



**Departamento de
Ciencias de la Tierra
Universidad Zaragoza**

TRABAJO FIN DE GRADO



**BAUXITAS KARSTICAS DESARROLLADAS EN MATERIALES DEL
CRETACICO INFERIOR**

GRADO EN GEOLOGÍA

CURSO 2021-2022

Autora: María Inés Ponce Urgilez

Directores: Blanca Bauluz y Alfonso Yuste

Índice

1. ABSTRACT	1
2. PLANTEAMIENTO	2
3. OBJETIVOS	2
4. SITUACIÓN Y CONTEXTO GEOLÓGICO.....	3
5. METODOLOGÍA.....	8
5.1. TRABAJO DE CAMPO	8
5.2. DESCRIPCIÓN DE VISU	9
5.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	9
5.4. MICROSCOPIO ÓPTICO.....	10
5.5. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA.....	10
6. RESULTADOS	11
6.1. DESCRIPCIÓN DE VISU	11
6.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	12
6.3. MICROSCOPÍA ÓPTICA	14
6.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA	16
7. DISCUSIÓN.....	20
8. CONCLUSIONS	23
9. BIBLIOGRAFÍA	23

1. ABSTRACT

This work consists of a mineralogical study of karstic bauxites from the Font de la Forradella deposit, in the sub-Pyrenean marginal mountain ranges in the Catalan Pyrenees, near Rubió del Mig (Lérida). This deposit has been mined with a certain continuity until 1987 in an open pit mine located at the Font de la Forradella ravine.

The materials are from the sedimentary rupture between the Jurassic Dogger formation and the Lower Cretaceous Santonian. The Jurassic materials consist of dolostones whose thickness decreases to the south. On top of the bauxites, or directly over the Jurassic materials, Cretaceous sandstones appear.

The bauxite materials often contain pisolites. The thickness is highly variable and can reach several meters. The genesis of bauxites is explained through the weathering of clay sediments due to the existence of a vertical karst drainage in a humid and hot climate. The objective of the study is the mineralogical and textual characterization of the deposit with the aim of knowing the conditions under which it was formed.

Different laboratory techniques have been used, such as: visual description, X-ray diffraction (XRD), optical microscopy and field emission scanning electron microscopy (FESEM), allowing to characterize the samples both mineralogically and texturally in order to determine the genesis of the different identified minerals.

XRD made it possible to characterize the mineralogy of the studied materials, which are mainly composed of kaolinite and boehmite and iron oxides and oxyhydroxides, such as hematite and goethite as well as Ti oxides, such as anatase and rutile.

Optical microscopy has allowed to describe the pisolithic particles present in most of the samples: the pisolites size (from nanometric sizes to 3mm), its shape (rounded, elongated or irregular) as well as internal structure's pisolithic particles, normally formed by a nucleus and concentric envelopes.

FESEM permitted to determine the different morphologies of the authigenic phases which are kaolinite, boehmite and iron oxides and oxyhydroxides. Kaolinite is the most abundant phase and occurs as, laminar aggregates, "book" aggregates or as subidiomorphic to allotriomorphic nanometric crystals. boehmite generally occurs as subidiomorphic tabular or elongated, nanometer-sized crystals, intermixed with kaolinite. Iron oxides and oxyhydroxides are usually observed with a rounded morphology and irregular contours, and can also be found disseminated in the matrix with kaolinite and boehmite.

The formation of these bauxites occurred *in situ* in several episodes with different physical-chemical conditions. These materials would have been formed by intense chemical weathering, in a humid tropical climate with abundant rainfall, which prevailed during the Lower Cretaceous in large areas in NE Spain.

2. PLANTEAMIENTO

Esta memoria corresponde al Trabajo de Fin de Grado (TFG) del Grado en Geología de la Universidad de Zaragoza. Consiste en la realización individual de un trabajo geológico de carácter general en el que se pongan de manifiesto los conocimientos, habilidades y aptitudes adquiridas por el estudiante a lo largo de su formación, como se recoge en las Directrices propias del TFG.

En este caso concreto, se ha llevado a cabo el estudio mineralógico de las bauxitas kársticas que constituyen el yacimiento de “Font de la Forradella”, en Alòs de Balaguer (Lleida). Estos materiales se han explotado en el pasado hasta 1987 y en la actualidad ha quedado una cicatriz de color rojo intenso muy vistosa en el paisaje (Figura 1).

Genéricamente, las bauxitas son materiales sedimentarios residuales ricos en hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio, derivados de la intensa meteorización de un sustrato geológico precursor. En concreto, las bauxitas se forman en ambientes tropicales en los que, a consecuencia de las condiciones cálidas y húmedas, los elementos solubles (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , etc.) tienden a disolverse en agua y ser lavados. Como resultado, el suelo tiende a enriquecerse en aluminio y otros elementos como hierro, titanio, circonio o torio (Alias *et al.*, 2020).

Las bauxitas son la principal mena de aluminio, un metal no ferromagnético, de baja densidad y alta resistencia a la corrosión. Estas propiedades lo hacen muy útil en ingeniería de materiales, siendo básico en muchas aplicaciones industriales. También son explotadas por sus elevados contenidos en otros elementos estratégicos caracterizados por su baja solubilidad, como por ejemplo el titanio.

Desde el punto de vista de su génesis, el estudio de bauxitas tiene mucho interés por sus implicaciones paleoclimáticas, como indicador de condiciones de humedad y temperatura. No obstante, los efectos de la diagénesis pueden modificar las asociaciones mineralógicas primarias y alterar la “señal paleoclimática”, motivo por el cual es indispensable una caracterización mineral y textural para deducir los posibles procesos que han afectado a las asociaciones minerales presentes, permitiendo deducir las posibles implicaciones primarias, (Bauluz *et al.*, 2012).

3. OBJETIVOS

El presente trabajo se centra en la caracterización, desde un punto de vista mineralógico, de las bauxíticas kársticas del depósito de Font de la Forradella (Sierras Marginales surpirenaicas, Lleida), con el objeto de establecer variaciones dentro del mismo depósito, mediante la comparación de las distintas muestras. Así mismo, se pretende caracterizar texturalmente las principales fases minerales para determinar su origen. Una vez caracterizado el depósito desde el punto de vista mineralógico y textural, se comparará con otros materiales bauxíticos de edad similar presentes en otras áreas.

En concreto, a través del presente trabajo se pretenden alcanzar los siguientes objetivos:

- Familiarización con la aplicación de diversos métodos y técnicas de estudio utilizadas en Geología, concretamente en Mineralogía.
- Caracterización mineralógica y textural de las muestras obtenidas para el estudio, especialmente los minerales de la arcilla y los oxihidróxidos de Al presentes, a través del trabajo de campo y análisis en laboratorio, mediante difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica

- Presentación y discusión de los resultados obtenidos, además de su integración de manera coherente en su contexto geológico.
- Valoración de las implicaciones genéticas y los factores que controlan el proceso de formación del depósito y su comparación con otros depósitos de áreas geográficas próximas.

4. SITUACIÓN Y CONTEXTO GEOLÓGICO

El estudio se centra en el yacimiento de bauxitas kársticas de “Font de la Forradella”, al noreste de la Sierra de Boada, antigua explotación a unos 1,7 km al sur de la localidad de Alòs de Balaguer (Figura 1) y dentro de este municipio, con acceso desde Rubió del Mig por el este, municipio de Foradada (Lleida).

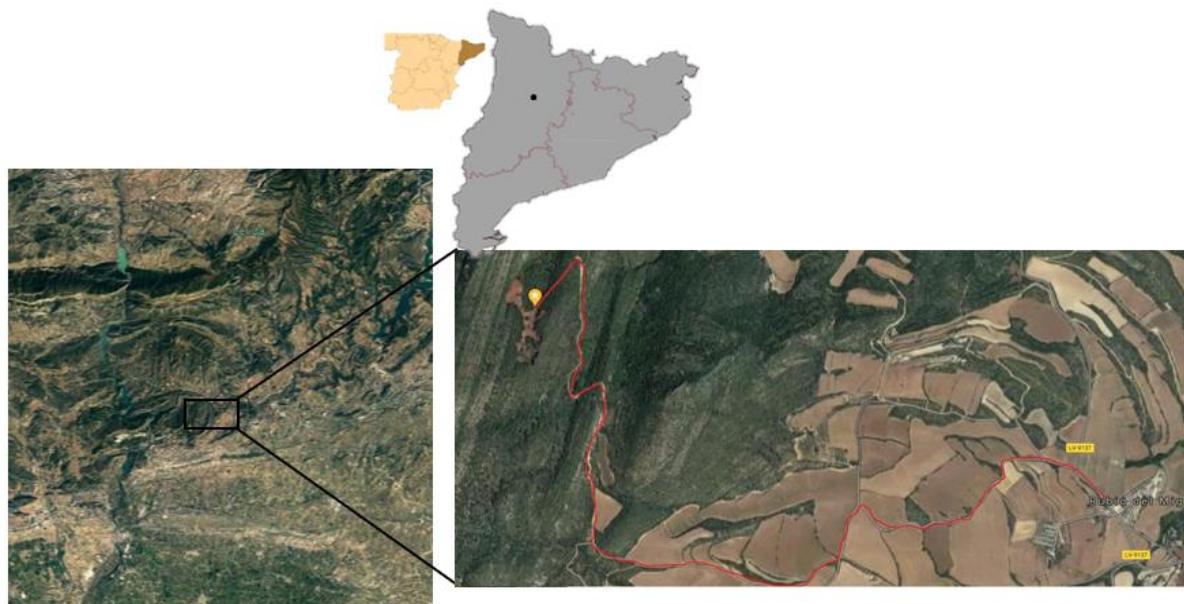


Figura 1.- Situación geográfica de la zona de estudio y acceso desde Rubió de Mig (Lleida). En la imagen de la derecha se observa la cicatriz roja donde se encuentra el yacimiento.

El área objeto de estudio se sitúa en el sector suroriental de las Sierras Exteriores, Sierras Marginales surpirenaicas en la denominación geológica, en las proximidades de la zona norte de la Depresión del Ebro, en la provincia de Lleida. Se enmarca en la zona límite entre la Unidad Surpirenaica Central (Séguert, 1972) y la cuenca de antepaís del Ebro. En el seno de esta gran unidad tectónica, se pueden diferenciar tres mantos, que de norte a sur son el manto de Boixols, el del Montsec y el de Sierras Marginales (Teixell y Muñoz, 2000; Sauila i Briansó et al, 2000). Se emplazaron en momentos distintos durante la Orogenia Alpina, en una secuencia de propagación de bloque inferior y la deformación se trasladó al antepaís posteriormente. El nivel de despegue generalizado se encuentra en las lutitas y yesos del Keuper, aunque hacia el antepaís, se traslada a la base del nivel principal y más potente de los yesos de la Fm. Barbastro (Eoceno superior).

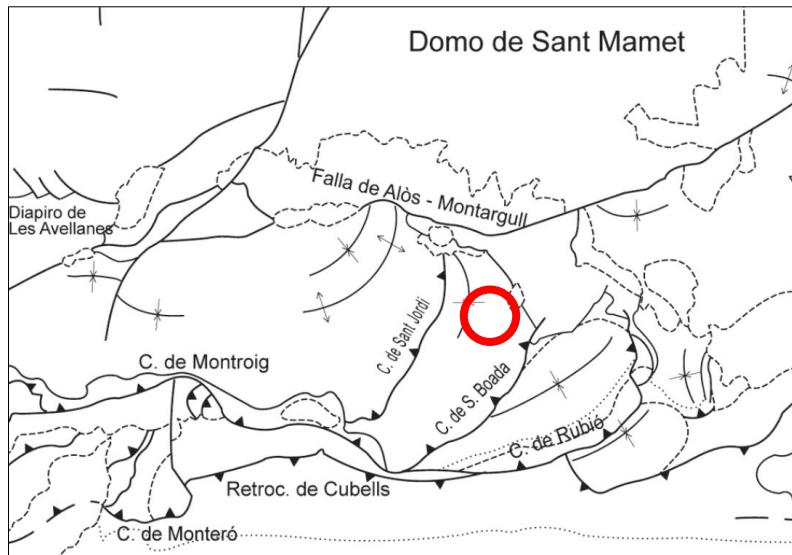


Figura 2.- Esquema tectónico de la zona de estudio; la zona donde se localiza el yacimiento estudiado está marcada con un círculo rojo. Hoja 328, Artesa de Segre (Saula et. al. 2000).

TECTÓNICA

Estructuralmente, en las Sierras Marginales Catalanas puede diferenciarse una zona norte, con predominio de pliegues amplios y láminas cabalgantes de gran extensión, y una zona sur compuesta por numerosas láminas cabalgantes imbricadas e incluso apiladas de dimensiones más reducidas (Pocoví, 1978). En este último contexto se distinguen de oeste a este las láminas del Montroig, Sierra de Boada (donde se encuentra el área de interés del estudio) y Rubió (Figura 2).

El límite este de la lámina de Montroig cabalga a través del accidente de Sant Jordí a la lámina de Sierra Boada (Serra Boada), y ésta se superpone a la lámina de Rubió en posición oriental (Figura 2). La lámina de Sierra Boada constituye un lago sinclinal de traza N-S con un eje incurvado, aunque sus flancos se presentan bastante verticalizados e incluso invertidos en las proximidades de los cabalgamientos limitantes.

En el límite del flanco oriental del Sinclinal de Boada afloran las arcillas y yesos del Keuper, y hacia el núcleo del pliegue se han distinguido formaciones pertenecientes al Jurásico, Cretácico superior, Paleoceno y Eoceno inferior. La ruptura sedimentaria entre las dolomías del Jurásico y sedimentos detríticos del Cretácico de este flanco representa un límite de exposición superficial que permitió la formación de cavidades kársticas en los niveles carbonatados del Jurásico. Estas cavidades fueron rellenadas por materiales siliciclásticos que, bajo el clima tropical del Mesozoico, habrían sufrido una meteorización química intensa, pudiendo dar lugar a la formación del yacimiento bauxítico (Alias et al., 2020).

ESTRATIGRAFÍA

En la figura 3 se presenta un mapa y un corte geológico con las principales unidades estratigráficas aflorantes de la zona (Saula et al., 2014).

La base de la lámina de la Boada está formada por lutitas y yesos rojos y grises en facies Keuper del Triásico superior (Figuras 3 a y b) de edad Carniense-Noriense. Hacia su techo puede reconocerse un tramo de lutitas verdes y ocres que van intercalando niveles de poco espesor de calizas, dolomías y brechas carbonatadas, y presenta un contacto gradual hacia la siguiente formación. Debido a la

deformación que presenta no es posible determinar su espesor, aunque en áreas próximas ha sido estimada en unos 150-200 m (Calvet, 1996). Se interpreta como facies lagunares que alternan con períodos de inundación marina, en los que se presentan momentos de desecación y condiciones hipersalinas.

Sobre el Keuper se reconoce un primer tramo concordante de calizas oolíticas (*grainstone*) y también bioclásticas (*wackestone-packstone*) con un espesor entre 1 y 5 m. Se superpone un tramo entre 10 y 35 m de calizas tableadas (*mudstone-wackestone*) con fragmentos fósiles. Se interpretan como facies de rampa o plataforma carbonática somera, con barras oolíticas, de edad Retiense (Lías inferior, Jurásico).

En contacto concordante con la anterior unidad, se disponen unas dolomías brechificadas angulosas basales de coloraciones grises, ocres y vinosas, de estratificación masiva, con niveles de apariencia cavernosa. Se interpretan como un depósito de sebhka o lagoon hipersalino. El tramo superior de esta unidad está constituido por calizas micríticas muy laminadas y dolomitizadas localmente, en las que se reconoce en la base *mudstones* y hacia techo *wackestones*, *packstones* y *grainstones* con bioclastos y oolitos. Su espesor en la zona estudiada se estima en torno a 20 m y los depósitos se interpretan como facies de plataforma carbonatada proximal y transicional que se atribuye al Hettangiense-Sinemuriense (Lías inferior, Jurásico).

Sobre la anterior unidad, y con geometría concordante, se sitúa un tramo margoso de potencia métrica y decamétrica con intercalaciones calizas *wackestone* de menor espesor y más abundantes hacia la base. El contenido fósil es abundante: braquiópodos, bivalvos, belemnites, ammonites, gasterópodos, espongiarios y equinodermos. Gracias a las asociaciones faunísticas se han identificado el Pliensbaquiense, Toaciense y Aalenense (Lías superior, Jurásico). En el límite entre el Pliensbaquiense y el Toaciense está representado por un “hard-ground” de potencia variable (3 a 20 m). Su potencia en conjunto alcanza alrededor de 60 m, y se interpreta como depósitos de plataforma distal.

Por encima, y mediante contacto concordante, se dispone un conjunto atribuido al Dogger (Jurásico) formado por un paquete homogéneo de dolomías, estratificadas en capas de potencia métrica y, en menor proporción, decimétrica. Presentan un color gris oscuro característico y las capas poseen geometría tabular. Se trata de dolosparitas de grano muy grueso, porosas y con frecuentes cavidades. Contienen algunos tramos de brechas dolomitizadas bien cementadas y compactas. La dolomitización es de carácter secundario y la intensa recristalización ha eliminado cualquier vestigio fósil, aunque pueden reconocerse laminaciones tractivas de origen mareal. El límite superior es un marcado contacto discordante. Se interpreta como una facies de plataforma dominada por mareas.

En claro contacto discordante con los depósitos anteriores, que además bisela la sucesión anterior al Santoniense a distintos niveles, se sitúa una unidad que presenta una alternancia de areniscas, gravas y lutitas. Los niveles de areniscas y gravas poseen colores blanquecinos, ocres y violáceos, aflorando en capas de espesor decimétrico a métrico con laminación cruzada. Los granos son casi exclusivamente de cuarzo, siendo frecuentes las capas con morfología canaliforme. Pueden contener restos de conchas de bivalvos y coral. Las arcillas son rojas, amarillas y ocres, y pueden alcanzar hasta 10 metros de espesor. Localmente hay calizas ocres de potencia decimétrica, generalmente con textura packstone de bivalvos, braquiópodos, gasterópodos, briozoos, algas y foraminíferos, con abundantes granos de cuarzo. Algunos niveles son bioconstrucciones de rudistas. El espesor varía de 30 a 120 metros en la unidad de Montroig. No aflora en las láminas cabalgantes más meridionales que presentan sedimentos lutecienses. En la unidad se combinan facies fluviales y transicionales. Su edad es Santoniense-Campaniense inferior (Cretácico superior). El límite superior es

un contacto transicional con las calizas bioclásticas de edad Campaniense-Maastrichtiense (Cretácico superior).

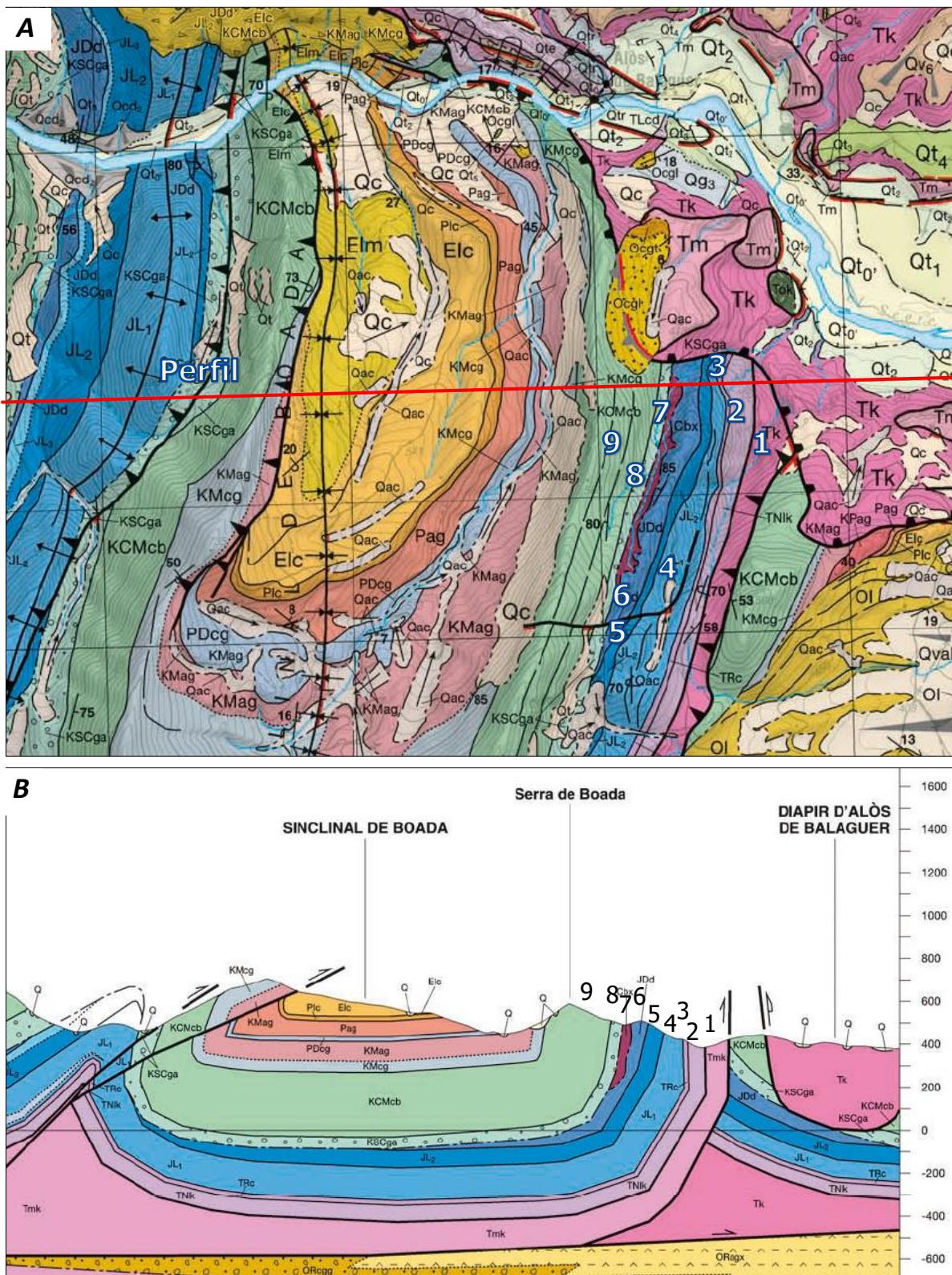


Figura 3.- A) Mapa geológico del sector estudiado con numeración de las unidades descritas y traza del perfil en color rojo. B) Corte geológico a lo largo del perfil marcado en rojo en el mapa. Fuente: Saula, E. et al.; (2014) "Mapa geòlogic de Catalunya 328-1-2 (65-26) Camarasa. Leyenda: 1;lutitas y yesos rojos y grises (Keuper, Triásico sup.) 2;lutitas verdes intercaladas con calizas, dolomías y brechas carbonatadas (Noira, Triásico sup.) 3;calizas oolíticas bioclásticas y calizas tableadas con fósiles (Lías

inf., Jurásico) 4;dolomías brechificadas masivas y calizas y dolomitas laminadas (Lías inf., Jurásico) 5;margas y margas con intercalaciones de calizas (Lías sup., Jurásico) 6;dolomías grises estratificadas en capas con geometría tabular (Dogger, Jurásico) 7;bauxitas rojas pisolíticas con intercalaciones de areniscas (Aptiense, Cretácico inf.) 8;areniscas, gravas y lutitas (Santonense-Campaniense, Cretácico sup.) 9;calizas bioclásticas y calcoarenitas (Campaniense-Maastrichtiense, Cretácico inf.).

Entre las dos unidades anteriores, y de forma discontinua, aparecen bauxitas, a menudo pisolíticas, con intercalaciones locales de areniscas y gravas de cuarzo poco cementadas, aunque en el afloramiento estudiado en la actualidad no son visibles. Afloran localmente en el contacto entre los sedimentos detríticos de la base del Cretácico superior y las dolomías del Dogger, en cavidades de origen kárstico generadas en éstas. Su potencia es muy variable y puede alcanzar algunas decenas de metros. Estos depósitos han sido explotados con cierta continuidad como mina a cielo abierto en el barranco de la Font de Forradella (Sierra de Boada). Se le atribuye una edad Aptiense superior y probablemente Albiense.

MATERIALES

En este contexto, los materiales bauxíticos estudiados se encuentran localizados de manera discontinua hacia la base de la serie cretácica, apareciendo sobre un sustrato jurásico que corresponde a rocas carbonatadas, por lo que, de acuerdo con Bardossy (1982), se trata de bauxitas kársticas. En el afloramiento estudiado se puede distinguir bauxitas kársticas masivas de grano fino, bauxitas kársticas pisolíticas y nódulos desde milimétricos a centimétricos. Estos depósitos pueden contener intercalaciones de arena y grava de cuarzo poco o nada cementada, en niveles discontinuos con estratificación cruzada de hasta tres metros de espesor, sin embargo, no son visibles en la actualidad como consecuencia de la actividad extractiva del pasado. Su génesis es explicada por Mandado et al. (1982) mediante un intenso lavado de sedimentos detríticos arcillosos favorecido por la existencia de un drenaje vertical kárstico en un clima húmedo y cálido.

El límite inferior de estas bauxitas está constituido invariablemente por tramos carbonatados de la serie jurásica. La karstificación desarrollada sobre las dolomías del Dogger preparó las cavidades en las que se formó la bauxita. Esta disposición determinó la distribución irregular de estos yacimientos, así como las variaciones de su espesor. En el barranco de la Forradella (Sierra de Boada) y, más al norte, en la mina de Les Coms (Sant Mamet), se presentan buenos afloramientos de la superficie karstificada, exhumada parcialmente por la explotación minera. Combes (1969) observó que el desarrollo de este karst debió ser anterior a la bauxita, dado que el relleno es muy uniforme y sin indicios de hundimientos, y también cita presencia de polen y esporas en algunos niveles de arcillas con restos carbonosos en la base del depósito, cuya edad permite restringir al intervalo Aptiense inferior-Santonense la edad de su depósito. El mismo autor correlaciona además la bauxita de las Sierras Marginales con el tramo de margas carbonosas del Aptiense superior-Albiense del Montsec, por lo que entiende que los mismos aportes arcillosos de procedencia meridional que originaron las bauxitas al depositarse sobre una llanura litoral, dieron lugar a sedimentos margosos lignítferos en un medio marino a lagunar.

Estos depósitos han sido explotados en diversos afloramientos, pero sólo con alguna continuidad en el barranco de la Forradella y en Les Coms. Actualmente pueden tener interés como material refractario y en la industria del cemento.

5. METODOLOGÍA

Para la realización de este trabajo se han aplicado diferentes métodos y técnicas. Previo a esto se realizó una búsqueda y recopilación de bibliografía sobre la zona de estudio. Se ha dispuesto de muestras previas pertenecientes al perfil estudiado, las cuales se han completado con la toma de muestras adicionales.

5.1. TRABAJO DE CAMPO

Se realizó una salida de campo al yacimiento de bauxitas objeto de estudio, cerca de la localidad de Rubió del Mig (Lleida).



Figura 4.- Yacimiento de “Font de la Forradella”.

En primer lugar, se llevó a cabo el reconocimiento en el campo del afloramiento, observando las diferentes litologías. Posteriormente se procedió a un muestreo representativo de las características del yacimiento.

Como se ha comentado se disponían de muestras ya tomadas, por lo que la planificación se realizó de tal manera que completara el muestreo anterior.

En total se han estudiado 7 muestras bauxíticas, cuatro de ellas con textura pisolítica, cuya localización puede observarse en la Figura 5. Además, se han estudiado 2 muestras correspondientes a nódulos de tamaños centimétricos, frecuentes en el afloramiento.

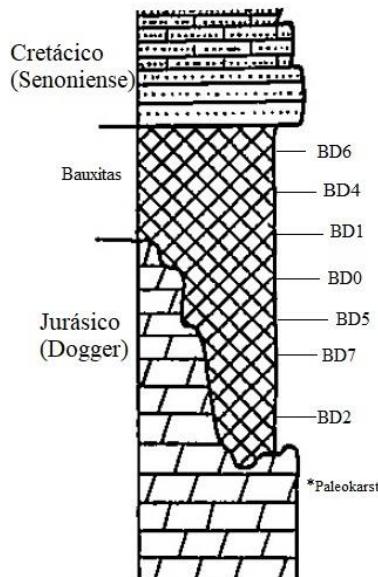


Figura 5.- Perfil estratigráfico tipo de la zona estudiada del yacimiento (Molina, et al., 1994), con la situación de las muestras tomadas.

5.2. DESCRIPCIÓN DE VISU

En el análisis de *visu* se han detallado características físicas como color, textura, tamaño de grano, presencia o no de pisolitos, bandeados, alteraciones, etc.

5.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica se usó con la finalidad de determinar la composición mineralógica de cada muestra, tanto en muestra global como en la fracción <20 µm, en este último caso con el objeto de caracterizar los filosilicatos presentes. Además, mediante esta técnica también se pudo determinar la cristalinidad de la caolinita. De las muestras correspondientes a nódulos sueltos solo se analizó la fracción <20 µm en una de ellas (BD-nódulos).

La preparación de las muestras para esta prueba comenzó con la trituración de una cantidad representativa de cada una con una trituradora de mandíbulas. Esta fracción triturada se cuarteó para obtener una pequeña cantidad representativa (unos 5 g) para el análisis de muestra global y otra cantidad mayor (aproximadamente 250 g) para el análisis de la fracción inferior a 20 µm.

La cantidad destinada al análisis global fue molida mediante un molino de aros y con un mortero de Ágata, y posteriormente tamizada con un tamiz de luz de malla de 53 µm. Con una pequeña parte representativa de la muestra tamizada se preparó una muestra desorientada para el análisis en el difractómetro de rayos X.

Para la extracción de la fracción <20 µm, se cuarteó la muestra triturada restante para obtener una porción representativa. Se preparó con ésta una suspensión en agua destilada que fue agitada con batidora durante 45 minutos. Posteriormente, aplicando la Ley de Stokes, se dejó reposar durante 5 minutos y se extrajo por decantación la fracción <20 µm.

No se trabajó con la fracción arcilla ($<2\text{ }\mu\text{m}$) como es habitual, ya que se observó que el tamaño de partícula de los silicatos era superior a ésta, concentrándose sólo yeso en dicha fracción, por lo que se procedió a extraer la fracción $<20\text{ }\mu\text{m}$.

Con la fracción $<20\text{ }\mu\text{m}$ obtenida se prepararon agregados orientados; se preparó una suspensión con esta fracción y agua destilada, se homogeneizó y, por goteo, se depositó en vidrios previamente siglados.

Todas estas muestras (global y fracción $<20\text{ }\mu\text{m}$) fueron analizadas mineralógicamente mediante un difractómetro de rayos-X, modelo Phillips PW 1729, utilizando radiación Cu- $\kappa\alpha$, a 40 kv y 30 nA.

Los datos de la difracción fueron almacenados como ficheros informáticos y se trabajaron con el programa XPowderX (Martin, 2004). Para comparar mineralógicamente las muestras entre sí, se llevó a cabo una estimación semicuantitativa, tanto en la muestra global como en la fracción $<20\text{ }\mu\text{m}$, utilizando los poderes reflectantes de Schultz (1964) y Biscaye (1965). En los difractogramas obtenidos a partir de los agregados orientados de la fracción $<20\text{ }\mu\text{m}$ se determinó la cristalinidad de la caolinita midiendo la anchura a la mitad de la altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de la reflexión a 7 \AA de la caolinita. Se observó que no existían componentes hinchables, por lo que sólo se analizaron las muestras secadas al aire (AO), sin necesidad de aplicar el tratamiento de solvatación con etilenglicol.

5.4. MICROSCOPIO ÓPTICO

Se realizaron láminas delgado-pulidas ($28 \times 48 \times 1\text{`5mm}$) de las muestras objeto de estudio en el Servicio de Preparación de rocas y materiales duros de la Universidad de Zaragoza. Las muestras fueron examinadas con un microscopio óptico Olympus utilizando luz reflejada, debido a que el estudio con luz transmitida apenas permitió la descripción de características mineralógicas o texturales relevantes dado el pequeño tamaño de grano de las muestras, generalmente por debajo del poder de resolución del microscopio, y a la abundancia de óxidos de hierro, que hacía a las láminas prácticamente opacas.

Para la descripción de las muestras se tuvieron en cuenta características como color, tamaño de grano, reflectancia, características texturales de los pisolitos, etc.

5.5. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA

Se seleccionan 8 muestras para su observación por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Se utilizaron detectores de electrones secundarios (SE) para obtener información textural y morfológica a partir de fragmentos de las muestras y detectores de electrones retrodispersados (BSE) para obtener información composicional y textural de las fases presentes a partir de las láminas delgado-pulidas. También se utilizaron detectores de rayos-X de energía dispersiva (EDS) para la obtención de análisis químicos puntuales y mapas composicionales en zonas de mayor interés. Tanto los fragmentos como las láminas delgado-pulidas, se recubrieron con una delgada película metálica de carbono por evaporación al vacío (*sputtering*) para hacer que la muestra fuera conductora de los electrones.

Todas estas observaciones se llevaron a cabo en el Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales de la Universidad de Zaragoza, con un microscopio JEOL JSM 6400 Carl Zeiss MERLIN TM.

6. RESULTADOS

6.1. DESCRIPCIÓN DE VISU

En todas las muestras bauxíticas estudiadas el tamaño de grano varía entre limo y arcilla. Se pueden diferenciar bauxitas con textura pisolítica (BD-4, BD-1, BD-5 y BD-2) y muestras bauxíticas en las que puede haber pisolitos aunque en menor cantidad (BD-6, BD-0 y BD-7) (Figuras 6A y 6B, respectivamente).

En general, presentan colores rojos, pero en superficie, se observan además costras de coloraciones de blancas a amarillas de apariencia superficial o conjuntos de venas blanquecinas, que son más frecuentes en los ejemplares bauxíticos con menor cantidad de pisolitos (BD-0). El color rojizo se debe a alta presencia de hematites que, como se verá en el siguiente apartado, está presente en cantidades importantes en todas las muestras. No se observa ninguna estructura sedimentaria, el tamaño de grano de las muestras es muy pequeño no pudiendo diferenciarse cristales a simple vista, solo pisolitos y pequeños nódulos.

Los pisolitos tienen tamaños que varían entre 2 cm y 1 mm, suelen presentar morfologías muy redondeadas y se aprecian tanto completamente ferruginizados como formados por envueltas concéntricas (Figura 6C).

Las muestras bauxíticas con textura pisolítica se fracturan con facilidad, tienen un color rojo más intenso y en algunas muestras (BD-5) se observan costras ferruginosas granates que pueden alcanzar tamaños centimétricos (figura 6A).

El resto de muestras bauxíticas son más coherentes y compactas, de color marrón-rojizo y algunas zonas ferruginosas (figura 6B). En algunas de ellas, se observa la presencia de “cutans”, elemento textural característico de suelos. Los pisolitos además de ser menos abundantes son de menor tamaño que en las muestras con textura pisolítica.

Como se ha comentado, se estudiaron muestras correspondientes a nódulos sueltos de tamaños centimétricos (hasta 5 cm). Estos nódulos presentan desde formas ovaladas y colores rojos y marrones (BD-3) a formas irregulares y coloraciones amarillas (BD-nod). Exteriormente, los nódulos son de color rojo con una textura donde pueden observarse escamas que parecen propias de la existencia de envueltas concéntricas (figura 6D). El interior suele ser de color amarillo intenso debido a la alta concentración de goethita y concreciones de hierro de color negro o morado (figura 6E).

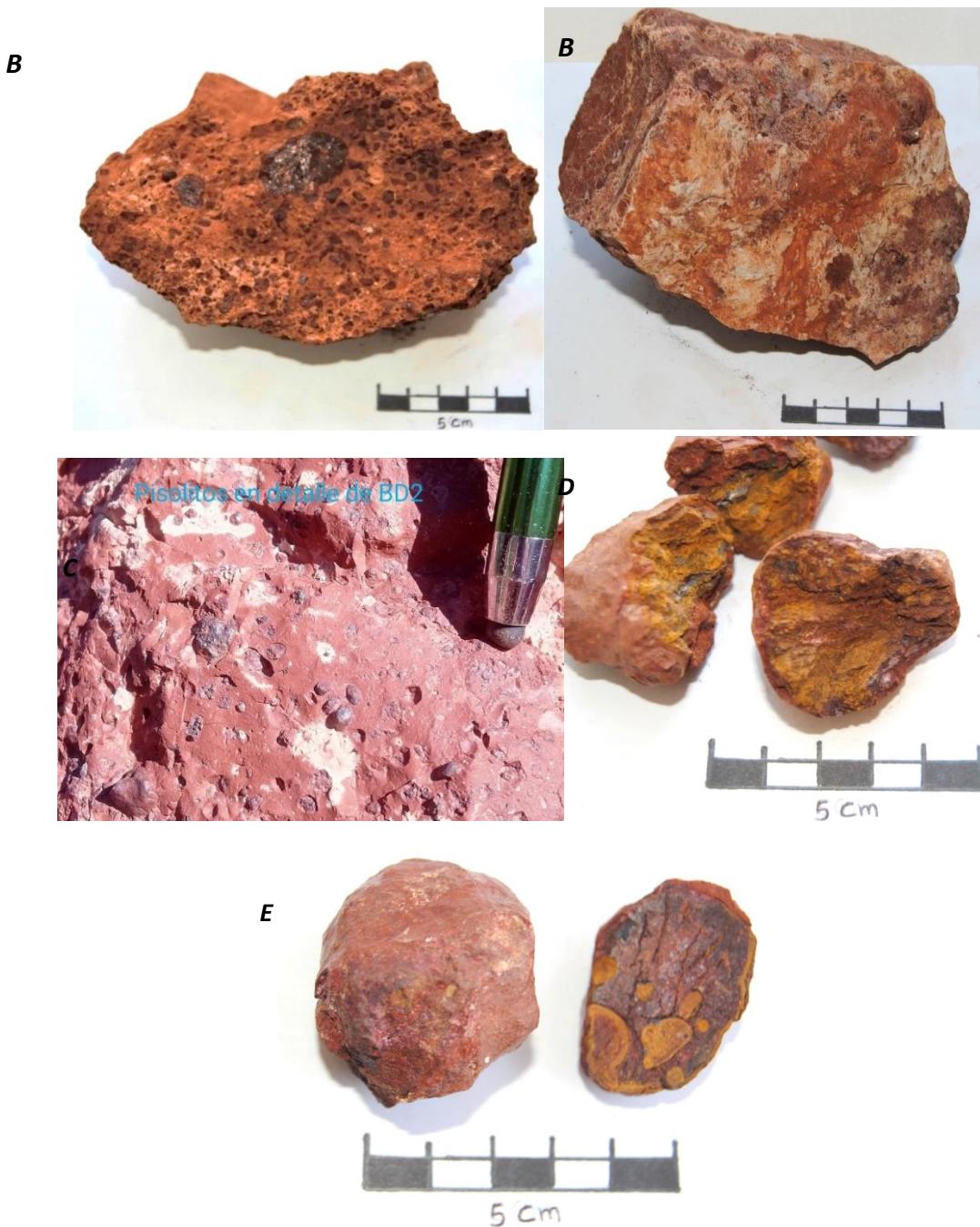


Figura 6.- A) Muestra BD-5: bauxita con textura pisolítica donde se pueden observar numerosos pisolitos ferruginizados de diferentes tamaños y zonas ferruginosas. B) Muestra BD-0: arcilla bauxítica densa y compacta, que presenta costras y venas blanquecinas de carácter superficial. C) pisolitos granates en la matriz arcillosa. D) Muestra BD-nod: nódulos irregulares con coloraciones amarillas debido a la alta presencia de goethita. D) Muestra BD-3: nódulos rojos ovalados, el interior muestra colores amarillos y negros, éste último debido a la elevada presencia de hematites.

6.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El estudio por DRX permitió determinar la composición mineralógica de las muestras estudiadas en este trabajo. En la muestra global, las fases principales son caolinita, hematites, goethita y bohemita, además de anatasa y rutilo como minerales accesorios (Tabla 1).

Tabla 1. Composición mineralógica (%) de muestra global de las muestras estudiadas. Ind: Indicios (<5%).

Muestra	Sigla	Muestra Global (%)					
		Bohemita	Caolinita	Hematites	Goethita	Anatasa	Rutilo
Bauxita	BD-6	-	63	13	6	-	ind
Bauxita pisolítica	BD-1	52	20	20	ind	ind	ind
Bauxita	BD-0	43	37	20	-	-	-
Bauxita	BD-7	16	57	19	8	-	ind
Bauxita pisolítica	BD-2	-	71	18	7	ind	ind
Nódulos	BD-3	ind	43	36	16	-	ind
Bauxita pisolítica	BD-4	36	40	20	ind	-	-
Bauxita pisolítica	BD-5	26	35	32	5	ind	-
Nódulos	BD-nodulos	-	15	28	57	-	-

El mineral más abundante es la caolinita (20% - 71%), excepto en las muestras correspondientes a nódulos centimétricos, en las que los porcentajes de óxidos y oxihidróxidos de hierro, como hematites y goethita, son más elevados, como en BD-3, con 36% de hematites y 16% de goethita, y BD-nódulos, con 28% de hematites y 57% de goethita. Caolinita, hematites y goethita están presentes en todas las muestras estudiadas con excepción de la muestra BD-0, en la que no aparece goethita. Los óxidos y oxihidróxidos de hierro son los responsables del color rojo intenso de las muestras.

La bohemita es un oxihidróxido de aluminio característico de las bauxitas. Sin embargo, se han encontrado hasta tres muestras, una de ellas correspondiente a nódulos, con un porcentaje nulo de bohemita. Los minerales accesorios, como anatasa y rutilo, suelen ser más frecuentes en las bauxitas pisolíticas, aunque siempre en cantidades inferiores al 5%.

La composición de la mineralogía de arcillas de la fracción < 20 µm se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición mineralógica de la fracción <20 µm (%) y cristalinidad de la caolinita. Ind: Indicios (<5%).

Muestra	Sigla	<20µm		Cristalinidad
		Caolinita	Illita	Caolinita
Bauxita	BD-6	98	ind	0.3
Bauxita pisolítica	BD-1	100		0.4
Bauxita	BD-0	100		0.3
Bauxita	BD-7	100		0.3
Bauxita pisolítica	BD-2	100		0.2
Bauxita pisolítica	BD-4	84	16	0.2
Bauxita pisolítica	BD-5	95	5	0.2
Nódulos	BD-nodulos	100		

La fracción <20 µm de todas las muestras está constituida mayoritariamente por caolinita y en tres se ha detectado la presencia de illita, que puede llegar a alcanzar 16%. En los difractogramas se detectó también la presencia de bohemita, hematites y en menor cantidad goethita, indicando que presentan, en general, un tamaño de grano fino. Como puede verse en la Tabla 2, en las bauxitas pisolíticas predominan valores de cristalinidad algo más bajos (promedio: 0.2) que en las arcillas (promedio: 0.3), lo que indica que la caolinita en las bauxitas pisolíticas es algo más cristalina que en las arcillas, aunque en general, los valores difieren muy poco de unas muestras a otras.

6.3. MICROSCOPIA ÓPTICA

Como se ha comentado previamente, el estudio con microscopio de luz transmitida apenas permitió la descripción mineralógica debido al pequeño tamaño de grano de las muestras y a la abundancia de óxidos de hierro, que hicieron que las láminas delgadas fueran prácticamente opacas. Debido a esto, la caracterización mineralógica y textural de las láminas delgado-pulidas observadas se ha realizado mediante microscopía de luz reflejada.

En general, al microscopio, en todas las muestras se observa la presencia de pisolitos inmersos en una matriz arcillosa de tamaño de grano por debajo del poder de resolución del microscopio, mucho más abundantes en las muestras que han sido descritas de visu como bauxitas con textura pisolítica (Figura 7A). La matriz es fundamentalmente rojiza debido a la gran cantidad de óxidos y oxihidróxidos de hierro distribuidos de manera irregular, si bien existen zonas donde hay una mayor abundancia de óxidos y oxihidroxidos de hierro, con morfologías redondeadas o elipsoidales, similares a las de algunos pisolitos, por lo que quizás podrían constituir zonas a partir de las cuales podrían haberse llegado a formar este tipo de partículas.

Las muestras con textura pisolítica tienen contenidos en pisolitos mucho más abundantes que el resto de muestras. Su clasificación respecto al tamaño se ha hecho siguiendo los términos de Bardossy (1982): macropisoides ($\geq 5\text{mm}$), pisoides (1-5mm), ooides (100-1000 μm) y micro-ooides ($<100\text{ }\mu\text{m}$). En las muestras estudiadas predominan ooides, pisoides y micro-ooides, mientras que los nódulos mencionados con anterioridad pueden ser considerados como macropisoides.

La morfología de los pisoides es fundamentalmente irregular (Figura 7B), aunque también se han visto algunos con morfologías esferoidales o alargadas (Figura 7C, D). Como el estudio se realiza con luz reflejada se pudo observar la estructura interna de los mismos. Se distinguió el núcleo y una serie de envueltas concéntricas, así como la presencia de una capa exterior o corteza. En la mayoría de los pisolitos, los núcleos se encuentran fracturados y son ricos en hematites (Figura 7C, D). Las envueltas concéntricas están marcadas por diferencias en cuanto a la tonalidad, más clara o más oscura, relacionadas con variaciones en la proporción de óxidos e hidróxidos de hierro. (Figura 7C, D, E y F). Se observan fracturas que habitualmente afectan al núcleo (Figura 7E) y en algunos casos a las sucesivas envueltas que lo forman, pero sin afectar a la corteza externa, muy rica en Fe.

Los ooides se pueden encontrar con morfologías redondeadas, formados por una partícula irregular que actúa como núcleo rodeado de una serie de envueltas concéntricas diferenciadas por las diferentes proporciones de óxidos e hidróxidos de hierro (Figura 7F). También pueden contener pequeños fragmentos de micro-ooides.

Los nódulos a que se ha hecho mención con anterioridad, o macropisoides, según la terminología de Bardossy (1982), están compuestos fundamentalmente por goethita y hematites que, normalmente, presentan textura botrioidal (Figura 7G y 7H).

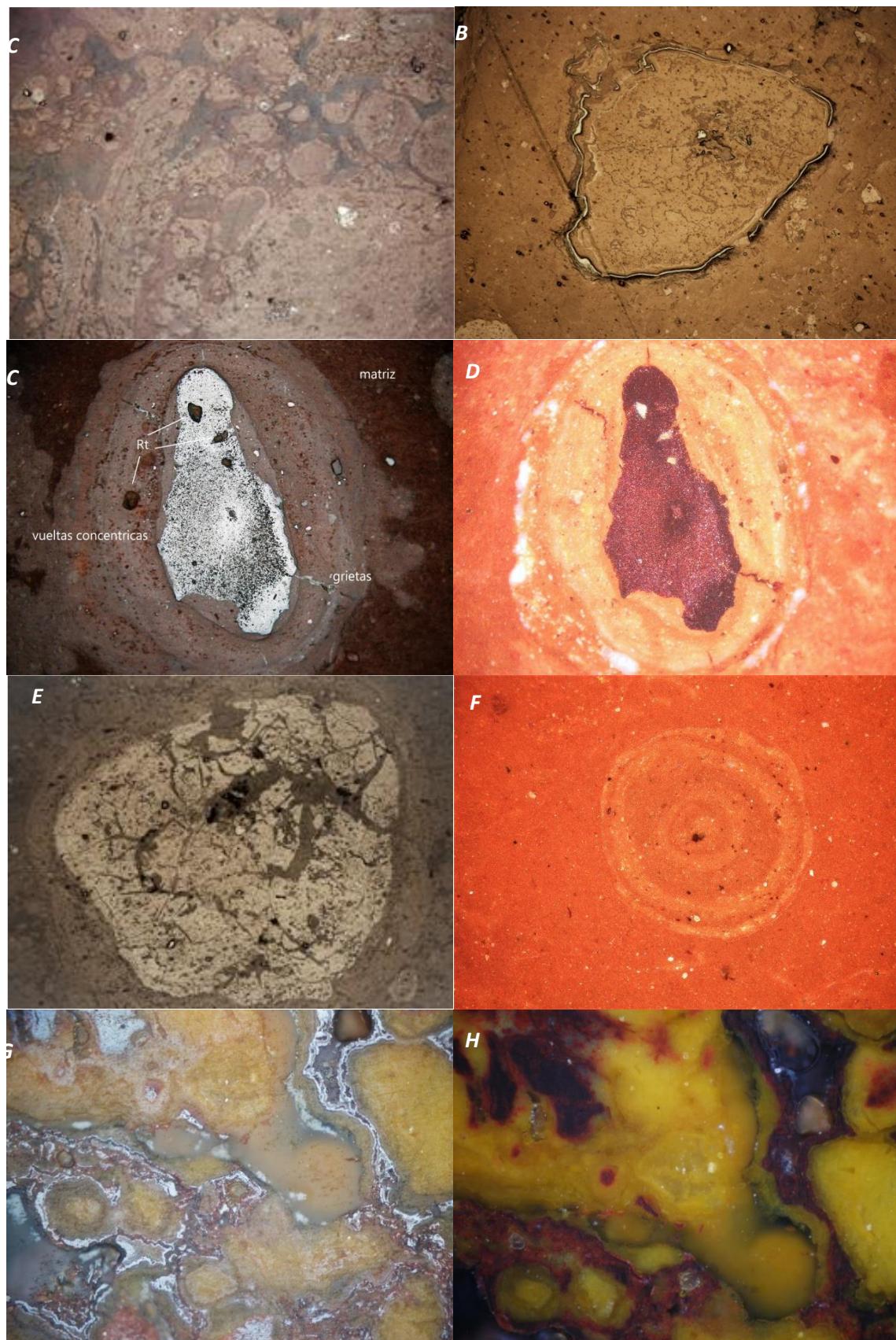


Figura 7.- Imágenes de microscopía óptica. A) Matriz pelítomórfica, con una gran cantidad de ooides y micro-ooides de diferentes tamaños y formas (NP, 10x). B) Pisoide irregular donde se identifica un posible clasto en el núcleo, se encuentra rodeado de una pátina de óxido de hierro (NP, 5x). C) Pisoide con envueltas concéntricas con fracturas radiales alrededor de un núcleo clástico irregular rico en hematites (NP, 20x). D) Misma partícula con nícoles cruzados; las variaciones de color corresponden a las diferentes

proporciones de óxidos y oxihidróxidos de Fe y a la coloración de las reflexiones internas características de los mismos: rojas en el caso de hematíes, naranjas en el caso de goethita (NX, 20x). E) Partícula pisolítica con núcleo muy fracturado y muy rico en óxidos de Fe, a juzgar por su coloración más clara. Este núcleo está rodeado por una corteza en la que se distingan varias envueltas. Las abundantes fracturas no afectan a la corteza (NP, 5x). F) Ooide con envueltas concéntricas con diferente concentración de hematites y goethita (NX 20x). G) Hematites y goethita con textura botroidal en un macropisoide (NP, 100x). H) misma imagen en nícoles cruzados (NX, 100x).

6.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA (FESEM)

Las imágenes de electrones secundarios de las muestras de bauxitas pisolíticas muestran que, en la matriz, la caolinita y los óxidos de Fe son los minerales más abundantes, también se han podido observar cristales de bohemita. Estos minerales se disponen al azar, sin observar una distribución preferente.

La caolinita aparece mayoritariamente como cristales planares y es predominantemente alotriomorfa, con secciones irregulares, a subidiomorfa y, menos frecuentemente, idiomorfa, con secciones hexagonales (Figura 8A). El tamaño de los cristales de caolinita es variable, aunque en general mayor que en las muestras en que los pisolitos son menos abundantes, llegando a observarse cristales con diámetros superiores a 10 μm (figura 8A). No obstante, también se aprecian cristales de tamaños nanométricos, que en ocasiones parecen tapizar cristales de mayor tamaño y se encuentran estrechamente asociados con cristales nanométricos de óxidos de Fe (Figura 8B). Normalmente se aprecia que los cristales de caolinita de mayor tamaño son alotriomorfos. También se han observado agregados de tipo “book” de caolinita con espesores mayores de 6 μm y formados por cristales de diámetros de hasta 10 μm (Figura 8C). En las muestras en las que existen menos pisolitos la caolinita es más idiomorfa, con contornos hexagonales y tamaños en general menores, fundamentalmente nanométricos, que en las bauxitas pisolíticas (figura 8D).

Los óxidos de hierro suelen presentarse como cristales de tamaño nanométrico y cuya distribución es irregular, observándose zonas en las que son más abundantes (Figura 8). Pueden observarse como agregados granulares de cristales con morfologías redondeadas (Figura 8E y 8F), y formando agregados globulares (Figura 8A). La identificación de los óxidos de Fe, debido a su pequeño tamaño y al pequeño tamaño en general del resto de fases, se ha realizado en muchas ocasiones mediante imágenes composicionales de electrones retrodispersados, en las que los óxidos de Fe presentan tonos más blancos (Figura 8G y 8H). En las muestras bauxíticas con menor cantidad de pisolitos los óxidos de hierro tienen también morfologías laminares o aparecen como acumulaciones o agregados granulares alrededor de la caolinita o tapizando a ésta (Figura 8E). Siempre presentan tamaños nanométricos

Por último, hay cristales de bohemita de pequeño tamaño con morfologías variables, desde granos con hábitos prismáticos a planares (Figura 8B, F).

En las imágenes de electrones retrodispersados se aprecia que las muestras pisolíticas contienen una gran cantidad de pisolitos entre los que existe una matriz arcillosa. Estas imágenes han servido para precisar la caracterización textural de las muestras pisolíticas y han permitido, además, la descripción de la estructura de las partículas pisolíticas.

La matriz está formada mayoritariamente por abundante caolinita, bohemita y óxidos de Fe y, en menor medida, óxidos de titanio.

La caolinita que forma parte de la matriz se observa fundamentalmente como cristales planares de tamaño nanométrico o formando agregados laminares de hasta 2 μm de diámetro (Figura 9A). También se pueden observar agregados de caolinita de tipo “book” (Figura 9A). Es frecuente encontrar esta caolinita rellenando huecos y fracturas (Figura 9B).

La bohemita encontrada en la matriz es de muy pequeño tamaño y se ha podido apreciar sobre todo a partir de los análisis químicos, donde podemos ver zonas donde el Al es más abundante que el Si, (especialmente en las muestras más pisolíticas), lo que indica que la boehmita está finamente mezclada con la caolinita (Figura 9C).

Los óxidos de hierro que se observan tienen tamaño nanométrico y pueden presentar morfologías alotriomorfas o subidiomorfas, aparecen tapizando bordes de huecos (Figura 9B) o distribuidos irregularmente en la matriz (Figura 9 A, B, D). En cuanto a los óxidos de Ti, aparecen diseminados por la matriz, observándose de alotriomorfos a subidiomorfos y tamaños variados desde 3 μm a <1 μm , y presentando secciones redondeadas (Figura 9D).

La distribución de las fases en la matriz no es homogénea, sino que hay zonas donde la presencia de un mineral es más abundante que en otras, siendo una distribución al azar. En algunas ocasiones, se ha observado una distribución mineralógica zonada en la matriz en las proximidades de los pisolitos: en zonas más alejadas aparece caolinita junto a bohemita y escasos óxidos de Ti, mientras que en zonas más próximas a los pisolitos hay mayor cantidad de bohemita que de caolinita (Figura 9C).

En cuanto a los pisolitos, se ha podido comprobar que están formados por las mismas fases minerales que la matriz, pero predominan los óxidos e hidróxidos de Fe (Figura 9E). En los ooides y microoides no se ha podido distinguir una estructura interna al contrario que los ooides de mayor tamaño, pisoides e incluso algún macropisoide. En algún caso se aprecia un núcleo rodeado de una pátina o banda rica en óxidos de Fe, rodeado de una corteza indiferenciada (Figura 9F).

El núcleo puede ser masivo, formado normalmente por caolinita y óxidos de hierro de pequeño tamaño (<1 μm), de carácter laminar o formando agregados laminares en el caso de la caolinita, y con morfologías irregulares, cementando a las caolinitas, en el caso de los óxidos de Fe (Figura 9G). También se han visto núcleos heterogéneos ricos en hierro y formados por fragmentos de partículas detríticas y de otros ooides (Figura 9H). Las envueltas concéntricas observadas en algunos pisolitos se caracterizan por presentar diferentes proporciones de las diferentes fases minerales. En algunos casos, llenando huecos y fracturas que normalmente no afectan a la corteza externa, se pueden apreciar óxidos / oxihidróxidos de hierro con textura botrioidal (Figura 9E).

Por último, cabe mencionar que se ha podido observar escasamente cristales de illita subidiomorfos de hábito laminar y contorno irregular (Figura 9I), filosilicatos (>6 μm) con morfologías alargadas con exfoliación (Figura 9D), escasos cristales alotriomorfos de turmalina, y algún cristal de 1 μm de pirita, especialmente en los macropisoides mencionados con anterioridad, en los que también se encuentran cristales subidiomorfos de óxido de titanio de hasta 80 μm (Figura 9J).

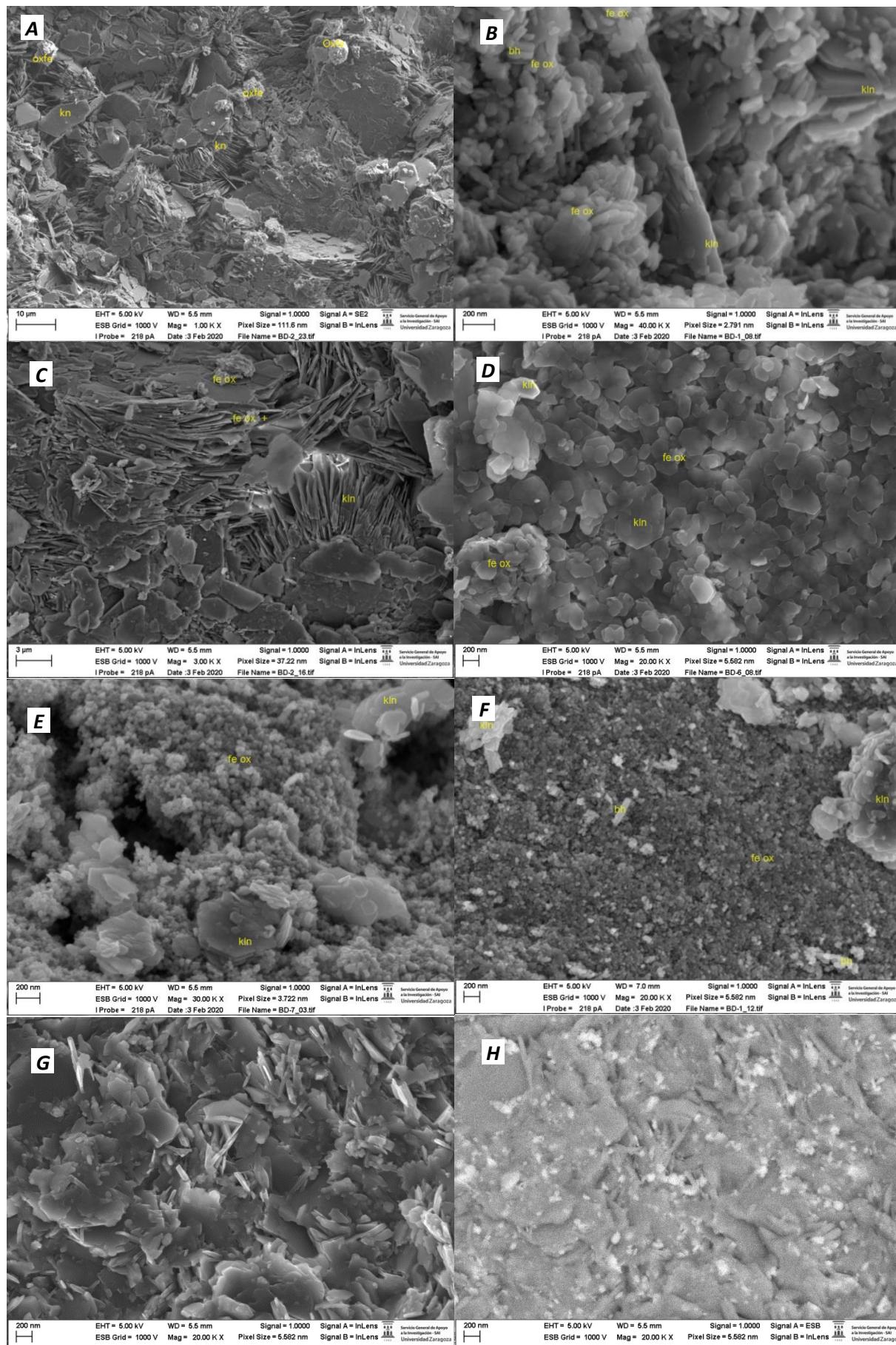
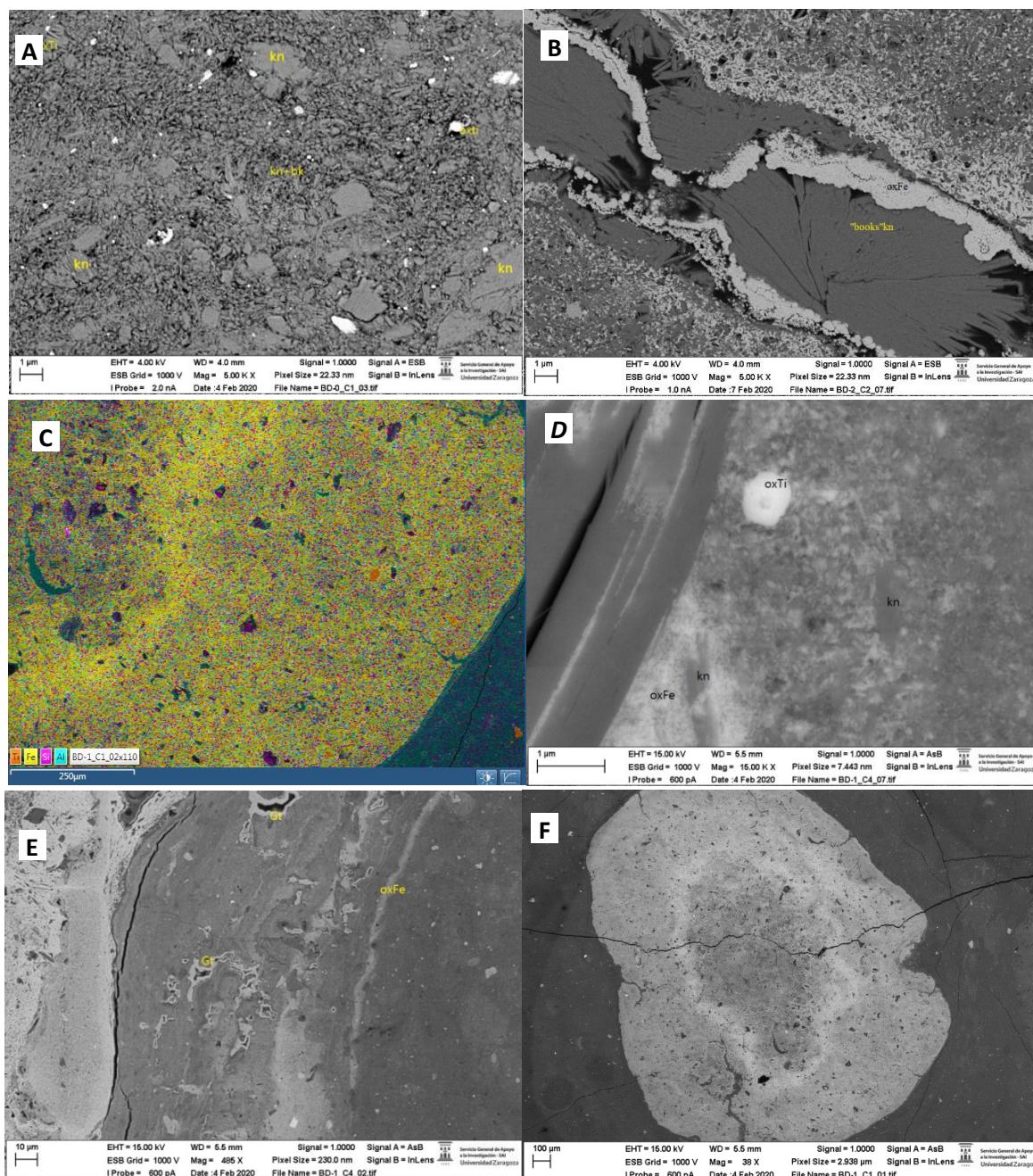


Figura 8.- Imágenes de electrones secundarios de las muestras estudiadas. A) cristales de kln de tamaños variables, fundamentalmente de subidiomorfos a alotriomorfos, y agregados globulares de fe ox. B)

agregados de *kln* vermiculares o de tipo "book" y agregados globulares de cristales de *fe ox*. C) Cristales nanométricos de *kln*, *fe ox* (probablemente *hem*) y de *bh*. D) Cristales de *kln* idiomorfos de contorno hexagonal y subidiomorfos con los bordes parcialmente redondeados de muy pequeño tamaño (200 nm) con *fe ox* de tamaño nanométrico también. E) Cristales nanométricos, partículas esféricas de *fe ox* con cristales de *kln* apilados de 200nm F) Cristales nanométricos redondeados de *fe ox* tapizando la mayor parte de la zona observada, cristales subidiomorfos de *kln* y cristales de *bh* alargados. G y H) Misma imagen, la primera con detector de electrones secundarios donde se ve la morfología irregular de los cristales de *kln* y la segunda con detector de electrones retrodispersados donde se observa la diferente composición química: las partes blancas que resaltan corresponden a *fe ox*. *Kln*: caolinita, *fe ox*: óxidos de hierro, *hem*: hematites, *bm*: bohemita



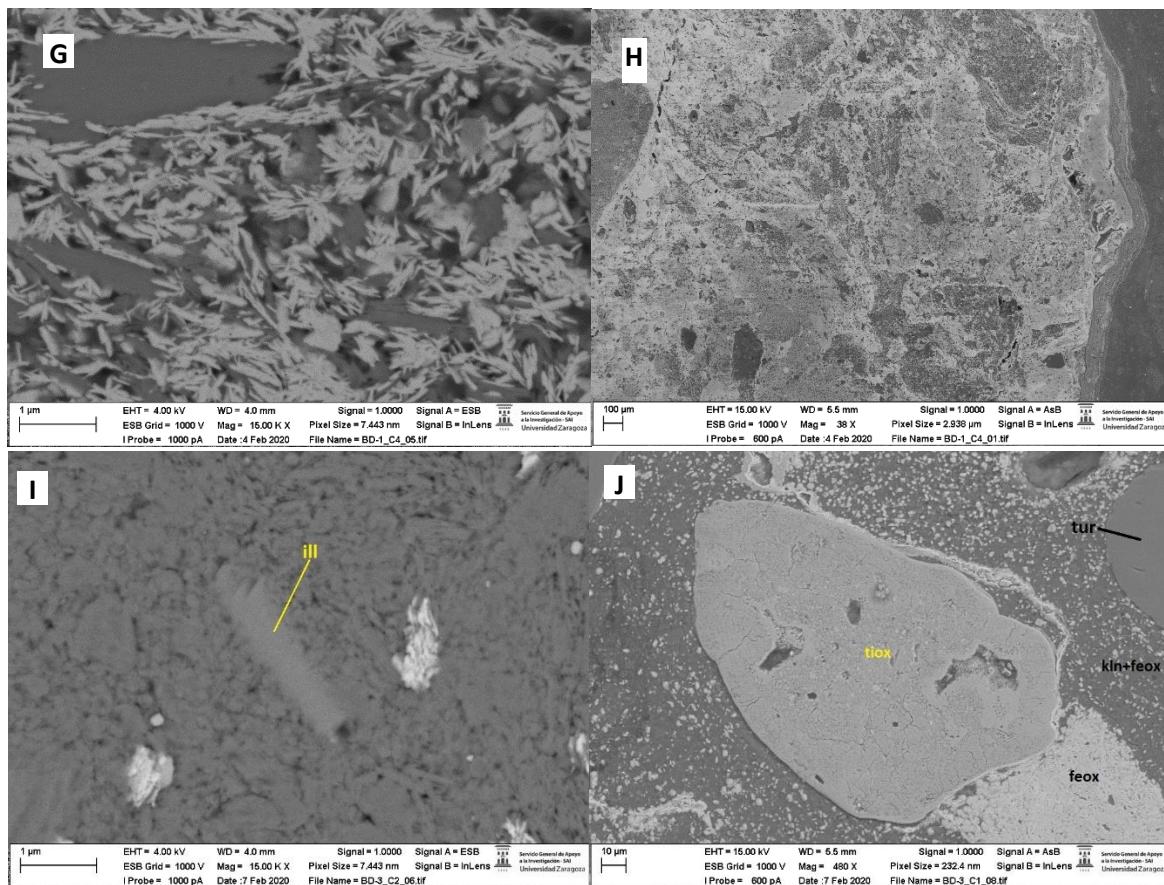


Figura 9: Imágenes de electrones retrodispersados de las muestras estudiadas. A) Matriz con cristales laminares y agregados de kln y bh. B) Books de kln llenando huecos cuyas paredes aparecen tapizadas por fe ox nanométricos con textura botrioidal. C) Mapa composicional de una parte de un pisolito donde se puede observar en azul la bh rellenando huecos y en la matriz alrededor del pisolito; también se aprecia en naranja algún cristal ocasional de tiox . D) Matriz con kln, fe ox y cristales de tiox , a la izquierda se puede ver un filosilicato. E) envueltas concéntricas con diferentes proporciones de fe ox, se observan óxidos u oxihidróxidos de fe rellenando huecos con texturabotrioidal. F) Pisolito en el que se aprecia alrededor del núcleo, una pátina rica en fe ox. G) Núcleo de un pisolito con kln apiladas y cristales alargados (pajuelas) de fe ox cementando estas kln. H) Núcleo heterogéneo de un pisolito con envueltas concéntricas. I) Matriz de un macropisoide con fe ox, kln y ill. J) Cristal de tiox y cristal de tur en una matriz de kln y fe ox perteneciente a un macropisoide. Kln: caolinita, bh: bohemita, fe ox: óxido de hierro, tiox: óxido de titanio, ill: illita, tur: turmalina.

7. DISCUSIÓN

El estudio de las bauxitas kársticas es de gran interés por sus implicaciones paleoclimáticas. La existencia de depósitos bauxíticos es un excelente indicador de condiciones de humedad y temperatura, por el hecho de que para su formación se necesitan unas condiciones muy específicas: un clima tropical a subtropical, con unas precipitaciones de 1200 mm/año y temperaturas de 22°C y una alternancia de estaciones húmedas y secas (Bardossy y Aleva, 1990).

Tal y como se ha comentado, las bauxitas son materiales sedimentarios residuales, ricos en hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio y derivados de la intensa meteorización de un material parental

precursor. En concreto, se forman en ambientes tropicales en los que, a consecuencia de las condiciones cálidas y húmedas, los elementos solubles tienden a disolverse en agua y son lavados. Como resultado, el material residual tiende a enriquecerse en aluminio y otros elementos como hierro, titanio, circonio o torio.

Este trabajo ha permitido determinar que las muestras estudiadas están formadas por caolinita, bohemita, hematites y goethita principalmente, y anatasa y rutilo como minerales accesorios. Se trata, por tanto, de una mineralogía característica de materiales bauxíticos.

La caolinita es el mineral más abundante siendo la forma más habitual de presentarse como cristales nanométricos y micrométricos, subidiomorfos a alotriomorfos (Figuras 8A y 8D). La caolinita no es muy idiomorfa, lo que puede hacernos pensar que no es autigénica, sin embargo, al tratarse de materiales bauxíticos la caolinita se ha debido formar durante la meteorización, pero puede ser que después de su formación haya sido transportada (al menos en parte). Por otra parte, las caolinitas observadas en las imágenes de microscopía electrónica (Figuras 8C y 9B) que forma los agregados tipo "book", apoyan el carácter autigénico y autóctono de la caolinita, ya que son estructuras delicadas que probablemente no habrían resistido un proceso de transporte, como indican Bauluz et al. (2014). Cabe destacar que la caolinita de las muestras menos pisolíticas sí que es más idiomorfa. Se puede explicar el carácter poco idiomorfo de estas caolinitas por pequeño tamaño (mayoritariamente nanométrico), en relación con su formación en suelos, donde no se suelen formar fases muy idiomorfas (Yuste et al., 2015).

Algunos agregados de caolinita se han observado tapizados parcialmente, o inmersos en cristales nanométricos de caolinita con morfología subidiomorfa (Figura 8B), lo que puede ser indicativo de que el proceso ha constado de varios estadios.

Con respecto a los valores de cristalinidad de la caolinita y los rasgos texturales comentados, estos podrían indicar que las muestras con textura pisolítica, donde la caolinita es ligeramente más cristalina, habrían sufrido quizás una caolinitización más intensa con formación de caolinita más cristalina, lo que se habría traducido en la formación de agregados de tipo "book" de hasta 6 µm de espesor y diámetros de hasta 10 µm.

El único hidróxido de Al que se ha observado es boehmita, como cristales nanométricos subidiomorfos alargados o planares (Figura 8B, F). Además, este mineral se ha observado finamente mezclada con caolinita (Figura 9C), lo que también indicaría su carácter autigénico *in situ*.

Las texturas y morfologías observadas en relación con los óxidos de hierro, que presentan morfologías redondeadas e irregulares (Figura 8F), podría indicar un origen detrítico, sin embargo, se trata de fases formadas *in situ*, es decir autigénicas, ya que se encuentran diseminadas en la matriz junto a la caolinita y la bohemita (Figura 8B) y también cementando caolinitas de mayor tamaño (Figura 8E), por lo que las morfologías irregulares pueden deberse a su tamaño nanométrico. Se han observado también óxidos y oxihidróxidos de hierro rellenando grietas (Figura 9B y E), incluso entre las láminas de caolinita, lo que apoyaría el carácter autigénico de estas fases, y la formación de las bauxitas en diferentes estadios.

Bauluz et al. (2014), en el estudio de materiales en la Facies Weald, cuya formación también está relacionada con la existencia de procesos de meteorización química intensa, relacionan la formación de la caolinita con la intensa disolución de fases silicatadas como cuarzo, feldespato y plagioclasa, favoreciendo la recristalización de fases ricas en cationes relativamente inmóviles (Al, Si, Fe), como la caolinita, hidróxidos de Al e oxihidróxidos de Fe y la lixiviación de elementos móviles (K, Na, Ca). También indican que la presencia de caolinita, hidróxidos de Al y oxihidróxidos de Fe, sin la

presencia de cuarzo o feldespato sugiere un desarrollo de disolución/cristalización con una alta relación fluido/roca. En las muestras estudiadas en este trabajo no se ha detectado cuarzo ni plagioclasa, lo que estaría de acuerdo con las ideas propuestas por Bauluz et al. (2014).

Hay que mencionar que, en las muestras estudiadas, la caolinita y los hidróxidos de Al, además de estar presentes en la matriz y en los pisolitos, se han observado rellenando cavidades y grietas, característica que también ha sido descrita en las bauxitas kársticas estudiadas por Yuste et al. (2015). Esto indicaría que la formación de ambas fases ha tenido lugar tanto a partir de la disolución de las fases previas presentes en el material de partida como por precipitación directa en espacios abiertos.

Además de los materiales anteriores, se han observado cristales subidiomorfos con contornos irregulares de óxidos de Ti (Figura 9C), así como de illita (Figura 9I) que serían fases detríticas, restos del material de partida a partir del cual se han formado las bauxitas, más resistentes a la meteorización química, por lo que se concentrarían en el residuo bauxítico.

La presencia de las diferentes envueltas concéntricas observadas en las partículas pisolíticas implicaría cambios en las condiciones físico-químicas del medio que favorecerían la precipitación de distintas fases minerales (hidróxidos de Al oxídos y oxihidróxidos de Fe) en distintas proporciones para cada envuelta. De esto se ha deducido que las partículas políticas se han formado en diferentes episodios, caracterizados por condiciones físico-químicas distintas. Los hidróxidos de Al (bohemita) son más abundantes que la caolinita en los pisolitos y, en la matriz más próxima a los pisolitos. Es probable que la formación de los pisolitos se haya visto favorecida precisamente en las zonas donde las fases de Al eran más abundantes.

Para la formación de ooides y pisoides, el material tiene que estar permanentemente saturado en agua (Bardossy, 1982). Se pueden observar ooides y pisoides con una morfología alargada (Figura 7C y 9F), al igual que ocurre con las envueltas concéntricas las cuales se acomodan a las partículas del núcleo (Figura 9H), lo que podría indicar que durante su formación estarían en un estado semiplástico debido a la saturación de agua. Por último, se pueden ver fracturas en los núcleos de algunos pisoides (Figura 7G), y otras con una distribución radial (Figura 7C), que en ocasiones no afectan mayoritariamente a la corteza externa. Estas fracturas pueden deberse a la alternancia de períodos de sequía y humedad. De todo esto se puede deducir que las partículas pisolíticas se formaron mayoritariamente *in situ*, es decir que son autóctonas. En los depósitos de bauxitas kársticas de la provincia de Teruel en la Cordillera Ibérica también se ha constatado la formación *in-situ* de las partículas pisolíticas y, por tanto, el carácter autóctono de dichos depósitos bauxíticos (Yuste et al., 2015, 2020).

A partir de todo lo comentado se puede deducir que el depósito bauxítico estudiado es de carácter autóctono, con varios episodios de formación. Su formación, estaría indicando unas condiciones climáticas cálidas y húmedas en la zona de estudio durante la formación de las bauxitas, aunque con una cierta estacionalidad, por la alternancia de momentos de mayor y menor disponibilidad de agua. Este tipo de condiciones serían similares a las que se encontraban durante la formación de otros depósitos bauxíticos, como los de Fuentespalda o La Ginebrosa (Teruel), del Cretácico Inferior (Yuste et al., 2015, 2020), los cuales pertenecen al mismo ciclo de edad (Barremiense-Aptiense) y su mineralogía es similar, por lo que se puede deducir que ese tipo de condiciones climáticas afectaron durante ese periodo de tiempo a zonas amplias del NE de la Península Ibérica

8. CONCLUSIONS

In this work, we used a set of techniques which have allowed the mineralogic characterization of the studied samples and also getting familiar with the application of techniques used quite often in Mineralogy.

The mineralogical and textural study shows the predominance of kaolinite, boehmite and iron oxides and oxyhydroxides which are typical in bauxites. The textures observed show that those mineral phases are authigenic, having been formed in situ during the bauxite formation process. Kaolinite formation could have formed in several episodes and Fe oxyhydroxides could have formed, at least in part, after kaolinite formation. Textural features also indicate that the bauxitic deposit is autochthonous.

The data are consistent with intense chemical weathering processes related to the warm and humid weather that prevailed in the area during the Lower Cretaceous. The intense chemical weathering favored the dissolution of mineral phases rich in Al and Si and the enrichment in immobile elements (Al, Si and Fe). The bauxitization process could have occurred in different stages. These stages would be characterized by different physical-chemical conditions.

9. BIBLIOGRAFÍA

Alias, G., Aulinas M., Cantarero, I., i Vilà, M. (2020): “*Les textures de les roques: Recull de textures microscòpiques representatives del substrat geològic de Catalunya*”, 110 pàg. Col·lecció: Monografies tècniques 7. Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya. Barcelona.

Bardossy, G., 1982. Karst bauxites: Bauxite deposits on carbonate rocks. Elsevier, Amsterdam, 441 pp

Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J. y González-López, J.M. (2012): Minerales del caolín en el Weald de la Cubeta de Aliaga (NE España). Distribución e implicaciones geológicas. *Macia*, 16: 92-93.

Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J. y Canudo, J.I. (2014): Early kaolinization of detrital Weald facies in the Galve Sub-basin (Central Iberian Chain, north-east Spain) and its relationship to paleoclimate. *Cretaceous Research*, 50: 214-227.

Calvet, F. (1996): “*Estratigrafía del Triásic de l'àrea de les Avellanes*”. *Informe del Servei Geològic de Catalunya-ICC*, 21 pp.

Combes, P.J. (1969): “Recherches sur la génese des bauxites dans le Nord-Est de l'Espagne, le Languedoc et l'Ariège (France)”. *Mem. C. Etudes et Recherches Géol. et Hydrol. Univ. Montpellier*. 3-4, 335 pp.

Mandado, J.; Besteiro, J. y Pocoví, A. (1982): "Memoria sobre la localización, composición e interés industrial de las rocas de facies bauxítica de las Sierras Marginales Catalanas". *Informe del Servei Geològic de Catalunya-ICC*. 64 pp.

Martin, J.D., (2004): Using XPowder: A software package for powder X-ray diffraction analysis, 105 pp. Retrieved 18 April 2007 from. www.xpowder.com. ISBN: 84-609-1497-6.

Molina, J.M.; Ruiz-Ortiz, P.A.; Vera, J.A. y Calonge, A. (1994): Bauxitas kársticas de la Sierra de Boada (Sierras Marginales surpirenaicas, Alòs de Balaguer, Lleida). *Geogaceta*, 16: 148-150.

Pocoví, A. (1978): *Estudio geológico de las Sierras Marginales Catalanas (Prepirineo de Lérida)*. Tesis doctoral. Univ. de Barcelona, 218 p.

Saula, E.; Samsó, J.M.; Escuer, J. y Casanovas, J. (2000): *Mapa Geológico de España 1:50.000, Hoja nº 328 (Artesa de Segre) y memoria*. IGME, Madrid. 99 p.

Saula, E.; Sole, X; Samsó, J.M. i Martí de Ahumada, M. (2014): *Mapa geològic de Catalunya 328-1-2 (65-26) Camarasa E 1:25.000*. Institut Geològic de Catalunya (IGC).

Séguret, M (1972): "Étude tectonique des nappes et séries décollées du versant sud des Pyrénées": *Publ. Ustela, Sér. Geol. Struct.*, 2, 155 p.

Teixell, A. y Muñoz, J.A, (2000): Evolución tectono-sedimentaria del Pirineo meridional durante el Terciario: una síntesis basada en la transversal del río Noguera Ribagorçana. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 13 (2): 251-264.

Yuste, A., Bauluz, B., & Mayayo, M. J. (2015). Genesis and mineral transformations in Lower Cretaceous karst bauxites (NE Spain): climatic influence and superimposed processes. *Geological Journal*, 50(6), 839-857

Yuste, A., Camacho, I., Bauluz, B., Mayayo, M.J., Laita, E. (2020). Palaeoweathering events recorded on siliciclastic continental deposits (Albian, Lower Cretaceous) in NE Spain. *Applied Clay Science*, 190, 105598.