

Bauxitas kársticas de las Sierras Marginales Surpirenaicas (Lérida)

TRABAJO DE FIN DE GRADO



Autor: Ismael Monterde Cortés
Director: Alfonso Yuste Oliete
Convocatoria: Septiembre 2020

ÍNDICE

ABSTRACT	2
PLANTEAMIENTO.....	3
OBJETIVOS.....	3
SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA	4
METODOLOGÍA.....	7
Trabajo de Campo.....	7
Descripción visual	8
Difracción de rayos X	8
Microscopía óptica	9
Microscopía electrónica	10
Geoquímica	10
RESULTADOS.....	10
Trabajo de campo	10
Visu.....	11
Difracción de Rayos-X.....	12
Microscopía óptica	14
Microscopía electrónica	17
Geoquímica	22
DISCUSIÓN	24
CONCLUSIONES.....	28
BLIOGRAFÍA.....	28

ABSTRACT

A study of a karst bauxitic deposit in Alós de Balaguer (Lleida), has been carried out. The deposit is located in the Sierras Marginales Unit, within the Central South Pyrenean Unit (USC). The bauxite deposit overlies a stretch of massive karstified dolomites corresponding to the Dogger and it is overlaid by Santonian sands and gravels. 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.

To get this, a representative number of samples have been analyzed by visual description, X-ray diffraction, optical microscopy, electron microscopy and geochemistry, allowing the samples to be characterized both mineralogically and texturally in order to determine the genesis of the different identified minerals.

The samples are a mixture of authigenic and detrital phases and include frequent pisoliths. The detrital phases are composed of calcite, plagioclase, illite, zircon, and Ti oxides and would be present in the parent material. The authigenic phases include kaolinite, Al hydroxides, and iron oxyhydroxides. Kaolinite is the most abundant authigenic phase and occurs as platy-type laminar crystals, laminar aggregates, “book” aggregates or as subidiomorphic to allotriomorphic nanometric crystals. Al hydroxide usually occurs as idiomorphic to subidiomorphic crystals, intermixed with kaolinite or between sheets of kaolinite “book” aggregates. Finally, iron oxyhydroxides are usually observed with a rounded morphology and irregular contours, and can also be found disseminated in the matrix with kaolinite and Al hydroxide.

The bauxitization occurred *in situ* in several episodes with different physical-chemical conditions, including variations in water saturation conditions and a certain reworking of the material between the different episodes. These materials would have formed by intense chemical weathering, in a humid tropical climate with abundant rainfall, which favored the dissolution of previous Si- and Al-rich phases leading to an enrichment in those immobile elements together with Fe.

PLANTEAMIENTO

La siguiente memoria corresponde al Trabajo de Fin de Grado (TFG) del Grado de Geología de la Universidad de Zaragoza, que consiste en la realización individual de un trabajo geológico en el que se pongan de manifiesto los conocimientos, habilidades y actitudes adquiridas. Para ello, se ha llevado a cabo el estudio de un depósito bauxítico kárstico situado en el término municipal de Alós de Balaguer (Lleida), cuya edad estaría comprendida entre el Aptiense y el Santoniense (Combes, 1969; Pocoví, 1978) y correspondería, según Bardossy (1982), a un depósito de tipo Mediterráneo en forma de bolsada. Según este autor, las bauxitas kársticas son aquellas que se disponen sobre un sustrato carbonatado.

En general, las bauxitas son el producto residual de la meteorización química intensa de rocas madre aluminosilicatadas en climas húmedos, de tropicales a subtropicales y con abundantes precipitaciones. En estas condiciones se produce el lavado de los elementos químicos móviles a la vez que se da el enriquecimiento de los elementos inmóviles (Al, Fe y Ti). Como consecuencia, las bauxitas consisten en una mezcla de hidróxidos de Al, filosilicatos (principalmente caolinita), oxihidróxidos de Fe y, óxidos de Ti (Bardossy y Aleva, 1990).

Existen algunos trabajos que se han centrado en el estudio de depósitos de bauxitas kársticas del NE de la Península Ibérica, como los de Ordoñez et al. (1990), Molina y Salas (1993) o Yuste et al. (2015), en los que se aborda su estudio desde el punto de vista geológico, paleogeográfico, mineralógico, textural, geoquímico y/o genético. También se pueden citar trabajos previos, como el de Ríos y Almena (1950), donde se descubren en la zona nuevos afloramientos de bauxita. No obstante, son escasos los trabajos recientes centrados específicamente en los depósitos de bauxitas de la provincia de Lérida, pudiéndose mencionar los de Molina et al. (1994) y Reinhardt et al. (2018).

El presente trabajo se ha planteado para el reconocimiento y descripción de los materiales bauxíticos mencionados, así como para su caracterización mineralógica y textural y la profundización del conocimiento en las condiciones genéticas que controlan la formación de las distintas fases minerales presentes.

OBJETIVOS

Los objetivos que se pretenden alcanzar con la realización de este trabajo son los siguientes:

- Reconocer y describir en el campo los materiales bauxíticos objeto de estudio y su localización en la columna estratigráfica.
- Caracterizar mineralógica y texturalmente dichos materiales.
- Elaborar una hipótesis genética haciendo hincapié en las condiciones paleoclimáticas y/o ambientales que condicionaron la formación de estos paleosuelos.
- Integrar los datos obtenidos en el contexto geológico local/regional y en los modelos paleoclimáticos globales.

SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA

Los materiales estudiados proceden de un afloramiento situado en el paraje Font dels Coms, en el domo de Sant Mamet, encontrándose dentro del término municipal de Alós de Balaguer en la Comarca de Noguera (Lleida/Lérida) (Fig. 1). El afloramiento se encuentra a unos 7.5km al NW de la localidad de Alós de Balaguer. Se accede a él a través de una pista que parte del carrer de Sant Antonio de dicha localidad. Las coordenadas geográficas son: 41° 57' 21.6" N (latitud) y 0° 57'9.7" E (longitud)

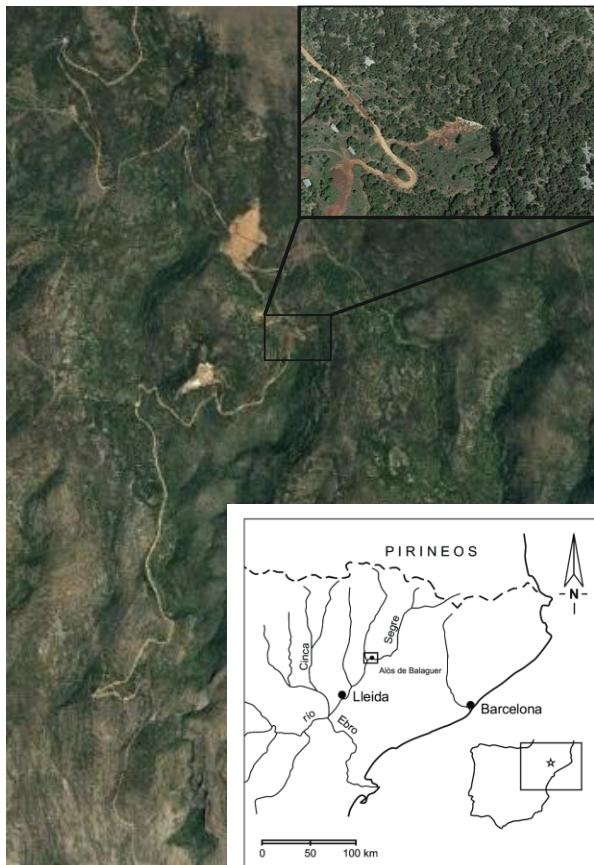


Figura 1: Localización geográfica del afloramiento, marcado con un recuadro negro en el mapa

Desde el punto de vista geológico, el área estudiada se encuentra dentro de la Unidad Surpirenaica Central (USC) (Séguret, 1972; Rodríguez, 2013), que a su vez se encuentra situada en la zona límite con la cuenca de antepaís del Ebro (Sauila i Briansó, et al. 2000), estando limitada por el cabalgamiento de Montsec al Norte y el cabalgamiento de Sierras Marginales al Sur (Martínez y Pocoví, 1988). Mas concretamente, el área estudiada se encuentra situada en la unidad de Sierras Marginales (Fig.2), que se trata de una de las láminas que compartimentan la Unidad Surpirenaica Central, que son: Manto de Boixols, cabalgamiento de Montsec y Sierras Marginales, de Norte a Sur (Teixell y Muñoz, 2000; Sauila i Briansó et al, 2000).

La cordillera pirenaica es una alineación montañosa con una orientación preferente WSW-ESE que bordea al Norte de España (Rodriguez, 2013).

La configuración post-hercínica del área de estudio comienza en el Pérmico, cuando se produjo una etapa de extensión controlada por fracturas heredadas que presentan una orientación

aproximada E-W, NE-SW y NW-SE. Este proceso comenzó con un movimiento sinestral que evolucionó hacia un periodo de extensión, relacionado con la apertura del Atlántico y una rotación de trayectoria E-W provocando la ruptura de la placa Ibérica y Euroasiática (Puigdefábregas y Souquet, 1986).

Este periodo de extensión siguió presente durante el Jurásico, también controlado por fallas heredadas. En el Lías se produce una plataforma carbonatada que durante el Dogger adoptó una estructura tipo horst y finalmente en el Oxfordiense se configuró otra vez como plataforma carbonatada. Durante este periodo se produce el depósito de carbonatos en un ambiente marino de aguas profundas (Puigdefábregas y Souquet, 1986)

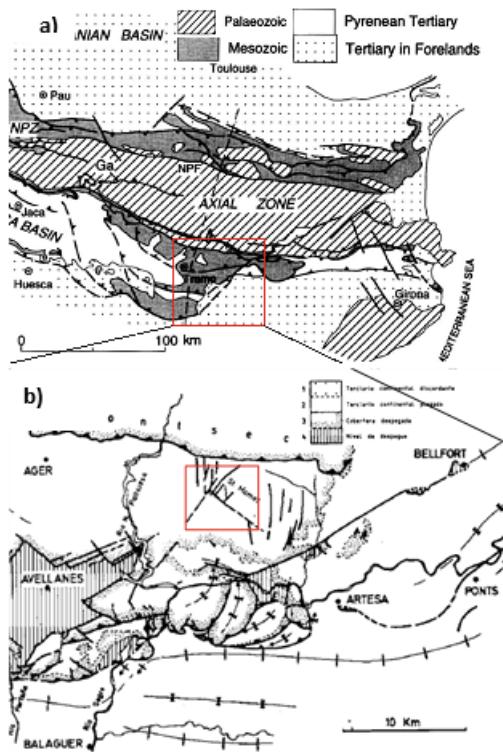


Figura 2: a) Esquema geológico del Pirineo central (modificado de Teixell, 1996); el recuadro rojo indica la situación geográfica en la que se encuentra el afloramiento. b) Esquema tectónico de las Sierras Marginales del Pirineo en la zona de Lérida (modificado de Martínez y Pocoví, 1988); el recuadro rojo marca la situación geográfica del afloramiento

En el Cretácico Inferior se produce un periodo de erosión con una sedimentación discontinua, debido a un proceso de emersión, a causa de una caída en el nivel del mar. Posteriormente, durante el Aptiense y Albiense inferior se produce un nuevo periodo de extensión y se produce un empuje entre las cuencas de antepaís, generándose un sistema de fallas NW-SE (Puigdefábregas y Souquet, 1986). Entre el Campaniense y Mioceno se produce la colisión entre la placa Ibérica y Europea generándose un movimiento sinestral de la placa Ibérica respecto a la Europea (Muñoz, 1982). Debido a este movimiento, se produjo una elevación de la cadena asociado a una caída del nivel el mar (Puigdefábregas y Souquet, 1986), dando lugar a un movimiento regresivo de la línea de costa hacia el Sur (Sauila i Briansó et al, 2000). Posteriormente durante el Paleoceno y Eoceno inferior, debido a la inversión de las cuencas extensivas, se produce una propagación de la deformación hacia el Sur, provocando un plegamiento sinsedimentario (Teixell y Muñoz, 2000), así como el desarrollo de una cuenca de

antepaís que migra debido al emplazamiento de láminas cabalgantes en secuencia piggy back (Puigdefábregas y Souquet, 1986). En el Eoceno Superior y Oligoceno se produce una reactivación y ruptura de las Sierras Marginales (Muñoz, 1982), presentando las láminas cabalgantes su nivel de despegue en el nivel de facies arcillosas y evaporíticas del Triásico, donde los cabalgamientos de cobertura surpírenaicos enraízan hacia el Norte (Teixell y Muñoz, 2000).

Las Sierras Marginales están constituidas por una serie de escamas imbricadas con escasa deformación interna. Las estructuras presentan una orientación aproximada WNW-ESE, donde las escamas imbricadas presentan una orientación preferente hacia el Sur, pero el domo de Sant Mamet, donde se encuentra el afloramiento estudiado (Fig. 3) presenta unas estructuras cuyas direcciones se deben al arrastre producido por el desplazamiento sinestral de la falla trascurrente que los limita al Norte (Martinez y Pocoví, 1988). Las bauxitas que se encuentran en esta zona se encuentran en una de las cuatro regiones principales de bauxitas en España (Molina et al., 1984).

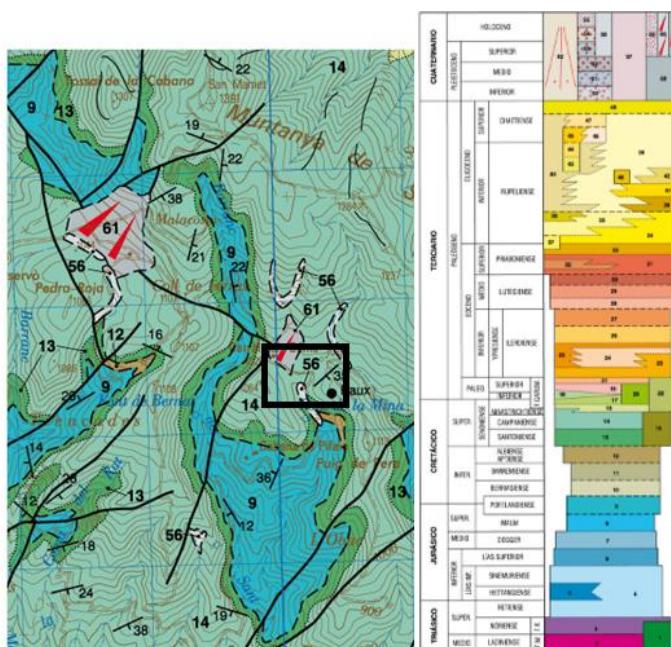


Figura 3: Mapa geológico (Sauila i Briansó et al., 2000) de la zona en la que se encuentra el afloramiento, señalado con un recuadro

En cuanto a los materiales que afloran en la zona de estudio, en la base se encuentra un tramo de dolomías masivas correspondientes al Dogger. Se trata un tramo que presenta un grano grueso, son porosas y presentan numerosas cavidades (Sauila i Briansó et al., 2000; Pocoví, 1978). Su espesor depende de la discordancia Presenoniese, donde la dolomitización no se inicia en un nivel determinado, en este caso la dolomitización corresponde a edad Toarciana (Pocoví, 1978). Debido a la intensa dolomitización que ha sufrido, no se puede reconocer la facies original. Esta unidad presenta discordancia angular respecto al techo, con el desarrollo de paleokarst poniendo en contacto las dolomías con los depósitos bauxíticos, pero no existen dataciones que confirmen que corresponda al Dogger (Sauila i Briansó et al., 2000)

El depósito bauxítico se encuentra en la base del Cretácico, en contacto con el sustrato dolomítico Jurásico, dentro de las cavidades producidas por el paleokarst. Esta unidad de bauxitas puede contener intercalaciones de arena y grava de cuarzo (Sauila i Briansó et al.,

2000). Su espesor es variable dependiendo de las irregularidades del sustrato erosionado. Según el estudio de espectro esporo-polenítico de Combes (1969), se trata de una formación que tiene una edad de Aptiense-Santoniense (Combes, 1969; Pocoví, 1978), aunque la laguna estratigráfica es más amplia.

Posteriormente al depósito bauxítico, se encuentra un nivel de areniscas y gravas del Santoniense, con un espesor decimétrico a métrico presentando laminación cruzada y bioturbación. Esta unidad presenta restos de conchas, lamelibranquios y corales, y cuyo límite inferior es un contacto neto o localmente erosivo respecto al nivel de bauxitas, aunque la similitud de facies dificulta su posición exacta (Sauila i Briansó et al., 2000).

METODOLOGÍA

Para cumplir con los objetivos marcados para este trabajo final de grado, se han utilizado diferentes técnicas y metodologías: trabajo de campo, descripción visual del material, difracción de rayos X, microscopía óptica, microscopía electrónica y análisis geoquímicos. Antes de la jornada de campo, se llevó a cabo una revisión bibliográfica sobre la zona.

Para realizar este trabajo se contaba con muestras tomadas previamente del perfil objeto de estudio. Adicionalmente, se tomaron algunas muestras más para completar el muestreo del perfil.

Trabajo de Campo

Se realizó una jornada de campo en la que se llevó a cabo el reconocimiento y descripción del afloramiento y la toma de fotografías del mismo (Fig. 4). Asimismo, se tomaron dos muestras en la base del perfil que, como se ha comentado, completaron el muestreo preexistente del mismo. En concreto, para la realización del trabajo se ha contado con un total de 9 muestras, 7 de ellas tomadas previamente y 2 de ellas recogidas en la jornada de campo. Las muestras se encuentran localizadas en el perfil de la Figura 5.



Figura 4: Aspecto de campo del afloramiento objeto de estudio

Todas las muestras que se han recogido son muestras arcillosas y las nuevas muestras se han siglado de manera correlativa teniendo en cuenta el siglado de las muestras recolectadas previamente. También se ha procedido a la toma de fotografías del lugar de emplazamiento de las muestras, tomando datos de sus coordenadas GPS.

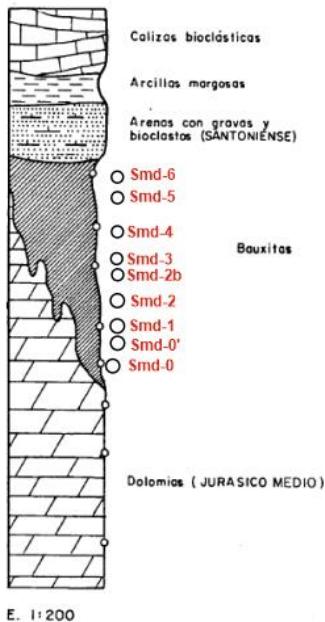


Figura 5: Esquema del afloramiento estudiado junto a la situación de las muestras estudiadas, modificado de (IMINSA, 1987)

Descripción visual

Se ha procedido al reconocimiento visual de todas las muestras, describiéndose la roca fresca, sin ningún tratamiento. Se ha descrito su color, tamaño de grano, presencia de pisolitos, estructuras o alteraciones, etc.

Difracción de rayos X

Se ha utilizado esta técnica para determinar la composición mineralógica de cada muestra, tanto de la muestra total, como de la fracción de tamaño arcilla ($<2 \mu\text{m}$), y la cristalinidad de la caolinita. Para el análisis mineralógico, tanto para la muestra total como para la fracción menor a $2\mu\text{m}$ se ha utilizado un difractómetro de polvo Philips 1970, usando radiación Cu-K α , con ventana automática y un monocromador de grafito. Los difractogramas han sido obtenidos utilizando el software Xpowder (Martín, 2004). Para la estimación semicuantitativa de la composición mineral de la muestra total se han utilizado los poderes reflectantes de Smith y Johnson (2000).

Para realizar el análisis mediante difracción de rayos X se seleccionó una cantidad representativa de 150 gr aproximadamente de cada muestra. Las muestras se encontraban disgregadas por lo que no se llevó a cabo una trituración previa manual. Una parte representativa se molvió de manera mecánica con un molino de aros de acero. Posteriormente a la molienda, se llevó a cabo

su cuarteo manual para obtener una muestra representativa para realizar el análisis de muestra total. El resto de la muestra disgregada se utilizó para la obtención de la fracción arcilla.

Para llevar a cabo el análisis de muestra total, la muestra representativa se tamizó a través de un tamiz con una luz de malla de 53 µm. También se realizó una molienda manual mediante un mortero de ágata hasta que toda la muestra seleccionada había pasado por dicho tamiz. Posteriormente, con una pequeña cantidad de la muestra de ese material tamizado (conseguida mediante cuarteo manual), se preparó el portaobjetos de aluminio para su posterior análisis en el difractómetro de rayos X, siguiéndose el portaobjetos de manera correcta.

Para extraer la fracción de tamaño arcilla, se añadió agua destilada a la muestra reservada para ello para ponerla en suspensión con la ayuda de la batidora Heidolph rzt1 durante 30 minutos. 5 minutos después de finalizar la agitación, se separó la fracción <20 µm por decantación aplicando la ley de Stokes y a partir de ella, se separó la fracción <2 µm mediante centrifugación utilizando una centrifugadora Hettich Universal 320 con un programa de una duración de 3 minutos y 36 segundos a 580 rpm. Transcurrido este tiempo se separó la fracción <2 µm por decantación. Con la fracción de tamaño arcilla obtenida se prepararon agregados orientados que fueron secados al aire y posteriormente, fueron analizados mediante Difracción de rayos X.

La cristalinidad de la caolinita se calculó a partir de la medida de la anchura a la mitad de la altura (FWHM) de la reflexión a 7Å, a partir de los agregados orientados secados al aire.

Como las muestras no presentaban carbonatos, no se llevó a cabo el ataque ácido de las mismas con HCl. De la misma manera, al no detectarse fases potencialmente hinchables, tampoco se realizó la solvatación de las muestras con etilenglicol.

Algunas de las muestras fueron separadas en varias submuestras, por presentar características de color o texturales específicas, que también han sido analizadas en detalle. Las submuestras Smd-1r y Smd-1b corresponden al nivel de la muestra Smd-1, siendo la muestra Smd-1r de color rojizo y la muestra Smd-1b de color más blanquecino. Por otra parte, la submuestra Smd-2bp corresponde a los pisolitos que se encuentran en la muestra Smd-2b

Microscopía óptica

Se han estudiado 4 muestras mediante microscopía óptica de luz transmitida y reflejada mediante el microscopio petrográfico OLYMPUS BX41, con el fin de obtener información mineralógica y textural de las muestras. Para la realización de este trabajo, ya se disponía de láminas delgado-pulidas de algunas de las muestras tomadas previamente, no correspondiéndose a ninguna de las dos muestras tomadas para este trabajo. Estas láminas delgado-pulidas fueron preparadas por el Servicio de Preparación de Rocas y Materiales duros de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Estas muestras son representativas de los materiales objeto de estudio.

Microscopía electrónica

Se analizaron 8 muestras (4 fragmentos de roca original y 4 láminas delgado-pulidas) mediante el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). La caracterización de las muestras se realizó llevando a cabo observaciones de imágenes de electrones secundarios (SE), de electrones retrodispersados (BSE) y análisis de rayos X de energía dispersiva (EDS), con el fin de obtener información sobre la textura y composición química de las fases minerales presentes. El objetivo del estudio fue la identificación de las fases presentes y sus relaciones texturales, con el fin de obtener información sobre sus condiciones de formación.

Las observaciones se realizaron con un microscopio Carl Zeiss MERLIN equipado con un detector Oxford (EDS) en el servicio de Microscopía Electrónica de materiales de la Universidad de Zaragoza. Las imágenes SE se obtuvieron con un voltaje de 15 kV y una corriente de sonda de 600 pA. Las imágenes BSE se obtuvieron mediante dos detectores distintos: un detector selectivo de ángulos (AsB) y uno selectivo de energía (EsB). El voltaje utilizado con el detector AsB fue de 15 kV y una corriente de sonda de 600 pA. En el caso del detector EsB, el voltaje fue de 4 kV y una corriente de sonda de 1 nA. Todas las muestras fueron recubiertas en carbono para la obtención de imágenes tanto SE como BSE.

Geoquímica

Se ha analizado una muestra para conocer su composición química en lo que a elementos mayores se refiere y con el fin de clasificarla desde el punto de vista geoquímico. El análisis químico de elementos mayores de la muestra global se realizó mediante Fluorescencia de rayos X (XRF) en Actlabs Laboratories (Canadá) con límites de detección de 0.01% excepto para MnO, cuyo límite de detección es de 0.001%.

RESULTADOS

Trabajo de campo

Los materiales objeto de estudio constituyen un depósito bauxítico de aproximadamente 6m de espesor. En la base del afloramiento se pueden observar bloques métricos de caliza jurásica con un color blanquecino-amarillento. Sobre este nivel de caliza, se encuentra el depósito bauxítico de color rojo predominantemente (Fig. 4), pero se puede observar un nivel más blanquecino en la mitad del depósito (muestra Smd-2b) y hacia el techo se pueden observar coloraciones más violáceas. A lo largo del depósito no se observa ninguna estructura sedimentaria, pero si se observan a simple vista abundantes pisolitos. Las muestras en el afloramiento se disgregan con más facilidad en la base que en la parte media-superior. Por último, en el techo del afloramiento se encuentran las arenas del Santoniense, presentando un color amarillento. Las condiciones actuales del afloramiento no permiten apreciar con precisión la morfología del depósito, debido a labores de extracción minera que se han producido en esta zona.

Visu

Todas las muestras son, litológicamente, arcillas. Mayoritariamente presentan coloraciones rojizas (Fig. 6a), salvo una que presenta un color más blanquecino (Fig. 6b), pero en su superficie se pueden encontrar coloraciones anaranjadas o blanquecinas, en el caso de las muestras rojizas, y rosáceas a marrón verdosas, en la muestra blanquecina, probablemente por alteración reciente. El color rojizo es debido a la presencia de hematites que, como se verá en el siguiente apartado, está presente en cantidades importantes en todas las muestras. Su tamaño de grano es tan pequeño que no se puede observar ningún cristal, salvo en alguna muestra en que se pueden apreciar cristales milimétricos de pirita. En general, todas las muestras se fracturan con facilidad, aunque hay muestras más coherentes que otras y no se observa ninguna estructura sedimentaria en ellas.

La característica textural más evidente en todas ellas es la presencia de pisolitos. Generalmente, estos pisolitos (Fig. 6c) presentan coloraciones pardo-rojizas, con un tono más oscuro que la matriz arcillosa. En alguna ocasión se pueden observar los pisolitos con unas coloraciones blanquecinas, probablemente debido a que se encuentren alterados. En la muestra de color blanquecino, los pisolitos presentan distintas coloraciones, desde rojo claro hasta blanquecinas, incluso hay alguno verdoso.

La mayoría de los pisolitos presenta una morfología esférica y contornos redondeados, pudiendo haber pisolitos más irregulares. El tamaño medio está en torno a 2-3 mm y el tamaño máximo en torno a 7-8 mm.

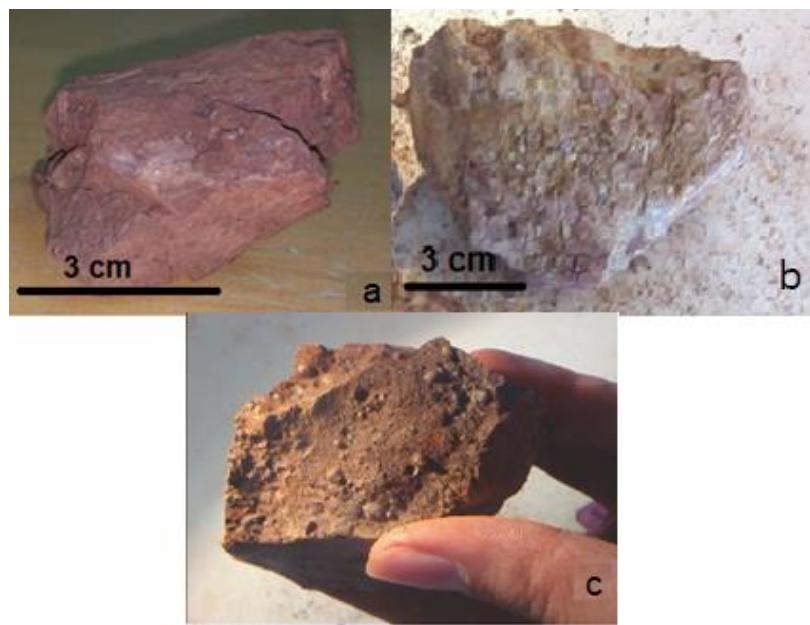


Figura 6: Aspecto de visu de las muestras estudiadas. a: bauxita de coloración rojiza con coloraciones anaranjadas o blanquecinas con un tamaño de grano fino. b: Bauxita de color blanquecino con coloraciones rosáceas en el exterior. c: Pisolitos pardo-rojizos que se encuentran en la matriz arcillosa

Difracción de Rayos-X

En la Tabla 1 se muestra la composición mineralógica de las muestras estudiadas. Las fases principales son caolinita, bohemita y hematites. El contenido en caolinita varía entre 20 y 46 %. En el caso de la boehmita varía de 7 a 47 %, si bien en una muestra está ausente, coincidiendo con el mayor contenido en caolinita en dicha muestra. Por su parte, el contenido en hematites varía entre 16 y 38 %. Acompañando a estas fases principales aparecen goethita, anatasa, rutilo, gibbsita, cuarzo, calcita y diáspero como accesorios. Hay variaciones en la vertical en cuanto a los contenidos de las fases principales: en la base del perfil, predominan caolinita y bohemita, mientras que hematites es menos abundante. Conforme avanzamos hacia el techo del perfil, la caolinita se mantiene constante y el contenido en bohemita y hematites es variable, salvo en una de las muestras en el techo del perfil, formada principalmente por caolinita y hematites, encontrándose la bohemita ausente.

La submuestra rojiza (SMD-1r) correspondiente al nivel SMD-1, presenta una mayor concentración en Hematites que la muestra blanquecina (SMD-1b), pero esta última presenta una mayor concentración de Bohemita, ambas presentando una concentración similar de Caolinita. Respecto a los pisolitos presentes en la muestra SMD-2b (muestra SMD-2bp), éstos muestran una concentración similar de caolinita y hematites con respecto a la muestra SMD-2b y, sin embargo, la concentración de bohemita es muy inferior y la concentración de goethita es superior.

Respecto a la fracción inferior a $2\mu\text{m}$ (Tabla 1), todas las muestras están formadas exclusivamente por caolinita.

La cristalinidad (FWHM) de la caolinita se muestra en la Tabla 2. Presenta pocas variaciones a lo largo del perfil, observándose un ligero aumento de la misma hacia techo del perfil, aunque no se puede hablar de notables cambios en todo el perfil.

Tabla 1: Composición mineralógica de la muestra total y de la fracción <2μm. Kln: Caolinita, Bhm: Bohemita, Hem: Hematites, Gt: Goetita, Ant: Anatasa, Rt: Rutilo, Gbs: Gibbsita, Qtz: Cuarzo, Cal: Calcita, Dsp: Diasporo, Ind: Indicios, <5%

Muestra	Litología	Muestra Global										Muestra <2μm
		Kln	Bhm	Hem	Gt	Ant	Rt	Gbs	Qtz	Cal	Dsp	
Smd-0	Arcilla	35	40	17	6	Ind	Ind	-	-	-	-	100
Smd-0'	Arcilla	35	40	16	5	Ind	Ind	-	-	-	-	100
Smd-1r	Arcilla	26	22	26	-	Ind	Ind	7	-	Ind	10	100
Smd-1b	Arcilla	27	47	18	-	Ind	Ind	-	-	-	-	100
Smd-2	Arcilla	22	36	34	-	Ind	5	-	-	-	-	100
Smd-2b	Arcilla	32	22	26	10	-	-	7	-	Ind	-	100
Smd-2bp	Arcilla	26	7	28	25	-	Ind	-	11	-	-	100
Smd-3	Arcilla	25	23	38	6	Ind	-	-	-	Ind	-	100
Smd-4	Arcilla	22	38	34	-	Ind	Ind	-	-	-	-	100
Smd-5	Arcilla	46	-	30	-	Ind	Ind	8	Ind	5	-	100
Smd-6	Arcilla	20	38	35	-	Ind	-	-	Ind		-	100

Tabla 2: Valores de cristalinidad de caolinita en la fracción <2μm

Muestra	Litología	Cristalinidad
		Kln(7Å)
Smd-0	Arcilla	0,3
Smd-0'	Arcilla	0,3
Smd-1	Arcilla	0,4
Smd-2	Arcilla	0,4
Smd-2b	Arcilla	0,4
Smd-3	Arcilla	0,2
Smd-4	Arcilla	0,3
Smd-5	Arcilla	0,2
Smd-6	Arcilla	0,2

Microscopía óptica

Las muestras estudiadas se caracterizan por presentar abundantes pisolitos inmersos en una matriz arcillosa, sin estar en contacto unos con otros, salvo en algún caso en que se encuentran en contacto (Fig. 7a). La matriz arcillosa presenta un tamaño de grano por debajo del nivel de resolución del microscopio óptico. Además, la abundante presencia de óxidos y oxihidróxidos de hierro dificulta su observación y descripción. Por estos motivos, el estudio de microscopía óptica se ha centrado en el estudio de los abundantes pisolitos que se encuentran en las muestras. No obstante, se ha realizado una breve descripción de algunos rasgos texturales de la matriz observados al microscopio.

La matriz es fundamentalmente rojiza, debido a la presencia de óxidos y oxihidróxidos de hierro, pero existen zonas donde se pueden observar diferentes tonalidades debido a variaciones en el contenido de dichas fases. En la zona donde hay una menor presencia de óxidos y oxihidróxidos de hierro, se observan coloraciones anaranjadas o amarillentas (dependiendo del mayor o menor contenido en esas fases, respectivamente), mientras que las zonas que presentan una mayor concentración en óxidos y oxihidróxidos de hierro presentan coloraciones rojizo-marronáceas y son más opacas. En estas zonas la coloración diferente se encuentra distribuida de manera irregular.

Con respecto a los pisolitos, su clasificación en cuanto al tamaño se ha hecho siguiendo los términos propuestos por 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, por este orden, mientras que los macropisoides se encuentran de manera muy ocasional.

La morfología de los pisolitos es fundamentalmente esferoidal (Fig. 7a), pudiendo haber alguno con morfología más irregular (Fig. 7b) o alargada (Fig. 7a). En luz transmitida, los diferentes pisolitos pueden presentar coloraciones variadas debido a la mayor abundancia de óxidos y oxihidróxidos de hierro e incluso se observan algunos completamente opacos debido a una elevada concentración en estas fases (Fig. 7a). En los pisolitos que presentan una menor concentración de óxidos de hierro, se puede observar su estructura interna, pudiéndose distinguir un núcleo y una serie de envueltas concéntricas (Fig. 7a). No obstante, debido al alto contenido en óxidos y oxihidróxidos de hierro, las descripciones de los pisolitos se han realizado utilizando luz reflejada.

Los micro-ooides (Fig. 7c) no presentan estructuración interna y son de aspecto terroso o masivo, con un tamaño de grano similar al de la matriz. Además, se pueden reconocer algunas partículas detríticas en su interior dispuestas al azar. Algunos de los micro-ooides presentan una corteza externa muy rica en óxidos de hierro, probablemente muy rica en hematites dadas sus características observables en luz reflejada, observándose al microscopio de luz transmitida completamente opaca.

Los ooides se pueden encontrar formados por un núcleo terroso con un tamaño de grano similar al que se puede encontrar en la matriz, incluyendo en su interior partículas irregulares de pequeño tamaño, pudiendo contener también fragmentos de micro-ooides. También se pueden observar ooides que presentan una partícula irregular que actúa como núcleo rodeada de una

serie de envueltas concéntricas marcadas por diferencias en cuanto a la proporción de óxidos e hidróxidos de hierro (Fig. 7c). En ambos tipos de ooides, se puede encontrar una corteza externa muy rica en óxidos de hierro.

Los pisoides y macropisoides están formados por un núcleo que puede consistir en fragmentos de ooides o micro-ooides (Fig. 7d), presentan carácter terroso-masivo que puede contener fragmentos de ooides o micro-ooides y partículas irregulares (Fig. 7b) o puede estar formado por ooides o micro-ooides. En el caso de los macropisoides, estos pueden presentar un pisoido como núcleo, observándose en ellos una estructura interna y pudiéndose observar en su parte más externa una corteza rica en oxihidróxidos de hierro.

Además de observarse pisolitos completos, también se puede observar fragmentos de pisolitos dispuestos al azar en la matriz (Fig. 7e). Estos fragmentos pueden ser tanto una porción de las envueltas concéntricas, como parte del núcleo junto a sus envueltas, como parece ser el caso en la figura 7e.

También se pueden observar fracturas en los pisolitos, dispuestas en forma radial y también en la matriz (Fig. 7f). La mayoría de las fracturas que se encuentran en los distintos pisolitos afectan únicamente al núcleo y las sucesivas envueltas que lo forman, sin afectar a la corteza opaca externa (Fig. 7g). Además de las fracturas, se pueden observar huecos con una distribución concéntrica a favor de las envueltas concéntricas (Fig. 7h).

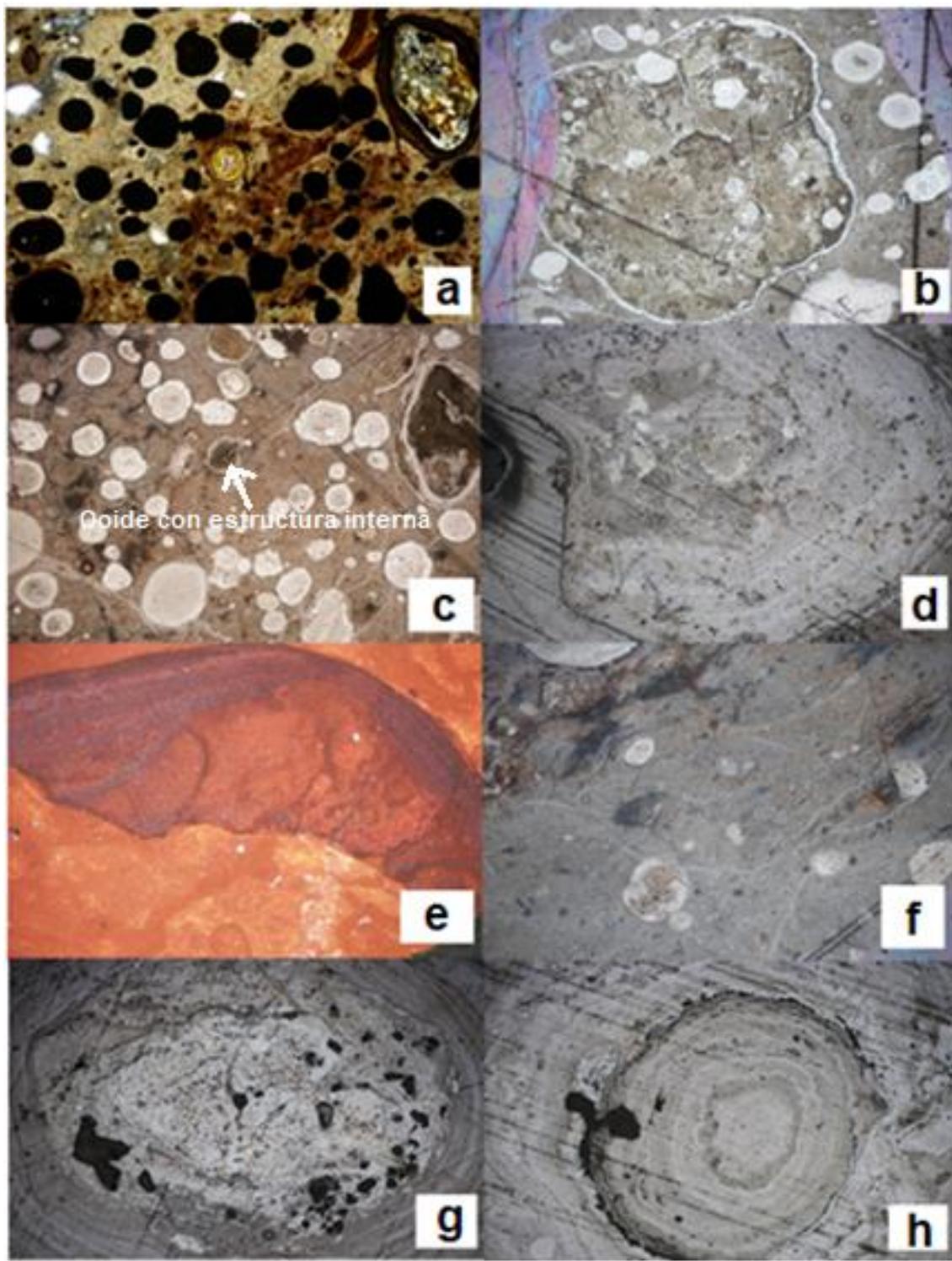


Figura 7: Imágenes de microscopía óptica de las muestras estudiadas. a: Micro-ooïdes y ooides que se encuentran en la matriz arcillosa de manera granosostenida. Se pueden observar con una morfología esferoidal y alargada, tanto opacos como observándose su estructura interna; luz transmitida (LT), núcleos paralelos (NP), x5. b: Pisoide con morfología irregular, formado por un núcleo terroso-masivo, incluyendo ooides, micro-ooïdes en su interior; luz reflejada (LR), NP, x5. c: Micro-ooïdes y ooides formados por un núcleo terroso y ooide formado por un núcleo, junto a envueltas concéntricas; LR, NP, x5. d: Fragmento de pisoide que presenta como núcleo fragmentos de ooides y micro-ooïdes; LR, NP, x5. e: Fragmento de un pisolito que se encuentra dispuesto al azar en la matriz; LT, núcleos cruzados (NC), x10. f: Fracturas afectando a los pisolitos y a la matriz, dispuestas al azar; LR, NP, x5. g: Fracturas distribuidas al azar que afectan al núcleo y a las envueltas de los pisoides; LR, NP, x5. h: Huecos distribuidos favor de las envueltas concéntricas, LR, NP, x5

Microscopía electrónica

Las imágenes de electrones secundarios (SE) de las muestras estudiadas muestran que, en la matriz, la caolinita y los hidróxidos de Al (mayoritariamente boehmita, teniendo en cuenta los resultados de difracción de rayos X), son los minerales más abundantes. Estos dos minerales se disponen al azar, no observándose ninguna distribución preferente.

La caolinita se presenta predominantemente como cristales idiomorfos a subidiomorfos, frecuentemente con contorno hexagonal, de tamaño nanométrico que, en ocasiones, puede alcanzar hasta 1.5 μm de diámetro (Fig. 9a). En algunos casos, también se observa caolinita nanométrica de subidiomorfa a alotriomorfa, con contornos irregulares (Fig. 9b). También se puede observar caolinita formando agregados de tipo “book”, con diámetros entre 200 y 400 nm, pudiendo llegar hasta 3 μm (Fig. 9c)

Los hidróxidos de Al se presentan frecuentemente como cristales nanométricos de hábito prismático (Fig. 9b y d). En algunos casos, aunque con menor frecuencia, también se han observado cristales planares idiomorfos a subidiomorfos con secciones romboidales (Fig. 9e) o próximas a hexagonales (Fig. 9f), también de tamaño nanométrico. Ocasionalmente, los hidróxidos de Al pueden aparecer asociados a agregados de tipo “book” de caolinita, presentándose entre las láminas de caolinita de dichos agregados (Fig. 9c).

Además de los minerales citados anteriormente, también se pueden observar abundantes óxidos de hierro. Estos minerales presentan normalmente una morfología redondeada y contornos más o menos irregulares con un diámetro promedio de 200 nm, encontrándose dispersos o formando agregados o acumulaciones (Fig. 9g).

Las imágenes de electrones secundarios también han permitido observar ocasionalmente cristales de illita. Se trata de cristales alotriomorfos de hábito laminar y contorno irregular de hasta 600 nm de diámetro aproximadamente. También se han observado escasos cristales subidiomorfos a alotriomorfos de plagioclasa, presentando hábito tabular y tamaño aproximado de 2.5 μm a lo largo de su eje mayor (Fig. 9h).

Las imágenes de electrones retrodispersados (BSE) han permitido observar la abundante caolinita e hidróxidos de Al que forman mayoritariamente la matriz junto con, en menor medida, óxidos de hierro y titanio. Ocasionalmente también se ha observado calcita y circón.

La caolinita que forma parte de la matriz se observa fundamentalmente como cristales individuales laminares de tipo “platy” de tamaño nanométrico o formando agregados laminares de hasta 2 μm de diámetro (Fig. 10a). También se pueden observar agregados de caolinita de tipo “book” con espesores de hasta aproximadamente 3.5 μm (Fig. 10b). En ocasiones, se ha observado caolinita llenando cavidades (Fig. 10c)

Los hidróxidos de Al también presentan un tamaño de grano muy pequeño, inferior a 1 μm (Fig. 10d), y pueden presentar diversas morfologías. Mayoritariamente aparecen como cristales nanométricos de secciones alargadas finamente intermezclados con caolinita a la que, en ocasiones, parecen cementar (Fig. 10d). Por otra parte, menos frecuentemente, también se han observado cristales de mayor tamaño y sección romboidal llenando cavidades (Fig. 10e).

Los óxidos de hierro se observan con tamaño nanométrico y pueden presentarse alotriomorfos o subidiomorfos con secciones alargadas. Aparecen finamente diseminados en la matriz entre la caolinita y los hidróxidos de Al (Fig. 10d), pudiendo existir zonas donde hay mayor o menor contenido de óxidos de Fe (Fig. 10f). También se pueden encontrar óxidos de hierro llenando cavidades y fisuras, observándose texturas de tipo botrioidal o creciendo en empalizada, perpendicularmente a las fisuras (Fig. 10c). En cuanto a los óxidos de Ti, aparecen diseminados por la matriz, observándose de alotriomorfos a subidiomorfos, en este último caso presentando secciones alargadas o hexagonales y dimensiones desde aproximadamente 600 nm a 1.5 µm. La calcita, muy escasa, se observa como cristales subidiomorfos o con secciones subcirculares, con un diámetro aproximado de 600 nm, dispersa en la matriz al azar (Fig. 10f).

La distribución de las distintas fases en la matriz no es homogénea, sino que hay zonas donde la presencia de un mineral es más abundante que en otras, siendo esta distribución completamente al azar. Ocasionalmente, se ha observado una distribución mineralógica zonada en la matriz en las proximidades de los pisolitos presentes: en zonas más alejadas aparece caolinita junto a hidróxidos de Al y escasos óxidos de Ti, mientras que en zonas más próximas a los pisolitos hay mayor abundancia de hidróxidos de Al que de caolinita y, en contacto con los pisolitos, aparecen exclusivamente hidróxidos de Al.

Las observaciones mediante electrones retrodispersados (BSE) de los pisolitos han puesto de manifiesto que pueden presentar diferente estructuración interna y que están formados por las mismas fases minerales que se encuentran en la matriz. En general, en los pisolitos predominan los óxidos de hierro y los hidróxidos de Al son más abundantes que la caolinita. Como ya se ha puesto de manifiesto al microscopio óptico, los pisolitos de menor tamaño (ooides y micro-ooides) o bien no presentan ningún tipo de estructura interna (es decir, son masivos) o presentan algo parecido a un núcleo más una especie de corteza grosera que suele ser más rica en óxidos de Fe (Fig. 11a). Son, por tanto, fundamentalmente masivos y presentan una textura similar a la de la matriz.

Por otra parte, los pisolitos de mayor tamaño (pisoides y macropisoides y, quizás, algún ooide de los más grandes) suelen presentar un núcleo y una serie de envueltas concéntricas (Fig. 11a), aunque también los hay sin ningún tipo de estructura interna. En algunos casos, se observa, además, una corteza recubriendo a los pisolitos.

El núcleo suele ser masivo e incluir otros pisolitos y partículas detríticas (Fig. 11a). Es frecuente observar la presencia abundante de óxidos de hierro, en forma de cristales de secciones alargadas, dispersos o formando acumulaciones. Junto a los óxidos de Fe se encuentran abundantes hidróxidos de Al, en forma de cristales de secciones irregulares o alargadas y caolinita, frecuentemente formando agregados de tipo “book” (Fig. 11b). En ocasiones, cristales de óxidos de Fe se disponen entre las láminas de caolinita de los agregados tipo “book” (Fig. 11b). Además, también se han observado algunos núcleos formados por un fragmento de una partícula detrítica, por un pisolito o incluyendo fragmentos de pisolitos fracturados (Fig. 11c).

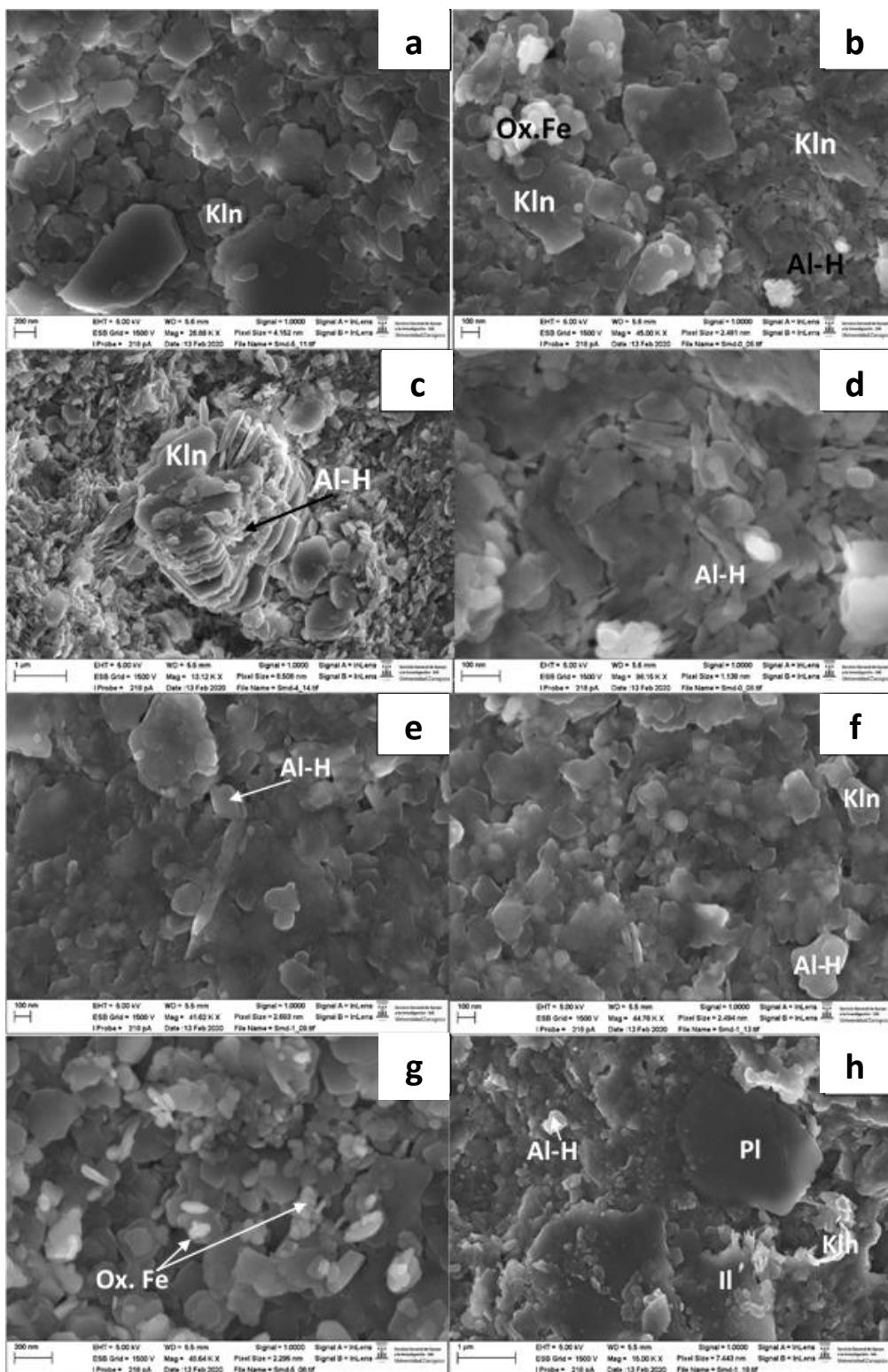


Figura 9: Imágenes de electrones secundarios (SE). a: se observan cristales de caolinita, de idiomorfa a subidiomorfa de contorno hexagonal. b: cristales de caolinita de subidiomorfa a alotriomorfa con contornos irregulares y cristales de hidróxido de Al de hábito prismático. c: agregado tipo "book" de caolinita con cristales nanométricos alotriomorfos de hidróxido de Al entre las láminas de caolinita. d: se observan cristales prismáticos de hidróxidos de Al. e: cristales de hidróxido de Al, de idiomorfos a subidiomorfos de sección romboidal. f: cristales de hidróxido de Al con contorno próximo a hexagonal. g: cristales de óxidos de hierro con una morfología redondeada. h: se observan cristales idiomorfos a subidiomorfos de hábito prismático y sección rómbica de hidróxido de Al, cristales idiomorfos a subidiomorfos de sección hexagonal de óxidos de hierro, un cristal subidiomorfo de plagioclasa e illita alotriomorfa. Kln: Caolinita, Al-H: Hidróxidos de Al, Ox. Fe: óxidos de hierro, Pl: Plagioclasa, Il: illita.

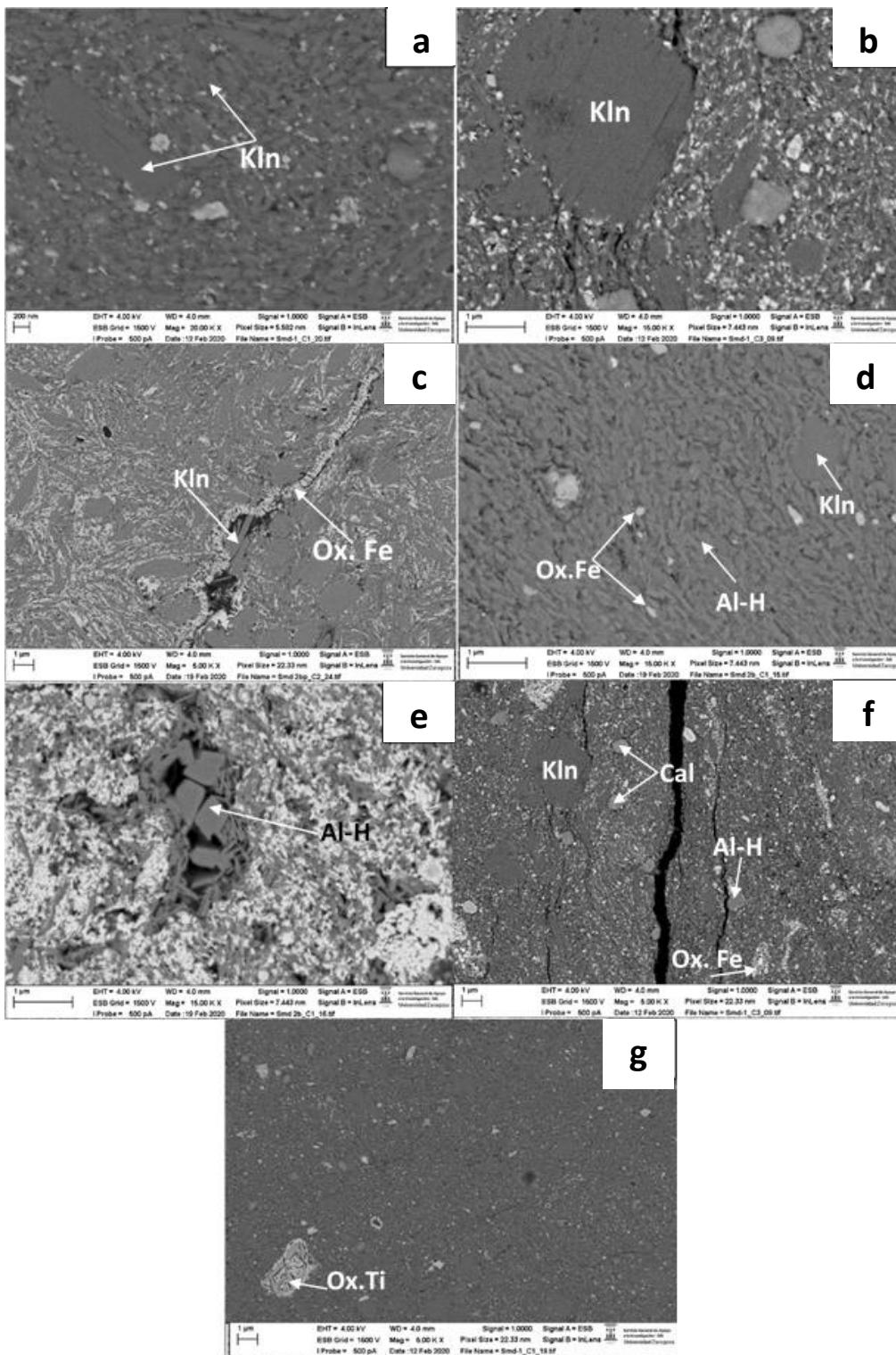


Figura 10: Imagen de electrones retrodispersados (BSE) de la matriz. a: cristales de caolinita de tipo “platy” y agregados laminares de caolinita. b: agregado de tipo “book” de caolinita. c: cristales de caolinita y óxidos de hierro rellenando cavidades (crecimiento en empalizada) y diseminados en la matriz. d: se observan cristales de hidróxidos de Al intermezclados con caolinita. e: cristales de hidróxidos de Al romboidales llenando cavidades. f: agregados de tipo “book” de caolinita, cristales alotriomorfos a subidiomorfos de óxidos de hierro diseminados en la matriz y cristales de calcita subidiomorfos de sección circular. g: óxido de Ti, de alotriomorfo a subidiomorfo. Kln: Caolinita, Ox.Fe: óxidos de hierro, Al-H: hidróxidos de Al, Cal: calcita, Ox.Ti: óxidos de titanio.

Las envueltas concéntricas que rodean al núcleo vienen determinadas por la diferente proporción de óxidos de Fe o hidróxidos de Al y en menor medida caolinita (Fig. 11d). En esta figura, las envueltas concéntricas más claras están formadas fundamentalmente por óxidos de hierro, fundamentalmente alotriomorfos, entre los que se observan hidróxidos de Al y óxidos de Ti. Las envueltas más oscuras, sin embargo, están formadas fundamentalmente por cristales nanométricos alotriomorfos de hidróxidos de Al. También se pueden encontrar óxidos de hierro entre los cristales de hidróxido de Al. Texturalmente, por tanto, los óxidos de hierro e hidróxidos de Al que se encuentran en las envueltas son similares a los que se observan en la matriz.

En algunos casos, las sucesivas envueltas concéntricas que forman parte de un pisolito pueden englobar partículas o acumulaciones de determinadas fases minerales, a las que las envueltas parecen adaptarse (Fig. 11e). Estas partículas o acumulaciones pueden presentar una morfología redondeada y estar formadas por hidróxidos de Al (Fig. 11d), texturalmente similares a los observados en la matriz, presentando tamaños entre 20 y 25 µm a lo largo de su eje mayor. También se pueden observar partículas subcirculares formadas fundamentalmente por óxidos de hierro, con un diámetro de hasta 300 µm (Fig. 11e). Finalmente, también se pueden encontrar ocasionalmente cristales de circón (Fig. 11d) con sección circular y diámetro de hasta 15 µm.

Por último, en algunos casos, los pisolitos están recubiertos en su parte más externa por una corteza formada por hidróxidos de Al y óxidos de Fe en diferentes proporciones.

En los casos en que la corteza está formada fundamentalmente por hidróxidos de Al (Fig. 11f), estos presentan una textura similar a la que se puede observar en la matriz. En ella también se pueden observar fragmentos fracturados de las envueltas que forman los pisolitos, caolinita y de manera ocasional, se pueden observar granos de circón. En otros casos, esta corteza está fundamentalmente formada por cristales alotriomorfos de óxidos de hierro (Fig. 11c).

Los pisolitos pueden verse afectados por fracturas. Estas fracturas pueden afectar al núcleo de los pisolitos y estar dispuestas aleatoria y radialmente (Fig. 11g). También pueden encontrarse fracturas radiales que afectan a las envueltas concéntricas. Las fracturas en ambos casos pueden estar llenas por las mismas fases minerales que se pueden observar en la matriz. En algún caso se han observado huecos, encontrándose a favor de las sucesivas envueltas concéntricas (Fig. 11e). También se ha observado, como en microscopía óptica, fragmentos irregulares de pisolitos.

Geoquímica

En la tabla 3 se muestra la concentración de elementos mayores de la muestra analizada. La composición química es compatible con los resultados obtenidos a partir de DRX. Hay un predominio de Al debido a la presencia de hidróxidos de Al (bohemita y en menor medida gibbsita) y de caolinita. Además, el contenido en Si está relacionado con la presencia de caolinita. Por otra parte, el alto contenido en hierro es debido a la presencia de hematites y goethita, componentes que dan el color característico rojizo a las muestras. El resto de los elementos se encuentran en concentraciones muy bajas. Cabe destacar el contenido en Ti (próximo al 2 %) relacionado con la presencia de anatasa y rutilo. Los escasos contenidos en Ca y Mg estarían probablemente relacionados con la presencia de calcita.

La proyección del contenido en Al, Si y Fe en el diagrama ternario de Aleva (1994) (Fig. 8) indica que la muestra analizada se clasifica como bauxita.

Tabla 3: Concentraciones (%) de los elementos principales de la muestra estudiada. LOI: Loss On Ignition.

Muestra	Litología	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Smd-1	Arcilla	20,59	43,99	21,12	0,056	0,54	0,27	0	0,11	1,93	0,03	11,45

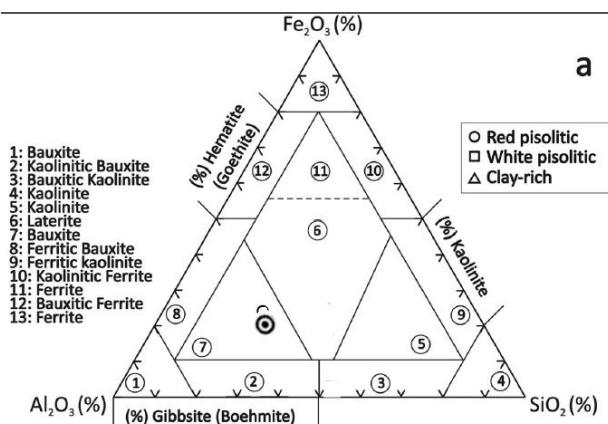


Figura 8: Diagrama ternario Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 modificado de Aleva (1994) de la clasificación química de la bauxita analizada (proyectada como un círculo negro con un punto rojo en su interior).

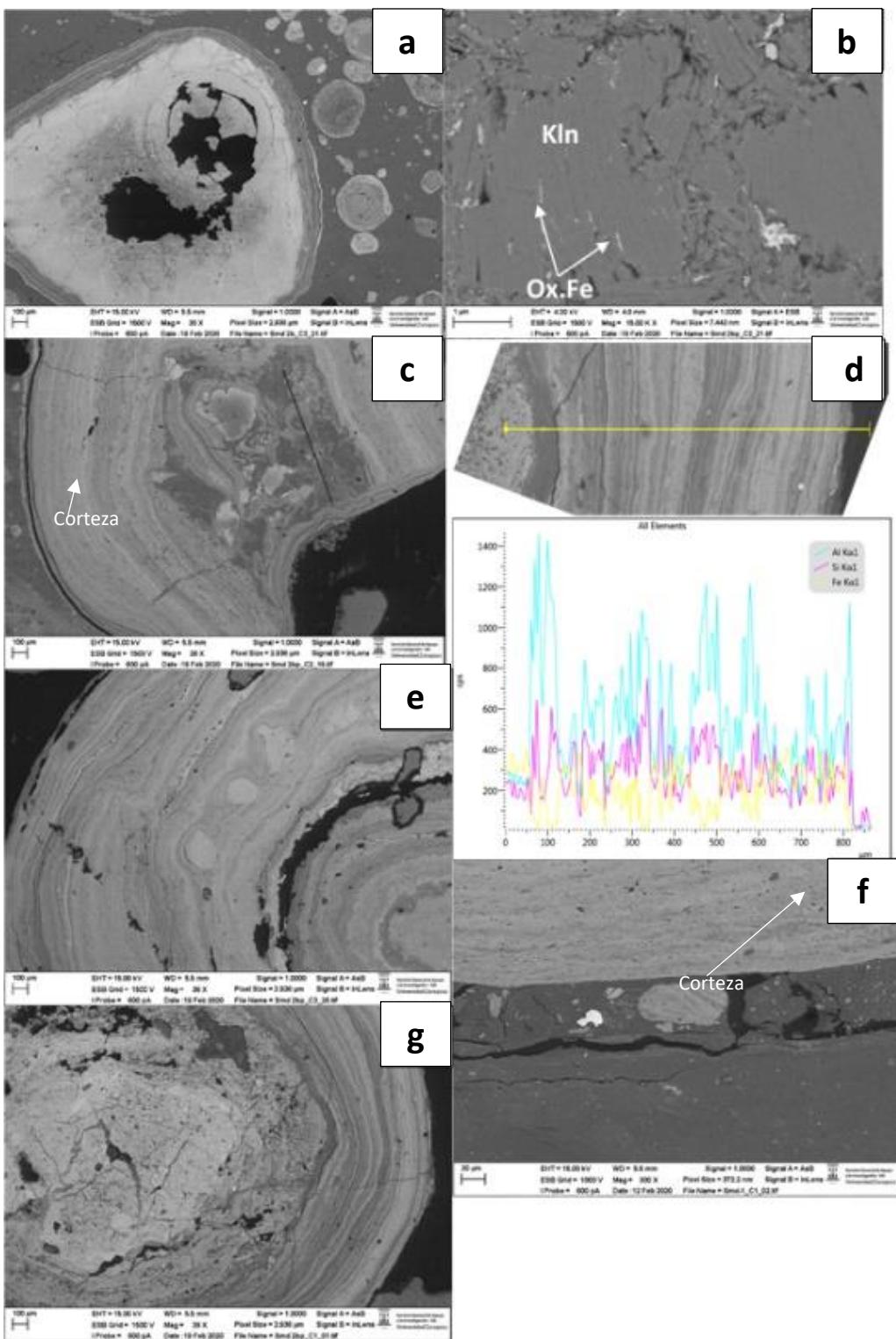


Figura 11: Imágenes de electrones retrodispersados (BSE) de los pisolitos de las muestras. a: Pisolito con núcleo masivo que contiene otros pisolitos. b: cristales de óxidos de hierro entre los cristales que forman los agregados tipo "book" de caolinita. c: pisolito fracturado con un núcleo que incluye un fragmento de un pisolito fracturado; también se observan partículas redondeadas de óxidos de hierro incluidas en las sucesivas envueltas concéntricas. d: análisis químico de las envueltas que rodean al núcleo de los pisolitos, donde se muestra la diferencia composicional de las distintas envueltas: cada línea de color corresponde a un elemento: Azul (Al), Si (Rosa) y amarillo (Fe); también se observan acumulaciones de morfología redondeada de hidróxidos de Al y cristales de circón. e: óxidos de Fe incorporados en las sucesivas envueltas concéntricas; también se observan huecos a favor de las envueltas concéntricas. f: corteza formada predominantemente por hidróxidos de Al junto con diferentes partículas que han quedado integradas en ella. g: se observa el núcleo y las diferentes envueltas que forman un pisolito fracturado. Klin: Caolinita, Ox.Fe: óxido de hierro.

DISCUSIÓN

El estudio de depósitos bauxíticos resulta de gran interés, entre otros motivos, por el hecho de que se trata de materiales que son excelentes indicadores paleoclimáticos puesto que para su formación se necesitan unas condiciones muy específicas, como son un clima tropical a subtropical húmedo, con unas precipitaciones de 1200cm/año y temperaturas de 22°C (Bardossy y Aleva, 1990) y una alternancia entre estaciones húmedas y secas, con 1 o 2 meses secos al año (Vera et al, 1987). En la actualidad, las zonas favorables para la bauxitización están en latitudes entre 30ºN y 30ºS (Bardossy y Dercourt, 1990).

La aplicación de las diversas técnicas de estudio utilizadas en este trabajo ha permitido conocer que los materiales estudiados están formados por caolinita bohemita y hematites principalmente, y goethita, anatasa, rutilo, gibbsita, cuarzo, calcita y diáspero como minerales accesorios. Se trata por lo tanto de una mineralogía característica de materiales bauxíticos. Además, el análisis geoquímico de una de las muestras del afloramiento, representativa de los materiales estudiados, ha permitido su clasificación como bauxita en el diagrama de Aleva (1994).

La caolinita se presenta predominantemente de idiomorfa a subidiomorfa, como cristales laminares tipo "platy" o como agregados laminares (Fig. 10a), de tamaño nanométrico y frecuentemente con contorno hexagonal (Fig. 9a). Esta forma de presentarse estaría indicando su carácter autigénico. No obstante, también se puede observar, menos frecuentemente, caolinita nanométrica subidiomorfa a alotriomorfa (Fig. 9b), que podría tener un origen detrítico, por lo que quizás no se pueda descartar que una pequeña proporción de la caolinita presente pueda tener un carácter heredado. También se han observado agregados de tipo "book" de caolinita (Fig. 9c) apoyando el carácter autigénico de la caolinita, dado que este tipo de agregados no resistirían el proceso de transporte desde el área fuente hasta el medio de depósito.

Los hidróxidos de Al se han observado como cristales idiomorfos a subidiomorfos (Fig. 9b), lo que indicaría, como en el caso de la caolinita, su carácter autigénico. Estos hidróxidos de Al se han observado finamente mezclados con caolinita (Fig. 10d), a veces con apariencia de estar cementándola, y también entre las láminas de agregados de tipo "book" de caolinita (Fig. 9c). Estas características texturales parecen indicar que la formación de hidróxidos de Al podría ser, al menos en parte, posterior a la formación de caolinita. Por otra parte, se han observado dos morfologías distintas de hidróxidos de Al, en relación, quizás, con la presencia de dos fases distintas, tal como indican los resultados de rayos X: bohemita, más abundante, y gibbsita, de carácter accesorio. La morfología más frecuentemente observada consiste en cristales nanométricos de hábito prismático y secciones alargadas (Fig. 9d). Estas morfologías podrían corresponder a bohemita, la fase más abundante. Por otra parte, las morfologías laminares de secciones romboidales (Fig. 9e) y hexagonales (Fig. 9f), observadas menos frecuentemente, podrían corresponder a gibbsita, mucho menos abundante.

Cabe mencionar también que tanto la caolinita como los hidróxidos de Al, además de observarse en la matriz de las muestras en los frecuentes pisolitos, se han observado también rellenando cavidades, 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.

Los óxidos de hierro se pueden observar con una morfología redondeada y contornos irregulares (Fig. 9g), lo que podría indicar su naturaleza detrítica. Sin embargo, se trata de fases típicamente que se forman *in situ* durante el proceso de bauxitización. Esto, junto al hecho de que se han observado finamente diseminados en la matriz entre la caolinita e hidróxidos de Al (Fig. 10d) apoya la idea de su formación *in situ*, es decir, que se trata de fases autigénicas. Quizás sus morfologías irregulares están en relación con su pequeño tamaño, siempre nanométrico, relacionado probablemente con una pobre cristalinidad. Es importante mencionar que, en ocasiones, los óxidos de Fe han sido observados entre láminas de agregados de caolinita, lo que estaría indicando una formación de estos, al menos en parte, con posterioridad a la formación de caolinita, como ya se ha comentado en el caso de los hidróxidos de Al. Por último, comentar que también se han observado óxidos de Fe en cavidades (Fig. 10c), como en el caso de caolinita e hidróxidos de Al. Esto apoyaría el carácter autigénico de los minerales característicos de este tipo de materiales (hidróxidos de Al, caolinita y óxidos y oxihidróxidos de Fe) en las muestras estudiadas.

Bauluz et al. (2014), en el estudio de materiales similares 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 hierro y la lixiviación de elementos móviles (K, Na, Ca). Bauluz et al. (2014) 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 no se ha detectado cuarzo y solo, muy ocasionalmente, algún cristal de plagioclasa (Fig. 9h), lo que estaría de acuerdo con las ideas expuestas en este párrafo.

Además de las fases anteriores mencionadas, se han observado cristales subidiomorfos con contornos irregulares de calcita, los ya mencionados cristales alotriomorfos de plagioclasa así como de illita, cristales de zircón y cristales de subidiomorfos a alotriomorfos de óxidos de Ti. Todas estas fases serían fases detríticas, relictos del material de partida a partir del cual se han formado las bauxitas estudiadas.

Por último, ya se ha comentado que se ha observado de visu, muy ocasionalmente, pirita en una de las muestras estudiadas. En ocasiones, el origen de la pirita en materiales similares a los estudiados está relacionado con la descomposición de la materia orgánica (D'Argenio y Mindszenty, 1995). Sin embargo, no se ha observado materia orgánica en ningún nivel del afloramiento. Una posibilidad es que su origen esté relacionado con la filtración de agua marina procedente de la plataforma carbonatada en el sistema de cavidades kársticas generadas, que podría aportar el S, procedente del sulfato marino, para la formación de pirita. En cualquier caso, al haberse observado pirita de manera tan ocasional, podría considerarse esa posible filtración de agua marina como algo muy esporádico. Esta pirita se habría formado en un momento excepcional, bajo condiciones reductoras, mientras que el ambiente de formación del depósito bauxítico sería oxidante, como indica la presencia generalizada de hematites. No obstante,

excepcionalmente, quizás en zonas concretas del depósito, se habría favorecido la existencia de un ambiente reductor, momento en el cual se formaría la pirita.

Respecto a las partículas pisolíticas observadas, muy abundantes en los materiales estudiados, se ha podido deducir que han sufrido varios episodios en su formación. Esto se debe a varios aspectos. Uno de ellos es que las partículas pisolíticas están formadas por diferentes envueltas concéntricas (Fig. 11d), con una proporción de hidróxidos de Al e oxihidróxidos de hierro diferente, indicando que, la formación de cada envuelta se realizó con unas condiciones físico-químicas diferentes, evidenciando un cambio en las condiciones del medio. Cabe mencionar que, como se ha indicado en la sección de resultados, los hidróxidos de Al son más abundantes que la caolinita en los pisolitos y, asimismo, se ha observado en algunas muestras una zonación mineral de tal forma que hay una mayor abundancia de hidróxidos de Al en la matriz más próxima a los pisolitos. Es probable que la formación de los pisolitos se haya visto favorecida precisamente en zonas donde mayor abundancia de fases de Al (bohemita fundamentalmente) había. Otro punto a tener en cuenta sería la estructura interna observada en algunas de dichas partículas pisolíticas, ya que en el núcleo de alguna de ellas se pueden incluir otros pisolitos (Fig. 11d). Esto estaría indicando, por lo tanto, que ha habido varios episodios de formación de pisolitos.

En relación a la concentración de fases minerales que presentan las partículas pisolíticas, la muestra Smd-2bp presenta una mayor concentración en caolinita que bohemita, según los resultados de DRX. Sin embargo, las observaciones al SEM de las partículas pisolíticas indican que en dichas partículas suelen ser más abundante los hidróxidos de Al que la caolinita. Esto se puede deber a que, en el caso de los pisolitos de la muestra Smd-2bp, al tratarse de partículas pisolíticas presentes en un nivel caracterizado por su color más blanquecino y con un contenido relativamente mayor en caolinita que otros niveles, según datos de DRX, se haya favorecido que los pisolitos de dicho nivel contengan mayores contenidos en caolinita que bohemita, siendo esto una situación excepcional que se tendría que abordar con más profundidad.

Según Bardossy (1982) para la formación de ooides y pisoides, el material tiene que estar permanentemente saturado en agua. En los pisoides y ooides observados en las muestras estudiadas parecen existir varias estructuras que estarían de acuerdo con la afirmación mencionada por el autor. Se pueden observar ooides y pisoides con una morfología alargada (Fig. 7a), lo que puede indicar que durante su formación estarían en un estado semiplástico. También se observan indicios de esto en las diversas envueltas concéntricas observadas. Es frecuente observar que estas envueltas se acomodan a las diferentes partículas incluidas en ellas, envolviéndolas y entrando a formar parte de la estructura (Fig. 11e). Esto se debería probablemente a que, en el momento de la formación de los pisolitos, presentaban un estado semiplástico debido a la saturación en agua que presentaba el medio. Por lo tanto, a partir de estas características se puede deducir que la formación de las partículas pisolíticas tuvo lugar, al menos mayoritariamente, *in situ*.

No obstante, lo mencionado en el párrafo anterior, en relación con las fracturas observadas en algunos de los núcleos de ooides y pisoides, que en algunos casos tienen una distribución de tipo radial (Fig. 11g), éstas se deberían probablemente a la alternancia de períodos de sequía que habrían experimentado estos núcleos, entre períodos de saturación de agua. Esta alternancia de momentos de mayor humedad y momentos de menor presencia de agua,

favorecerían la formación de grietas de desecación como las observadas. Este rasgo también estaría, por tanto, indicando que el proceso de bauxitización parece haber tenido lugar en varios episodios con condiciones físico-químicas y de saturación de agua distintas, hipótesis similar también propuesta por Yuste et al. (2015) en bauxitas kársticas del Cretácico inferior en la zona del Maestrazgo (Teruel).

Sin embargo, a pesar de las ideas expresadas anteriormente, que parecen indicar la formación *in situ* de los pisolitos, existen algunas evidencias de que las partículas pisolíticas también han sufrido un cierto transporte, ya que algunos de los pisolitos que se encuentran dispersos por la matriz se encuentran fracturados (Fig. 7e). También se ha observado algún pisolito fracturado incluido dentro del núcleo de otro pisolito (Fig. 11c). Estos casos evidencian un cierto transporte de algunos pisolitos, pero este transporte no habría sido muy intenso dado que son más abundantes los pisolitos no fracturados, sin evidencias de transporte. Una posibilidad a tener en cuenta es que, quizás al haberse formado el depósito en varios episodios o estadios, es posible que se haya producido un cierto retrabajamiento de los pisolitos entre los diferentes episodios, que ha quedado registrado en las características antes mencionadas.

Otro aspecto que evidencia el poco transporte que han sufrido los materiales que constituyen el afloramiento objeto de estudio es la similitud en la textura entre la matriz y el núcleo de las partículas pisolíticas y de aquellas partículas que no presentan estructuración interna, lo que evidencia que no ha habido transporte o que, si lo hubiera habido, este sería poco intenso, más bien un retrabajamiento como se ha mencionado anteriormente.

A partir de todo lo comentado hasta ahora se puede deducir que el depósito bauxítico se habría formado *in situ*, en varios episodios y habiendo registrado algunas evidencias de retrabajamiento. Su formación, por lo tanto, estaría indicando unas condiciones climáticas cálidas y húmedas en la zona de estudio durante la formación de las bauxitas, aunque con una cierta estacionalidad, como indica la alternancia de momentos de mayor y menor disponibilidad de agua. Este tipo de condiciones serían similares a las prevalecientes durante la formación de otros depósitos bauxíticos del NE de la Península Ibérica, como los de Fuentespalda (Teruel), del Cretácico inferior caracterizados por Yuste et al. (2015).

En una reconstrucción paleogeográfica que realizó Dercourt et al. (1986), se muestra que el emplazamiento del afloramiento estudiado en este trabajo entre el Jurásico y el Cretácico y el tránsito Santoniense/Campaniense, se encontraba en una latitud próxima al ecuador, aproximadamente entre la latitud 10°N y 5°N. Por lo tanto, desde el techo de las dolomías del Jurásico, que forma la base del afloramiento, hasta las arenas de Santoniense, que forman el techo del afloramiento, la zona se encuentra en una paleolatitud favorable para la formación de bauxitas. En relación a la paleolatitud del yacimiento en el momento de su formación, según la clasificación de Köppen (1918) para los diferentes climas, se trataría de un clima tropical monzónico, por lo que se darían unas condiciones climáticas favorables para la formación de la bauxita.

CONCLUSIONES

The different techniques used for the mineralogical and textural analysis indicate that the samples are made up of a mixture of authigenic and detrital phases.

Detrital mineral phases include calcite, plagioclase, illite, zircon and Ti oxides, which would be present in the parental material from which the deposit was originated.

The authigenic mineral phases include kaolinite, Al hydroxides and iron oxyhydroxides. These phases are characteristic of bauxite materials. The geochemical analysis of one of the studied samples also indicates that the study materials can be classified as bauxites. The observed textures show in most cases their authigenic character, having been formed *in situ* during the bauxitization process. But there are also certain textures that indicate that kaolinite could be, at least in part, detrital. Al hydroxides and Fe oxyhydroxides could have formed ,at least in part, after kaolinite formation.

The bauxitization took place mainly *in situ* and occurred very probably in several episodes. These episodes would be characterized by different physical-chemical conditions, including changes in water saturation conditions. Nevertheless, several features indicate at least a certain re-working of the material, probably between the different episodes, mainly evidenced in the observed pisoliths.

The bauxitization process took place as a consequence of very intense chemical weathering, due to the existence of monsoonal tropical climate, which favored the dissolution of previous Al- and Si-rich mineral phases (such as quartz, plagioclase and mica) and, consequently, the enrichment in immobile elements (Al, Si and Fe) and the leaching of more mobile elements.

BLIOGRAFÍA

Aleva, G.J. (1994): Laterites: Concepts, Geology, Morphology and Chemistry. ISIRC, Wageningen, 169p.

Bardossy, G. (1982): Karst Bauxites. Bauxite Deposits on Carbonate Rocks. Elsevier, Amsterdam, 441p.

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.

Bardossy, G. y Aleva, G.J.J. (1990): Lateritic Bauxites. Elsevier, Amsterdam, 624p.

Bardossy, G. y Dercourt, J. (1990): Les gisements de bauxites téthysiens (Méditerranée, Proche et Moyen Orient); cadre paléogéographique et contrôles génétiques. Bulletin de la Société Géologique de France, 8 (VI): 869–888.

Combes, P.J. (1969): Recherches sur la gèneze des bauxites dans le Nord-Est de l'Espagne, Le Languedoc et L'Ariège (France). Mémoire ou thèse. Centre Etude Rech. Geol. Hydrogeol. Montpellier, 242p.

D'Argenio, B. y Mindszenty, A. (1995): Bauxites and related paleokarst: tectonic and climatic event markers at regional unconformities. *Eclogae geologicae Helvetiae*, 88 (3): 453–499.

Dercourt, J., Zonenshain, L.P., Ricou, L.E., Kazmin, V.G., Le Pichon, X., Knipper, A.L., Grandjacquet, C., Sbortshikov, I.M., Geyssant, J., Lepvrier, C., Pechersky, D.H., Boulin, J., Sibuet, J.C., Savostin, L.A., Sorokhtin, O., Westphal, M., Bashenov, M.L., Lauer, J.P. y Biju-Duval, B. (1986): Geological evolution of the Tethys belt from the Atlantic to the Pamirs since the Liassic. *Tectonophysics*, 123: 241–315.

IMINSA. (1987): Investigación de menas aluminosas del Noreste Peninsular. Instituto Geológico y Minero de España.

Köppen, W. (1918): Klassifikation der Klima nach Temperatur, Niederschlag und Jahreslauf. *Petermans, Mitt.* 64: 193-203, 243-248.

Martín, J.D. (2004): Using XPOWDER: a software package for powder X-ray diffraction analysis. Retrieved 18 April 2007 from www.xpowder.com. ISBN: 84-609-1497-6.

Martínez Peña, M.B. y Pocoví, A. (1988): El amortiguamiento frontal de la estructura de la cobertura surpirenaica y su relación con el anticlinal de Barbastro-Balaguer. *Acta Geológica Hispánica*, 23 (2): 81-94.

Molina, J., Ruiz-Ortiz, P., Vera, J. y Calonge, A. (1984): Bauxitas kársticas de la Sierra de Boada. *Geogaceta*, 16: 148-150.

Molina, J.M. y Salas, R. (1993): Bauxitas kársticas del Cretácico inferior en Fuentespalda (provincia de Teruel): Estratigrafía, origen y paleogeografía. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 17: 207–230.

Muñoz, J.A. (1992): Evolution of a Continental Collision Belt: ECORS-Pyrenees Crustal Balanced Cross-section. En: *Thrust Tectonic*. Ed by K.R. McClay 235-246.

Ordoñez, S., Fort, R y Bustillo, M. (1990): Estudio de las tierras raras en las bauxitas kársticas del Noreste de la Península Ibérica. *Estudios geológicos*, 46: 373-384.

Pocoví, A. (1978): Estudio geológico de las Sierras Marginales Catalanas (Prepirineo de Lérida). *Acta Geológica Hispánica*, XIII, 3: 73-79.

Puigdefàbregas, C. y Souquet, P. (1986): Tectono-sedimentary cycles and depositional sequences of the Mesozoic and Tertiary of the Pyrenees. *Tectonophysics*, 129: 173-203.

Reinhardt, N., Proenza, J., Villanova de Benavent, C., Aiglsperger, T., Bover-Arnal, T. Torró, L., Salas, R. y Dziggel, A. (2018): Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (REE) in Bauxitic Ores of the Catalan Coastal Range, NE Spain. *Minerals* 8, 562 pp.

Ríos Gracia, J.M. y Almela, A. (1950): Una nueva zona de bauxitas en la provincia de Lérida. II Congreso Nacional de Ingeniería, V (43): 9-16.

Rodríguez, A. (2013): Magnetoestratigrafía del Eoceno inferior y medio en el frente Surpirenaico (Sierras exteriores): implicaciones cronoestratigráficas y cinemáticas. Tesis Doctoral, Univ. de Zaragoza, 395p.

Sauila i Briansó, E., Samsó, J., Escuer, J. y Casanovas, J. (2000): Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº328 (Artesa de Segre) y memoria. IGME, Madrid. 99p.

Séguret, M. (1972): Étude tectonique des napes et series décollées de la partie centrale du versant sud des Pyrénées- Caractère synsedimentaire, rôle de la compresión te de la gravité. Publications USTELA, Montpellier, Série géologie structurale, 2, 155pp.

Smtih, D.K. y Johnson, G.G. Jr. (2000): Digitized Database Quantification, DDBQ, Analysis of Complex Mixtures using Fully Digitized Patterns. JCPDS - International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis, 42: 276-286.

Teixell, A. (1996): The Ansó transect of the southern Pyrenees: basament and cover thrust geometries. J. Geological Society of London, 153: 301-310.

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.

Vera, J.A., Molina, J.M., Molina-Díaz, A. y Ruiz-Ortiz, P.A. (1987): Bauxitas Kársticas jurásicas en la Zona Subbética (Zarzadilla de Totana, Prov. de Murcia, SE de España); Interpretación paleogeográfica. Acta Geológica Hispánica, 21/22: 351–360.

Yuste, A., Bauluz, B. y 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.