40	13,87	2,23	0,07	2,40	1,30	2,57	2,23
to21	4	60	66,79	13,88	2,90	0,06	3,27	1,43	2,16	2,02
to22	4	120	68,92	14,19	2,26	0,07	2,65	1,34	2,41	2,31
to23	4	220	70,03	13,25	1,39	0,01	1,86	1,33	3,27	1,85
to24	4	500	65,72	14,64	2,08	0,02	4,66	1,18	2,55	1,13
to25	4	800	62,97	15,31	3,08	1,07	6,32	1,22	1,30	0,39
to26	4	1300	67,70	15,05	1,68	0,04	4,58	1,10	1,55	0,31
to28	4	4500	70,92	12,55	1,71	0,04	1,16	1,53	2,98	1,54
to29	4	7000	70,98	12,25	1,31	0,06	0,76	1,82	2,43	2,67
to30	4	10000	72,01	12,51	1,93	0,02	1,11	2,43	2,13	1,62

Tabla 4.15. Elementos minoritarios y trazas (ppm) de los perfiles de Cala del Tomate.

Muestra	Perfil	distancia(cm)	Li	Rb	Cs	Be	Sr	Ba	Sc	V	Cr
to3b	1	0	13,537	77,042	8,110	4,276	223,712	506,045	3,328	7,906	1,651
to3c	1	40	14,687	44,566	6,768	4,748	134,750	292,582	3,471	7,042	0,064
to3d	1	70	22,666	34,420	7,155	5,098	157,364	355,750	4,072	18,025	0,894
to4	1	130	16,919	25,950	6,714	5,103	108,228	127,483	3,907	10,770	0,170
to5	1	200	15,311	108,849	18,231	5,777	118,024	108,774	3,045	18,222	0,802
to6	1	250	19,018	29,577	9,821	7,171	109,550	34,094	3,101	13,959	0,299
to7	1	300	14,586	58,906	38,931	6,886	117,460	61,719	3,423	23,984	0,000
to8	1	400	10,045	352,403	117,466	5,773	293,372	405,335	2,485	5,716	0,000
to9	1	600	15,041	276,254	81,357	5,161	267,023	403,329	2,401	2,684	0,000
to15	1	800	10,036	230,460	59,141	6,247	248,055	312,624	2,798	11,802	0,000
to16	1	1300	21,003	136,103	12,187	6,827	108,188	166,083	3,296	16,561	0,000
to17	1	1800	25,034	260,269	24,443	5,814	106,518	247,549	2,795	12,806	0,000
to18	1	2300	35,996	366,716	38,070	6,075	130,751	296,779	2,788	13,649	0,000
to19	1	2800	11,977	296,308	46,834	5,424	279,607	353,908	2,580	6,703	0,000
to10	2	0	33,473	59,565	14,814	5,184	222,149	225,698	14,418	97,511	8,539
to11	2	400	38,418	71,120	18,918	4,180	267,317	215,885	17,484	110,216	10,878
to12	2	800	21,984	147,974	28,267	5,612	219,820	235,507	7,687	26,276	2,288
to13	2	1200	17,494	97,785	21,292	5,269	143,975	132,160	8,832	86,702	7,197
to14	2	1600	28,484	239,274	43,434	5,684	192,315	318,951	4,139	3,941	0,520
to31	3	800	5,203	146,740	16,515	7,686	98,089	52,840	4,138	2,317	0,342
to32	3	1800	5,439	128,720	17,343	5,124	139,645	80,819	4,477	2,580	0,661
to33	3	2800	5,370	154,358	15,520	5,624	110,262	308,558	4,407	3,543	0,316
to34	3	3800	6,049	163,972	15,882	5,519	100,246	47,232	5,599	3,211	1,715
to35	3	4800	8,698	137,157	14,315	4,183	117,787	22,505	4,732	2,077	4,677
to36	3	5800	7,787	114,258	11,842	3,545	126,576	37,452	2,117	2,242	0,000
to37	3	6800	41,619	99,002	12,449	5,762	101,223	209,874	2,658	6,329	0,000
to38	3	9800	14,403	99,306	15,804	4,807	125,163	38,077	6,479	3,358	0,055
to20	4	0	36,686	141,452	14,358	6,316	90,946	283,808	2,369	2,779	0,000
to21	4	60	56,795	113,859	12,531	5,564	95,831	317,158	4,639	7,648	2,293
to22	4	120	45,572	130,955	13,753	5,223	99,330	271,263	4,705	6,649	0,000
to23	4	220	18,538	129,549	48,280	5,344	267,521	412,340	4,605	2,204	0,535
to24	4	500	42,616	77,774	26,045	5,876	188,332	185,322	4,570	4,190	0,911
to25	4	800	28,149	27,668	4,788	7,118	215,060	6536,542	3,099	11,628	2,742
to26	4	1300	18,559	23,790	4,202	5,410	148,322	2233,939	2,889	5,013	0,000
to28	4	4500	7,787	114,258	11,842	3,545	126,576	37,452	2,117	2,242	0,000
to29	4	7000	4,593	121,364	14,250	5,261	133,471	63,858	2,382	3,045	0,000
to30	4	10000	5,057	69,058	21,915	5,125	150,665	90,292	5,043	15,699	0,000

Tabla 4.15. Continuación.

Muestra	Perfil	distancia(cm)	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Y	Nb	Ta	Zr
to3b	1	0	1,418	1,792	5,009	37,080	16,461	22,833	7,379	0,883	63,363
to3c	1	40	1,430	1,189	5,076	21,901	16,519	19,678	7,085	0,884	61,071
to3d	1	70	3,544	2,075	5,278	26,615	17,572	16,763	7,553	0,913	66,344
to4	1	130	4,320	1,882	5,081	22,929	17,635	21,744	7,678	1,283	67,669
to5	1	200	1,112	2,117	2,724	24,190	17,946	8,105	8,370	0,952	69,051
to6	1	250	0,618	1,989	1,422	19,002	19,538	16,864	9,015	1,006	72,681
to7	1	300	1,094	2,118	3,178	28,403	19,712	17,434	9,417	1,065	75,043
to8	1	400	0,329	1,217	0,980	14,184	15,646	14,523	7,474	0,838	59,359
to9	1	600	0,358	1,874	1,235	31,917	15,221	15,907	7,314	0,791	57,060
to15	1	800	0,661	1,753	0,944	35,181	16,290	19,391	8,026	0,908	61,992
to16	1	1300	0,462	1,019	1,562	35,610	17,668	16,816	8,309	0,972	64,725
to17	1	1800	0,429	0,852	0,877	29,447	15,759	20,244	7,603	0,877	57,157
to18	1	2300	0,594	1,734	1,715	32,897	15,131	15,975	7,133	0,848	56,477
to19	1	2800	0,179	0,754	0,916	20,624	14,631	16,067	6,997	0,802	54,183
to10	2	0	7,776	3,761	12,648	65,077	20,501	15,382	6,685	0,717	98,607
to11	2	400	8,337	4,809	10,124	59,588	20,561	15,781	5,604	0,669	107,161
to12	2	800	3,044	4,704	8,214	37,383	16,436	15,030	6,210	0,795	72,198
to13	2	1200	5,875	3,826	10,443	34,223	16,283	18,058	6,197	0,755	67,160
to14	2	1600	0,403	2,510	2,276	34,091	16,009	15,624	6,829	0,845	61,221
to31	3	800	0,456	1,393	0,988	37,759	16,495	11,206	6,542	0,813	60,453
to32	3	1800	0,543	1,331	1,028	37,660	14,778	10,480	6,516	0,768	60,631
to33	3	2800	0,490	1,414	0,793	49,011	13,819	11,433	6,430	0,739	58,164
to34	3	3800	0,738	1,960	1,611	38,277	15,325	10,491	6,575	0,849	61,649
to35	3	4800	0,433	3,127	1,262	37,916	15,487	11,028	6,497	0,829	60,737
to36	3	5800	0,238	0,983	0,617	46,529	14,422	11,706	6,645	0,763	56,814
to37	3	6800	0,676	2,329	2,039	37,134	16,319	14,369	6,843	0,848	61,230
to38	3	9800	0,495	1,680	1,196	51,078	18,558	12,766	8,071	0,922	67,488
to20	4	0	1,541	2,381	2,227	29,318	16,231	13,283	6,948	0,822	61,666
to21	4	60	1,329	1,789	1,374	32,949	16,389	15,447	7,564	0,838	67,226
to22	4	120	0,976	2,014	0,830	39,633	16,623	14,944	6,834	0,877	66,237
to23	4	220	0,437	1,205	0,721	31,332	16,379	15,250	6,801	0,862	64,792
to24	4	500	0,955	2,625	2,281	88,053	17,808	15,802	7,023	0,932	70,930
to25	4	800	2,382	2,072	5,172	59,028	18,517	15,463	8,838	0,951	66,058
to26	4	1300	0,408	2,104	2,221	38,782	17,266	11,723	8,072	0,887	65,575
to28	4	4500	0,238	0,983	0,617	46,529	14,422	11,706	6,645	0,763	56,814
to29	4	7000	0,658	2,210	1,497	40,612	14,163	11,673	6,869	0,778	55,770
to30	4	10000	1,463	2,412	3,222	38,714	15,756	19,575	6,128	0,705	60,080

Tabla 4.15. Continuación.

Muestra	Perfil	distancia(cm)	Hf	Mo	Sn	Tl	Pb	U	Th	La	Ce
to3b	1	0	2,296	0,695	5,557	1,679	45,919	3,209	12,442	33,604	52,527
to3c	1	40	2,254	0,308	5,080	1,387	24,414	3,472	12,477	28,741	54,369
to3d	1	70	2,373	0,212	4,021	1,368	89,037	2,732	12,585	26,072	60,543
to4	1	130	2,452	0,000	4,501	1,234	35,672	4,233	13,274	28,904	61,084
to5	1	200	2,552	0,219	6,323	2,373	24,560	2,688	15,365	16,227	26,238
to6	1	250	2,945	0,000	6,695	0,076	30,759	0,865	16,810	16,227	26,238
to7	1	300	2,849	0,000	7,306	0,408	17,181	1,277	17,080	19,533	65,255
to8	1	400	2,313	0,597	5,283	2,228	11,020	4,698	13,419	24,179	44,807
to9	1	600	2,192	0,416	4,765	1,351	25,054	4,868	12,803	24,454	46,180
to15	1	800	2,401	0,483	4,917	1,469	83,902	4,182	14,229	26,775	55,896
to16	1	1300	2,541	0,241	4,672	1,061	51,395	2,811	15,034	23,571	53,403
to17	1	1800	2,251	0,415	4,725	4,316	41,686	4,103	14,038	22,898	62,383
to18	1	2300	2,175	0,472	4,726	1,837	29,176	5,256	13,472	25,620	48,946
to19	1	2800	2,126	0,638	4,278	0,665	31,297	5,689	12,974	23,926	45,960
to10	2	0	3,196	0,021	2,670	4,861	87,067	2,850	12,026	21,135	47,342
to11	2	400	3,233	0,466	3,050	2,394	34,131	3,416	9,702	23,520	41,007
to12	2	800	2,482	0,288	5,676	1,887	26,992	4,652	11,367	23,117	44,922
to13	2	1200	2,272	0,473	5,164	0,675	29,927	5,209	10,195	23,417	44,853
to14	2	1600	2,178	0,504	4,785	2,217	31,331	5,117	12,080	26,928	46,507
to31	3	800	2,117	0,000	4,343	0,969	36,783	3,162	11,184	27,540	51,618
to32	3	1800	2,151	0,118	5,153	0,779	43,241	2,438	10,980	24,889	46,826
to33	3	2800	2,063	0,000	4,277	1,051	35,321	3,643	10,858	23,515	44,581
to34	3	3800	2,240	0,000	4,805	1,227	59,882	3,516	11,434	24,452	45,786
to35	3	4800	2,260	0,609	4,432	0,778	21,911	3,650	11,666	24,878	47,891
to36	3	5800	2,193	0,650	3,550	0,515	10,574	2,924	12,818	25,430	49,908
to37	3	6800	2,386	0,327	4,112	0,667	28,809	4,987	13,800	24,988	47,661
to38	3	9800	2,618	0,000	8,092	0,349	16,022	4,365	15,363	29,406	57,488
to20	4	0	2,354	0,338	4,559	4,611	40,889	4,502	13,575	22,609	45,926
to21	4	60	2,459	0,222	4,574	3,419	31,099	4,926	12,085	32,144	53,704
to22	4	120	2,443	0,357	4,900	3,898	30,749	4,818	12,381	27,147	50,182
to23	4	220	2,320	0,394	4,694	1,159	20,718	5,793	12,098	26,243	48,490
to24	4	500	2,522	0,154	4,825	0,219	33,264	5,689	13,057	29,032	55,166
to25	4	800	2,347	11,990	5,062	1,626	198,983	5,460	14,398	27,135	72,222
to26	4	1300	2,408	0,000	4,391	0,195	25,650	3,647	14,543	24,865	54,536
to28	4	4500	2,193	0,650	3,550	0,515	10,574	2,924	12,818	25,430	49,908
to29	4	7000	2,109	0,121	3,585	1,047	89,197	3,731	12,889	26,280	51,276
to30	4	10000	2,235	0,000	3,227	0,279	11,476	3,200	10,722	25,193	48,613

Tabla 4.15. Continuación.

Muestra	Perfil	distancia(cm)	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
to3b	1	0	7,125	24,056	4,489	0,659	3,786	0,583	3,364	0,723	1,992
to3c	1	40	6,126	20,224	3,874	0,625	3,385	0,519	2,946	0,649	1,884
to3d	1	70	5,594	18,755	3,525	0,645	3,087	0,469	2,590	0,539	1,568
to4	1	130	6,250	21,219	3,895	0,596	3,519	0,551	3,359	0,713	2,019
to5	1	200	3,746	13,004	2,351	0,483	1,876	0,298	1,463	0,309	0,820
to6	1	250	3,746	13,004	2,351	0,483	1,876	0,298	1,561	0,309	0,840
to7	1	300	4,748	16,050	3,101	0,560	2,668	0,472	2,793	0,603	1,817
to8	1	400	5,246	18,318	3,360	0,567	2,785	0,442	2,477	0,489	1,412
to9	1	600	5,425	18,838	3,437	0,597	2,870	0,447	2,502	0,542	1,603
to15	1	800	5,861	20,492	3,814	0,606	3,115	0,527	3,281	0,710	2,019
to16	1	1300	5,521	18,866	3,427	0,530	2,923	0,481	2,774	0,577	1,690
to17	1	1800	5,229	18,070	3,600	0,563	3,094	0,491	3,044	0,649	1,822
to18	1	2300	5,686	19,092	3,595	0,533	2,879	0,445	2,569	0,528	1,439
to19	1	2800	5,350	18,453	3,378	0,533	2,990	0,463	2,704	0,559	1,533
to10	2	0	5,033	18,270	3,722	0,838	3,055	0,474	2,563	0,522	1,431
to11	2	400	5,256	18,415	3,758	0,866	3,453	0,510	2,889	0,552	1,424
to12	2	800	5,042	17,115	3,258	0,578	2,743	0,431	2,482	0,525	1,467
to13	2	1200	5,158	18,162	3,485	0,633	3,405	0,508	2,831	0,598	1,734
to14	2	1600	5,669	19,188	3,504	0,560	3,059	0,473	2,706	0,532	1,536
to31	3	800	5,770	19,599	3,632	0,551	2,878	0,412	2,268	0,418	1,072
to32	3	1800	5,136	17,131	3,116	0,523	2,703	0,392	1,895	0,375	0,949
to33	3	2800	4,947	16,640	3,132	0,543	2,546	0,391	2,243	0,434	1,141
to34	3	3800	5,093	16,957	3,122	0,491	2,763	0,402	1,968	0,390	1,012
to35	3	4800	5,238	17,840	3,240	0,472	2,695	0,397	2,066	0,396	1,039
to36	3	5800	5,502	18,773	3,445	0,490	2,738	0,399	2,095	0,425	1,093
to37	3	6800	5,614	19,610	3,438	0,569	2,957	0,461	2,580	0,526	1,382
to38	3	9800	6,487	22,334	3,966	0,594	3,150	0,480	2,573	0,480	1,167
to20	4	0	5,121	18,024	3,255	0,539	2,601	0,386	2,203	0,469	1,248
to21	4	60	6,851	22,752	4,178	0,664	3,506	0,526	2,919	0,562	1,530
to22	4	120	5,794	19,462	3,614	0,586	3,215	0,481	2,511	0,539	1,490
to23	4	220	5,591	18,889	3,491	0,618	3,029	0,467	2,460	0,529	1,522
to24	4	500	6,247	21,003	3,804	0,669	3,239	0,501	2,766	0,563	1,560
to25	4	800	5,933	20,497	3,784	1,778	3,024	0,476	2,658	0,548	1,567
to26	4	1300	5,704	19,812	3,746	0,935	2,815	0,410	2,186	0,447	1,191
to28	4	4500	5,502	18,773	3,445	0,490	2,738	0,399	2,095	0,425	1,093
to29	4	7000	5,639	19,505	3,509	0,551	2,793	0,425	2,129	0,439	1,177
to30	4	10000	5,689	20,534	3,982	0,676	3,460	0,528	3,123	0,671	1,916

Tabla 4.15. Continuación.

Muestra	Perfil	distancia(cm)	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE
to3b	1	0	0,314	2,235	0,359	135,82	121,80	14,02
to3c	1	40	0,310	2,042	0,349	126,04	113,33	12,71
to3d	1	70	0,254	1,713	0,285	125,64	114,49	11,15
to4	1	130	0,335	2,315	0,382	135,14	121,35	13,79
to5	1	200	0,130	0,892	0,128	67,97	61,57	6,40
to6	1	250	0,130	0,830	0,128	68,02	61,57	6,46
to7	1	300	0,304	1,964	0,296	120,16	108,69	11,48
to8	1	400	0,221	1,463	0,229	106,00	95,91	10,09
to9	1	600	0,255	1,682	0,253	109,09	98,33	10,75
to15	1	800	0,326	2,020	0,311	125,75	112,84	12,92
to16	1	1300	0,277	1,747	0,263	116,05	104,79	11,26
to17	1	1800	0,302	2,135	0,342	124,62	112,18	12,44
to18	1	2300	0,246	1,679	0,248	113,51	102,94	10,57
to19	1	2800	0,258	1,640	0,245	107,99	97,07	10,93
to10	2	0	0,230	1,396	0,212	106,22	95,50	10,72
to11	2	400	0,227	1,425	0,235	103,54	91,96	11,58
to12	2	800	0,234	1,585	0,250	103,75	93,45	10,30
to13	2	1200	0,274	1,884	0,306	107,25	95,08	12,17
to14	2	1600	0,249	1,633	0,260	112,80	101,80	11,01
to31	3	800	0,156	1,058	0,162	117,13	108,16	8,98
to32	3	1800	0,144	0,910	0,140	105,13	97,10	8,03
to33	3	2800	0,174	1,147	0,180	101,61	92,82	8,80
to34	3	3800	0,150	0,955	0,147	103,69	95,41	8,28
to35	3	4800	0,150	0,908	0,136	107,35	99,09	8,26
to36	3	5800	0,156	0,909	0,120	111,48	103,06	8,43
to37	3	6800	0,210	1,351	0,206	111,55	101,31	10,24
to38	3	9800	0,174	0,975	0,148	129,42	119,68	9,74
to20	4	0	0,196	1,280	0,195	104,05	94,94	9,12
to21	4	60	0,239	1,586	0,252	131,41	119,63	11,78
to22	4	120	0,239	1,501	0,240	117,00	106,20	10,80
to23	4	220	0,233	1,610	0,252	113,42	102,70	10,72
to24	4	500	0,237	1,572	0,247	126,61	115,25	11,35
to25	4	800	0,248	1,699	0,260	141,83	129,57	12,26
to26	4	1300	0,177	1,151	0,168	118,14	108,66	9,48
to28	4	4500	0,156	0,909	0,120	111,48	103,06	8,43
to29	4	7000	0,167	1,074	0,149	115,11	106,21	8,90
to30	4	10000	0,297	1,954	0,275	116,91	104,01	12,90

Tabla 4.16. Análisis factorial del perfil 1 de Cala del Tomate. Incluye las muestras de 0 a 300 cm al contacto.

	Componentes		
	1	2	3
PC	-1,0	0,1	0,1
Cristobalita	1,0	0,1	0,1
Filosilicatos	-1,0	0,0	-0,1
La	1,0	0,1	-0,1
Al ₂ O ₃	-1,0	0,2	-0,1
Pr	1,0	0,2	-0,1
Nd	1,0	0,2	-0,1
Sm	0,9	0,2	-0,2
Be	-0,9	0,2	-0,1
Th	-0,9	0,1	-0,2
Distancia(cm)	-0,9	0,2	-0,2
Gd	0,9	0,3	-0,1
Eu	0,9	0,2	0,1
Cu	0,9	0,2	0,1
SiO ₂	0,9	-0,2	-0,1
Na ₂ O	0,9	-0,2	-0,1
Hf	-0,9	0,2	-0,1
Plagioclasa	0,9	0,1	0,0
Nb	-0,9	0,1	-0,2
Ga	-0,9	0,3	0,0
Ba	0,9	-0,3	0,1
Zr	-0,9	0,3	0,0
TiO ₂	-0,9	0,1	0,1
MgO	-0,9	0,3	0,3
Tb	0,9	0,4	-0,2
Cuarzo	0,8	-0,3	0,0
Lu	0,8	0,5	-0,2
Ho	0,8	0,5	-0,3
Dy	0,8	0,5	-0,3
K ₂ O	0,8	-0,5	-0,3
CaO	-0,8	0,5	0,3
U	0,8	0,1	0,0
Yb	0,8	0,5	-0,3
Er	0,8	0,5	-0,3
Fe ₂ O ₃	0,8	0,0	0,6
Tm	0,7	0,6	-0,3
Sn	-0,7	-0,2	-0,6
Sr	0,7	-0,4	0,0
Mo	0,7	-0,6	-0,2
V	-0,7	0,1	0,2
Mica	0,7	-0,6	0,3
Y	0,7	0,5	-0,2
Ni	-0,6	0,0	0,3
P ₂ O ₅	0,6	-0,2	0,4
Cs	-0,6	0,2	-0,5
Zn	0,5	-0,2	-0,3
Ta	-0,2	0,8	-0,1
Rb	-0,1	-0,7	-0,3
Ce	0,6	0,7	-0,1
Cr	0,5	-0,6	0,2
Sc	0,5	0,6	0,5
Co	0,5	0,6	0,5
Tl	0,4	-0,6	0,1
Li	-0,1	0,2	0,9
Pb	0,4	0,0	0,8
MnO	0,6	0,2	0,7

Tabla 4.17. Análisis factorial del perfil 1 de Cala del Tomate. Incluye las muestras de 400 a 2800 cm al contacto.

	Componentes		
	1	2	3
Th	0,9	-0,2	-0,1
Ta	0,9	-0,2	0,0
Nb	0,9	-0,2	0,3
MgO	0,9	-0,4	-0,1
Al ₂ O ₃	0,9	-0,3	0,1
SiO ₂	-0,9	0,4	0,1
U	-0,9	0,4	-0,1
MnO	0,9	-0,2	-0,3
Ga	0,9	-0,4	0,2
Ba	-0,8	0,1	0,5
Sc	0,8	-0,3	-0,4
Filosilicatos	0,8	-0,4	0,1
Rb	-0,8	0,1	0,0
Ce	0,8	0,4	-0,2
Hf	0,8	-0,4	0,3
Be	0,8	-0,3	-0,1
Mo	-0,8	0,4	0,2
Otros	-0,8	0,3	0,1
V	0,8	-0,1	-0,5
Zr	0,8	-0,4	0,4
Pb	0,8	0,5	0,2
Tm	0,8	0,6	0,1
Tb	0,8	0,6	0,2
Er	0,8	0,6	0,3
K ₂ O	-0,8	0,3	-0,5
Zn	0,7	0,1	-0,1
Dy	0,7	0,7	0,1
Yb	0,7	0,6	-0,1
Y	0,7	0,7	-0,1
Ho	0,7	0,7	0,1
Lu	0,7	0,6	-0,1
Na ₂ O	-0,7	0,2	-0,1
Co	0,6	0,1	0,2
Pr	0,4	0,2	0,2
Plagioclasa	-0,4	0,3	-0,4
Gd	0,5	0,8	-0,1
Cu	0,2	-0,6	-0,4
Sm	0,6	0,6	0,2
Fe ₂ O ₃	0,2	-0,4	-0,2
Ti	0,2	0,2	-0,2
PC	-0,1	0,2	0,2
Distancia(cm)	-0,2	0,3	-0,9
Eu	0,1	0,4	0,8
Li	0,2	-0,2	-0,7
Cs	-0,6	-0,1	0,7
TiO ₂	-0,1	-0,5	0,7
Sr	-0,7	0,2	0,7
Sn	0,1	-0,3	0,7
Hornblenda	-0,1	0,6	-0,6
CaO	0,1	0,2	0,6
Nd	0,4	0,3	0,5
Ni	0,0	0,0	0,5
La	0,0	0,3	0,5

Tabla 4.18. Análisis factorial del perfil 4 de Cala del Tomate. Incluye las muestras de 0 a 500 cm al contacto.

	Componente		
	1	2	3
Ce	1,0	0,2	0,1
Zr	1,0	0,1	-0,2
Ho	1,0	-0,2	0,2
Eu	0,9	-0,1	0,0
Y	0,9	-0,4	0,0
Dy	0,9	0,0	0,3
Tb	0,9	-0,2	0,3
Er	0,9	-0,4	0,0
Rb	-0,9	-0,3	0,4
La	0,9	-0,1	0,4
Gd	0,9	-0,2	0,5
Pr	0,9	0,1	0,5
Tm	0,8	-0,4	0,2
Nd	0,8	0,2	0,5
Sm	0,8	0,1	0,5
Hf	0,8	0,5	0,1
Lu	0,8	-0,6	0,1
Cristobalita	-0,8	-0,2	-0,2
Sc	0,8	-0,5	0,2
Yb	0,8	-0,6	0,0
MgO	0,8	0,6	-0,2
Mo	-0,8	-0,6	0,1
Ga	0,7	0,3	-0,6
Ta	0,7	0,0	-0,6
Zn	0,7	0,4	-0,6
K ₂ O	-0,7	-0,1	0,7
TiO ₂	0,7	0,6	-0,4
Cr	0,6	0,0	0,5
Sn	0,4	-0,2	-0,3
Mica	-0,2	-1,0	-0,2
Pb	-0,3	1,0	0,0
Ni	0,1	0,9	-0,3
Cu	0,0	0,9	-0,4
Plagioclasa	-0,4	0,9	-0,2
Filosilicatos	0,0	0,9	-0,4
Co	-0,3	0,9	0,4
Ba	-0,4	-0,8	0,2
Be	-0,4	0,8	-0,3
Cs	0,0	-0,8	-0,6
Th	-0,4	0,8	-0,5
P ₂ O ₅	0,6	0,7	-0,3
Al ₂ O ₃	0,5	0,7	-0,2
Na ₂ O	-0,3	-0,7	-0,6
SiO ₂	-0,7	-0,7	0,0
Sr	0,2	-0,7	-0,7
Otros	0,4	-0,7	0,5
CaO	-0,1	-0,3	0,9
V	0,5	0,2	0,8
Fe ₂ O ₃	0,2	0,6	0,7
Distancia(cm)	0,7	0,0	-0,7
TI	-0,6	0,3	0,7
PC	0,5	-0,3	-0,6
Li	0,4	0,6	0,6
MnO	-0,5	0,5	0,6
Nb	0,4	0,3	0,6
U	0,6	-0,5	-0,6

Tabla 4.19. Análisis factorial del perfil 4 de Cala del Tomate. Incluye las muestras de 800 a 10000 cm al contacto.

	Componentes		
	1	2	3
Eu	1,0	0,0	0,1
Ba	1,0	-0,1	0,1
MgO	1,0	-0,2	-0,2
Li	1,0	-0,2	-0,1
SiO ₂	-1,0	0,2	-0,1
Ga	1,0	0,1	-0,3
Sr	0,9	0,2	0,2
Ce	0,9	-0,1	0,3
Sn	0,9	-0,3	0,0
Pr	0,9	0,3	0,2
Al ₂ O ₃	0,9	-0,2	-0,3
Nb	0,9	-0,4	0,0
U	0,9	0,0	0,4
Na ₂ O	-0,9	-0,1	0,2
Zr	0,9	0,0	-0,4
Ta	0,9	-0,4	0,0
Cr	0,9	0,0	0,4
MnO	0,9	0,0	0,4
Be	0,9	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃	0,9	0,2	0,2
Filosilicatos	0,9	-0,3	-0,3
Mo	0,9	0,0	0,4
Cu	0,9	0,5	0,1
Rb	-0,8	-0,1	0,5
K ₂ O	-0,8	0,1	0,5
Mordenita	-0,8	0,1	0,5
Cuarzo	0,8	-0,3	-0,5
Pb	0,8	-0,1	0,6
Hf	0,8	-0,1	-0,6
Co	0,7	0,6	0,4
Distancia(cm)	-0,7	0,7	0,2
Zn	0,7	-0,1	0,5
Cristobalita	-0,6	0,3	-0,3
Gd	0,1	1,0	-0,1
Ho	0,2	1,0	0,0
Y	0,2	1,0	0,0
Tb	0,2	1,0	0,1
Er	0,3	1,0	0,0
Sc	0,1	1,0	-0,3
Dy	0,3	1,0	0,0
P ₂ O ₅	-0,3	0,9	-0,1
Tm	0,4	0,9	0,0
V	0,4	0,9	0,0
Yb	0,4	0,9	0,0
PC	0,4	-0,9	0,2
Lu	0,6	0,8	0,0
Sm	0,4	0,8	-0,4
CaO	-0,6	0,8	0,2
Th	0,6	-0,7	-0,1
Nd	0,6	0,7	0,0
Cs	-0,7	0,7	0,2
TiO ₂	0,5	0,6	-0,6
Mica	0,6	-0,6	-0,5
Ni	0,3	0,6	0,0
La	0,5	-0,1	0,8
Tl	0,6	-0,1	0,8

Tabla 4.20. Análisis químicos realizados en las partículas de esmectita del perfil 1 de Cala del Tomate expresados como fórmulas estructurales para media celdilla unidad.

Muestra	Distancia (cm)	Si ^(IV)	Al ^(IV)	Al ^(VI)	Fe ^(VI)	Mg ^(VI)	Ti ^(VI)	Mg interl.	Na interl.	K interl.	Ca interl.	Carga total	Carga cambio	Sum Oct.
to3b-1	0	3,94	0,06	1,45	0,06	0,49	0,00	0,13	0,00	0,08	0,11	0,56	0,56	2,00
to3b-2	0	3,49	0,51	0,57	0,73	0,70	0,00	0,42	0,00	0,16	0,11	1,21	1,21	2,00
to3b-4	0	4,00	0,00	1,10	0,48	0,43	0,00	0,14	0,00	0,02	0,06	0,43	0,43	2,00
to3b-5	0	3,99	0,01	1,26	0,13	0,61	0,00	0,10	0,00	0,09	0,16	0,62	0,62	2,00
to3b-6	0	3,66	0,34	0,85	0,46	0,69	0,05	0,25	0,00	0,19	0,07	1,04	0,83	2,00
to3b-7	0	3,91	0,09	1,37	0,08	0,54	0,00	0,12	0,00	0,10	0,15	0,64	0,64	2,00
to3b-8	0	3,96	0,04	1,43	0,10	0,47	0,00	0,15	0,00	0,00	0,10	0,51	0,51	2,00
to3c-1	40	3,93	0,07	0,84	0,73	0,43	0,00	0,15	0,00	0,13	0,04	0,51	0,51	2,00
to3c-2	40	3,92	0,08	1,59	0,06	0,36	0,00	0,15	0,00	0,01	0,06	0,44	0,44	2,00
to3c-3	40	4,00	0,00	1,41	0,09	0,50	0,00	0,15	0,00	0,00	0,06	0,50	0,41	2,00
to3c-4	40	3,99	0,01	1,13	0,41	0,46	0,00	0,14	0,00	0,02	0,09	0,47	0,47	2,00
to3c-5	40	3,90	0,10	1,29	0,42	0,29	0,00	0,09	0,00	0,02	0,09	0,39	0,39	2,00
to3c-6	40	3,97	0,03	1,17	0,36	0,48	0,00	0,18	0,00	0,02	0,07	0,51	0,51	2,00
to3d-1	70	3,98	0,02	1,39	0,10	0,50	0,00	0,14	0,00	0,05	0,10	0,52	0,52	2,00
to3d-2	70	3,97	0,03	1,20	0,30	0,49	0,00	0,17	0,00	0,02	0,08	0,52	0,52	2,00
to3d-3	70	3,95	0,05	1,73	0,04	0,23	0,00	0,09	0,00	0,02	0,03	0,28	0,28	2,00
to3d-4	70	3,92	0,08	1,45	0,10	0,45	0,00	0,17	0,00	0,01	0,08	0,52	0,52	2,00
to3d-5	70	3,97	0,03	1,51	0,07	0,42	0,00	0,07	0,00	0,04	0,13	0,45	0,45	2,00
to4-1	130	3,99	0,01	1,67	0,04	0,29	0,00	0,11	0,00	0,00	0,04	0,30	0,30	2,00
to4-2	130	4,00	0,00	1,58	0,07	0,34	0,00	0,12	0,00	0,00	0,04	0,34	0,32	2,00
to4-3	130	3,98	0,02	1,47	0,15	0,38	0,00	0,10	0,00	0,00	0,10	0,40	0,40	2,00
to4-4	130	4,00	0,00	1,62	0,04	0,34	0,00	0,11	0,00	0,02	0,05	0,34	0,34	2,00
to4-5	130	3,91	0,09	1,38	0,18	0,44	0,00	0,16	0,00	0,05	0,08	0,54	0,54	2,00
to4-6	130	3,87	0,13	1,33	0,09	0,59	0,00	0,09	0,30	0,04	0,10	0,72	0,72	2,00
to4-7	130	3,89	0,11	1,36	0,09	0,55	0,00	0,13	0,15	0,04	0,11	0,66	0,66	2,00
to5-1	200	3,89	0,11	1,39	0,12	0,49	0,00	0,15	0,13	0,00	0,09	0,61	0,61	2,00
to5-2	200	3,98	0,02	1,35	0,00	0,65	0,00	0,04	0,41	0,00	0,09	0,67	0,67	2,00
to5-3	200	3,88	0,12	1,13	0,29	0,57	0,04	0,03	0,17	0,10	0,12	0,70	0,56	2,00
to5-4	200	3,63	0,37	0,92	0,38	0,70	0,03	0,20	0,17	0,16	0,10	1,06	0,93	2,00
to5-5	200	3,91	0,09	1,29	0,27	0,44	0,00	0,11	0,13	0,03	0,08	0,54	0,54	2,00
to5-6	200	3,70	0,30	0,89	0,45	0,66	0,08	0,16	0,00	0,12	0,10	0,95	0,63	2,00
to5-7	200	3,44	0,56	0,72	0,64	0,64	0,09	0,23	0,00	0,23	0,08	1,20	0,84	2,00

Tabla 4.20. Continuación.

Muestra	Distancia (cm)	Si (IV)	Al (IV)	Al (VI)	Fe (VI)	Mg (VI)	Ti(VI)	Mg interl.	Na interl.	K interl.	Ca interl.	Carga total	Carga cambio	Sum Oct.
to6-2	250	4,00	0,00	1,45	0,07	0,48	0,00	0,08	0,11	0,01	0,10	0,49	0,49	2,00
to6-3	250	3,95	0,05	1,38	0,12	0,50	0,02	0,11	0,04	0,01	0,11	0,55	0,49	2,00
to6-4	250	3,94	0,06	1,48	0,04	0,48	0,00	0,16	0,00	0,00	0,10	0,53	0,53	2,00
to6-5	250	3,97	0,03	1,45	0,08	0,47	0,00	0,16	0,00	0,02	0,08	0,50	0,50	2,00
to6-6	250	3,76	0,24	1,34	0,15	0,50	0,03	0,17	0,00	0,04	0,12	0,75	0,62	2,00
to6-7	250	3,98	0,02	1,42	0,09	0,49	0,02	0,11	0,00	0,02	0,11	0,51	0,45	2,00
to7-1	300	3,91	0,09	1,37	0,09	0,54	0,07	0,00	0,00	0,07	0,15	0,63	0,34	2,00
to7-2	300	3,98	0,02	1,41	0,15	0,45	0,00	0,10	0,13	0,00	0,06	0,46	0,46	2,00
to7-3	300	4,00	0,00	1,38	0,15	0,47	0,00	0,06	0,15	0,01	0,09	0,47	0,45	2,00
to7-4	300	4,00	0,00	1,44	0,06	0,50	0,00	0,11	0,10	0,00	0,08	0,50	0,48	2,00
to7-5	300	4,00	0,00	1,46	0,06	0,47	0,01	0,06	0,10	0,02	0,08	0,47	0,41	2,00
to8-1	400	3,86	0,14	1,49	0,06	0,46	0,00	0,17	0,05	0,06	0,07	0,60	0,60	2,00
to8-2	400	3,93	0,07	1,39	0,09	0,52	0,00	0,11	0,10	0,09	0,10	0,59	0,59	2,00
to8-3	400	4,00	0,00	1,27	0,22	0,50	0,00	0,03	0,12	0,09	0,08	0,50	0,42	2,00
to8-4	400	3,96	0,04	1,23	0,25	0,52	0,00	0,14	0,07	0,03	0,10	0,57	0,57	2,00
to8-5	400	3,89	0,11	1,39	0,08	0,54	0,01	0,12	0,13	0,08	0,08	0,65	0,60	2,00
to9-1	600	3,89	0,11	1,32	0,18	0,50	0,00	0,16	0,11	0,06	0,06	0,61	0,61	2,00
to9-2	600	3,94	0,06	1,24	0,27	0,49	0,01	0,13	0,11	0,05	0,05	0,56	0,54	2,00
to9-3	600	3,93	0,07	1,14	0,32	0,54	0,01	0,11	0,12	0,10	0,07	0,61	0,56	2,00
to9-4	600	3,94	0,06	1,38	0,17	0,45	0,00	0,11	0,00	0,11	0,09	0,51	0,51	2,00
to9-5	600	3,99	0,01	1,28	0,23	0,49	0,01	0,07	0,08	0,05	0,08	0,50	0,44	2,00
to9-6	600	3,83	0,17	1,09	0,32	0,59	0,00	0,20	0,10	0,14	0,06	0,76	0,76	2,00
to9-7	600	3,87	0,13	1,06	0,43	0,50	0,00	0,21	0,00	0,09	0,06	0,63	0,63	2,00
to15-1	800	3,63	0,37	1,08	0,39	0,53	0,00	0,14	0,00	0,39	0,11	0,89	0,89	2,00
to15-2	800	4,00	0,00	1,48	0,12	0,40	0,00	0,10	0,00	0,04	0,07	0,40	0,39	2,00
to15-3	800	3,98	0,02	1,52	0,04	0,44	0,00	0,12	0,00	0,10	0,06	0,47	0,47	2,00
to15-4	800	3,98	0,02	1,42	0,04	0,54	0,00	0,07	0,18	0,08	0,08	0,55	0,55	2,00
to15-5	800	3,98	0,02	1,44	0,09	0,46	0,00	0,11	0,08	0,06	0,06	0,48	0,48	2,00
to6-2	250	4,00	0,00	1,45	0,07	0,48	0,00	0,08	0,11	0,01	0,10	0,49	0,49	2,00
to6-3	250	3,95	0,05	1,38	0,12	0,50	0,02	0,11	0,04	0,01	0,11	0,55	0,49	2,00
to6-4	250	3,94	0,06	1,48	0,04	0,48	0,00	0,16	0,00	0,00	0,10	0,53	0,53	2,00
to6-5	250	3,97	0,03	1,45	0,08	0,47	0,00	0,16	0,00	0,02	0,08	0,50	0,50	2,00

Tabla 4.20. Continuación.

Muestra	Distancia (cm)	Si (IV)	Al (IV)	Al (VI)	Fe (VI)	Mg (VI)	Ti(VI)	Mg interl.	Na interl.	K interl.	Ca interl.	Carga total	Carga cambio	Sum Oct.
to16-2	1300	3,91	0,09	1,47	0,08	0,45	0,00	0,14	0,12	0,03	0,06	0,55	0,55	2,00
to16-3	1300	4,00	0,00	1,32	0,15	0,53	0,00	0,09	0,20	0,00	0,08	0,53	0,53	2,00
to16-4	1300	3,98	0,02	1,45	0,04	0,50	0,00	0,11	0,13	0,04	0,07	0,52	0,52	2,00
to16-5	1300	3,99	0,01	1,47	0,13	0,40	0,00	0,15	0,00	0,00	0,05	0,41	0,41	2,00
to16-6	1300	4,00	0,00	1,32	0,14	0,54	0,03	0,05	0,17	0,03	0,06	0,54	0,42	2,00
to16-7	1300	3,92	0,08	1,30	0,13	0,57	0,01	0,12	0,13	0,04	0,09	0,65	0,59	2,00
to17-1	1800	4,00	0,00	1,47	0,05	0,48	0,01	0,10	0,07	0,02	0,07	0,48	0,44	2,00
to17-2	1800	3,96	0,04	1,42	0,08	0,50	0,01	0,14	0,07	0,03	0,06	0,54	0,52	2,00
to17-3	1800	4,00	0,00	1,44	0,06	0,49	0,00	0,11	0,09	0,02	0,07	0,49	0,47	2,00
to17-4	1800	4,00	0,00	1,27	0,15	0,58	0,00	0,07	0,15	0,00	0,10	0,58	0,48	2,00
to17-5	1800	3,88	0,12	1,36	0,14	0,50	0,00	0,17	0,08	0,00	0,10	0,62	0,62	2,00
to17-6	1800	3,95	0,05	1,38	0,10	0,52	0,00	0,12	0,12	0,02	0,10	0,57	0,57	2,00
to17-7	1800	3,97	0,03	1,38	0,11	0,51	0,00	0,16	0,13	0,02	0,04	0,54	0,54	2,00
to18-1	2300	3,95	0,05	1,22	0,24	0,54	0,01	0,04	0,14	0,08	0,13	0,59	0,55	2,00
to18-2	2300	3,98	0,02	1,31	0,19	0,50	0,00	0,11	0,09	0,07	0,08	0,52	0,52	2,00
to18-3	2300	3,89	0,11	1,15	0,20	0,65	0,01	0,11	0,13	0,10	0,12	0,75	0,71	2,00
to18-4	2300	3,91	0,09	1,23	0,21	0,56	0,01	0,14	0,08	0,13	0,07	0,65	0,63	2,00
to18-5	2300	3,93	0,07	1,27	0,24	0,49	0,00	0,13	0,04	0,11	0,07	0,56	0,56	2,00
to18-6	2300	3,99	0,01	1,30	0,16	0,53	0,00	0,10	0,16	0,07	0,05	0,55	0,55	2,00
to18-7	2300	3,90	0,10	1,13	0,35	0,52	0,00	0,10	0,15	0,07	0,10	0,63	0,63	2,00
to19-1	2800	3,91	0,09	1,24	0,09	0,67	0,00	0,12	0,19	0,23	0,06	0,76	0,76	2,00
to19-2	2800	3,89	0,11	1,17	0,15	0,68	0,00	0,09	0,30	0,21	0,05	0,79	0,79	2,00
to19-3	2800	3,86	0,14	1,20	0,17	0,63	0,00	0,16	0,08	0,26	0,05	0,76	0,76	2,00
to19-4	2800	3,96	0,04	1,36	0,10	0,54	0,00	0,17	0,06	0,08	0,06	0,58	0,58	2,00
to19-5	2800	3,95	0,05	1,36	0,10	0,54	0,00	0,12	0,17	0,10	0,04	0,59	0,59	2,00
to19-7	2800	3,97	0,03	1,23	0,21	0,56	0,00	0,07	0,09	0,22	0,07	0,59	0,59	2,00
to19-8	2800	3,95	0,05	1,27	0,17	0,56	0,00	0,12	0,07	0,16	0,07	0,62	0,62	2,00
to16-2	1300	3,91	0,09	1,47	0,08	0,45	0,00	0,14	0,12	0,03	0,06	0,55	0,55	2,00
to16-3	1300	4,00	0,00	1,32	0,15	0,53	0,00	0,09	0,20	0,00	0,08	0,53	0,53	2,00
to16-4	1300	3,98	0,02	1,45	0,04	0,50	0,00	0,11	0,13	0,04	0,07	0,52	0,52	2,00
to16-5	1300	3,99	0,01	1,47	0,13	0,40	0,00	0,15	0,00	0,00	0,05	0,41	0,41	2,00
to16-6	1300	4,00	0,00	1,32	0,14	0,54	0,03	0,05	0,17	0,03	0,06	0,54	0,42	2,00

Tabla 4.21. Balance de masas realizado en los perfiles de Cala del Tomate.

Muestra	Perfil	Distancia (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O	TOTAL
To-3B	1	0	0,32	0,00	-0,71	-0,02	-0,44	0,13	0,30	-0,37	0,00	0,00	2,07	1,28
To-3C	1	40	1,73	0,00	-0,35	0,00	-0,52	0,00	0,24	0,40	-0,01	0,00	1,73	3,22
To-3D	1	70	5,04	0,00	-0,85	-0,05	-1,05	-0,10	0,72	0,74	-0,02	0,00	1,11	5,55
To-4	1	130	5,60	0,00	-0,34	-0,01	-0,94	-0,16	0,84	0,95	0,00	0,00	1,25	7,18
To-5	1	200	8,93	0,00	0,08	0,02	-0,77	-0,02	1,02	0,82	-0,01	0,00	0,64	10,71
To-6	1	250	13,01	0,00	0,11	0,01	-1,32	-0,05	1,36	1,12	-0,01	0,00	0,55	14,81
To-7	1	300	12,61	0,00	0,19	0,01	-0,91	-0,01	1,21	1,02	-0,01	0,00	0,65	14,77
To-8	1	400	2,08	0,00	0,28	0,01	-0,03	-0,12	-0,12	0,28	-0,02	0,00	-0,04	2,32
To-9	1	600	0,26	0,00	-0,30	-0,01	-0,08	-0,04	0,01	0,20	-0,02	0,00	-0,12	-0,10
To-15	1	800	4,02	0,00	0,29	-0,01	-0,19	-0,02	0,06	0,41	0,00	0,00	0,02	4,58
To-16	1	1300	7,56	0,00	0,09	-0,02	-0,67	0,10	0,28	0,58	0,00	0,00	0,29	8,21
To-17	1	1800	3,71	0,00	0,06	-0,02	-0,42	-0,07	0,27	0,31	0,00	0,00	0,21	4,05
To-18	1	2300	0,10	0,00	-0,15	-0,01	-0,10	0,09	-0,21	-0,07	0,01	0,00	0,07	-0,27
To-19	1	2800	-1,42	0,00	0,32	0,01	0,32	-0,02	-0,74	-0,12	0,00	0,00	-0,72	-2,37
To-10	2	0	12,63	0,00	-1,01	-0,02	-0,86	-0,92	1,11	0,86	-0,09	-0,02	1,32	13,00
To-11	2	400	12,42	0,00	-1,20	-0,01	-0,56	-1,43	0,80	0,74	-0,15	-0,04	1,84	12,41
To-12	2	800	3,06	0,00	-0,20	0,00	-0,14	-0,26	0,32	0,14	-0,03	-0,01	0,46	3,34
To-13	2	1200	8,18	0,00	-0,99	-0,02	-0,23	-0,94	0,72	0,56	-0,12	-0,01	1,38	8,53
To-14	2	1600	0,25	0,00	0,20	0,00	0,03	0,08	-0,04	-0,35	0,00	0,00	0,12	0,31
To-31	3	800	-0,77	0,00	0,17	0,01	0,35	-0,15	0,48	-0,80	-0,01	0,00	0,37	-0,35
To-32	3	1800	-0,80	0,00	0,05	0,00	0,33	-0,43	0,13	-0,09	-0,02	-0,01	-0,21	-1,06
To-33	3	2800	-3,68	0,00	0,19	0,01	0,38	-0,14	-0,16	-0,38	0,01	0,00	0,02	-3,76
To-34	3	3800	-2,36	0,00	0,19	0,01	0,34	0,07	-0,25	-0,28	-0,03	0,00	-0,08	-2,40
To-35	3	4800	0,03	0,00	-0,05	0,01	0,15	-0,01	-0,26	0,08	0,00	0,00	-0,29	-0,35
To-36	3	5800	-0,35	0,00	-0,06	0,00	0,07	-0,17	0,25	0,43	-0,02	0,00	-0,19	-0,04
To-37	3	6800	4,68	0,00	-0,33	0,00	-0,90	0,12	0,42	0,38	-0,01	0,00	0,19	4,54
To-38	3	9800	-2,47	0,00	0,06	0,01	-0,30	-0,01	0,63	0,64	-0,02	0,00	0,08	-1,39
To-20	4	0	4,11	0,00	-0,21	-0,01	-0,43	0,01	0,57	0,19	0,00	0,00	0,43	4,67
To-21	4	60	4,85	0,00	-0,51	0,00	-0,82	-0,05	0,76	0,28	0,00	0,00	0,31	4,81
To-22	4	120	4,57	0,00	-0,20	-0,01	-0,52	0,01	0,67	0,18	0,01	0,00	0,57	5,27
To-23	4	220	1,91	0,00	0,14	0,02	-0,23	-0,03	0,19	0,32	0,01	0,00	-0,04	2,28
To-24	4	500	6,85	0,00	-0,09	0,02	-1,33	0,09	0,64	0,71	-0,02	0,00	0,20	7,06
To-25	4	800	9,19	0,00	-0,46	-0,41	-1,92	0,10	1,19	1,03	-0,02	0,00	0,28	8,99
To-26	4	1300	6,80	0,00	0,10	0,01	-1,24	0,14	1,08	1,06	-0,02	0,00	0,34	8,27
To-28	4	4500	-0,35	0,00	-0,06	0,00	0,07	-0,17	0,25	0,43	-0,02	0,00	-0,19	-0,04
To-29	4	7000	-1,25	0,00	0,12	-0,01	0,26	-0,33	0,49	-0,16	0,00	0,00	-0,21	-1,08
To-30	4	10000	-1,01	0,00	-0,17	0,01	0,10	-0,61	0,67	0,39	-0,05	-0,02	0,59	-0,10

Tabla 4.22. Datos de los análisis isotópicos de oxígeno llevados a cabo en dos laboratorios distintos.

Muestra	Perfil	Distancia (cm)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (Granada)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (Salamanca)
to3b	1	0	9,48	13,60
to3b	1	0	10,59	13,90
to3c	1	40	10,91	
to3c	1	40	12,27	
to3d	1	70	11,17	
to4	1	130	13,07	
to5	1	200	16,25	
to6	1	250	12,28	
to6	1	250	12,75	
to7	1	300	16,57	20,00
to7	1	300	15,22	19,80
to8	1	400	14,80	
to9	1	600	14,81	15,56
to9	1	600	15,39	
to9	1	600	14,41	
to9	1	600	14,43	
to15	1	800		19,00
to15	1	800		19,10
to16	1	1300		18,50
to17	1	1800		18,40
to18	1	2300		19,00
to18	1	2300		18,60
to10	2	0	12,15	
to10	2	0	12,87	
to11	2	400	13,46	
to12	2	800	15,06	
to12	2	800	13,76	
to14	2	1600	17,17	
to14	2	1600	17,17	
to14	2	1600	16,26	
to20	4	0		19,00
to20	4	0		19,60
to21	4	60		19,50
to22	4	120		19,50
to23	4	220		19,30
to24	4	500		18,50
to25	4	800		17,40
to25	4	800		17,90
to26	4	1300		18,90
to28	4	4500		20,30