



Universidad  
Zaragoza



Facultad de Ciencias  
Universidad Zaragoza

# Trabajo Fin de Grado

Composición y génesis de las facies lacustres ricas en arcillas  
fibrosas del Mioceno medio - superior de la Cuenca de  
Almazán (Arcos de Jalón, Soria)

Composition and genesis of the lacustrine facies rich in  
fibrous clays from the middle - late Miocene in the Almazán  
Basin (Arcos de Jalón, Soria)

Autor

Luis Samuel Cristóbal Díaz

Directoras

Blanca Bauluz Lázaro

Carmen Benedicto Parrilla

Departamento de Ciencias de la Tierra

Facultad de Ciencias

Curso 2020/2021



# Índice

<b>Abstract</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>2</b>
1.1. Antecedentes .....	<b>3</b>
1.2. Situación geográfica .....	<b>3</b>
1.3. Situación geológica .....	<b>4</b>
1.4. Objetivos .....	<b>5</b>
<b>2. Metodología</b> .....	<b>6</b>
2.1. Revisión bibliográfica .....	<b>6</b>
2.2. Trabajo de campo .....	<b>6</b>
2.3. Trabajo de laboratorio .....	<b>6</b>
2.3.1. Estudio de <i>visu</i> .....	<b>6</b>
2.3.2. Análisis de difracción de rayos X .....	<b>7</b>
2.3.3. Estudio por microscopía óptica .....	<b>8</b>
2.3.4. Estudio por microscopía electrónica de emisión de campo .....	<b>8</b>
2.3.5. Determinación de la capacidad de succión .....	<b>9</b>
<b>3. Presentación de los resultados</b> .....	<b>10</b>
3.1. Materiales .....	<b>10</b>
3.2. Microscopía óptica .....	<b>12</b>
3.3. Difracción de rayos X .....	<b>14</b>
3.4. Microscopía electrónica de emisión de campo .....	<b>15</b>
3.5. Distribución granulométrica de la dolomita .....	<b>18</b>
3.6. Capacidad de succión .....	<b>19</b>
<b>4. Interpretación y discusión de los resultados</b> .....	<b>19</b>
4.1. Interés industrial de los depósitos estudiados .....	<b>21</b>
<b>5. Conclusions</b> .....	<b>22</b>
<b>6. Agradecimientos</b> .....	<b>22</b>
<b>7. Bibliografía</b> .....	<b>23</b>

**Anexos**



## Abstract.

The aim of this study is to investigate the sedimentary deposits rich in fibrous clays located in the Almazan Basin close to the locality of Arcos de Jalón, province of Soria (Spain) in order to determine their composition and genesis. This deposit corresponds to middle-late Miocene lacustrine facies.

For the purpose of characterizing the different lithologies and their variation a total of thirty samples were taken. These samples can vary from white-greyish clay-marls, black clays, dolomitic marls, chert nodules to green clays nodules and stratified dolostones.

All the samples were analysed by X Ray Diffraction (XRD) in an attempt to identify the minerals and their relative proportions. Selected samples were studied by optical and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) to characterize their textures, both in fragments and thin sections.

The XRD study shows that the main minerals in the analysed facies were dolomite and clays, mainly sepiolite and minor amounts of palygorskite, along with low proportions of quartz feldspars and micas. Although the main components were dolomite and sepiolite, a variation in the abundance of these minerals was found, ranging from a higher sepiolite/dolomite ratio at the bottom to a lower sepiolite/dolomite ratio at the upper parts of the section. This low ratio is represented by the presence of stratified dolostones at the top of the series.

Secondary Electrons (SE) images has given new insights in the description of the morphology of dolomite grains, sepiolite and palygorskite. The dolomite is represented by a series of euhedral/subehedral rhombohedral crystals to irregular crystals, meanwhile sepiolite and palygorskite is described by fibrous aspect. In addition, from backscattered compositional images three main features have been described: the presence of a series of dolomite grains with a hole in the central part, the appearance of fluorine in the chemical composition of the sepiolite/palygorskite and the presence of some minerals, like celestite, barite, rutile, ilmenite, that were not detected by XRD. Fluorine is a common replacement of the  $\text{OH}^-$  in the sepiolite/palygorskite structure. The dolomite grains with a hole are a common feature of bioinduced dolomite precipitation in alkaline lakes and associated with these bioinduced dolomite other minerals like celestite and barite are commonly formed.

The optical microscopy study indicate that the chert nodules are composed of cryptocrystalline quartz and can present diagenetic features like recrystallization and fracture fillings. Stratified dolostones present a nodular texture, represented by micrite nodules and microsparite filling the cavities, the nodular texture may reflect sub-air exposure stages of the dolomitic mud. Other minerals can be found in the thin sections, mainly detrital quartz, and feldspar.

The combination of the different techniques applied to the study of the whole outcrop have led to give a result of genetical and environmental conditions for studied fibrous clays deposit. The transition zone between the distal facies of alluvial fan and palustrine-lacustrine facies is where sepiolite/palygorskite are formed. The precipitation conditions are alkaline waters and high contents of magnesium, added to contribution of silica rich underground waters, stational variations in the level of the lake water and the presence of microbial mats favouring the precipitation of dolomite and sepiolite.

In order to characterize the industrial properties of the clays of Arcos de Jalón, two main experiments were developed: a test to determine the capacity of sorption of the samples, and a granulometric control of the dolomite grain content. These tests show the high sorption capacity of studied samples and the impossibility to eliminate the dolomite from clays because of their micron sizes.

## 1. Introducción.

En este trabajo se presenta la descripción de las características litológicas de las facies que contienen los depósitos de arcillas fibrosas objeto de estudio, su mineralogía y se establece una hipótesis sobre la génesis del yacimiento de arcillas fibrosas ubicado en las cercanías de la localidad de Arcos de Jalón, Soria (España). Este afloramiento se ubica dentro de la Cuenca del Duero, más concretamente en la Subcuenca de Almazán.

Los minerales de la arcilla son minerales del grupo de los filosilicatos, con un tamaño de partícula menor a las dos micras y que imparten las características y propiedades características de la arcilla, es decir, plasticidad y capacidad de endurecimiento tras secado o cocción (Guggenheim y Krekeler, 1995).

Las arcillas fibrosas, como son la sepiolita y paligorskita, al igual que todos los filosilicatos 2:1, presentan una estructura caracterizada por el apilamiento a lo largo del eje cristalográfico *c* de capas tetraédricas formadas por tetraedros de silicio y oxígeno, y de capas octaédricas, normalmente compuestas por magnesio (o aluminio), oxígenos y grupos OH, que se sitúan entre dos capas de tetraedros.

No obstante, las arcillas fibrosas se distinguen del resto de filosilicatos 2:1 por la inversión en la polaridad de las capas octaédricas dando lugar a una estructura en cadenas que se asemejan a las que forman parte de la estructura de los piroxenos, y la presencia de capas discontinuas de octaedros en la estructura (Guggenheim y Martin, 2011).

Las arcillas fibrosas, de entre todos los minerales de la arcilla, son las menos abundantes. Sin embargo, estas se encuentran repartidas de forma global, pudiendo encontrar depósitos de arcillas fibrosas en Estados Unidos, España, Australia, China, Turquía y Senegal, entre otros países (Murray *et al.*, 2011). Estados Unidos es el mayor productor de paligorskita mientras que España es el mayor productor de sepiolita (Murray, 2002).

España presenta abundantes reservas y depósitos excepcionales de sepiolita y paligorskita localizados, principalmente, en las cuencas cenozoicas de Tajo, Calatayud y Duero. Es en la del Tajo en la que se encuentra el mayor depósito conocido de sepiolita en el mundo (Murray *et al.*, 2011). Los yacimientos de arcillas fibrosas encontrados en España se dividen, fundamentalmente, en tres grupos: Los yacimientos de sepiolita de la Cuenca del Tajo-Madrid, los yacimientos de sepiolita de la Cuenca de Calatayud y los yacimientos de paligorskita-sepiolita de la Cuenca del Duero.

Los yacimientos de sepiolita de la Cuenca del Tajo-Madrid se sitúan, principalmente, en la zona centro de la cuenca neógena, caracterizados por la presencia de diversos ambientes de formación (Leguey *et al.*, 1989). Desde el Mioceno temprano hasta el inicio del Mioceno tardío esta cuenca era una cuenca cerrada y se encontraba ocupada por una red de drenaje sin salida, que a lo largo del tiempo da lugar a una secuencia de depósitos lacustres y palustres circundados por toda una serie de abanicos aluviales y canales fluviales. (Calvo *et al.*, 1995; Pozo *et al.*, 2014). En esta secuencia sedimentaria (facies lacustres, facies palustres, facies lacustre-palustres, facies de abanicos aluviales y facies de canales fluviales) es donde se encuentran los yacimientos de este mineral. En la cuenca del Tajo-Madrid, la sepiolita está asociada a dos tipos principales de yacimientos, asociada a las facies distales de los abanicos aluviales, y asociada a las facies y condiciones palustres (Pozo *et al.*, 2011).

Los yacimientos de la Cuenca de Calatayud se formaron en el Mioceno superior en unas condiciones ambientales intermedias entre condiciones lacustres y palustres (Arauzo *et al.*, 1989). Esta cuenca presenta una distribución de facies compuestas por: facies detríticas marginales, facies transicionales margo-carbonatadas (en las que se encuentran los niveles ricos en sepiolita), facies centrales evaporíticas y facies carbonatadas (Mayayo *et al.*, 1998). Este yacimiento se formó en un ambiente continental lacustre alcalino en un periodo de calma tectónica, en el que predominaba un clima árido o semi-árido (Galán y Castillo, 1984; Mayayo *et al.*, 1998). En el caso de esta cuenca, el yacimiento de sepiolita se formó por precipitación en las facies lacustres-palustres (Galán y Pozo, 2011). Las asociaciones minerales en las capas ricas en sepiolita son complejas (Mayayo *et al.*, 1998). En cualquier caso, la

sepiolita ha sido interpretada como formada por la precipitación a partir del agua del lago. Sin embargo, la formación de la paligorskita se interpreta como consecuencia de la transformación de las fases aluminosilicatadas al interactuar con el agua del lago (Mayayo *et al.*, 1998; Galán y Pozo, 2011; Murray *et al.*, 2011).

Los yacimientos de la Cuenca del Duero suelen encontrarse asociados a una secuencia sedimentaria compuesta por margas, dolomías, calizas, arcillas y yeso (Armenteros *et al.*, 1989), y se sitúan principalmente en la provincia de Segovia. La única acumulación significativa de arcillas fibrosas es localizada en el borde SE de la cuenca, en el yacimiento de paligorskita de Bercimuel (Segovia) (Galán y Pozo, 2011; Murray *et al.*, 2011). La Cuenca del Duero es una cuenca cenozoica intracratónica rellena en su gran mayoría por materiales neógenos, no obstante, el yacimiento de Bercimuel se encuentra asociado con una pequeña depresión intracratónica de dirección SO-NE, en esta depresión, durante el Mioceno superior, se formó el yacimiento (Suárez *et al.*, 1989). El depósito de arcillas fibrosas presenta composiciones de paligorskita que pueden llegar a componer hasta un 80% de la roca (Suárez *et al.*, 1989). La paligorskita se presenta asociada con cuarzo, illita y caolinita como minerales detríticos y esmectitas e interstratificados esmectita-illita como minerales de transformación (Suárez *et al.*, 1989). Este depósito se asienta sobre un extenso nivel de caliche. Y su formación está directamente relacionada con la meteorización de los filosilicatos y la disolución del cuarzo presente en los sedimentos. Por medio de los correspondientes procesos diagenéticos se forma la paligorskita transformada a partir del propio sedimento (Suárez *et al.*, 1989).

### 1.1. Antecedentes.

El depósito de arcillas fibrosas que se presenta en este trabajo no ha sido objeto de estudios anteriores siendo esta la primera investigación llevada a cabo en estos materiales. Sin embargo, la zona de Arcos de Jalón, y en general la Cuenca de Almazán, han sido objeto de numerosos trabajos de distinta índole. Sánchez (1963) ya hace referencia a los materiales miocenos aflorantes en Arcos de Jalón. La primera vez que se citan depósitos similares en las cercanías de Arcos de Jalón es en el trabajo de López y González (1995), concretamente estos autores se centran en unos afloramientos al este y al sur de la localidad y una serie de sondeos repartidos por los alrededores de Arcos de Jalón. En trabajos previos, como el realizado por Galán y Castillo (1984), en el cual citan y recopilan la información conocida hasta ese momento sobre la presencia de arcillas fibrosas en las cuencas cenozoicas de España, no citan el yacimiento de Arcos de Jalón, ya que, todavía no había sido descrito.

La gran mayoría de trabajos realizados sobre la Cuenca de Almazán suelen ser estudios estratigráficos de otras zonas, como es el caso de los trabajos de Guisado *et al.* (1988), Armenteros (1994) y Varas *et al.* (1997), a estudios tectónico-estructurales, como los de Cortés y Maestro (1997), Casas *et al.* (2000) o estudios geomorfológicos e hidrogeológicos de la cuenca, como Gutiérrez y Sesé (2001) y Struth *et al.* (2019).

### 1.2. Situación geográfica.

La zona de estudio se localiza en la provincia de Soria, en la Comunidad Autónoma de Castilla y León (España). Concretamente, en las cercanías de la localidad de Arcos de Jalón (Fig. 1). Esta zona se encuentra ubicada entre tres grandes dominios geográficos: la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica, la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica y la Sierra de Cameros. Y a su vez se sitúa dentro de otro, la Cuenca del Duero, más concretamente la cuenca de Almazán

La Cuenca de Almazán se encuentra atravesada en su zona más meridional por el río Jalón, arteria principal que sirve de paso a las vías de comunicación entre la Meseta y Aragón, siendo los núcleos urbanos más importantes de la zona los que se encuentran a las orillas de este río: Arcos de Jalón y Medinaceli (Lendínez, 1991). El afloramiento queda situado en el margen izquierdo de la carretera que une Arcos de Jalón con Utrilla (barrio de Arcos de Jalón).

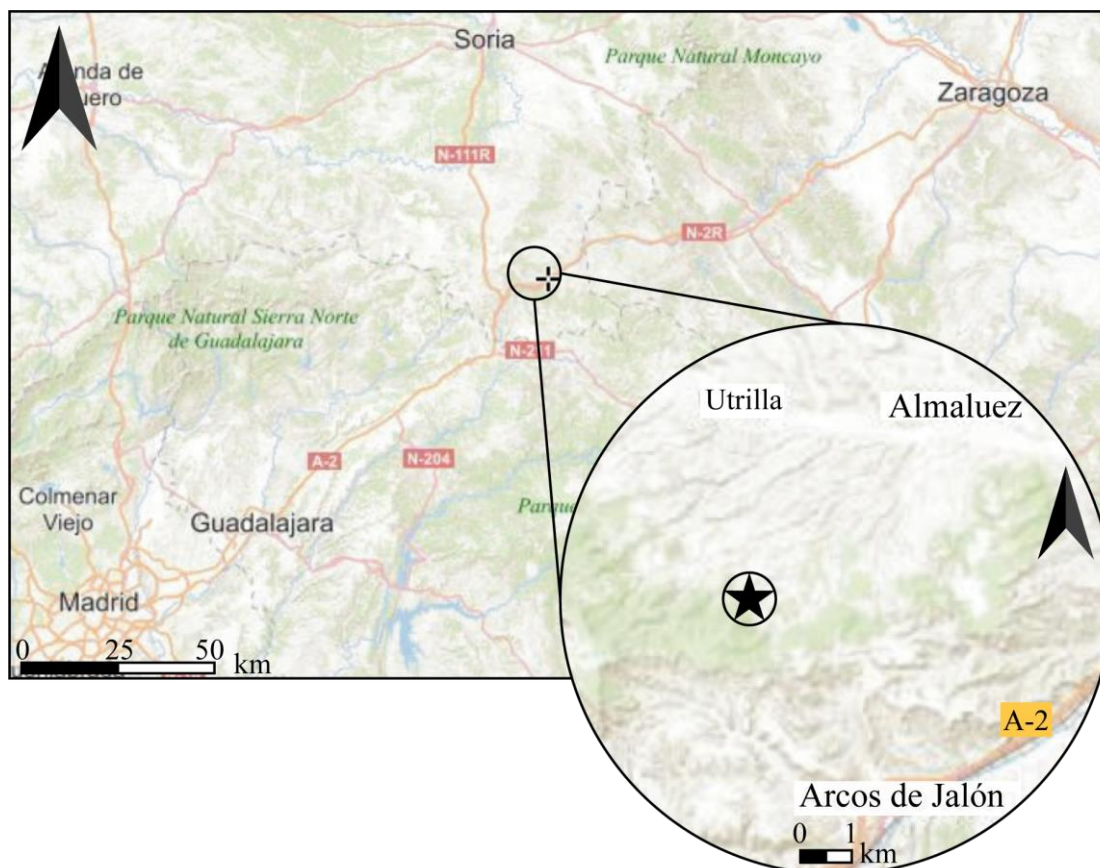


Fig. 1. Localización geográfica de la zona de estudio, modificado de Instituto Geográfico Nacional (2021).

### 1.3. Situación geológica.

La Cuenca de Almazán, cuenca cenozoica continental que engloba al área de estudio, se sitúa entre tres grandes dominios geológicos: la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica, la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica y la Sierra de Cameros. La Rama Castellana y la Sierra de Cameros marcan una dirección predominante E-O, en este sector, mientras que la Rama Aragonesa presenta una clara dirección NO-SE (Casas *et al.*, 2002). La deformación presente en esta cuenca y formada durante el Cenozoico está fuertemente controlada por la presencia de estructuras preexistentes, tanto fallas extensionales mesozoicas como pliegues reactivados formados en la orogenia Varisca. La Cuenca de Almazán está definida como una cuenca *piggy-back* formada por el transporte de la totalidad de la cuenca en dirección norte consecuencia del movimiento del cabalgamiento de Cameros durante la orogenia Alpina (Casas *et al.*, 2000). El relleno de la Cuenca de Almazán se caracteriza por presentar una serie de materiales cenozoicos, principalmente del Paleógeno y Neógeno de hasta 3500 metros de espesor (Casas *et al.*, 2002). Los materiales paleógenos están compuestos principalmente por depósitos aluviales en las zonas distales que progresivamente cambian a areniscas, lutitas, carbonatos y finalmente evaporitas en el centro de la cuenca.

En la actualidad la mayoría de la Cuenca de Almazán se encuentra cubierta por la secuencia subhorizontal de sedimentos Neógenos, estos materiales hacia el oeste se encuentran en continuidad con la secuencia Neógena de la Cuenca del Duero (Casas *et al.*, 2000). Como consecuencia directa de esta conexión la Cuenca de Almazán es considerada como una prolongación de la Cuenca cenozoica del Duero, concretamente localizándose en el extremo sureste de esta. Es dentro de esta serie cenozoica, entre los materiales miocenos, en la que se encuentra el afloramiento estudiado (Fig. 2).



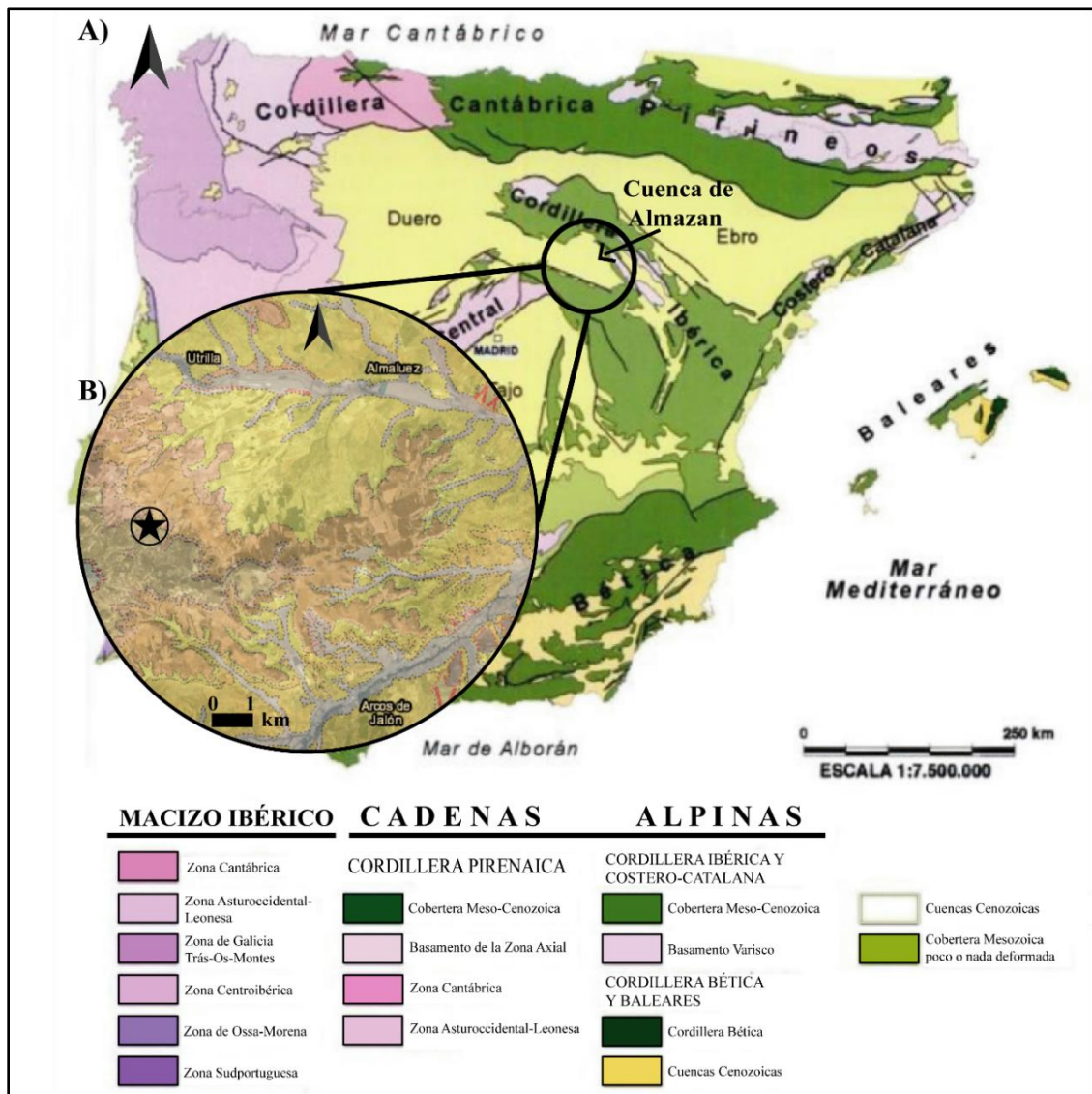


Fig. 2. Situación geológica de la zona de estudio, en la que cabe destacar la presencia de materiales cenozoicos de la Cuenca de Almazán. A) Mapa con las principales unidades geológicas de la Península Ibérica, modificado de Vera *et al.* (2004). B) Geología general de la zona de estudio, modificado de Lendínez (1987).

#### 1.4. Objetivos.

Uno de los objetivos de este trabajo consiste en demostrar los conocimientos y competencias adquiridas a lo largo de toda la formación recibida en el Grado en Geología de la Universidad de Zaragoza. Este trabajo pretende reflejar que el estudiante ha sido capaz aplicar las diferentes técnicas y metodologías de trabajo que ha aprendido durante el grado y que es capaz de abordar el estudio de un caso real como si estuviese desarrollándolo en el ámbito profesional. Además, se busca demostrar que el estudiante es capaz de defender los resultados y conclusiones obtenidas en un acto público.

El trabajo tiene además tres objetivos fundamentales:

- La elaboración de perfiles en las facies objeto de estudio y su descripción.
- La caracterización mineralógica y establecimiento de la génesis de los depósitos sedimentarios de arcillas fibrosas del Mioceno ubicados en la zona de estudio, alrededores de Arcos de Jalón.
- La determinación de las aplicaciones industriales de los niveles ricos en arcillas fibrosas.

Para lograr estos objetivos, se han realizado las siguientes actividades: revisión bibliográfica en relación con la geología de la zona de estudio y yacimientos de características similares; trabajo de campo con

el levantamiento de perfiles y toma de muestras; caracterización mineral, composicional y textural usando la difracción de rayos X (DRX); microscopía óptica; y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

## 2. Metodología.

### 2.1. Revisión bibliográfica.

La revisión bibliográfica ha sido llevada a cabo durante el desarrollo de todo el trabajo, pero, en especial, previamente a las jornadas de campo y durante la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo. Esta revisión se ha centrado en la recopilación de información general sobre la geología de la Cuenca de Almazán y en concreto de la zona de Arcos de Jalón y sus alrededores, de las condiciones de formación de las arcillas fibrosas, así como de los principales yacimientos más importantes de sepiolita y paligorskita del mundo, haciendo hincapié en los yacimientos de España. Con esta información se ha podido comparar las condiciones del medio de formación entre estos yacimientos conocidos y el yacimiento de Arcos de Jalón.

### 2.2. Trabajo de campo.

El trabajo de campo se realizó en una cantera en la que se observan los materiales objeto de estudio. El frente de la cantera presenta una longitud aproximada de 100 metros. Se diferenciaron tres zonas en este denominadas izquierda, centro y derecha. En cada zona se diferenciaron diferentes niveles y tramos según las litologías. Para caracterizar los tramos arcillosos se cogieron muestras representativas de cada tramo.

Para valorar posibles variaciones composicionales en los tramos arcillosos, se realizaron tres perfiles estratigráficos de las zonas muestreadas y se realizó una correlación entre las distintas zonas de la cantera.

En total se tomaron treinta muestras, dos muestras de los nódulos de sílex, dos de los niveles dolomíticos, tres muestras corresponden a niveles margodolomíticos, una muestra era del nódulo de arcilla verde, seis eran de las arcilla negra-grisácea y dieciséis muestras de la arcilla-marga blanca-grisácea. Este muestreo se llevó a cabo utilizando los materiales habituales en el campo (martillo, etiquetas, bolsas, etc.). A la vez que se tomaron las muestras en el campo, se realizó una descripción visual de las muestras con ayuda de la lupa de mano.

Cabe destacar que los tramos arcillosos estudiados no presentan estratificaciones ni laminaciones. Para realizar el muestreo en estos tramos se decidió subdividir los materiales arcillosos en tramos de 1 metro de espesor y tomar una muestra de cada tramo. Únicamente en los niveles más competentes se tomaron medidas de dirección y buzamiento.

### 2.3. Trabajo de laboratorio.

#### 2.3.1. Estudio de *visu*:

Se realizó una descripción de *visu* en muestra de mano para identificar fases, junto con la determinación de propiedades físicas y demás apreciaciones texturales o de otra índole que se observen a simple vista o utilizando una lupa, completando la información obtenida con la recabada en el campo.

#### 2.3.2. Análisis por difracción de rayos X.

Las muestras objeto de estudio son de grano fino por lo que, para identificar los minerales presentes, se realizó un estudio por difracción de rayos X (DRX) utilizando el método de polvo. Para ello, las muestras fueron preparadas de la siguiente forma:

Primero, se disgregó la muestra original en la trituradora de mandíbulas, posteriormente, se cuarteó y se separó en dos fracciones representativas. La primera de ellas se utilizó para el estudio de la muestra total, mientras que la otra parte se reservó para el posterior estudio de los minerales de la arcilla. La muestra total se molió en un molino de ágata mecánico durante 10 minutos aproximadamente. Para

trabajar con un volumen y cantidad representativa de la muestra total, la muestra fue homogeneizada y cuarteada hasta obtener en torno a 20 gramos. La muestra obtenida se pasó por el tamiz de 53 micras de luz de malla en seco. Para lograr este propósito, se utilizó un pincel y un mortero de ágata. A continuación, se realizó la carga del portamuestras con el material tamizado realizando una preparación desorientada.

Se obtuvo un difractograma de rayos X para cada una de las muestras totales. Para ello, se empleó un difractómetro de rayos X Philips PW 1729 con radiación Cu-K $\alpha$ . El difractómetro se ajusta con los parámetros: velocidad del goniómetro de 0'08 2 $\theta$ /s, tiempo de integración de 0'4 segundos, y un intervalo de barrido entre 3° 2 $\theta$  y 60° 2 $\theta$ . La adquisición y procesamiento de los difractogramas se obtuvo mediante el software X PowderX (Martín, 2006).

Para la correcta caracterización de los minerales de la arcilla se utilizó la muestra triturada que se había obtenido por cuarteo y se eliminaron los carbonatos presentes en las muestras mediante un ataque con una solución de HCl 0,3 N en frío. Debido al alto contenido en carbonatos, este proceso tuvo que repetirse hasta consumir el carbonato. Tras ello, se procedió al lavado de las muestras con agua destilada hasta que la suspensión tuvo un pH neutro, y se disgregó en una “batidora” modelo Heidolph RZR 1 durante 15 minutos.

Para comprobar la mineralogía de la fracción libre de carbonatos, se secó una parte alícuota de la muestra y se elaboró un difractograma de polvo de cada una de ellas. En los difractogramas se comprobó que no había carbonatos y que el componente mayoritario eran las arcillas fibrosas. Por este motivo, se decidió trabajar con esta fracción silicatada y se descartó la extracción de fracciones finas como se suele realizar en los estudios de minerales de la arcilla.

Se prepararon suspensiones con la fracción silicatada y agua destilada. Posteriormente, con la ayuda de un pincel, se depositaron en vidrios. Este tipo de preparación se denomina agregado orientado, ya que se favorece que los minerales laminares se depositen paralelos al vidrio.

Una vez realizados los agregados orientados, se dejaron secar a temperatura ambiente para su posterior estudio por DRX. Se utilizó el mismo difractómetro que en el caso de las muestras totales, pero cambiando las condiciones instrumentales: tiempo de integración 1 segundo, velocidad del goniómetro 0,03 2 $\theta$ /s y zona de barrido entre los 3 y los 30° 2 $\theta$ .

La identificación de los minerales a partir de los difractogramas de rayos X se realizó utilizando bases de datos de referencia, principalmente, a partir de la comparación con Berry (1974), Brindley y Brown (1980a), sobre todo la tabla 5.18 de Brindley & Brown (1980b), y empleando los recursos disponibles de las distintas bases de datos en línea, como: MINCRYST (Chichagov, 1989), American Mineralogist Crystal Structure Database (Downs y Hall, 2003) y RRUFF Project website (Lafuente *et al.*, 2015). Es preciso indicar que la técnica de DRX tiene un límite de detección entorno al 5% y que, además, no detecta fases amorfas o fases pobremente cristalinas.

La composición mineral semicuantitativa se realizó utilizando los poderes reflectantes de Schultz (1964) y Biscaye (1965). Mediante este método se divide la intensidad de la reflexión característica de cada fase mineral por su poder reflectante y se hace una relación entre la intensidad característica de cada mineral y por su correspondiente (ecuación 1). Esto se hace para todas las fases presentes y se recalcula al 100%.

$$\%_{\text{MINERAL}} = \frac{I/\text{PR}}{\sum(I/\text{PR})} \quad (1)$$

donde I es la intensidad de la reflexión característica de cada fase mineral medida en Å (Ángstroms) y PR el índice de poder reflectante característico de cada mineral (Tabla 1 y 2).

Las abreviaturas para los minerales son las propuestas por Whitney y Evans (2010) y son las siguientes: Qz: cuarzo, Dol: dolomita, Sep: sepiolita, Ms: moscovita, Bt: biotita, Clt: celestina, Kfs: feldespato potásico, Brt: barita, Rt: rutilo, Ilm: ilmenita, Ill-Ill/Sme: illita-illita/esmectita, Al-Sme: esmectita

alumínica, Chl+Kln: clorita + caolinita, A.Si: sílice amorfa, Mg-Sme: esmectita magnésica, Ap: apatito, Cpt: clinoptinolita, Cal: calcita, y n.d.: no detectado.

Tabla 1. Tabla con los valores de los poderes reflectantes utilizados para el análisis semicuantitativo de la muestra total.

Mineral	Reflexión (Intensidad) Å	Poder Reflectante
Cuarzo	3,34 - (19,99)	1,5
Calcita	3,03	1
Dolomita	2,88	1
Feldespatos K	3,25	1
Plagioclasa	3,2	1
Filosilicatos	4,45	0,1

Tabla 2. Tabla con los valores de los poderes reflectantes utilizados para el análisis semicuantitativo agregados orientados.

Mineral	Reflexión (Intensidad) Å	Poder Reflectante
Cuarzo	4,24	1
Feldespatos K	3,25	1
Plagioclasa	3,2	1
Ilita-Micas	9,9-10,0	1
Sepiolita	12-12,3	1,13
Paligorskita	10,5	0,76

### 2.3.3 Estudio por microscopía óptica.

Se prepararon seis láminas delgadas en el Servicio de Preparación de Rocas y Materiales Duros del Servicio de Apoyo a la Investigación, en la Universidad de Zaragoza. Cuatro de las láminas corresponden a los distintos tramos de arcilla blanca-grisácea, una lámina a los niveles dolomíticos y la última lámina se realizó a partir de los nódulos de sílex. Para el estudio, se utilizó un microscopio óptico Kern Optics modelo OPO-1 y se tomaron imágenes con la cámara fotográfica Kern Optics modelo ODC-82 / ODC-83, acoplada al microscopio. Las imágenes fueron capturadas utilizando el software informático OXM 901 (Kern Optics, 2019).

El tamaño microscópico de los minerales de la arcilla y el grosor de las cuatro láminas de arcilla-marga impidió hacer una identificación y descripción de estos minerales con el microscopio óptico. No obstante, se ha caracterizado la fracción carbonatada de estas láminas y los componentes minoritarios presentes en ella. Las láminas correspondientes al sílex y a los estratos dolomíticos fueron observadas mediante el microscopio óptico de luz transmitida y, por lo tanto, descritas y clasificadas.

### 2.3.4 Estudio por microscopía electrónica de emisión de campo.

Las láminas delgadas de las arcillas fueron también analizadas por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), Carl Zeiss modelo Merlin equipado con un detector Oxford de energía dispersada de rayos X (EDS en inglés) ubicado en el Servicio de Microscopía Electrónica en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Como las muestras geológicas no son conductoras de los electrones del microscopio, la superficie de la muestra debe ser recubierta con una película metálica delgada mediante el método de “sputtering” o por evaporación al vacío. En este caso, el recubrimiento se realizó con carbono. Previamente, las muestras fueron secadas a 60°C y mantenidas en condiciones de alto vacío hasta el momento de la observación al microscopio. Este proceso fue necesario debido a la alta capacidad de absorción de las arcillas fibrosas, que pueden absorber la humedad ambiental y dar problemas de vacío en el microscopio electrónico y

dificultar la visualización de las muestras. Toda esta preparación previa fue realizada por las técnicas del Servicio de Microscopía Electrónica.

Se tomaron imágenes composicionales de las láminas delgadas usando dos tipos de detectores de electrones retrodispersados: detector de electrones retrodispersados de energía selectiva (EsB en inglés) y detector de electrones retrodispersados de ángulo selectivo (AsB en inglés). Además, se obtuvo la composición química de las fases realizando análisis puntuales semicuantitativos por medio del detector de energía dispersada de rayos X (EDS). Estos análisis se realizaron en las siguientes condiciones de trabajo: EHT = 15 kV; I Probe = 600 pA; WD = 5.5 mm.

A partir de las imágenes tomadas se midió el tamaño de los carbonatos presentes en las diferentes láminas delgadas para determinar si era posible la separación mecánica de estos minerales y, de esta forma, incrementar el contenido de arcillas fibrosas. Se estudiaron las muestras AJ-I-M2, AJ-I-M3 y AJ-I-M4.

Además de las láminas delgadas, se analizaron también por microscopía electrónica fragmentos de las muestras. En este caso, las muestras también fueron previamente secadas a 60 °C y recubiertas con una película metálica de carbono. Se tomaron imágenes de la morfología de las arcillas utilizando el detector *in-lens* de electrones secundarios en las siguientes condiciones de trabajo: EHT = 5 kV; I Probe = 100 pA; WD = 4.0 mm.

### 2.3.5 Determinación de la capacidad de succión.

Este ensayo se realizó por medio de una modificación del método Westinghouse y se siguió el mecanismo automatizado propuesto por Gisbert *et al.*, (2007). En este ensayo se evalúa la capacidad de intrusión capilar del agua destilada en un granulado de tamaño entre los 3 y 1 mm. Para ello, se realiza una pesada hidrostática de un material seco con una balanza conectada al ordenador, de tal forma que la balanza toma el valor de pesada cada segundo a lo largo de 20 minutos. El cestillo en el que se va a introducir el granulado consiste en un cono de tejido HAVER, que permite calcular la capacidad de absorción de los productos granulados. Las dimensiones del cestillo son: diámetro máximo del cono: 7,25 cm; altura del cono: 7,5 cm; peso del cestillo: 24,2 g.

Para la realización del estudio de capacidad de succión, se introduce únicamente la parte inferior del cestillo (los 2,3 centímetros inferiores). Estas pruebas se realizaron con agua destilada y se analizaron tres granulados distintos: dos de la arcilla-marga blanco-grisácea y un tercero del nivel margodolomítico. Se seleccionaron muestras con un contenido en sepiolita diferente para evaluar cómo se vería afectada la capacidad de succión de los distintos agregados en función del contenido en sepiolita. Las muestras seleccionadas fueron: AJ-I-M2, AJ-I-M3 y AJ-I-M5ca. Se buscó una muestra que presentase un elevado contenido en minerales de la arcilla (75%), otra con un bajo contenido en minerales de la arcilla (20%) y una tercera muestra con un valor medio en minerales de la arcilla. Los valores composicionales de cada muestra pueden verse en el Anexo II.

El objetivo del ensayo fue la caracterización de las posibles aplicaciones industriales de estos materiales.

## 3. Presentación de los resultados.

### 3.1. Materiales.

Como se ha indicado en el apartado 2.2, se levantaron tres perfiles estratigráficos en un frente de cantera que presentaba una longitud aproximada de 100 metros. En este frente se diferenciaron las zonas denominadas izquierda, centro y derecha (Fig. 3 y 4).



Fig. 3. Imagen de la cantera en la que se pueden observar las zonas donde se realizaron los tres perfiles estratigráficos.

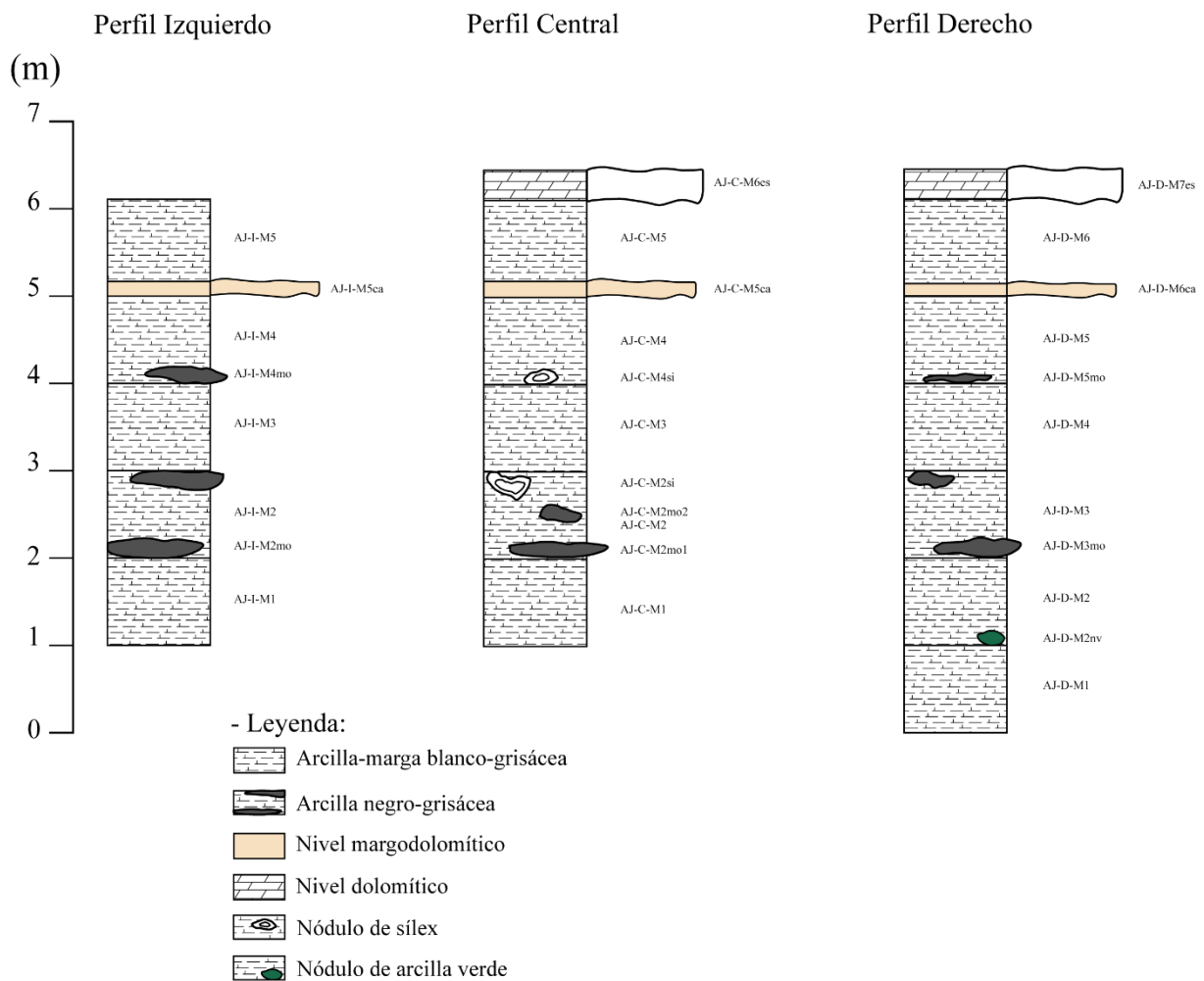


Fig. 4. Perfiles estratigráficos levantados en la cantera. Perfiles en detalle en el Anexo I.

En los perfiles (Fig. 4) se diferenciaron seis tipos de litologías diferentes que se describen a continuación:

- Arcilla-marga blanco-grisácea. Es la litología predominante en la cantera. Su granulometría es muy fina, la coloración de la roca es principalmente blanca con cierta tonalidad grisácea, si bien puede presentar variaciones en el color (Fig. 5A). No son apreciables estructuras sedimentarias, tiene un aspecto masivo, tacto untuoso, brillo mate-terroso y densidad muy baja, no reacciona con ácido clorhídrico en frío y es muy absorbente.

- Arcilla negra-grisácea. Se presenta en niveles de morfología lenticular bastante irregular, tiene una granulometría muy fina, el color va desde gris oscuro a negros bastante intensos, aspecto masivo,

tacto untuoso, brillo mate-terroso, densidad muy baja y no reacciona con ácido clorhídrico en frío. Estos niveles acumulan una mayor humedad que las facies de arcilla-marga blanco-grisácea. En muestra de mano con ayuda de la lupa, se observa la presencia de cristales de pirita (Fig. 5B) en forma de agregados irregulares de color amarillo latón. Ocasionalmente, se observan piritas con morfologías cúbicas.

- Nivel margodolomítico. Solo hay un nivel, no obstante está presente en todo el frente de cantera, presenta superficies irregulares, tiene una potencia de unos 20 centímetros. Presenta un tamaño de grano fino, aunque es ligeramente más grueso que las facies arcillosas. El color es blanco-grisáceo con una tonalidad crema ligeramente anaranjada. En algunas zonas, se aprecia una laminación horizontal difusa, en la que no es posible medir la dirección y buzamiento. Presenta tacto untuoso, brillo mate-terroso, densidad baja y no reacciona al ser atacada con la solución de ácido clorhídrico en frío.

- Nivel dolomítico estratificado. Se observa un nivel situado en el techo de los perfiles central y derecho que hacia el noreste desaparece. Presenta un espesor de 40 centímetros. Es un nivel estratificado. Presenta color blanco crema con un claro tono anaranjado y no reacciona al ser atacada con la solución de ácido clorhídrico en frío.

- Niveles de nódulos de sílex. Se observan nódulos individuales de sílex o nódulos que han coalescido, generando niveles lenticulares. El diámetro de estos nódulos varía de centimétricos a decimétricos de color gris y que no presentan estructuras nodulares concéntricas ni anillos concéntricos en su interior (Fig. 5C). Se caracterizan por tener fractura concoidea, brillo mate y densidad media. No reaccionan al ser atacados con la solución de ácido clorhídrico en frío.

- Nódulos de arcilla verde. Se han observado nódulos de unos 10 a 15 centímetros en el perfil derecho, entre las arcillas-margas blanco-grisáceas, de color verde turquesa apagado a verde esmeralda. La arcilla que los forma (Fig. 5D) es de tamaño de grano fino, tacto untuoso, brillo mate-terroso, densidad baja y no reaccionan al ser atacados con la solución de ácido clorhídrico en frío.

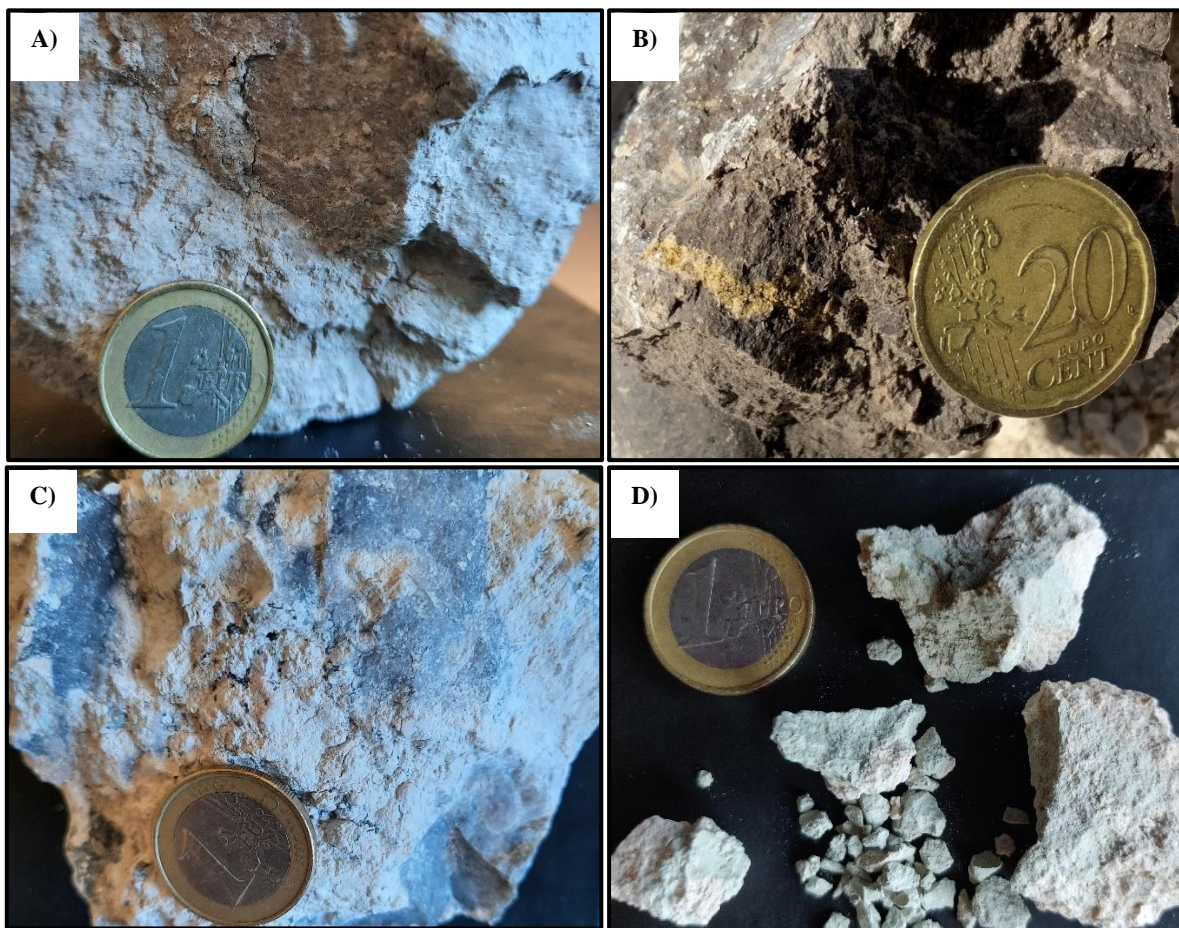


Fig. 5. Imágenes de cuatro de las muestras tomadas en el campo (Anexo II). A) Muestra perteneciente a la litología arcilla-marga blanco-grisácea. B) Muestra de arcilla negro-grisácea, con una banda de pirita parcialmente oxidada. C) Nódulo de sílex. D) Fragmentos de los nódulos de arcilla verde.

### 3.2. Microscopía óptica.

Las cuatro muestras de arcillas-margas blanco-grisáceas están compuestas, principalmente, por: minerales de la arcilla, que no pueden ser identificados con la resolución del microscopio óptico, y por carbonatos micríticos y peloides micríticos, que como indica el estudio por microscopía electrónica son de composición dolomítica. Los peloides tienen morfología predominantemente nodular elíptica, tamaños variables entre las 100 a 400 micras y están compuestos por micrita. Minoritariamente, pueden observarse fragmentos de cuarzo de tamaños micrométricos, entre las 100 y 300 micras, que destacan sobre los minerales de la arcilla (Fig. 6A y B).

La muestra perteneciente a los niveles dolomíticos (Fig. 6C y D) se caracteriza, fundamentalmente, por contener nódulos micríticos y estar cementada por microesparita inequigranular que rellena la porosidad intergranular. Según la clasificación de Folk (1962), esta muestra se clasificaría como pelesparita.

Los niveles formados por nódulos de sílex (Fig. 6E y F) se caracterizan por estar constituidos por cuarzo microcristalino. Pueden presentar fracturas rellenas por cemento de cuarzo en mosaico irregular. También se observan cavidades tipo geodas, rellenas por cuarzo microcristalino y, en ocasiones, rellenas por calcedonia, que se distingue por formar agregados fibroso-radiales.



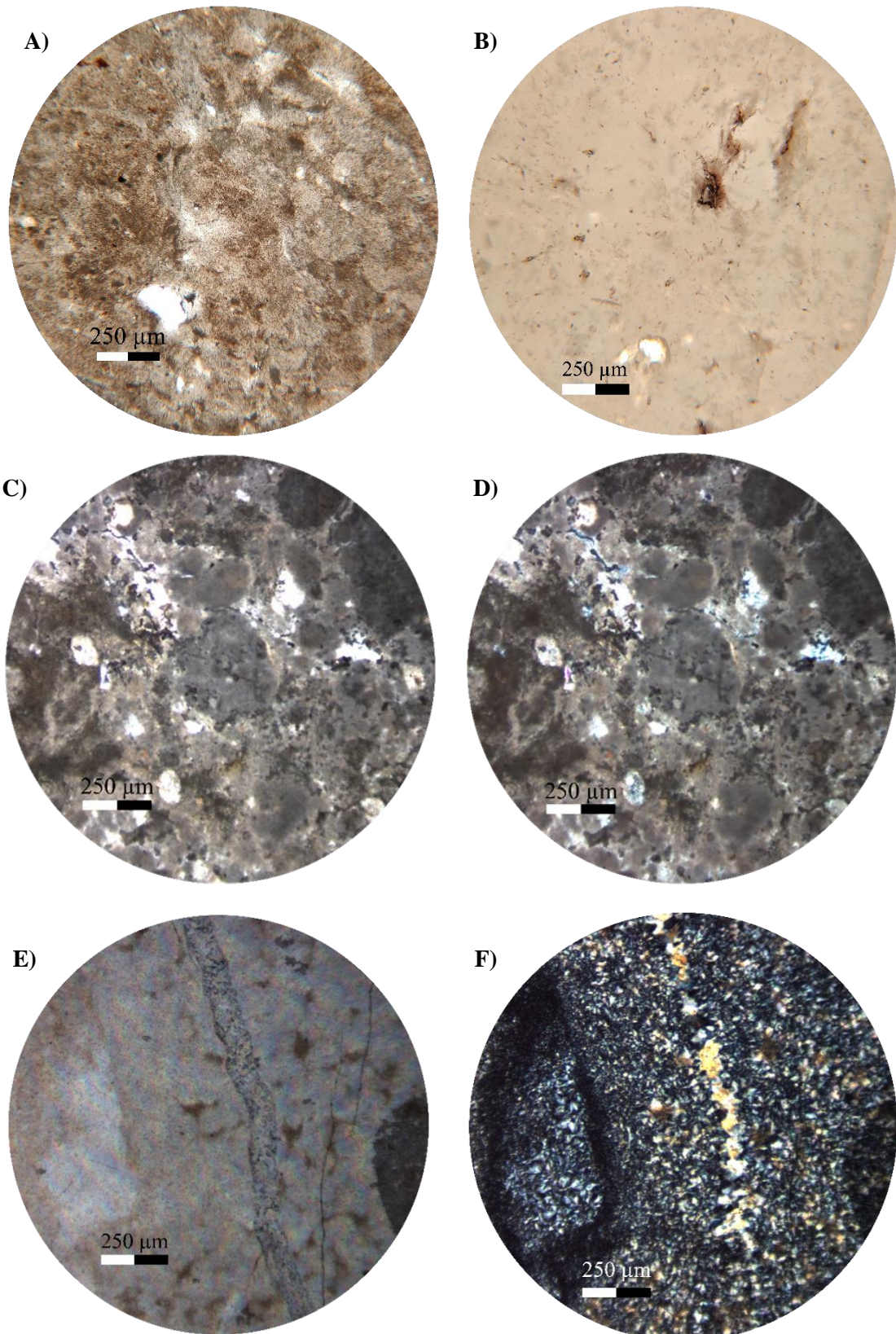


Fig. 6. Imágenes del microscopio óptico de luz transmitida. A) Arcilla-marga blanco-grisácea rica en minerales de la arcilla. B) Arcilla-marga blanco-grisácea con un contenido más alto en carbonatos. C y D) Nódulos dolomíticos presentes en los niveles dolomíticos en nícoles paralelos y cruzados respectivamente. E y F) Nódulo de sílex de los niveles nódulos de sílex en nícoles paralelos y cruzados respectivamente.

### 3.3. Difracción de Rayos X.

El análisis semicuantitativo de los minerales que están presentes en las muestras totales y en la fracción silicatada libre de carbonato se muestra en el Anexo II y en la Fig. 7.

Este análisis refleja que el mineral más abundante es la dolomita, con un valor medio del 57%, que varía entre el 12 y 85%, mientras que los minerales de la arcilla constituyen el 40% en peso de media y sus contenidos oscilan entre el 14 y 83%. El mineral de la arcilla más abundante es la sepiolita, no obstante, la palygorskita aparece en la mayoría de los tramos estudiados. Otros minerales que se encuentran como accesorios en la muestras son el cuarzo, el feldespato potásico y las plagioclasas, siendo el primero el más abundante de los tres, pudiendo llegar a constituir hasta un 10% de la mineralogía presente en la muestra.

Los nódulos de sílex y los de arcillas verdes presentan una mineralogía claramente distinta. La primera está compuesta exclusivamente por cuarzo, mientras que, por el contrario, la segunda contiene illitas-micas que no aparecen en el resto de los perfiles, además de contener sepiolita (Fig. 7).

En los perfiles se muestra cómo hacia el techo de la serie se observa un progresivo aumento de la dolomita.

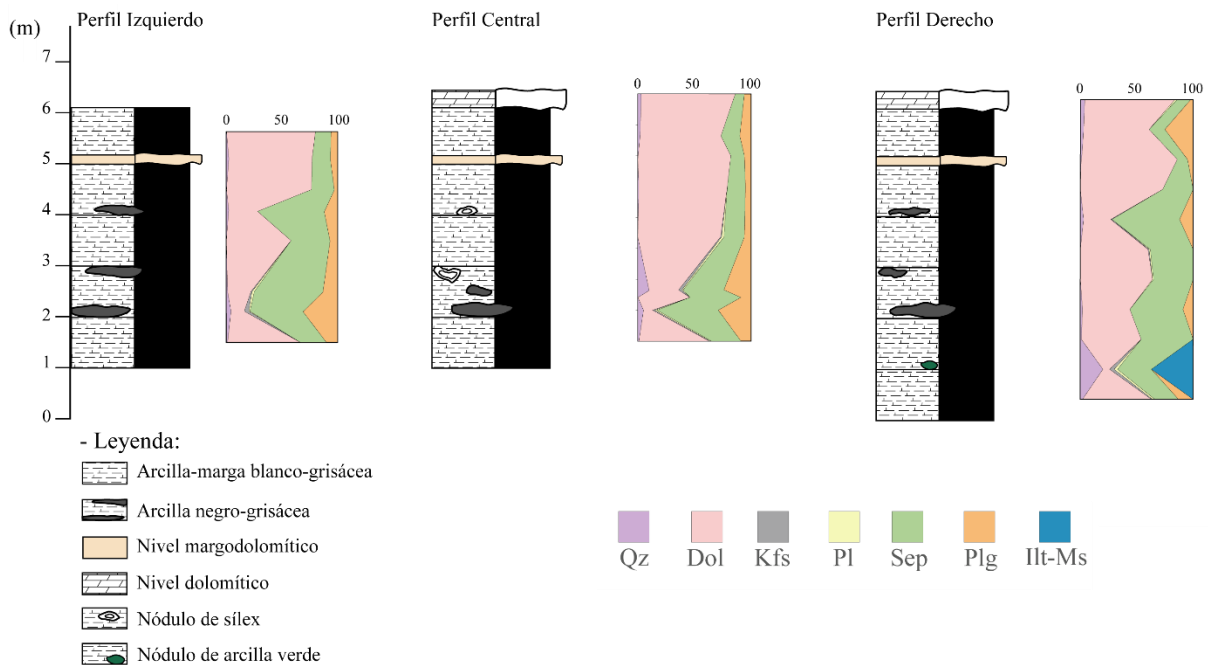


Fig. 7. Representación de la variación en composición mineralógica de las distintas muestras a lo largo de los perfiles elaborados. Qz: cuarzo, Kfs: feldespato potásico, Pl: plagioclasa, Dol: dolomita, Sep: sepiolita, Plg: palygorskita, Ilt-Ms: illita-micas.

Este aumento de la dolomita se correlaciona con una disminución en la cantidad de minerales de la arcilla. Las mayores proporciones de minerales de la arcilla se asocia a los tramos de la arcilla negro-grisácea. Como pauta común en los tres perfiles, se puede concluir que la sepiolita es el mineral de la arcilla mayoritario, exceptuando los nódulos verdes arcillosos y la muestra AJ-D-M6, en la cual la palygorskita es el mineral mayoritario.

A partir de los resultados mineralógicos obtenidos, se han clasificado las muestras en base a la clasificación propuesta por Allix *et al.* (2010). Esta clasificación se basa en los contenidos en cal  $\pm$  dol, qz  $\pm$  fsp y arcillas (Fig. 8).

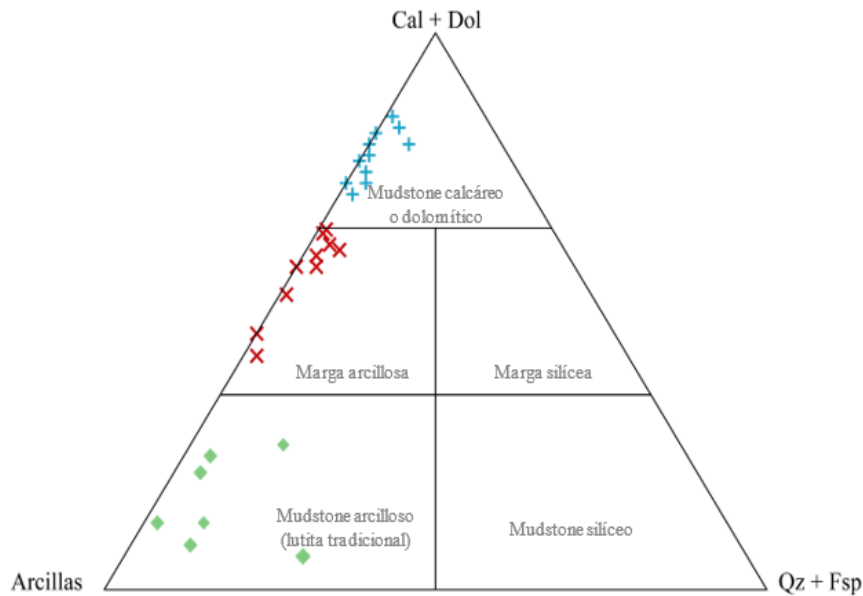


Fig. 8. Clasificación de las muestras según la clasificación de Allix *et al.* (2010).

Las muestras clasificadas como mudstone arcilloso son, por lo general, las muestras pertenecientes a las arcillas negro-grisáceas y a los nódulos de arcilla verde. Los mudstones dolomíticos se corresponden, principalmente, con los tramos superiores de los perfiles y, sobre todo, con los niveles margodolomíticos y niveles dolomíticos.

La litología arcilla-marga blanca-grisácea se agrupa, fundamentalmente, dentro de la clasificación marga arcillosa a pesar de que, en ocasiones, puede clasificarse como mudstone dolomítico o mudstone arcilloso, en función de la muestra.

#### 3.4. Microscopía electrónica de emisión de campo.

Las imágenes de microscopía electrónica de electrones secundarios tomadas de los fragmentos de la muestra se presentan en forma de un agregado de fibras de sepiolita y paligorskita, que están orientadas al azar, y cristales de dolomita. Morfológicamente, la sepiolita y paligorskita son indistinguibles. Las arcillas fibrosas suelen ser de una longitud inferior a las 5 micras (Fig. 9A). La mayoría de los granos de dolomita presentan una morfología romboédrica y, en ocasiones, se observan sus características exfoliaciones (Fig. 9B, C y D).

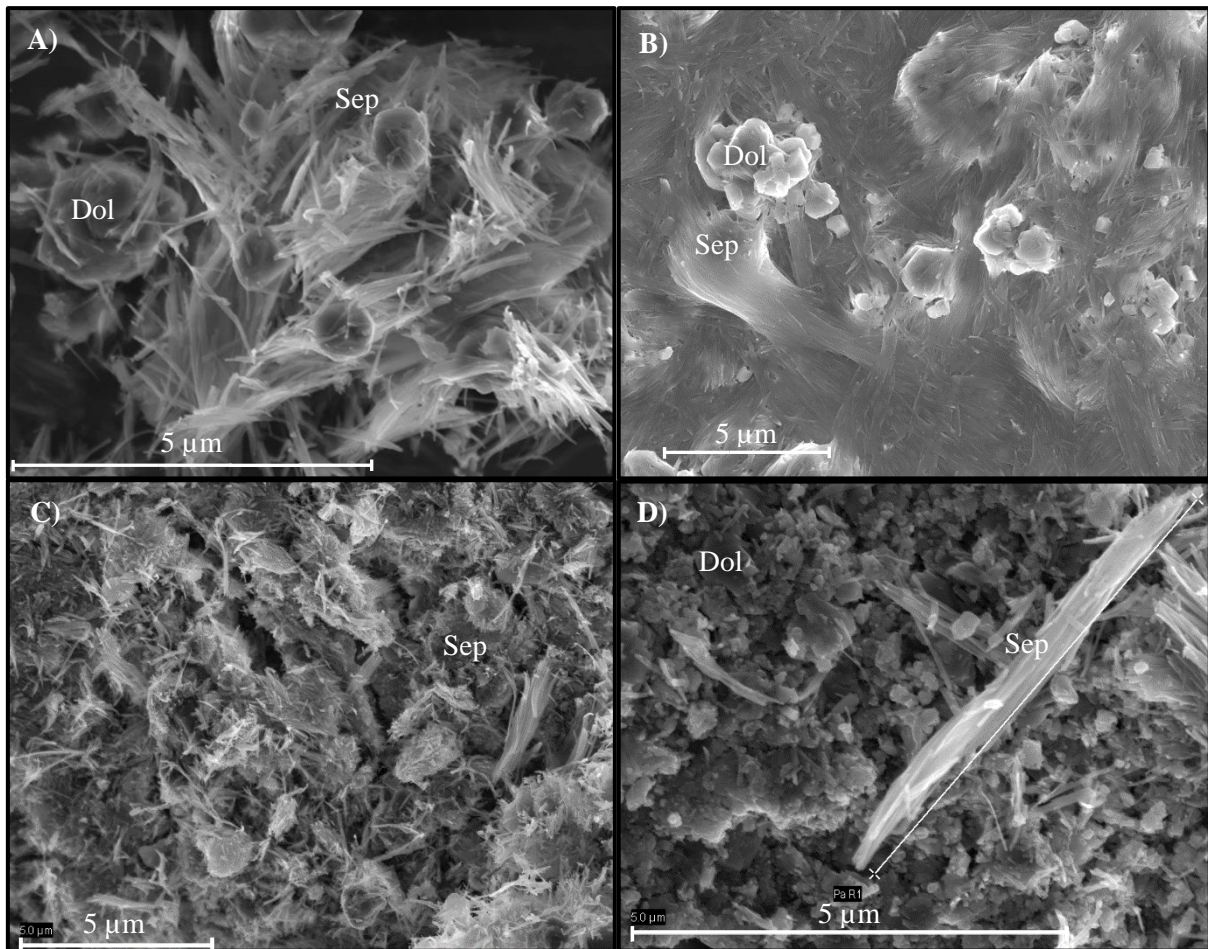


Fig. 9. Imágenes de FESEM de electrones secundarios de diferentes fragmentos de las muestras. A) Fibras de sepiolita y granos de dolomita. B) Granos de dolomita con morfología romboédrica y abundantes arcillas fibrosas. C) Agregados de sepiolita sin presencia de dolomita. D) Zona con una mayor abundancia de granos de dolomita que fibras de sepiolita. Dol: dolomita, Sep: sepiolita.

Las imágenes composicionales de electrones retrodispersados de las láminas delgadas ha permitido la identificación de las fases minerales que no habían sido detectadas por DRX ni por microscopía óptica por encontrarse en proporciones demasiado bajas.

Los minerales que han sido identificados por la combinación de las distintas técnicas utilizadas son: cuarzo, rutilo, ilmenita, apatito, feldespato potásico, micas-illitas, biotita, celestina, barita, sepiolita y dolomita (Fig. 10A y B).

En las láminas delgadas también se observa que algunos granos de dolomita presentan una serie de estructuras concéntricas a una cavidad central. Este patrón se presenta en numerosos granos de dolomita, aunque no en todos (Fig. 10C). En un fragmento de dolomita de mayor tamaño (del orden de las 100 micras) se han observado pequeñas cavidades y zonas masivas (Fig. 10D).

Los análisis composicionales puntuales de las fibras de sepiolita muestran una presencia de flúor (F) en la estructura interna de la sepiolita. Esta presencia nunca supera el 2,5% en peso. No obstante, cabe destacar que la presencia de flúor en estos minerales no es anómala, ya que el fluor es un elemento localizado dentro de la estructura de la sepiolita, probablemente sustituyendo alguno de los grupos  $\text{OH}^-$  enlazados con el magnesio (Suárez y García, 2011). Torres-Ruiz *et al.* (1994) compara la presencia de flúor en distintos yacimientos de sepiolitas de España, y Santaren *et al.* (1990) se centra, principalmente, en caracterizar el flúor presente en el yacimiento de sepiolita de Vallecas-Vicalvaro.

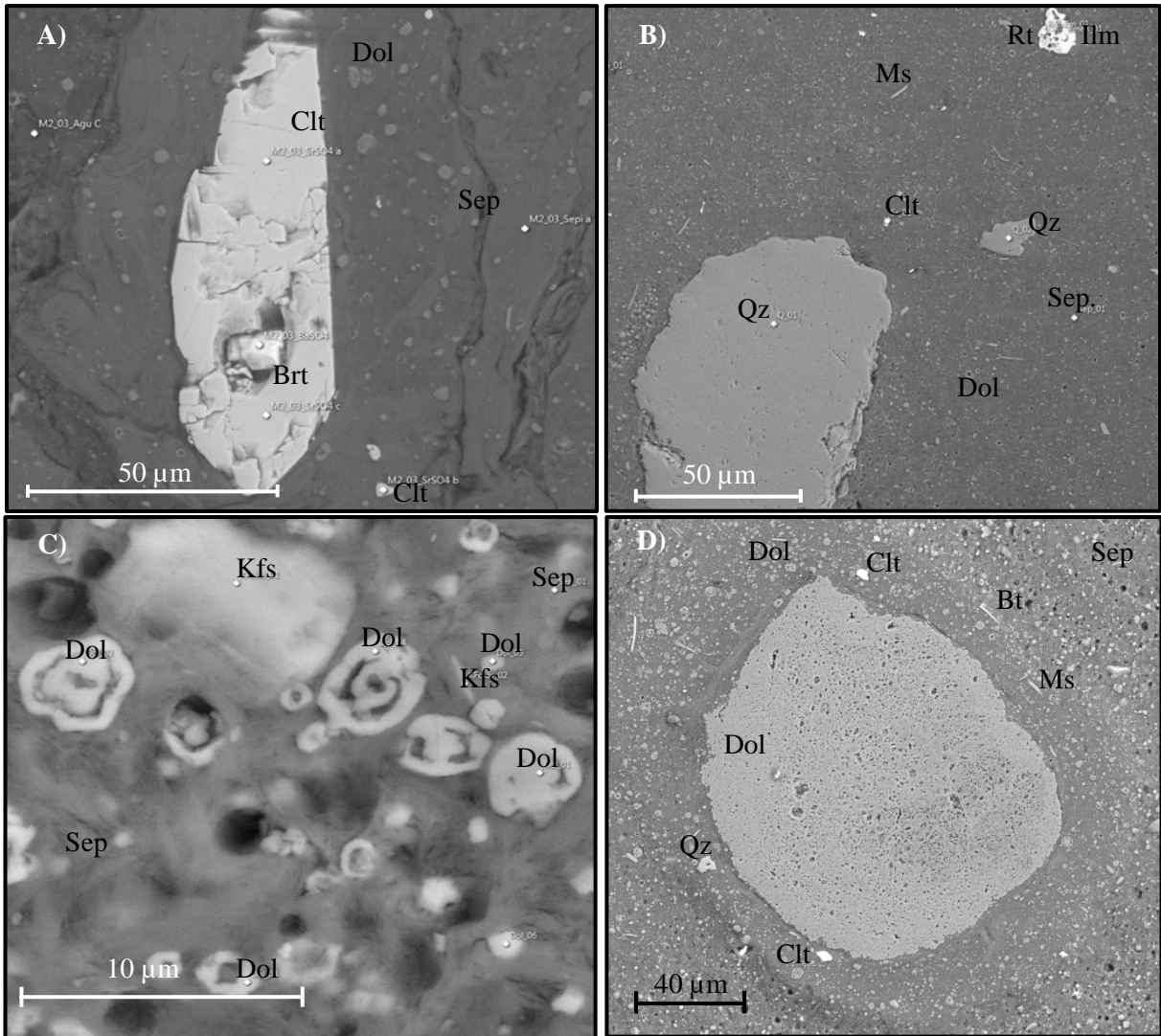


Fig. 10. Imágenes de FESEM de electrones retrodispersados (AsB) de las láminas delgadas. A) Clt, Brt, Dol y Sep. B) Clt, Qz, Ms, Rt, Ilm, Dol y Sep. C) Granos de dolomita con cavidades junto a otros minerales. D) Grano de mayor tamaño de dolomita, en el que se observan zonas masivas y zonas con pequeñas cavidades en su interior. Qz: cuarzo, Clt: celestina, Brt: barita, Dol: dolomita, Sep: sepiolita, Ms: mica, Rt: rutilo, Ilm: ilmenita, Bt: biotita.

### 3.5. Distribución granulométrica de la dolomita.

Los carbonatos dolomíticos estudiados presentan una distribución granulométrica bastante homométrica. Se toman dos medidas en cada fragmento perpendiculares entre sí, denominadas X e Y, que se muestran en la Fig. 11 junto con la media y la mediana de dichas medidas.

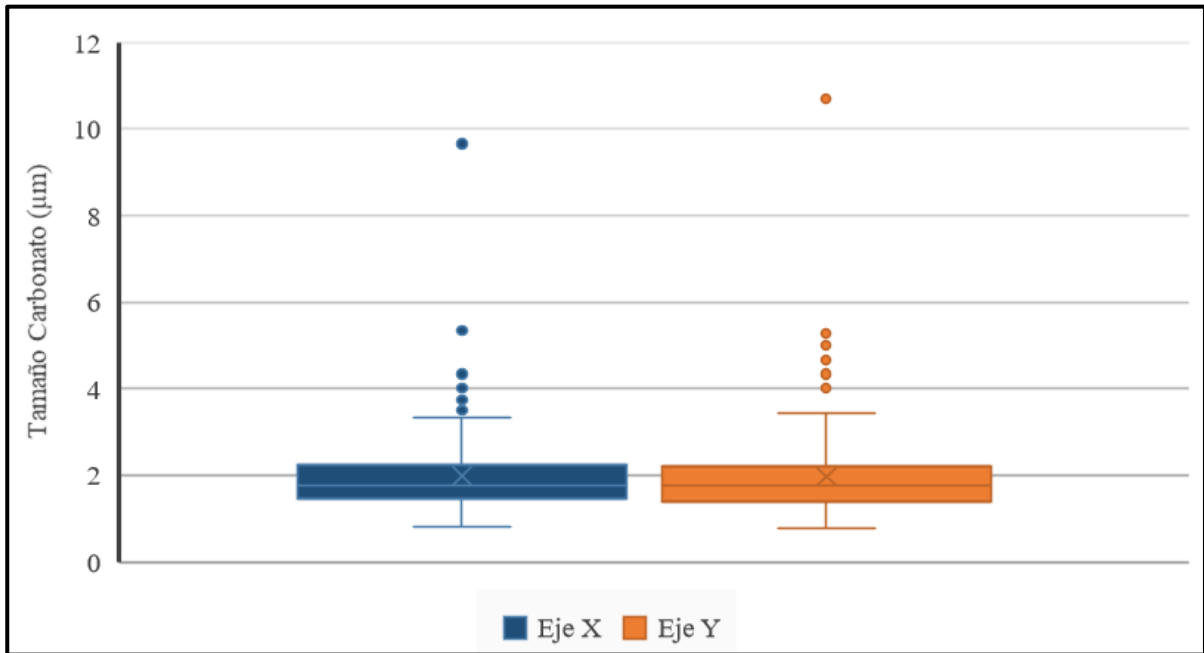


Fig. 11. Distribución del tamaño de los carbonatos, determinado en láminas delgadas. Media Eje X= 1,99 µm; Media Eje Y= 1,97 µm; Mediana Eje X= 1,75 µm; Mediana Eje Y= 1,75 µm.

### 3.6. Capacidad de succión.

Los datos obtenidos en el ensayo de succión se presentan en la Tabla 3 y en el Anexo II. Los resultados obtenidos (Fig. 12) muestran que están claramente condicionados por el contenido relativo de dolomita y sepiolita.

Tabla 3. Composición mineral (% en peso) de las muestras estudiadas mediante el ensayo Westinghouse modificado para succión (Gisbert *et al.*, 2007). Qz: cuarzo, Kfs: feldespato potásico, Pl: plagioclasa, Dol: dolomita, Sep: sepiolita, Plg: paligorskita.

Muestra	Qz	Dol	Kfs	Pl	Sep	Plg
AJ-I-M2	1	21	1	2	62	13
AJ-I-M3	n.d	58	n.d	n.d	35	7
AJ-I-M5ca	n.d	80	n.d	n.d	14	6

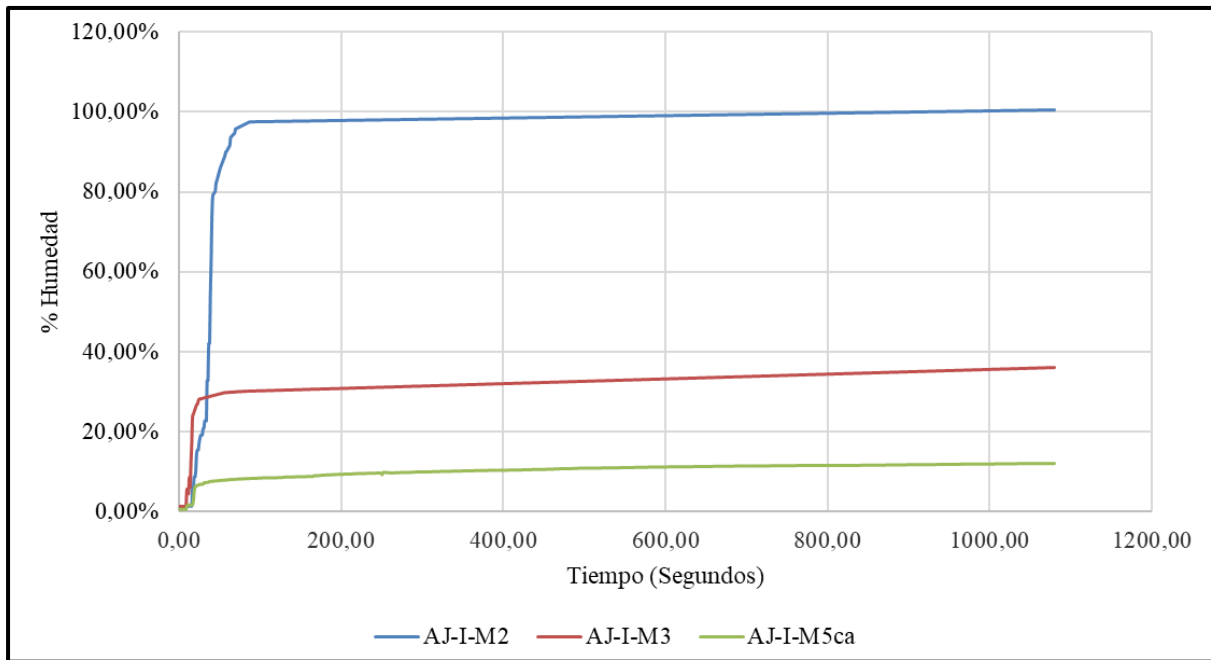


Fig. 12. Capacidad de succión de las muestras estudiadas a partir del método Westinghouse modificado para succión (Gisbert *et al.*, 2007).

#### 4. Interpretación y discusión de los resultados.

El estudio de campo permite correlacionar los niveles margodolomíticos y los niveles dolomíticos en los tres perfiles (Fig. 13). Sin embargo, la arcilla negro-grisácea no presenta continuidad lateral en todo el frente de la cantera.

Los niveles más ricos en arcillas fibrosas se encuentran, principalmente, en el tramo entre el metro 2 y el 3, y son los niveles de arcilla negro-grisácea los que presentan los contenidos más altos en dichas arcillas fibrosas (83%) (Fig. 7). En los tres perfiles se observa que las proporciones de dolomita y sepiolita varían en la serie, de tal manera que en la base hay altos contenidos de sepiolita y hacia el techo, aumenta el contenido en dolomita.

El estudio mineralógico muestra la coexistencia de minerales con diferente génesis. Por una parte, se han detectado en los tramos arcillosos bajas proporciones de cuarzo, feldespato potásico, illita-moscovita y plagioclasa, que constituyen menos del <10% de las muestras y que tendrían, posiblemente, un origen detrítico y serían provenientes del área fuente.

Los tramos arcillosos están formados, además de por los fragmentos detríticos indicados anteriormente, por fases autigénicas como son la sepiolita, paligorskita y dolomita. Estos minerales presentan una serie de rasgos morfológicos y texturales que reflejan un origen a partir de la precipitación directa del lago, como lo es la presencia de fibras de sepiolita bien desarrolladas, la morfología romboédrica o subeuhedral que presentan los cristales de dolomita y, en ocasiones, el desarrollo de fibras que los rodean (Fig. 9).

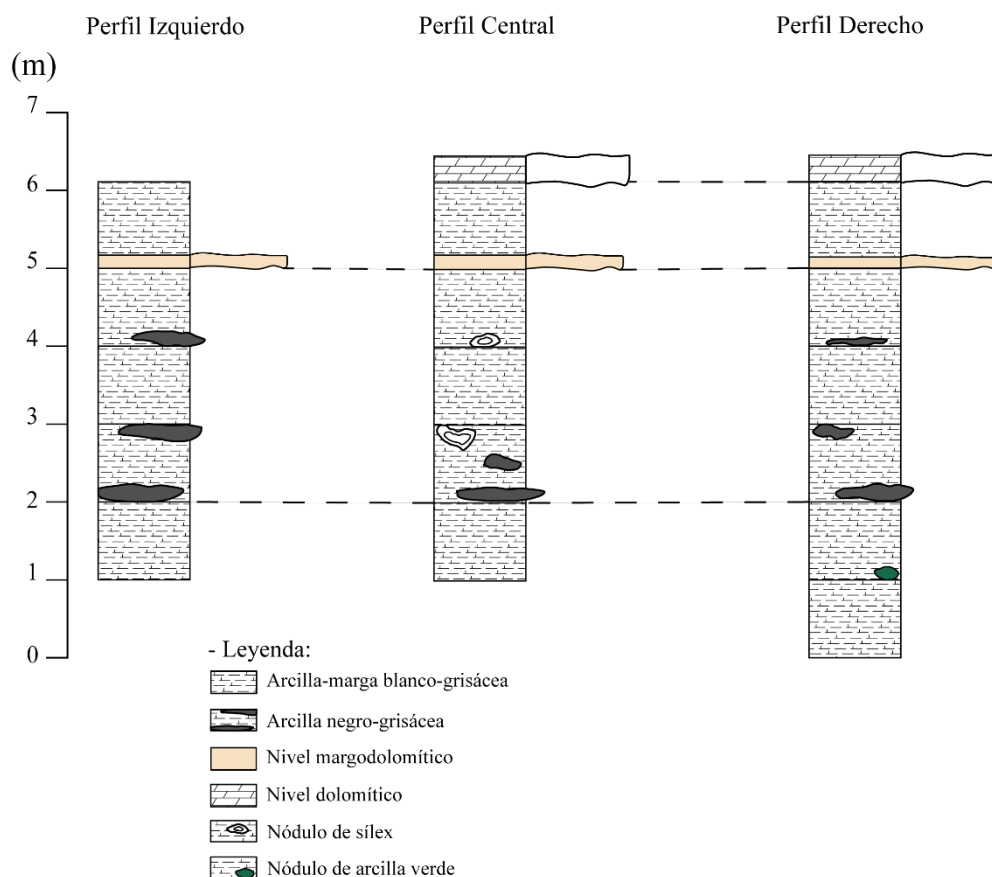


Fig. 13. Correlación de los tres perfiles levantados en la cantera.

La morfología romboédrica, compuesta por distintos granos dolomíticos de tamaños micrométricos, indica que han crecido en distintos intervalos temporales (García del Cura *et al.*, 2001). Ocasionalmente, el crecimiento de la dolomita desplaza las fibras de las arcillas indicando que la génesis de los carbonatos se ha podido producir posteriormente (García del Cura *et al.*, 2001).

Además, la dolomita también presenta morfologías redondeadas con cavidades centrales (Fig. 10C). Este tipo de texturas han sido descritas y asociadas a la precipitación de dolomita a partir de microbialitas (Sanz *et al.*, 2009; Leguey *et al.*, 2010; Cuevas *et al.* 2011). Las microbialitas son depósitos organosedimentarios que han acrecionado, como resultado de la actividad de una comunidad microbiana bentónica que produce el atrape y fijación de los sedimentos detríticos y/o forma el lugar de la precipitación mineral (Burne y Moore, 1987).

Como se ha comentado previamente, los mayores contenidos en sepiolita se encuentran en los niveles de color gris-negro, es decir, en los niveles ricos en materia orgánica y con presencia de pirita. La génesis de sepiolita asociada a este componente orgánico puede observarse en ejemplos actuales, como el descrito por Del Buey *et al.* (2018) en lagos hipersalinos del centro de España. Estos autores muestran, mediante técnicas de alta resolución que, actualmente, las arcillas fibrosas están formándose por la agregación de nanocristales en la matriz de tapices microbianos. Los cristales de pirita pueden ser consecuencia de la recristalización de óxidos y oxihidróxidos de hierro en las condiciones reductoras que genera la materia orgánica. Mientras que los nódulos de arcilla verde podrían corresponderse a cantos blandos.

La celestina y barita asociadas a la dolomita han sido interpretados como resultado de la precipitación a partir de las microbialitas, las mismas que dan lugar a la precipitación de dolomita y, por lo tanto, formadas en las mismas condiciones ambientales (Sanz *et al.*, 2009).



Si bien la formación de los distintos nódulos de sílex es común en ambientes sedimentarios en los que se forman arcillas fibrosas (Galán y Pozo, 2011), ya que son medios ricos en sílice, su origen es un tanto incierto. Los nódulos analizados muestran características que indican que han sufrido diagénesis (Fig. 6E y F), lo que habría generado la recristalización de la sílice amorfa o parcialmente cristalina, en las fracturas, o cavidades y, por tanto, la formación de cuarzo. La sílice inicial procedería de la disolución de las fases silíceas en condiciones de pH superiores a 9, ya que, al descender el pH, se produce la precipitación inorgánica de las fases silíceas en ambientes continentales (Bustillo, 1980; Knauth, 1994, Bustillo, 1999). Cabe la posibilidad de que la precipitación del sílex haya venido condicionada por la presencia de organismos en el medio, es decir, que haya sido producto de una precipitación bioinducida (Yu *et al.*, 2021). No obstante, sería necesario un estudio más detallado para comprobar esta hipótesis. La presencia de niveles de dolomita con textura nodular (Fig. 6C y D) hacia el techo de la serie, puede reflejar etapas de exposición subaérea del barro dolomítico formado, generando esa morfología nodular. El ambiente de formación de la sepiolita y de la paligorskita, según el modelo propuesto por Galán y Pozo (2011), se correspondería con la zona de transición entre el abanico aluvial y la zona palustre-lacustre asociada a este. La génesis de la sepiolita se produce en la columna de agua, en la zona comprendida entre lacustre y palustre. En esta zona, los aportes de agua subterránea cargada en sílice son fundamentales para que se produzca su formación, ya que la sepiolita precipitará en condiciones de salinidad moderada, pH ligeramente alcalino (entre 8 y 8,5) y en un ambiente rico en Mg y Si (Galán y Pozo, 2011), con épocas de inundación y otras de disminución del nivel del agua del lago debido al incremento en la evaporación. Además, para la formación de este depósito sería necesaria la presencia de microbios que formen tapices que favorezcan la precipitación de dolomita y sepiolita mayoritariamente, y en menor medida celestina y barita, dando como resultado los depósitos de microbialitas ricos en arcillas fibrosas que se encuentran en las cercanías de Arcos de Jalón.

#### 4.1. Interés industrial de los depósitos estudiados.

Estos depósitos analizados tienen similitudes con los de la zona de Mara-Orera (Calatayud). La Tabla 4 muestra una comparativa entre los minerales detectados en ambos depósitos y sus concentraciones relativas utilizando los datos de Mayayo *et al.* (1998) (Anexo III).

Tabla 4. Comparación de la mineralogía entre los resultados aportados por este trabajo y por los medidos por Mayayo *et al.* (1998) del yacimiento de Orera-Calatayud. Qz: cuarzo, Kfs: feldespatos potásicos, Pl: plagioclasa, Dol: dolomita, Sep: sepiolita, Plg: paligorskita.

Arcos de Jalón						
Muestra	Qz	Kfs	Pl	Dol	Sep	Plg
Media	3	2	2	57	30	11
Orera-Calatayud						
Muestra	Qz	Kfs	Pl	Dol	Sep	Plg
Media	10	1	1	15	21	1

En la Tabla 4 se observa que el contenido medio en sepiolita y paligorskita para las muestras de Arcos de Jalón es mayor que el presente en la zona de Orera-Calatayud. Por tanto, las pertenecientes a Arcos de Jalón son unas facies más puras y ricas en arcillas fibrosas. También se aprecia la presencia de toda una serie de minerales en la zona de Orera que no han sido detectados en Arcos de Jalón, como: clorita, caolinita, esmectita, apatito, clinoptinolita y calcita (Anexo III).

Los datos de succión (Fig.12) indican que, la muestra AJ-I-M2, con un mayor contenido en arcillas fibrosas y un color más oscuro es la que presenta la mayor capacidad de succión, pudiendo superar el 100%. Pese a presentar una mayor capacidad de succión, esta muestra tiene una velocidad de succión menor que la muestra AJ-I-M3, sería necesario un estudio más detallado para evaluar el motivo de este suceso. Esta muestra es la segunda con una mayor capacidad de succión, alcanzando un 44%. La muestra

AJ-I-M5ca posee el menor contenido en arcillas fibrosas y es, a la vez, la muestra con una menor capacidad de succión de las muestras estudiadas.

El hecho de que los cristales de dolomita presenten tamaños inferiores a 5  $\mu\text{m}$  (Fig. 11), hace imposible su separación por métodos físicos. En la industria habría que utilizar las muestras totales.

La alta capacidad de succión de las muestras ricas en arcillas fibrosas (fundamentalmente sepiolita), hace que sea muy adecuado el uso de estas litologías como absorbentes industriales como, por ejemplo, para cama de gatos, fabricación de piensos para animales, absorbentes de aceites y derrames contaminantes entre otros. En cualquier caso, habría que ampliar el estudio de estos materiales determinando su composición química tanto de elementos mayores como traza.

## 5. Conclusions.

The Miocene lacustrine facies studied are composed mainly by white clay-marls, black and green clays, dolomitic marls, stratified dolostones and nodular chert. These materials can present a high content in fibrous clays, with sepiolite as the main component and in lower proportions palygorskite, reaching almost 85%. This high content is reached on the lower section of the outcrops and usually associated with the presence of nodules-levels of black clays. However, these high contents are not constant in the whole outcrop, the upper parts are constituted by dolomite predominant materials, dolomitic marls and stratified dolostones. Occasionally, nodules of chert can be found.

The clay-marls presented dolomite, both fibrous minerals, but mainly sepiolite and in lower proportions detrital minerals, such as quartz, feldspars, and plagioclase. Sepiolite presented the usual fibrous morphology, with micrometric length fibres and rich Si and Mg composition. In addition, low quantities of fluorine were present in the internal structure. Meanwhile dolomite presented two possible morphologies, euhedral/subeuhedral rhombohedral appearance, in occasions surrounded by sepiolite fibres and a subcircular morphology composed by a porous texture, represented by a central cavity. This morphology suggests the genetical influence of microorganisms in the dolomite precipitation. Other minerals such as celestite and barite, associated with biogenically induced precipitation of dolomite, were found.

Stratified dolostones present a nodular texture, representative of variations on the water column of the lake. In contrast, chert nodules are constituted by cryptocrystalline quartz, which is an indicative of diagenetic processes that affected the original opal, resulting in the chert found these days.

The genetical conditions for the formation of the lacustrine facies are represented by a transitional environment between the distal facies of the alluvial fan and the palustrine-lacustrine zone. The precipitation of sepiolite is controlled by the presence of water, and the interaction with groundwaters charged in silica. As a result of the interaction between the silica rich water and the alkaline lake water (pH 8-8,5), rich in Mg, the sepiolite precipitation is favoured. In addition, variations in the water column are common and there is the possibility of partial evaporation of the lake. Also, the formation of the sepiolite is controlled and induced by organisms, precipitated in microbial mats.

Furthermore, potential industrial usage of the fibrous clays in the industry was studied in this work, mainly by analysing the capacity of sorption of the samples and the grain distribution of the dolomite. Sorption tests demonstrated that the samples richer in sepiolite present better sorption capacities.

## 6. Agradecimientos.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directoras, Blanca Bauluz y Carmen Benedicto, el gran apoyo que me han brindado, además de su plena disposición en todo momento, aún en circunstancias adversas para ellas. En segundo lugar, a MYTA, y especialmente a Fernando San Miguel, por darme la posibilidad de realizar este trabajo en esta zona de estudio. También me gustaría agradecer a los técnicos del SAI, en especial a Felipe y Cristina, por su estupendo trabajo en la preparación de las muestras y su estudio; y a Elisa Laita, por su ayuda y consejos.

A Alba y Javier, por acompañarme al campo y por su colaboración en el procesado de muestras, junto a Arturo y Guillermo. A Pep Gisbert, por su ayuda en la realización de los ensayos de succión. A Beatriz Bádenas y Concha Arenas, por sus consejos sobre diferentes aspectos estratigráficos. A todos los profesores del área de Mineralogía y Cristalografía, por su predisposición y ganas de ayudar en todo momento. Y, por último, a mi familia, por su apoyo y recursos brindados.

## 7. Bibliografía.

- Arauzo, M., González, J. M. y López, F. (1989). Primeros datos sobre la mineralogía y génesis del yacimiento de sepiolita de Mara (Provincia De Zaragoza). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 12, 329-340.
- Armenteros, I., Acosta, J. M. y Blanco, J. A. (1989). Sedimentología y mineralogía de las facies Fluvio-Lacustres Miocenas en el sector central de la Depresión del Duero (Este de Valladolid). *XII Congreso Español de Sedimentología*, 12, 11-14.
- Armenteros, I. (1994). Síntesis del Paleógeno del borde oriental de la Cuenca de Almazán (Soria): Geología del yacimiento de Mazaterrón. *Studia Geologica Salmanticensis*, XXIX, 145-156.
- Berry, L. G. (1974). Selected Powder Diffraction Data for Minerals. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, 833, Swarthmore, PA, USA.
- Biscaye, P. E. (1965). Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and ocean. *Geological Society of America Bulletin*, 76, 803-832.
- Brindley, G. W. y Brown, G. (Eds.) (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. *Mineralogical Society, Monograph No. 5*. 495 p.
- Brindley, G. W. y Brown, G. (1980). X-Ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. En: *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. (G.W. Brindley y G. Brown, Eds.). Mineralogical Society, United Kingdom, 305-356.
- Burne, R. V. y Moore, L. S. (1987). Microbialites organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaios*, 2, 241-254.
- Bustillo, M. A. (1980). Diagénesis de sílex. *Revista del Instituto de Investigaciones Geológicas*, 34, 237-248.
- Bustillo, M. A. (1999). Cherts y otras rocas de la sílice formadas por reemplazamiento: indicadores estables de ambientes diagenéticos. En: *Dinámica de las interacciones entre agua y minerales en medios de baja temperatura. Reunión Científica y Curso Extraordinario* (I. Armenteros, J. A. Blanco y E. Merino, Eds.). Universidad de Salamanca, Salamanca, 109-115.
- Calvo, J. P., Jones, B. F., Bustillo, M., Fort, R., Alonso, A. M. y Kendall, C. (1995). Sedimentology and geochemistry of carbonates from lacustrine sequences in the Madrid Basin, Central Spain. *Chemical Geology*, 123, 173-191.
- Casas, A. M., Cortés, A. L. y Maestro, A. (2000). Intraplate deformation and basin formation during the Tertiary within the northern Iberian plate: Origin and evolution of the Almazán Basin. *Tectonics*, 19, 258-289.
- Casas, A. M., Cortés, A. L. y Maestro, A. (2002). Sequential limb rotation and kink-band migration recorded by growth strata, Almazán Basin, North Spain. *Sedimentary Geology*, 146, 25-45.
- Casas, A. M. y Maestro, A. (1996). Deflection of a compressional field by large-scale basement faults. A case study from the Tertiary Almazán Basin (Spain). *Tectonophysics*, 255, 135-156.
- Chichagov A. V. (1989). Information-calculating system on crystal structure data of mineral (MINCRYST). En: *12th European Crystallographic Meeting, Moscow, USSR, Collected Abstracts*, 3, 164 p.
- Cortés, A. L. y Maestro, A. (1997). Análisis de los estados de esfuerzos recientes en la Cuenca de Almazán (provincias de Soria y Zaragoza). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 10 (1-2), 183-196.

- Cuevas, J., Leguey, S. y Ruiz, A. I. (2011). Evidence for the Biogenic Origin of Sepiolite. En: *Developments in Clay Science -Volume 3, Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials* (E. Galán y A. Singer, Eds.). Elsevier, United Kingdom, 219-235.
- Del Buey, P, Cabestrero, O., Arroyo, X. y Sanz, M. E. (2018). Microbially induced palygorskite-sepiolite authigenesis in modern hypersaline lakes (Central Spain). *Applied Clay Science*, 160, 9-21.
- Downs, R. T. y Hall, M. (2003). The American Mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist*, 88, 247-250.
- Folk, R. L. (1962). Spectral subdivision of limestone types. *Memoria de la American Association of Petroleum Geologist*, 1, 62-84.
- Galán, E. y Pozo, M. (2011). Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings. En: *Developments in Clay Science -Volume 3, Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials* (E. Galán y A. Singer, Eds.). Elsevier, United Kingdom, 125-166.
- García del Cura, M. A., Calvo, J. P., Ordoñez, S., Jones, B. F. y Cañaveras, J. C. (2001). Petrographic and geochemical evidence for the formation of primary, bacterially induced lacustrine dolomite: La Roda 'white earth' (Pliocene, central Spain). *Sedimentology*, 48, 897-915.
- Gisbert, J., Buj, O. y Colucci, M. F. (2007). Automatización de los ensayos hídricos de absorción y desorción en materiales pétreos consolidados con el objetivo de valorar las variaciones en su sistema poroso. *Actas del III Congreso del Grupo Español de Conservación*, Instituto Internacional de Conservación. 383-386.
- Guggenheim, S. y Krekeler, M. P. S. (2011). The Structures and Microtextures of the Palygorskite-Sepiolite Group Minerals. En: *Developments in Clay Science -Volume 3, Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials* (E. Galán y A. Singer, Eds.). Elsevier, United Kingdom, 3-29.
- Guggenheim, S. y Martin, R. T. (1995). Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clay Minerals*, 30, 257-259.
- Guisado, R., Armenteros, I. y Dabrio, C. J. (1988). Sedimentación continental paleógena entre Almazul y Deza (Cuenca de Almazán oriental, Soria). *Studia Geologica Salmanticensia*, XXV, 67-86.
- Gutiérrez, M. y Sesé, V. H. (2001). Multiple talus flatirons, variations of scarp retreat rates and the evolution of slopes in Almazán Basin (semi-arid central Spain). *Geomorphology*, 38, 19-29.
- Instituto Geográfico Nacional, IGN, (2021). *Visor Iberpix 2*. <https://www.ign.es/iberpix2/visor/>
- Kern Optics (2019). OXM 901, VIS Microscope Software (1.0) [Software]. <https://www.kern-sohn.com/shop/en/accessories/OXM-901/>
- Knauth, L. P. (1994). Petrogenesis of chert. En: *Silica: Physical behavior, geochemistry and materials applications*. (P. J. Heaney, C. T. Prewitt, G. V. Gibbs, eds.). Mineralogical Society of America, Washington D.C., 233-258.
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H. y Stone, N. (2015). The power of databases: the RRUFF project. En: *Highlights in Mineralogical Crystallography* (T. Armbruster and R. M. Danisi, Eds.). Walter De Gruyter, Germany, 1-30.
- Leguey, S., Pozo, M. y Medina, J. A. (1989). Paleosuelos de sepiolita en el Neógeno de la Cuenca de Madrid. *Estudios geológicos*, 45, 279-291.
- Leguey, S., Ruiz De León, D., Ruiz, A. I. y Cuevas, J. (2010). The role of biomineralization in the origin of sepiolite and dolomite. *American Journal of Science*, 310, 165-193.
- Lendínez, A. (1987). Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 435, (Arcos de Jalón). IGME, Madrid.
- Lendínez, A. (1991). Memoria asociada al Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 435, (Arcos de Jalón). IGME, Madrid.

- López, F. y González, J. M. (1995). Fibrous clays in the Almazan Basin (Iberian Range, Spain): Genetic pattern in a calcareous lacustrine environment. *Clay Minerals*, 30, 395-406.
- Martin, J. D. (2006). X Powder. Programa para análisis cualitativo, cuantitativo y microtextural por difracción de rayos X. *Macla*, 4-5, 35-44.
- Murray, H. H. (2002). Industrial Clays Case Study. *Mining, Minerals and Sustainable Development*, 64, 1-9.
- Murray, H. H., Pozo, M. y Galán, E. (2011). An Introduction to Palygorskite and Sepiolite Deposits- Location, Geology and Uses. En: *Developments in Clay Science -Volume 3, Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials* (E. Galán y A. Singer, Eds.). Elsevier, United Kingdom, 85-97.
- Pozo, M., Calvo, J.P., Moreno, A. y Carretero, M. I. (2011). Influencia de la Composición y Textura en las Características del Depósito Palustre de Sepiolita del Cerro de los Batallones (Cuenca de Madrid). *Macla*, 15, 167-168.
- Pozo, M. Calvo, J. P., Pozo, E. y Moreno, A. (2014). Genetic constraints on crystallinity, thermal behaviour, and surface area of sepiolite from the Cerro de los Batallones deposit (Madrid Basin, Spain). *Applied Clay Science*, 91-92, 30-45.
- Sánchez, L. (1963). Borde Mioceno en Arcos de Jalón. *Estudios Geológicos*, 19, 109-136.
- Santaren, J., Sanz, J. y Ruitz, E. (1990). Structural fluorine in sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 38-1, 63-68.
- Sanz, M.E., Rodríguez, J.P., García, M.A. (2009). Bioinduced precipitation of barite and celestite in dolomite microbialites examples from Miocene lacustrine sequences in the Madrid and Duero Basins, Spain. *Sedimentary Geology*, 222, 138-148.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre shale. *Geological Survey Professional Paper*, 391C, 1-31.
- Struth, L., García, D., Viaplana, M. y Vergés, J. (2019). Drainage network dynamics and knickpoint evolution in the Ebro and Duero basins: From endorheism to exorheism. *Geomorphology*, 327, 554-571.
- Suárez, M., Armenteros, I., Martín, J. M. y Navarrete, J. (1989). El yacimiento de palygorskita de Bercimuel (Segovia): Génesis y propiedades tecnológicas. *Studia Geológica Salmanticensia*, XXVI, 27-46.
- Suárez, M. y García, E. (2011). Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite. En: *Developments in Clay Science -Volume 3, Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials* (E. Galán y A. Singer, Eds.). Elsevier, United Kingdom, 33-55.
- Torres, J., López, A., González, J. M. y Delgado, A. (1994). Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits: genetic considerations base on trace elements and isotopes. *Chemical Geology*, 112, 221-245.
- Varas, M. J., Barba, P. y Armenteros, I. (1997). Estratigrafía del Mioceno en el sector suroriental de la Cuenca de Almazán (Zaragoza). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 12(1), 63-75.
- Vera, J. A., Ancochea, E., Barnolas, A., Bea, F., Calvo, J. P., Civis, J., De Vicente, G. Fernández, J., García, A., Pérez, A., Pujalte, V., Rodríguez, L. R., Sopena, A. y Tejero, R. (2004). Introducción. En: *Geología de España* (J. A. Vera, Ed.). IGME, Madrid, 13 p.
- Whitney, D. L. y Evans, B.W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185-187.
- Wright, V. P. (1992). A revised classification of limestones. *Sedimentary Geology*, 76, 177-185.
- Yu, K., Zhang, Z., Cao, Y., Qui, L., Zhou, C., Cheng, D., Sun, P. y Yang, Y. (2021). Origin of biogenic-induced cherts from Permian alkaline saline lake deposits in the NW Junggar Basin, NW China: Implications for hydrocarbon exploration. *Journal of Asian Earth Sciences*, 211, 112-143.