



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL



800 AÑOS

**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

Departamento de Geología

Cristaloquímica y Génesis de Arcillas Magnéticas

Tesis Doctoral

Javier García Rivas

Salamanca, 2018



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL



**800 AÑOS
VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

Departamento de Geología

Cristaloquímica y Génesis de Arcillas Magnéticas

Memoria presentada por **Javier García Rivas** para optar al grado de **Doctor en Geología** por la **Universidad de Salamanca**.

Directoras de Tesis:

Dra. Mercedes Suárez Barrios

Catedrática del Departamento de Geología (Cristalografía y Mineralogía)

Facultad de Ciencias

Universidad de Salamanca

Dra. Emilia García Romero

Profesora Titular del Departamento de Cristalografía y Mineralogía

Facultad de Ciencias Geológicas. U.C.M.

Instituto de Geociencias UCM-CSIC

Salamanca, septiembre de 2018

Las Doctoras Dña. Mercedes Suárez Barrios, catedrática del Área de Cristalografía y Mineralogía en el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias (Universidad de Salamanca) y Dña. Emilia García Romero, profesora titular del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas (Universidad Complutense de Madrid) y miembro del Instituto de Geociencias (UCM-CSIC),

CERTIFICAN QUE:

Javier García Rivas ha realizado en el Departamento de Geología de la Universidad de Salamanca y bajo nuestra supervisión, la Tesis Doctoral titulada:

“Cristaloquímica y Génesis de Arcillas Magnésicas.”

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Salamanca, en septiembre de 2018

Las directoras:

Mercedes Suárez Barrios

Emilia García Romero

El doctorando:

Javier García Rivas

Las Doctoras Dña. Mercedes Suárez Barrios, catedrática del Área de Cristalografía y Mineralogía en el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias (Universidad de Salamanca) y Dña. Emilia García Romero, profesora titular del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas (Universidad Complutense de Madrid) y miembro del Instituto de Geociencias (UCM-CSIC),

AUTORIZAN:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “**Cristaloquímica y Génesis de Arcillas Magnéticas**” mediante el formato de compendio de artículos/publicaciones según la normativa aprobada por la comisión de Doctorado y Posgrado de la Universidad de Salamanca el 25 de febrero de 2013.

La tesis doctoral consta de las siguientes publicaciones:

Mineralogical characterisation and surface properties of sepiolite from Polatli (Turkey).

Suárez, M.¹, **García-Rivas, J.**¹, García-Romero, E.^{2,3}, Jara, N.¹

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España.

² Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología, Universidad Complutense de Madrid, España.

³ Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.

Applied Clay Science, 2016, **131**, 124 – 130

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.032>

An insight in the structure of a palygorskite from Palygorskaja: Some questions on the standard model.

García-Rivas, J^{1,2,.}, Sánchez del Río, M.³, García-Romero, E.^{2,4}, Suárez, M.¹

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España.

² Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.

³ European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Francia.

⁴ Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología, Universidad Complutense de Madrid, España.

Applied Clay Science, 2017, **148**, 39 – 47

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.006>

Identification and classification of mineralogical associations by VNIR-SWIR spectroscopy in the Tajo basin (Spain).

García-Rivas, J.^{1,2}, Suárez, M.¹, García-Romero, E.^{2,3}, García-Meléndez, E.⁴

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España.

² Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.

³ Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología, Universidad Complutense de Madrid, España.

⁴ Departamento de Geografía y Geología, Universidad de León, España.

International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, 2018, **72**, 57 – 65.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jag.2018.05.028>

Geochemistry and biomarker analysis of the bentonites from Esquivias (Toledo, Spain).

García-Rivas, J. ^{1,2}, Suárez, M. ¹, Torres, T. ³, Sánchez-Palencia, Y. ³, García-Romero, E. ^{2,4}, Ortiz, J.E. ³

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España.

² Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.

³ Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular, Universidad Politécnica de Madrid, España.

⁴ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Geología, Universidad Complutense de Madrid, España.

Minerals, 2018, **8**, 291.

DOI: <https://doi.org/10.3390/min8070291>

Spanish palygorskites: mineralogical, textural and crystal-chemical characterization.

Suárez, M.¹, **García-Rivas, J.**^{1,2}, Sánchez-Migallón, J.M.³, García-Romero, E.^{2,4}

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España.

² Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.

³ Instituto de Geología Económica y Aplicada, Universidad de Concepción, Chile.

⁴ Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología, Universidad Complutense de Madrid, España.

European Journal of Mineralogy. In press

DOI: <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2753>

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directoras de tesis, las doctoras Mercedes Suárez Barrios y Emilia García Romero, por su infinita paciencia y el apoyo dado a lo largo de todo el desarrollo de esta tesis doctoral.

A los proyectos CGL2012-35475 y CGL2016-77005-R del MINECO por la financiación de esta labor investigadora, así como al contrato predoctoral BES-2013-065092 del MINECO.

Al Dr. Manuel Sánchez del Río, del ESRF (Grenoble, Francia), por haberme recibido a lo largo de mis dos estancias en Francia, ayudándome en todo lo posible y haciéndome sentir como en casa, así como al Dr. Luis Fuentes Montero por explicarme cómo funciona su software y enseñarme a utilizarlo.

A todo el personal de las líneas ID18F y BM25 del ESRF, así como al personal de la línea MSPD del sincrotrón de ALBA, sin cuyo apoyo parte de esta tesis doctoral no habría sido posible.

Al Dr. Eduardo García Meléndez, del Área de Geodinámica Externa de la Universidad de León, así como a Arturo Báscones, por haberme enseñado a trabajar con el espectroradiómetro, así como haberme provisto de las herramientas necesarias para el estudio de los resultados obtenidos.

A los Dres. Trinidad J. de Torres Pérez-Hidalgo, José Eugenio Ortiz Menéndez y María Yolanda Sánchez-Palencia González, de la ETSI de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid por su predisposición y presteza a la hora de analizar la biogeoquímica de las muestras, así como por proveer todo lo necesario para su interpretación.

A toda la gente de la Sociedad Española de Arcillas y de la Sociedad Española de Mineralogía que he conocido en estos años en congresos, seminarios,... y que me han dado muchísimas ideas útiles y valiosas que jamás olvidaré, así como momentos irrepetibles en dichos eventos.

Al Dr. Juan Gómez Barreiro, del Área de Geodinámica Interna de la USAL, por esas conversaciones sobre el desarrollo de mi tesis doctoral, las cuales aprecio inconmensurablemente.

A toda la gente del Departamento de Geología de la USAL con la cual he compartido experiencias e ideas a lo largo de este tiempo, entre los cuales me gustaría destacar a los Dres. Pedro Barba, Juan Carlos Gonzalo Corral, M^a Piedad Franco, Encarnación Pellitero, Alicia López Carmona y Juan Morales.

A todos los compañeros del día a día, tanto de la USAL como del ESRF. A José, por todas esas conversaciones durante las pausas a media mañana y media tarde. A Anita y a Arturo, a los cuales conocí realizando el máster y sin los que el desarrollo de esta tesis no habría sido lo mismo. A Marlies, por esas pausas tan graciosas que nos echábamos mientras coincidimos en la facultad. A Alba, Lucía y Manuela, por ese seminario en Madrid en el cual tantas cosas graciosas fueron dichas, así como por todos los días en la facultad. A Diana, Margarita, Blanca y el resto de la gente de Paleontología, con los que tantos momentos graciosos he pasado tomando algo con Vicente, Alberto y Sonia. A todo el grupo de españoles del ESRF. A Álvaro y Cristina, los cuales me acogieron en Grenoble como a uno más y me hicieron parte de un grupo de gente que jamás olvidaré. A Enrico, Marta y Daphne, Mark, Stephen, Tom, Jeeves, Lucas, Andreas, Oonagh y el resto de gente que conocí en Grenoble.

A mis amigos de fuera del mundo del mundo de la investigación, por haberme aguantado conversaciones, por no decir monólogos, demasiado intensas sobre palygorskita, sepiolita y esmectitas, mostrando interés aun cuando, en la mayoría de los casos, no tuvieran ni la más remota idea de qué estaba hablando.

A mis hermanas Ana y Marta por ser capaces de retorcer el término “arcillas magnéticas” a “ardillas magnéticas” y sacarme una sonrisa con ello. A mis padres Esperanza y Joaquín y al resto de mi familia, especialmente a mi abuela Esperanza, por haberme apoyado siempre. Sin vosotros esto habría sido aún más difícil.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	5
<u>1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS</u>	9
1.1. INTRODUCCIÓN	11
1.2. ANTECEDENTES	15
1.2.1. Generalidades de las arcillas	15
1.2.2. Arcillas magnéticas	21
1.2.2.1. Esmectitas trioctaédricas	21
1.2.2.2. Sepiolita – palygorskita	24
1.2.2.3. Génesis	28
1.2.2.4. Propiedades y aplicaciones	43
1.2.3. Cuencas sedimentarias con arcillas magnéticas estudiadas	54
1.2.3.1. Cuenca del Tajo	54
1.2.3.2. Cuenca de Polatli	61
1.3. OBJETIVOS	65
<u>2. MATERIALES Y METODOLOGÍA</u>	67
2.1. MATERIALES	69
2.2. METODOLOGÍA	71
2.2.1. Difracción de Rayos-X	71
2.2.1.1. Difracción de Rayos-X convencional	72
2.2.1.2. Difracción de Rayos-X de polvo de alta resolución con radiación de sincrotrón	73
2.2.1.3. Microdifracción de Rayos-X de fibra orientada con radiación de sincrotrón	74
2.2.1.4. Simulación de patrones de difracción de Rayos-X en 2D y 1D	77
2.2.2. Espectroscopía infrarroja	77

2.2.2.1. Espectroscopía de infrarrojo medio	78
2.2.2.2. Espectroscopía VNIR-SWIR	78
2.2.3. Adsorción – desorción de nitrógeno	80
2.2.4. Análisis térmicos (ATD, TG, DSC)	80
2.2.5. Microscopía electrónica	81
2.2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Field Emission Gun (FEG)	81
2.2.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM- AEM)	82
2.2.6. Geoquímica	82
2.2.7. Biogeoquímica	83
2.2.8. Tratamiento estadístico de datos	84
<u>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	85
3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PLYGORSKITA	87
3.1.1. Simulaciones de patrones de difracción	88
3.1.1.1. Difracción de polvo	89
3.1.1.2. Difracción de fibra orientada	93
3.1.2. Resultados experimentales	99
3.1.2.1. Difracción de polvo	99
3.1.2.2. Difracción de fibra orientada	100
3.1.3. Conclusiones	109
3.2. ESTUDIO GENÉTICO DE ARCILLAS MAGNÉSICAS DE LA CUENCA DEL TAJO	111
3.2.1. Difracción de Rayos-X	113
3.2.2. Geoquímica	120

3.2.3. Biogeoquímica	140
3.2.4. Conclusiones	151
3.3. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO VNIR – SWIR DE MUESTRAS SUPERFICIALES PROVENIENTES DE LA CUENCA DEL TAJO ...	155
3.3.1. Difracción de Rayos-X	157
3.3.2. Espectroscopía VNIR-SWIR	161
3.3.2.1. Análisis de los espectros	161
3.3.2.2. Clasificación de los espectros	172
3.3.3. Conclusiones	180
3.4. PROPIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS DE SEPIOLITAS TURCAS	182
3.4.1. Difracción de Rayos-X	182
3.4.2. Espectroscopía FTIR – ATR	187
3.4.3. Propiedades de superficie	192
3.4.4. Análisis térmicos	198
3.4.5. Conclusiones	203
3.5. PROPIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS DE PLYGORSKITAS ESPAÑOLAS	205
3.5.1. Difracción de Rayos-X	214
3.5.2. Estudio textural	221
3.5.3. Análisis cristalológico	224
3.5.4. Propiedades de superficie	229
3.5.5. Conclusiones	233
<u>4. CONCLUSIONES GENERALES</u>	239

<u>4. GENERAL CONCLUSSIONS</u>	245
<u>5. BIBLIOGRAFÍA</u>	249
<u>6. ARTÍCULOS</u>	299
6.1. ARTÍCULO 1: An insight in the structure of a palygorskite from Palygorskaja: Some questions on the standard model	301
6.2. ARTÍCULO 2: Geochemistry and biomarker analysis of the bentonites from Esquivias (Toledo, Spain)	313
6.3. ARTÍCULO 3: Identification and classification of mineralogical associations by VNIR-SWIR spectroscopy in the Tajo basin (Spain)	339
6.4. ARTÍCULO 4: Mineralogical characterisation and surface properties of sepiolite from Polatli (Turkey)	351
6.5. ARTÍCULO 5: Spanish palygorskites: mineralogical, textural and crystal-chemical characterization	361
<u>7. ANEXOS</u>	377
ANEXO 1: Análisis de HFSE	379
ANEXO 2: Análisis de TTE	380
ANEXO 3: Análisis de LILE	381
ANEXO 4: Análisis de REE	382
ANEXO 5: Análisis de los otros elementos traza	383
ANEXO 6: Análisis de alcanos	384
ANEXO 7: Análisis de ácidos alcanoicos	386
ANEXO 8: Coordenadas UTM de las muestras superficiales de la Cuenca del Tajo	388

RESUMEN

Las arcillas magnéticas son un grupo de minerales de gran importancia económica a nivel mundial. Son unos recursos escasos que se encuentran restringidos a algunas cuencas sedimentarias como la Cuenca de Polatli (Turquía) y la Cuenca del Tajo (España). Este grupo de arcillas presenta una variabilidad composicional y estructural muy grande, incluyendo tanto filosilicatos laminares del grupo de las esmectitas, más concretamente saponita – estevensita, como filosilicatos modulados (sepiolita – palygorskita).

Esta Tesis Doctoral se ha realizado mediante el formato de compendio de artículos, con 4 objetivos claramente diferenciados entre sí que pretenden ampliar el conocimiento sobre algunos aspectos concretos de las arcillas magnéticas: la realización de un estudio de detalle de la estructura de la palygorskita, la realización de un estudio genético de las bentonitas magnéticas de la Cuenca del Tajo, un estudio preliminar para determinar la viabilidad del uso de la espectroscopía VNIR – SWIR para la identificación de las arcillas magnéticas a través de técnicas de teledetección y la caracterización mineralógica y de las propiedades de superficie de sepiolita – palygorskita en relación con su composición química, textura y estructura.

El estudio en detalle de la estructura de la palygorskita se realizó utilizando difracción de Rayos-X con radiación de sincrotrón tanto para polvo como para fibra orientada. Estos resultados experimentales se compararon con simulaciones teóricas de los patrones de difracción de polvo y de fibra orientada, en 2D y 1D, poniendo de manifiesto la existencia de unas diferencias significativas entre los resultados experimentales y los datos teóricos. Estas diferencias, que no pueden ser justificadas por la posible presencia de impurezas ni por el tratamiento de los datos realizado, indican que la estructura de la palygorskita no ha sido aún resuelta de una manera definitiva.

La Cuenca del Tajo presenta una de las mayores concentraciones de arcillas magnéticas del mundo, pero presenta una problemática especial respecto a su génesis. El registro fósil y sedimentario de la cuenca indica unas condiciones de pH en las cuales no se daría la precipitación de estos minerales, al igual que las posibles áreas fuente tienen una composición granítica o

metapelítica, de manera general, siendo en cualquier caso ricas en aluminosilicatos que no justifican el aporte de magnesio necesario para la formación de estos minerales. Esta problemática llevó a realizar un estudio genético de las bentonitas de la Cuenca del Tajo, obtenidas en una cantera en las proximidades de Esquivias, combinando el estudio mineralógico y geoquímico clásico con el análisis de biomarcadores realizado por primera vez sobre estos materiales. Las muestras se clasificaron en 4 asociaciones minerales de acuerdo a los datos de difracción de Rayos-X: bentonítica (incluyendo tanto *arcillas verdes* como *arcillas rosas*), carbonatada, illítica y arenosa. La geoquímica indica que tanto las asociaciones arenosa, illítica y las *arcillas verdes* presentan un carácter detrítico mientras que la asociación carbonatada y las *arcillas rosas* presentan un carácter autigénico. El análisis de los biomarcadores permite observar que dentro de las asociaciones minerales hay una serie de diferencias que llevan a interpretaciones diferentes de la génesis de materiales análogos, probablemente debido a procesos postsedimentarios que degradaron la materia orgánica. Sin embargo, estos análisis también proveen de información interesante como es en el caso de las *arcillas rosas*, ya que la interpretación del análisis de biomarcadores indica un posible ambiente reductor del medio, coincidente con la interpretación de los análisis geoquímicos.

El gran interés económico de las arcillas magnésicas hace que sea de una gran utilidad la realización de estudios que permitan identificar depósitos de interés económico mediante técnicas de teledetección. Con el objetivo de determinar la viabilidad de la aplicación de estas técnicas en la prospección de arcillas magnésicas en la Cuenca del Tajo, se ha realizado un estudio preliminar de la respuesta espectral de muestras superficiales provenientes de las proximidades de la localidad de Esquivias en el rango VNIR – SWIR en el laboratorio. Las muestras se clasificaron en diferentes grupos y subgrupos de acuerdo a la morfología general de sus espectros y estos grupos resultaron corresponder a distintas asociaciones minerales. Así pues, la clasificación permite la asignación de los distintos grupos y subgrupos a las diferentes unidades estratigráficas muestreadas de acuerdo a su mineralogía promedio y posibilita la realización de una cartografía del área en términos de composición

mineralógica mediante técnicas de teledetección. Es especialmente interesante remarcar que, pese a la pequeña cantidad que representan las arcillas magnéticas en superficie, estas se pueden identificar claramente en los espectros, demostrando la viabilidad de prospectarlas mediante teledetección.

El interés económico de las arcillas magnéticas es debido a sus propiedades físico – químicas, principalmente su elevada superficie específica, y es especialmente interesante estudiarlas en relación con su composición química, textura y estructura. El estudio de estas propiedades en relación con los factores descritos se ha realizado con muestras de sepiolita – palygorskita, siendo las sepiolitas estudiadas de origen turco, concretamente de la Cuenca de Polatli, y las palygorskitas provenientes de diferentes puntos de la geografía española. El estudio de estos materiales muestra que las propiedades de superficie no dependen únicamente de la presencia de diferentes impurezas. La textura juega un papel importante puesto que puede aportar microporosidad textural, pero más allá de eso, la presencia de intercrecimientos de palygorskita dentro de sepiolita y viceversa, deducible tanto a través de los difractogramas como de los análisis cristaloquímicos, es determinante en este tipo de propiedades, ya que la existencia de uno u otro tipo de polisomas influye tanto en la microporosidad estructural debido a los túneles intracristalinos como en la superficie externa por la influencia de los canales superficiales, ya que ambos son mayores para los polisomas de sepiolita que para los de palygorskita.

ABSTRACT

Mg-rich clays are a group of minerals of economic importance worldwide. They are scarce resources which are found restricted to several sedimentary basins, such as the Polatli Basin (Turkey) and the Tajo Basin (Spain). This group of clay minerals presents a great compositional and structural variation, including both laminar phyllosilicates belonging to the group of smectites, more precisely saponite – stevensite, and fibrous phyllosilicates (sepiolite – palygorskite).

This Ph.D. Thesis has been performed through the compendium of articles format, having 4 clearly differentiated objectives with the aim of broadening the knowledge of some specific aspects of Mg-rich clays: the performance of a detailed study of the structure of palygorskite, a genetical study of the magnesian bentonites of the Tajo Basin, a preliminary study to determine the viability of using VNIR – SWIR spectroscopy to identify Mg-rich clays through remote sensing techniques and the characterization of the mineralogy and surface properties of sepiolite – palygorskite in relation with their chemical composition, texture and structure.

The study in detail of the structure of palygorskite was carried on using X-Ray diffraction with synchrotron radiation, both for powder and oriented fiber diffraction. The experimental results were compared with theoretical simulations of powder diffraction diffractograms and oriented fiber diffraction patterns, both in 1D and 2D, allowing to observe the existence of significant differences between them. These differences, which are not justified by the possible presence of impurities nor by the treatment of the data, show that the structure of palygorskite has not been solved definitely.

The Tajo Basin has one of the highest concentrations of Mg-rich clays in the world, but has a special problem regarding their genesis. The sedimentary and fossil records of the basin indicate pH values under which these minerals would not precipitate, and the possible source areas have a granitic or metapelitic composition, in general, being rich in aluminosilicates and, therefore, not justifying the input of magnesium necessary for the formation of these minerals. This problem lead to the performance of a genetic study of the bentonites from the Tajo Basin, obtained at a quarry in the proximities of Esquivias, combining

the typical mineralogical and geochemical analyses with the analysis of biomarkers, performed for the first time in these materials. The samples were classified in 4 mineralogical associations according to X-Ray diffraction data: bentonitic (including both *green clays* and *pink clays*), carbonatic, illitic and sandy. The geochemistry indicates that the sandy and illitic associations, along with the *green clays*, have a detrital character, while the carbonatic association and the *pink clays* have an authigenic character. Biomarker analyses allow to observe that, within the different mineralogical associations, there are several differences that lead to different interpretation of the genesis of analogous materials, probably caused by postsedimentary processes which degraded the organic matter. Nevertheless, these analyses also provide interesting information, as in the case of the *pink clays*, whose biomarker analysis indicate a possible reductive environment, which matches the interpretation of the geochemistry.

The great economic interest of Mg-rich clays generates a great interest in the performance of studies which could identify economically interesting deposits through remote sensing techniques. With the aim of determining the viability of the application of these techniques in the prospection of magnesian clays in the Tajo Basin, a preliminary study of the spectral response of superficial samples from the proximities of the locality of Esquivias in the VNIR – SWIR range was carried on in the laboratory. Samples were classified in different groups and subgroups according to the general morphology of their spectra, corresponding each of them to different mineralogical associations. Therefore, this classification allows to assign the different groups and subgroups to the different stratigraphical units sampled according to their mean mineralogy and enabling the possibility of performing a mapping, in terms of mineralogy, of the area using remote sensing techniques. It is especially interesting to point out that, even though magnesian clays represent a small percentage of the surface studied, they can be clearly identified at the spectra, showing the viability of prospecting these materials through remote sensing techniques.

The economic interest of Mg-rich clays is due to their physico – chemical properties, specially their high specific surface, and it is highly interesting to study them in relation with their chemical composition, texture and structure. The study of these properties in relation with the previously described factors was performed

by studying sepiolite – palygorskite samples, being the sepiolites of a Turkish origin, more precisely from the Polatli Basin, and the palygorskites of Spanish origin, coming from different geographical locations. The study of these materials shows that surface properties not only depend on the presence of different impurities. The texture plays an important role due to the contribution to the textural microporosity, but further than that, the presence of intergrowths of palygorskite within sepiolite and vice versa, inferable both from diffractograms and crystallochemical analyses, is determinant in these properties, since the existence of one or another type of polysomes affect both the structural microporosity, due to the intracrystalline tunnels, and the external surface, due to the influence of the superficial channels, since both of them are higher for sepiolite polysomes than for palygorskite polysomes.

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN

Las arcillas magnéticas son un grupo de minerales de gran importancia económica a nivel mundial. Son unos recursos escasos, ya que se encuentran restringidos, fundamentalmente, a algunas cuencas sedimentarias, como son la Cuenca de Amargosa en EEUU, o la Cuenca de Polatli en Turquía, aunque también se explotan depósitos en otras localidades de Senegal, o China, entre otros. En España aparecen importantes concentraciones de las mismas en las cuencas del Tajo y de Calatayud. Estas cuencas presentan una serie de características comunes, entre ellas el origen autigénico de las arcillas magnéticas presentes en las mismas, ya que se han generado en ambientes lacustres salinos alcalinos. Este subgrupo de arcillas presenta una variabilidad composicional y estructural muy grande, incluyendo tanto filosilicatos laminares del grupo de las esmectitas, más concretamente saponita – estevensita, como modulados (sepiolita – palygorskita).

Según datos del Panorama Minero (IGME) en 2016 la producción anual mundial de las arcillas magnéticas, principalmente en las cuencas previamente mencionadas, alcanzó en el año 2014 las 565 Kt de sepiolita, 17 Mt en el caso de las bentonitas y 236 Kt de palygorskita (Trio Maseda y Guillermo Ortuño, 2016). En España hay explotaciones activas de sepiolita en las provincias de Madrid-Toledo (Cuenca del Tajo) y Zaragoza (Cuenca de Calatayud), de bentonitas en Almería (Cabo de Gata) y Madrid-Toledo (Cuenca del Tajo) y de palygorskita en las provincias de Cáceres (Torrejón el Rubio) y Segovia (Bercimuel) principalmente, siendo España líder mundial en producción de sepiolita.

La gran importancia económica de estos minerales es debida a sus propiedades físico – químicas, principalmente las propiedades de superficie y de ab-adsorción de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos. Estas propiedades están originadas por la estructura de las arcillas, laminar o fibrosa, que dan lugar a una serie de diferentes usos industriales, fundamentalmente en el campo de los ab-adsorbentes, aunque también son utilizados en otros muchos campos, como por ejemplo como aglomerantes, para acondicionamiento de lodos de sondeo, en nutrición animal, tratamientos de aguas, en procesos de catálisis, como soporte cargas o extendedores, entre otros (Álvarez *et al.*, 2011;

Harvey y Lagaly, 2013). En tiempos recientes, las características de este tipo de arcillas han hecho que sus usos se multipliquen en campos tan novedosos como el de los nanocompuestos, o bionanocompuestos, preparados farmacéuticos y medicina, entre otros. Debido a estas aplicaciones, el estudio de las propiedades físico – químicas de las arcillas magnésicas junto a sus características genéticas, cristalografía, etc. presenta un interés mayor.

La Cuenca del Tajo, situada en la parte central de la península Ibérica, es la que presenta la mayor concentración de arcillas magnésicas de España y una de las mayores concentraciones conocidas a nivel mundial. Desde hace años se han venido explotando tanto sepiolita como bentonitas (compuestas mayoritariamente por esmectitas trioctaédricas) por diferentes compañías (Tolsa, S. A., Clarian Ibérica Producción, S. A., Sepiol, S. A.), siendo España líder mundial de explotación de sepiolita y el único productor de la Unión Europea. Las canteras de Vicálvaro (Madrid) se conocen como unas de las más importantes del mundo por ser uno de los mayores depósitos de sepiolita del mundo, así como uno de los más homogéneos. Así mismo, hay explotaciones importantes de sepiolita y de bentonitas también en la provincia de Toledo (Illescas, Yuncos, Yuncillos, Cabañas de la Sagra).

Los depósitos de los diferentes tipos de arcillas magnésicas en las cuencas españolas presentan características genéticas semejantes, siendo sus composiciones químicas parecidas y compartiendo unos paleoambientes de formación similares, tradicionalmente considerados como lagos salinos alcalinos en condiciones áridas o semiáridas. Sin embargo, aunque esta génesis ha sido estudiada desde diferentes puntos de vista, se siguen presentando diversos interrogantes al respecto. A nivel mundial, las principales cuencas en las cuales se explotan este tipo de minerales presentan unas evidencias claras de vulcanismo en las áreas que las rodean, lo cual justifica su alto contenido en Mg^{2+} . Sin embargo, en la Cuenca del Tajo el estudio de las posibles áreas fuentes descartan que el origen del Mg^{2+} que dio lugar a este tipo de depósitos pueda provenir de las mismas, ya que se tratan de rocas ígneas ácidas y metapelitas, no existiendo un vulcanismo básico que proveyese del magnesio necesario. La problemática de la génesis, de manera conjunta con el interés económico de las arcillas magnésicas, justifica el gran interés en profundizar en

el conocimiento de estos minerales, así como en una de las cuencas en que aparece una de las mayores concentraciones del mundo como es la Cuenca del Tajo.

La Cuenca del Tajo, y en especial la zona de estudio, se caracteriza por la presencia de unidades estratigráficas horizontales con bajo relieve que generan escasos afloramientos. Esta morfología dificulta la identificación en el campo de las diferentes unidades estratigráficas. La posibilidad de mejorar la cartografía geológica de la zona mediante técnicas de teledetección que permitan la identificación de estas unidades es de gran interés. Estas técnicas se pueden utilizar no únicamente para la identificación de las unidades estratigráficas del área de estudio, sino que también pueden utilizarse de cara a la prospección de arcillas magnéticas. Esto es de gran interés debido al bajo coste económico de esta técnica y a que se podría evaluar de una manera relativamente rápida la posibilidad o no de explotar arcillas magnéticas en determinadas zonas del área de estudio.

Este grupo de minerales además presentan, como se verá en el capítulo 1.2., un elevado número de sustituciones isomórficas y variaciones composicionales. Uno de los minerales incluidos dentro del subgrupo de las arcillas magnéticas, la palygorskita, tiene una gran complejidad estructural, lo cual se puede observar mediante difracción de Rayos-X. A través de esta técnica, todas las palygorskitas se pueden interpretar claramente como tal, pero todos los difractogramas siempre son diferentes entre sí. Estas diferencias se manifiestan en la variación del número de reflexiones que se pueden observar en función de la muestra, así como en su posición e intensidad relativa. Estas particularidades hacen que el estudio en detalle de su estructura sea de gran interés, ya que como se ha mencionado anteriormente, la estructura es uno de los factores fundamentales que influye en las propiedades que les confieren el interés económico a estos minerales.

Esta Tesis Doctoral se ha elaborado según el formato de compendio de artículos. Se han publicado 5 artículos en revistas indexadas en el Journal of Citation Reports:

- Mineralogical characterisation and surface properties of sepiolite from Polatli (Turkey). Suárez, M., García-Rivas, J., García-Romero, E., Jara, N. *Applied Clay Science*, 2016, **131**, 124 – 130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.032>
- An insight in the structure of a palygorskite from Palygorskaja: Some questions on the standard model. García-Rivas, J., Sánchez del Río, M., García-Romero, E., Suárez, M. *Applied Clay Science*, 2017, **148**, 39 – 47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.006>
- Identification and classification of mineralogical associations by VNIR-SWIR spectroscopy in the Tajo basin (Spain). García-Rivas, J., Suárez, M., García-Romero, E., García-Meléndez, E. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 2018, **72**, 57 – 65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jag.2018.05.028>
- Geochemistry and biomarker analysis of the bentonites from Esquivias (Toledo, Spain). García-Rivas, J., Suárez, M., Torres, T., Sánchez-Palencia, Y., García-Romero, E., Ortiz, J.E. *Minerals*, 2018, **8**, 291. <https://doi.org/10.3390/min8070291>.
- Spanish palygorskites: mineralogical, textural and crystal-chemical characterization. Suárez, M., García-Rivas, J., Sánchez-Migallón, J.M., García-Romero, E. *European Journal of Mineralogy*. In press. DOI: <https://doi.org/10.1127/ejm0030-2753>

Dichas investigaciones se han realizado según las temáticas y criterios indicados previamente en este apartado con la intención de contribuir a aumentar el conocimiento en el campo de las arcillas magnéticas.

1.2. ANTECEDENTES

1.2.1. Generalidades de las arcillas

Las arcillas son materiales naturales constituidos por filosilicatos con un tamaño de partícula inferior a las 2 μm y unas propiedades físico – químicas características. Sin embargo, dependiendo del campo en el que nos centremos, el término “arcilla” tiene diferentes connotaciones:

- Desde un punto de vista mineralógico engloba a varios grupos de minerales de la subclase de los filosilicatos (minerales de la arcilla). Estos minerales presentan propiedades físico – químicas que dependen de su estructura y de su tamaño de cristal ($< 2 \mu\text{m}$).
- Desde un punto de vista sedimentológico se consideran arcillas a aquellas partículas detríticas que, granulométricamente, presentan un tamaño de grano $< 2 \mu\text{m}$.
- Desde un punto de vista económico engloba a un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas, así como distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones.

Las arcillas, estructuralmente, están formadas por el apilamiento de capas tetraédricas y octaédricas, presentando diferentes configuraciones.

Las capas tetraédricas están formadas por grupos de $(\text{SiO}_4)^{4-}$, siguiendo una distribución en la cual el Si^{4+} se localiza en el centro del tetraedro y los 4 oxígenos se localizan en los vértices. Los tetraedros se unen entre sí, compartiendo 3 de los 4 oxígenos, denominados “oxígenos basales”, y constituyendo así una red plana de extensión infinita, con una fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, la cual constituye la unidad fundamental de los filosilicatos. En esta red planar, los tetraedros se unen formando hexágonos, de tal manera que los oxígenos no compartidos se encuentran orientados según una misma dirección, siendo denominados “oxígenos apicales”. Observando esta distribución (Fig.1.1), podemos ver que las capas tetraédricas están formadas por tres planos: uno formado por los oxígenos basales, otro por los silicios tetraédricos y otro formado por los oxígenos apicales. Sin embargo, la composición de los tetraedros no

siempre es la ideal, ya que el silicio tetraédrico puede estar sustituido en parte por Al^{3+} o Fe^{3+} , generando un déficit de carga variable.

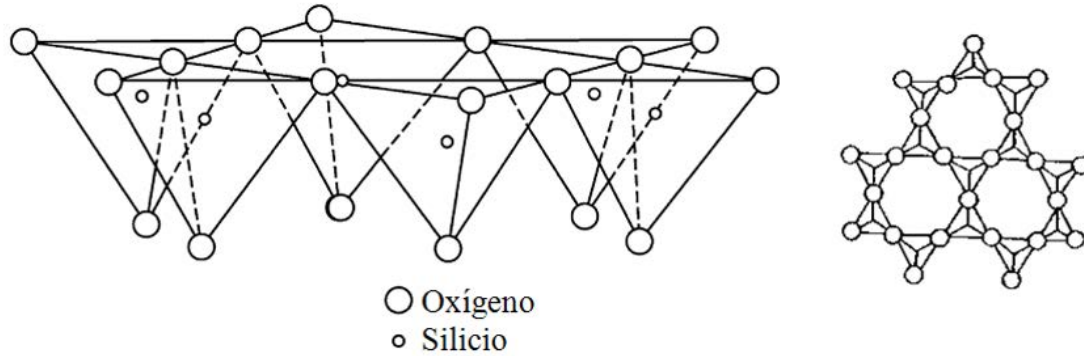


Fig. 1.1. Esquema de una capa tetraédrica. A la izquierda, representación de forma paralela al eje c. A la derecha, representación sobre el plano (001). Modificado de Grim (1953).

Las capas octaédricas están formadas por aniones OH^- que se localizan en los vértices de los octaedros y por diferentes cationes en el centro de los mismos (Fig.1.2). Normalmente, los huecos octaédricos se encuentran ocupados por cationes tanto divalentes como el Mg^{2+} o trivalentes como el Al^{3+} , aunque pueden estar ocupados también por cationes de Fe^{2+} y Fe^{3+} y, más raramente, por otros cationes tales como Li^+ , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o Ti^{4+} . En función del grado de ocupación de las posiciones octaédricas, se puede hablar de arcillas trioctaédricas o dioctaédricas, siendo el primer caso aquel en el que todas las posiciones están ocupadas, predominantemente por Mg^{2+} , y el segundo caso aquel en el cual sólo dos tercios de las posiciones octaédricas están ocupadas, predominantemente por Al^{3+} .

Estas dos capas previamente descritas se unen compartiendo los oxígenos apicales de las capas tetraédricas, de tal manera que los grupos OH^- quedan en el centro de los hexágonos formados por los oxígenos apicales (Fig.1.3). La unión de las capas tetraédrica y octaédrica da lugar a las láminas que constituyen la unidad estructural de estos minerales.

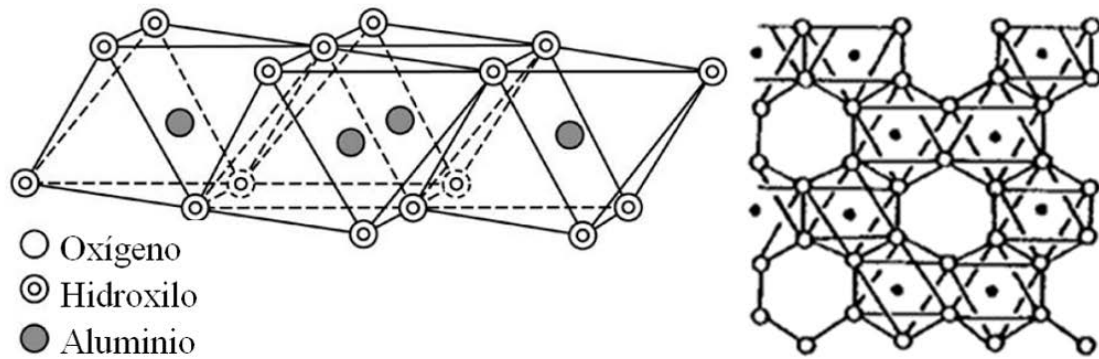


Fig. 1.2. Esquema de una capa octaédrica. A la izquierda, representación de forma paralela al eje *c*. A la derecha, representación sobre el plano (001). Modificado de Grim (1953).

La clasificación de filosilicatos propuesta por el comité de nomenclatura de la AIPEA (Association Internationale pour l'Étude des Argiles) (Guggenheim *et al.*, 2006, 2007) clasifica los filosilicatos en función del tipo de lámina en 1:1 y 2:1. Los filosilicatos de tipo 1:1 (anteriormente también denominados T:O) son aquellos en los que se unen una capa tetraédrica y una octaédrica quedando un plano continuo de grupos OH⁻ en la superficie no compartida de la capa octaédrica. Las láminas se unen por fuerzas de Van der Waals. Cuando en la superficie opuesta de la capa octaédrica se une otra capa tetraédrica de la misma manera, tenemos filosilicatos de tipo 2:1, o T:O:T. Dentro de los filosilicatos tipo 2:1 hay un tipo especial, las cloritas, anteriormente considerados como de tipo 2:1:1 o T:O:T:O, las cuales presentan en su espaciado interlaminaar otra capa octaédrica para compensar la carga de la lámina (Bailey, 1980).

En estos filosilicatos laminares de tipo 2:1, las capas pueden presentar una carga eléctrica debido a 1) sustituciones isomórficas de unos cationes por otros de carga diferente, tanto en posición tetraédrica como octaédrica, y 2) vacantes en la capa octaédrica. En general se trata de déficit de carga que es neutralizada por la entrada de cationes en el espacio interlaminaar. Los cationes interlaminaares pueden ser de diferentes tipos, pudiendo estar hidratados como en el caso de las esmectitas y las vermiculitas, no hidratados como en el caso de las micas, o bien tratarse de una capa octaédrica completa, como en el caso de las cloritas. Los cationes interlaminaares más frecuentes son alcalinos (Na⁺ y K⁺) y alcalinotérreos (Mg²⁺ y Ca²⁺).

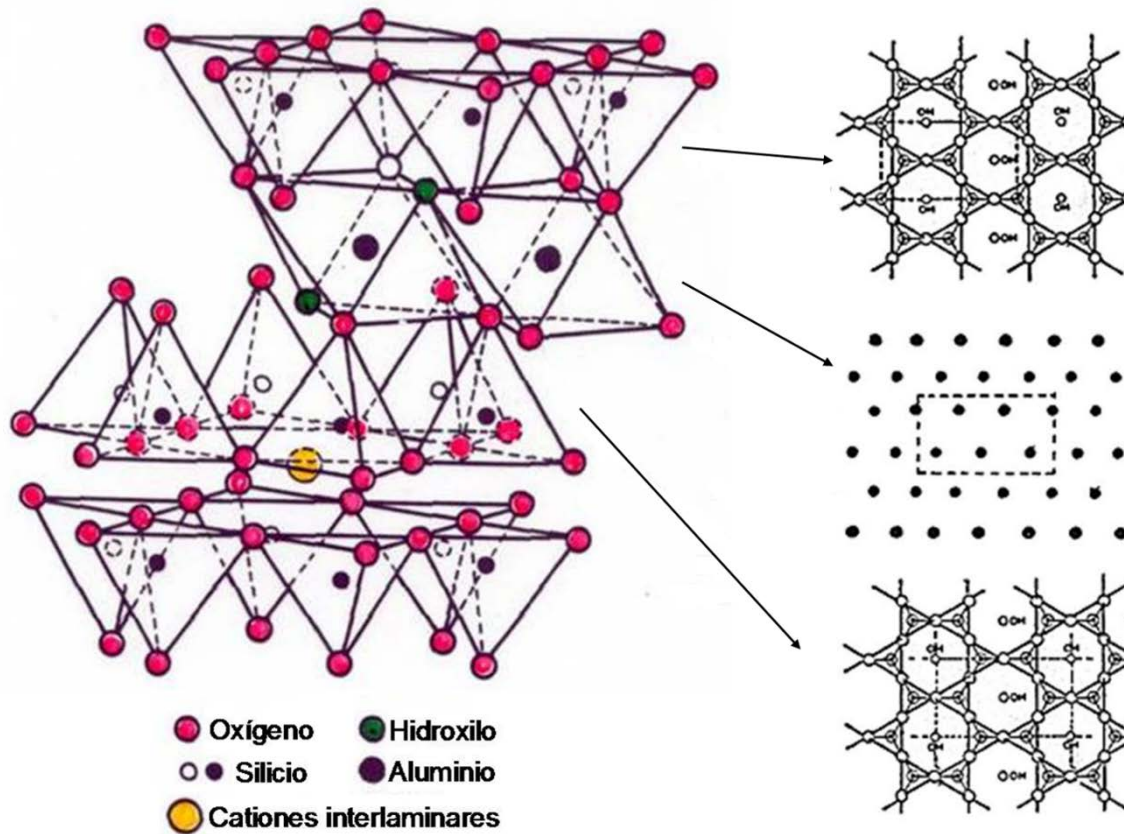


Fig. 1.3. Esquema de una lámina 2:1 formada por la combinación de dos capas tetraédricas y una capa octaédrica. A la izquierda, representación de forma paralela al eje *c* (Modificado de Grim, 1953). A la derecha, proyección idealizada de la capa tetraédrica sobre el plano (001) y distribución de los cationes octaédricos. En línea discontinua, la celda unidad.

La sepiolita y la palygorskita también son filossilicatos, pese a las diferencias estructurales con el resto de minerales de este grupo. La estructura de estos minerales es de tipo 2:1 si bien presentan una modulación de la capa octaédrica que es discontinua en la dirección del eje *b* dando lugar a una estructura con canales paralelos al eje *c* (Fig.1.4). El plano formado por los oxígenos basales es continuo, mientras que los oxígenos apicales sufren inversiones periódicas, dándose éstas cada 8 posiciones octaédricas (tres cadenas tetraédricas) en el caso de la sepiolita y cada 5 posiciones octaédricas (dos cadenas tetraédricas) en el caso de la palygorskita. Estas inversiones periódicas dan lugar a una discontinuidad de la capa octaédrica, generando unos canales internos paralelos al eje *c* que condicionan el hábito fibroso.

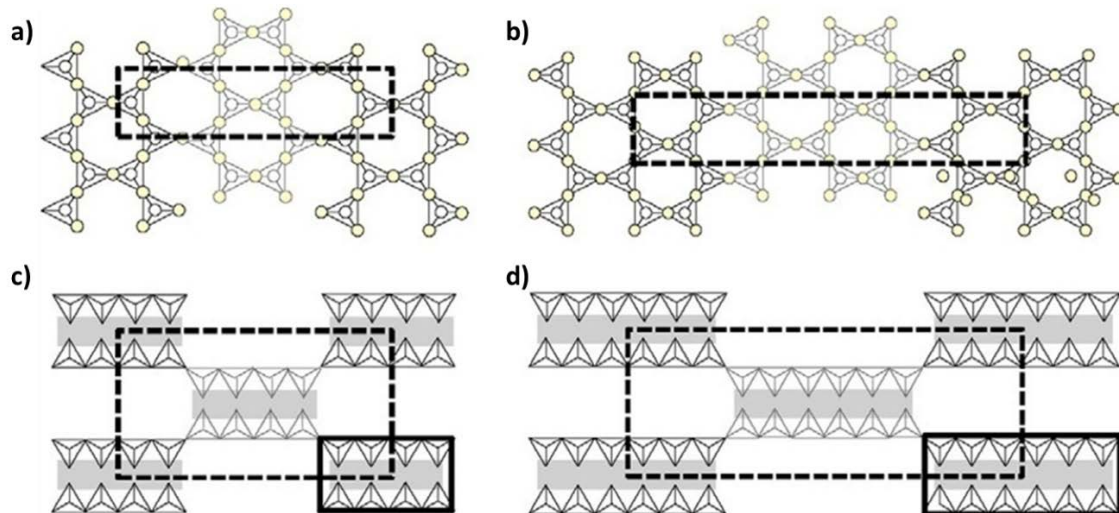


Fig. 1.4. Esquema de las estructuras de palygorskita y sepiolita. a) y b) Representación de su estructura sobre el plano (100); c) y d) Representación de su estructura sobre el plano (001). La capa octaédrica está representada en color gris (Suárez y García-Romero, 2011).

Según las recomendaciones de la AIPEA (Guggenheim et al., 2006, 2007), la clasificación estructural de estos minerales se hace siguiendo los siguientes criterios:

- En primer lugar, se diferencian en función de si su estructura es laminar o modulada.
- Ambos tipos de filosilicatos, sean laminares o modulados, se clasifican a su vez en función de la ocupación de la capa octaédrica, otorgándole esta misma un carácter di- o trioctaédrico.
- Los filosilicatos laminares se clasifican en función del número de capas tetraédricas que presentan en su estructura, pudiendo ser de tipo 1:1 o de tipo 2:1.
- Finalmente, los filosilicatos de tipo 2:1 se clasifican, a su vez, en función de la carga de su lámina así como del tipo de material interlaminares presente.

En la Tabla 1.1 se muestra de manera esquemática la clasificación de los filosilicatos en función de los criterios previamente descritos. Esta clasificación muestra, de manera simplificada, la recomendada por la AIPEA (Guggenheim *et al.*, 2006).

Tipo de láminas	Ocupación octaédrica		GRUPOS y especies			
Estructura planar						
1:1	Dioctaédrica		CAOLÍN (Caolinita, Nacrita, Dickita, Halloysita)			
	Trioctaédrica		SERPENTINA (Lizardita, Berthierina, Amesita)			
2:1	Carga de la lámina (Material interlaminar)	0	Dioctaédrica	PIROFILITA		
			Trioctaédrica	TALCO		
		0.2-0.6 (Cationes de cambio hidratados)	Dioctaédrica	Beidellita, Montmorillonita, Nontronita	ESMECTITA	
			Trioctaédrica	Saponita, Estevensita		
		0.6-0.9 (Cationes de cambio hidratados)	Dioctaédrica	VERMICULITA		
			Trioctaédrica			
		0.6-0.85 (Cationes no hidratados)	Dioctaédrica	ILLITAS	MICAS con interlámina deficiente	
			Trioctaédrica	Wonesita		
		0.85-1 (Cationes no hidratados)	Dioctaédrica	Moscovita, Paragonita	MICAS verdaderas	
			Trioctaédrica	Flogopita, Lepidolita		
		1.8-2 (Cationes no hidratados)	Dioctaédrica	Margarita, Chernykhita	MICAS frágiles	
			Trioctaédrica	Clintonita, Kinoshitalita		
Variable	Dioctaédrica	Donbasita	CLORITAS			
	Trioctaédrica	Clinocloro, Chamosita, Pennantita				
Estructura modulada						
2:1	Dioctaédrica		Palygorskita			
	Trioctaédrica		Sepiolita			

Tabla 1.1. Clasificación simplificada de los filosilicatos (modificada de Guggenheim *et al.*, 2006, 2007).

1.2.2. Arcillas magnéticas

Arcillas magnéticas es prácticamente sinónimo de arcillas trioctaédricas. Las arcillas magnéticas, las cuales representan el objeto de estudio de la presente tesis doctoral, pertenecen tanto al grupo de las esmectitas como a la serie sepiolita-palygorskita. Dentro de las esmectitas trioctaédricas podemos diferenciar saponitas (cuando el origen de la carga es fundamentalmente tetraédrico) y estevensita (cuando el origen de la carga es fundamentalmente octaédrico) (Newman y Brown, 1987).

Todas las arcillas presentan una superficie específica muy alta debido a su pequeño tamaño de partícula y a su morfología laminar. Las arcillas moduladas, además de su pequeño tamaño de partícula y su morfología fibrosa tienen túneles en su interior y canales en superficie, lo que hace que, igualmente, tengan una superficie específica extremadamente alta.

1.2.2.1. Esmectitas trioctaédricas

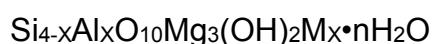
Las esmectitas son filosilicatos laminares de tipo 2:1 y con la característica de que la lámina no es eléctricamente neutra, sino que presenta una carga negativa de entre 0.2 y 0.6 para una fórmula estructural con 11 cargas negativas, es decir por media celda unidad. Esta carga se debe a sustituciones isomórficas que pueden tener su origen tanto en la capa tetraédrica como en la capa octaédrica. La carga laminar negativa resultante de estas sustituciones isomórficas se compensa, principalmente, con la entrada en la interlámina de cationes como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , entre otros. Los cationes interlaminares tienen la capacidad de hidratarse. Tienen mayor avidez por el agua que por las láminas entre las que se encuentran, por lo que las fuerzas de unión entre las láminas son muy débiles. Esto, además, hace que dichos cationes interlaminares sean fácilmente intercambiables por otros, en función de las condiciones del medio. La naturaleza del catión interlaminar influye notablemente en las propiedades de las esmectitas (Christidis, 2006a)

Otra de las características más destacables de las esmectitas, de forma general, es que se trata de “arcillas hinchables”, es decir, aumentan de volumen

con la hidratación. Esto es debido a que el contenido en agua de hidratación de los cationes interlaminares es variable, dependiendo del catión interlaminar y del medio en el que se encuentren. Las esmectitas pueden tener una, dos o más capas de moléculas de agua (Murray, 1999) aumentando paralelamente su espaciado interplanar y pudiendo llegar a delaminarse completamente. El espaciado interlaminar normalmente varía entre 12 y 15.4 Å, dependiendo, como se ha dicho, del catión interlaminar y el estado de hidratación.

En lo que concierne propiamente a las esmectitas trioctaédricas objeto de estudio en este trabajo, el principal catión octaédrico que contienen es el Mg^{2+} . Si partimos de una capa trioctaédrica ideal con tres átomos de Mg, las sustituciones isomórficas que tienen lugar en la capa octaédrica pueden ser por Al^{3+} , Fe^{3+} o, en menor medida, Ti^{4+} , Li^{+} , así como Cr, Ni, Mn en distintos estados de oxidación, etc...Puesto que la mayoría de estas sustituciones isomórficas son por cationes de mayor carga esto lleva consigo la aparición de vacantes octaédricas, disminuyendo el carácter trioctaédrico de las láminas. Las sustituciones isomórficas que se dan en la capa tetraédrica, generalmente, son de Si^{4+} por Al^{3+} , y más raramente por Fe^{3+} . En función de si la carga se origina en la capa tetraédrica o en la capa octaédrica se puede distinguir entre dos minerales. Cuando el origen de la carga está en la capa tetraédrica, el mineral se denomina saponita, mientras que si el origen de la carga está en la capa octaédrica se denomina estevensita (Newman y Brown, 1987). Ambas esmectitas magnésicas cristalizan en el sistema monoclinico, si bien no se ha podido determinar un grupo espacial determinado debido a su complejidad; además son frecuentes las estructuras con apilamiento turboestrático de las láminas 2:1 (Suquet *et al.*, 1975; Brindley *et al.*, 1977; Alietti y Mejsner, 1980; Brindley y Brown, 1980; Eberl *et al.*, 1982).

La saponita es la esmectita trioctaédrica más importante, debido a su abundancia. Se trata de esmectitas trioctaédricas con carga tetraédrica cuya fórmula estructural ideal es:



donde M representa los cationes de la interlámina. El valor de X puede oscilar entre 0.2 y 0.6. El subíndice de M (cationes interlaminares) es X siempre

que se trate de un catión alcalino, mientras que si se trata de un catión alcalinotérreo es $X/2$.

La primera constancia histórica de la utilización de este término es de Svanberg (1840), debido al aspecto jabonoso que presentaba dicho mineral, mostrándose en los análisis químicos que se trataba de un silicato magnésico hidratado. Casi 100 años más tarde, Ross y Kerr (1931) definieron la saponita como un miembro del grupo de la montmorillonita que presentaba un alto contenido en Mg^{2+} . Más adelante, se identificó la estructura de este mineral, y se definió como miembro del grupo de la montmorillonita, estableciendo que el Mg^{2+} reemplazaba al Al^{3+} casi totalmente como catión octaédrico (Ross y Hendricks, 1945), y que tenían lugar reemplazamientos isomórficos de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica (Grim, 1968). Los contenidos en MgO de la saponita pueden variar desde el 23.39% en la saponita de Winnweiler, Alemania (Quakernaat, 1970), hasta el 33.28% en la saponita de Grosslattengrun, Alemania (Weiss *et al.*, 1955).

La esmectita trioctaédrica en la que la carga está originada en la capa octaédrica es la estevensita. El origen de la carga en dicha capa es consecuencia de que parte de las posiciones ocupadas por Mg^{2+} están vacantes. Según las características descritas, la fórmula estructural ideal es como sigue:



donde M representa los cationes de la interlámina. El valor de X puede oscilar entre 0.1 y 0.3. El subíndice de M es $2X$ siempre que se trate de un catión alcalino, mientras que si se trata de un catión alcalinotérreo es X.

La estevensita se llama de tal manera en honor a E.A. Stevens, fundador del Stevens Institute of Technology, después de la descripción y análisis del mineral por Leeds (1873). Faust y Murata (1953) realizaron un estudio sobre muestras de estevensita provenientes de Nueva Jersey, definiendo su estructura general y considerando una fórmula estructural con vacantes octaédricas en vez de sustituciones isomórficas de los cationes octaédricos. Trabajos posteriores como los de Imai *et al.* (1970), Brindley y Brown (1980) y Newman y Brown (1987) definieron el mismo tipo de fórmula estructural para este mineral. Hay muy pocas

referencias bibliográficas de estevensitas puras, entre ellas la de Springfield (EEUU) (Faust *et al.*, 1959) con un contenido en MgO de 27.47%.

Entre estas dos esmectitas magnésicas puede haber diversos términos intermedios. Esto es debido a que es posible que el déficit de carga debido a las sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica puede verse compensado por las sustituciones isomórficas del Mg^{2+} por un catión trivalente en la capa octaédrica (Newman y Brown, 1987). Pese a esto, hay una tendencia generalizada a tener una ocupación octaédrica inferior a 3 para una fórmula estructural con 11 cargas negativas (media celda unidad), por lo que la posibilidad de que esto suceda es muy baja.

1.2.2.2. Sepiolita – Palygorskita

La sepiolita y la palygorskita son filosilicatos de tipo 2:1 con una estructura modulada causada por la inversión periódica de los oxígenos apicales. Estas inversiones periódicas se dan cada 8 posiciones octaédricas en la sepiolita y cada 5 posiciones octaédricas en la palygorskita. En la clasificación de los filosilicatos modulares, se considera que la palygorskita tiene un carácter dioctaédrico (20% de las posiciones octaédricas vacantes) y la sepiolita un carácter trioctaédrico (100% de posiciones octaédricas ocupadas), lo cual viene condicionado porque la primera tiene como cationes octaédricos tanto Al^{3+} como Mg^{2+} , mientras que la segunda únicamente tiene como catión octaédrico Mg^{2+} .

La palygorskita, tal y como se ha dicho anteriormente, representa el extremo más dioctaédrico de los filosilicatos modulares, y presenta una fórmula estructural ideal como la que sigue:

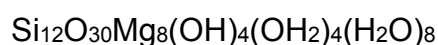


Este mineral fue descrito por primera vez por Savchenkov (1862) en la región de Palygorskaja (Rusia). Durante un tiempo, dicho nombre coexistió con el de attapulgita (de Lapparent, 1936), hasta que en 1971 el comité de nomenclatura de la Clay Minerals Society aprobó el nombre palygorskita debido su uso precedente (Bailey *et al.*, 1971). La palygorskita presenta unos contenidos en MgO que pueden variar enormemente, comprendidos entre 2.33 y 22.9%

(Suárez y García-Romero, 2011), estando inversamente relacionado con el contenido en Al_2O_3 . Esto hace que se pueda diferenciar entre diferentes tipos de palygorskita (Suárez *et al.*, 2006, 2007): palygorskita de tipo I o palygorskita ideal, palygorskita de tipo II (palygorskita ordinaria), palygorskita de tipo III o palygorskita magnésica. Posteriormente se añadió a esta clasificación un cuarto tipo, la palygorskita alumínica (Suárez y García-Romero 2011).

La estructura de la palygorskita fue descrita por primera vez por Bradley (1940), determinando una estructura monoclinica perteneciente al grupo espacial $C2/m$. A lo largo de los años se han realizado diversos estudios profundizando en dicha estructura, partiendo de la estructura propuesta por Bradley (1940), proponiéndose grupos espaciales monoclinicos y rómbicos (Preisinger, 1963; Zvyagin *et al.*, 1963; Drits y Sokolova, 1971). Christ *et al.* (1969) y Chisholm (1990, 1992) realizaron una serie de estudios comparativos entre diferentes palygorskitas, observando que las había tanto con estructura monoclinica como con estructura rómbica, pudiéndose presentar de forma aislada o como una combinación de ambas fases en diferentes proporciones. Este último autor (Chisholm, 1990), destacó que todas las muestras de palygorskita pueden diferenciarse inequívocamente como tal a través de sus difractogramas de Rayos-X, pero sin embargo son todos diferentes, presentando un número diferente de reflexiones, así como variaciones en su posición e intensidades relativas. Pese a los numerosos estudios realizados en torno a la estructura del mineral, los refinamientos de la misma realizada hasta la fecha (Artioli y Galli, 1994; Artioli *et al.*, 1994; Chiari *et al.*, 2003; Giustetto y Chiari, 2004; Post y Heaney, 2008) no son del todo convincentes lo que hace necesario profundizar en su estudio (García-Rivas *et al.*, 2017).

La sepiolita representa el extremo trioctaédrico de los filosilicatos modulados en el cual todas las posiciones octaédricas están ocupadas por Mg^{2+} , con una fórmula estructural ideal:



Este mineral fue nombrado de esta manera por Glocker (1847), utilizando la palabra de origen griego *sepion* (concha interna de las sepias de una densidad muy baja) y *lithos* (piedra), debido a la baja densidad aparente del mineral. Los primeros estudios respecto a su estructura fueron realizados por Migeon (1936), Nagy y Bradley (1955), Brauner y Preisinger (1956) y Preisinger (1959) y, a diferencia de la palygorskita, no presenta discrepancias al respecto de la misma, existiendo acuerdo sobre su grupo puntual: *Pncn*. En lo concerniente a su composición química, la sepiolita presenta unos contenidos de MgO situados entre el 13.48% y el 32% (Suárez y García-Romero, 2011) y unos contenidos de Al₂O₃ que pueden llegar a ser del 8.9% (Rogers *et al.*, 1956), aunque en un 88% de las referencias bibliográficas este contenido es inferior al 4% (Suárez y García-Romero, 2011). El contenido en estos dos óxidos es muy importante, ya que el mismo establece un criterio discriminatorio para poder diferenciar entre dos tipologías de sepiolita: sepiolita y sepiolita alumínica (García-Romero y Suárez, 2010).

En muchas ocasiones la sepiolita y la palygorskita presentan composiciones químicas próximas, sin que exista un límite composicionales entre ellas, tal y como se puede observar en diversos estudios (García-Romero y Suárez, 2009 y 2010). La continuidad composicional es debida a la existencia de una serie polisomática continua entre ambos minerales, representando los términos puros sepiolita y palygorskita los extremos de dicha serie (Suárez y García-Romero, 2011, 2013), lo cual explicaría hechos ampliamente observados como la habitual coexistencia de ambos minerales en la naturaleza. De acuerdo a esta teoría, la estructura modulada de estos filosilicatos está formada por polisomas de uno u otro mineral (Fig.1.5) en diferentes proporciones. La proporción en peso que representan estos polisomas, así como el orden en su distribución, determinan que, utilizando técnicas de difracción de rayos X, difracte como sepiolita, como palygorskita o ambos minerales, a pesar de que pueda tratarse de términos intermedios.

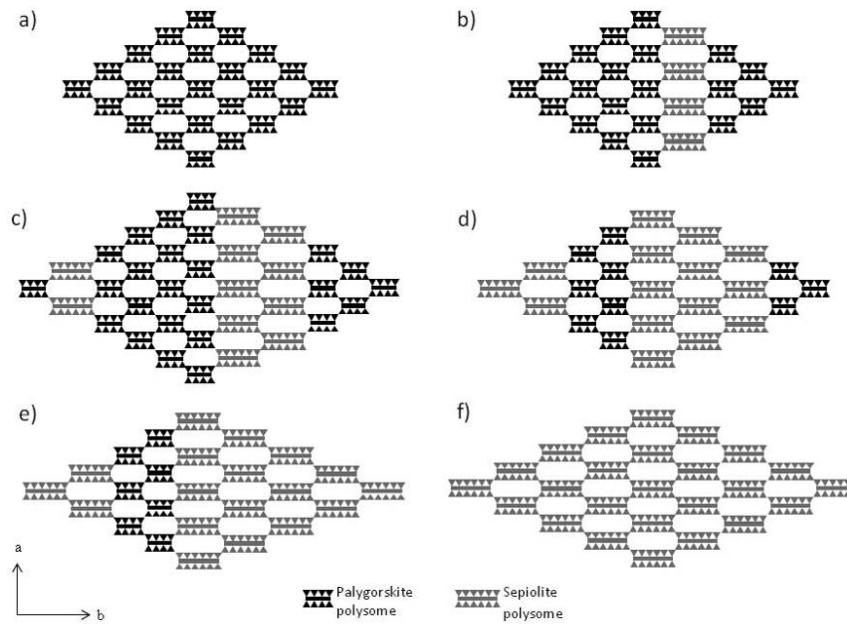
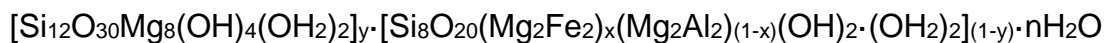


Fig.1.5. Esquema estructural de la serie polisomática continua de sepiolita-palygorskita: a) palygorskita; b) palygorskita con una pequeña proporción de polisomas de sepiolita; c) palygorskita con polisomas de sepiolita; d) sepiolita con polisomas de palygorskita; e) sepiolita con una pequeña proporción de polisomas de palygorskita; f) sepiolita (Suárez y García-Romero, 2013).

En lo concerniente a la fórmula estructural de estos minerales, las mismas autoras (Suárez y García-Romero, 2013) propusieron la siguiente, de acuerdo a la propuesta por Ferraris *et al.* (2008) para las series polisomáticas:



Los valores de X e Y necesarios para la obtención de esta fórmula se obtienen del diagrama ternario representado en la Fig.1.6. Hay que recalcar que, según las autoras, este diagrama se basa en la suposición de que el Fe^{3+} , como catión dioctaédrico, ocupará siempre posiciones octaédricas en los polisomas de palygorskita.

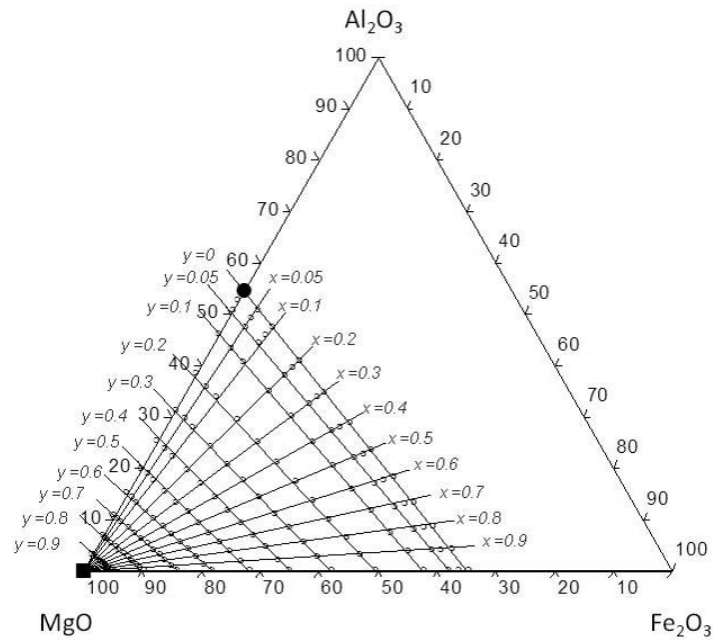


Fig. 1.6. Diagrama ternario para el cálculo de los valores X e Y de la serie polisomática continua de sepiolita – palygorskita en función al contenido en MgO, Al_2O_3 y Fe_2O_3 (Suárez y García-Romero, 2013).

1.2.2.3. Génesis

La génesis de las arcillas magnéticas es altamente compleja, si bien está aceptado que estos minerales se forman principalmente en medios lacustres evaporíticos, localizados en zonas áridas o semiáridas, con unas condiciones de salinidad, pH alcalino y relaciones de Si / Mg determinadas. Estas condiciones óptimas para la precipitación de este tipo de arcillas en cuencas sedimentarias se pueden alcanzar mediante dos procesos determinados: procesos de precipitación directa, desde fluidos hidrotermales o evaporíticos, y procesos de transformación de las fases minerales preexistentes, tanto de disolución – precipitación como en estado sólido. Estos procesos de formación hacen que las arcillas magnéticas aparezcan en medios tan diversos como lagos evaporíticos, depósitos marinos, suelos, venas hidrotermales,...

La precipitación de la sepiolita se da bajo condiciones que han sido ampliamente discutidas en las referencias bibliográficas. Estas condiciones se han comprobado realizando experimentos de síntesis de sepiolita con unos

resultados semejantes, como se puede ver en los trabajos recogidos por Galán y Pozo (2011).

Siffert y Wey (1962) realizaron una serie de experimentos consistentes en la evaporación de soluciones con unas relaciones de elementos químicos determinadas en las cuales variaban el pH. Estos experimentos permiten observar que la sepiolita comienza a precipitar a un pH de 8.5, aunque si el pH aumenta a 9 se da la precipitación de esmectita y talco, pudiendo llegar a darse la precipitación de brucita a pH 10. Estos resultados permiten observar que tiene lugar un aumento del Mg^{2+} en los precipitados sólidos según aumenta el pH de la solución.

Wollast *et al.* (1968) sintetizaron sepiolita en el laboratorio mediante un proceso de evaporación de agua marina en el cual se controlaron tanto el pH como el contenido en sílice. La sepiolita comienza su precipitación a valores de $pH > 8.2$, estando la actividad del Mg^{2+} , OH^- y SiO_2 gobernada por la constante de equilibrio $k = (a^{16}_{H+}) / (a^8_{Mg^{2+}} + a^{12}_{SiO_2(aq)}) = 10^{-75.12}$. Esto implica que la sepiolita se forma a altas relaciones de $a_{Mg^{2+}} / a^2_{H+}$ cuando la actividad de la sílice es baja y a bajas relaciones de $a_{Mg^{2+}} / a^2_{H+}$ cuando la actividad de la sílice es alta. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Christ *et al.* (1973). Otra de las condiciones observadas por estos autores para la precipitación de la sepiolita es que ni en la solución ni en las fases reactivas debe haber una presencia abundante de aluminio, lo cual es tenido en cuenta por otros autores (Starkey y Blackmon, 1979; Jones, 1983; Webster y Jones, 1994; Birsoy, 2002).

La Iglesia (1978) realizó unos experimentos similares a los realizados por Siffert y Wey (1962), sintetizando la sepiolita mediante procesos de precipitación homogénea. En estos experimentos se puede observar que el grado de cristalinidad, el tamaño de grano y la estabilidad de la sepiolita aumentan de manera conjunta con el pH de la solución, siempre en función de la actividad de la sílice.

Jones (1986) propuso un diagrama de estabilidad para la sepiolita, estevensita y kerolita (Fig.1.7). Según este diagrama la estabilidad de estos minerales depende de la salinidad, del pH y de la concentración de Mg. La precipitación de la estevensita ocurre en condiciones de alta salinidad, mientras

que la kerolita y la sepiolita se forman en condiciones menos salinas. Las altas relaciones Si / Mg favorecen la precipitación de la sepiolita en detrimento de la kerolita, en oposición a los experimentos de Siffert y Wey (1962). Como se puede observar en el diagrama de estabilidad, las condiciones de estabilidad de la sepiolita están limitadas a soluciones con concentraciones de $\log (a_{Mg^{2+}} / a_{H^+}^2)$ comprendidas entre 12.5 y 16.1 y de $\log (a_{Na^+} / a_{H^+})$ comprendidas entre 2 y 1.

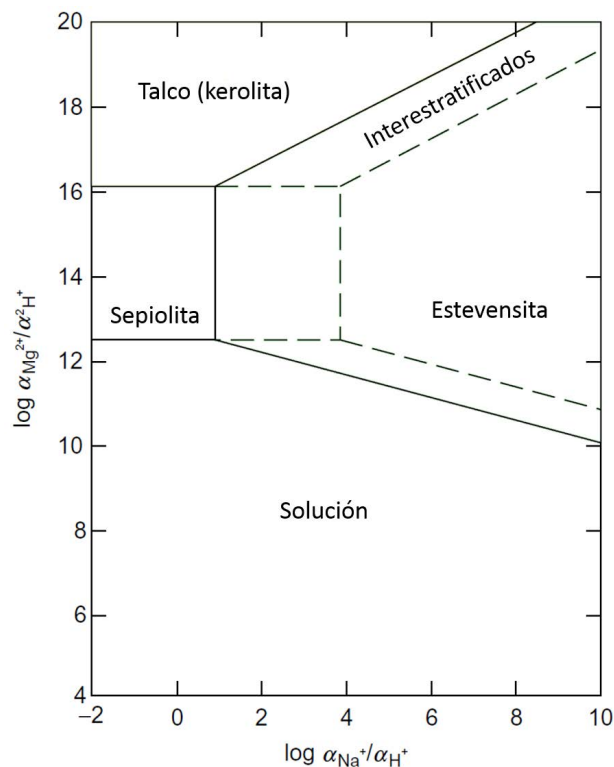


Fig.1.7. Diagrama de estabilidad de Jones (1986).

Jones y Galán (1988) observaron que la formación de la sepiolita depende de diversos parámetros físico – químicos. La formación de la sepiolita tiene lugar, preferiblemente, en condiciones de pH entre 8 y 9.5, con salinidad moderada y un valor de pCO_2 bajo. Webster y Jones (1994) observaron que la precipitación de la sepiolita en medios lacustres ocurre en condiciones de salinidad moderada, mientras que la precipitación de las esmectitas magnésicas ocurre en aguas más profundas y más salinas, cuando el aporte detrítico es mayor. La palygorskita, de acuerdo a estos autores, se forma en condiciones intermedias.

Los cálculos termodinámicos realizados por Birsoy (2002) muestran diferentes diagramas de estabilidad de la sepiolita y de la palygorskita y su asociación con otros minerales a temperaturas de 25°C en un sistema que contiene siete componentes (MgO, CaO, Al₂O₃, SiO₂, H₂O, CO₂ y HCl) (Fig.1.8, Fig.1.9, Fig.1.10). Sus experimentos muestran que si una solución tiene poca o nula actividad de aluminio ($\log [a_{\text{Al}^{3+}} / (a_{\text{H}^+})^3] < 7.5$), al igual que los experimentos Wollast *et al.* (1968), se da la precipitación directa de sepiolita, disminuyendo según aumenta la relación de actividad. La precipitación directa de la sepiolita se potencia en soluciones muy ricas en sílice ($\log [a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}] \geq -4.75$), mientras que en soluciones pobres en sílice, la sepiolita requiere un pH mayor del que requiere la palygorskita.

Deocampo (2005) estudió el papel que juega el CO₂ acuoso en la precipitación de silicatos magnésicos en medios evaporíticos. Los cálculos realizados por este autor muestran que la $p\text{CO}_2$ afecta significativamente al pH del medio, por lo que afecta en gran manera a la estabilidad y posibilidad de precipitación de las arcillas magnésicas. La relación entre estos dos parámetros es inversa, por lo que a mayores valores de $p\text{CO}_2$ se tienen unas condiciones cada vez más ácidas, lo cual previene la precipitación de ambos minerales. Este mismo autor (Deocampo, 2015), determinó que la precipitación de la sepiolita se da en medios lacustres alcalinos cuando el contenido en sílice es alto y el de magnesio es significativo, careciendo de contenidos significativos en aluminio y hierro así como de aportes detríticos.

Baldermann *et al.* (2018) realizaron experimentos utilizando agua marina modificada así como soluciones de MgCl₂ con diferentes relaciones Si / Mg a temperaturas de 25°C. En estos experimentos se observa que únicamente una sepiolita aluminica precipitó, sugiriendo un fuerte control cinético y una dependencia del pH a temperatura ambiente. Estos autores también observaron que la velocidad de nucleación de los precipitados sepiolíticos depende fuertemente del pH, siendo ésta entre una y dos magnitudes inferior para valores de pH inferiores o iguales a 8 que para valores de pH comprendidos entre 8.5 y 9.5.

1. Introducción, antecedentes y objetivos

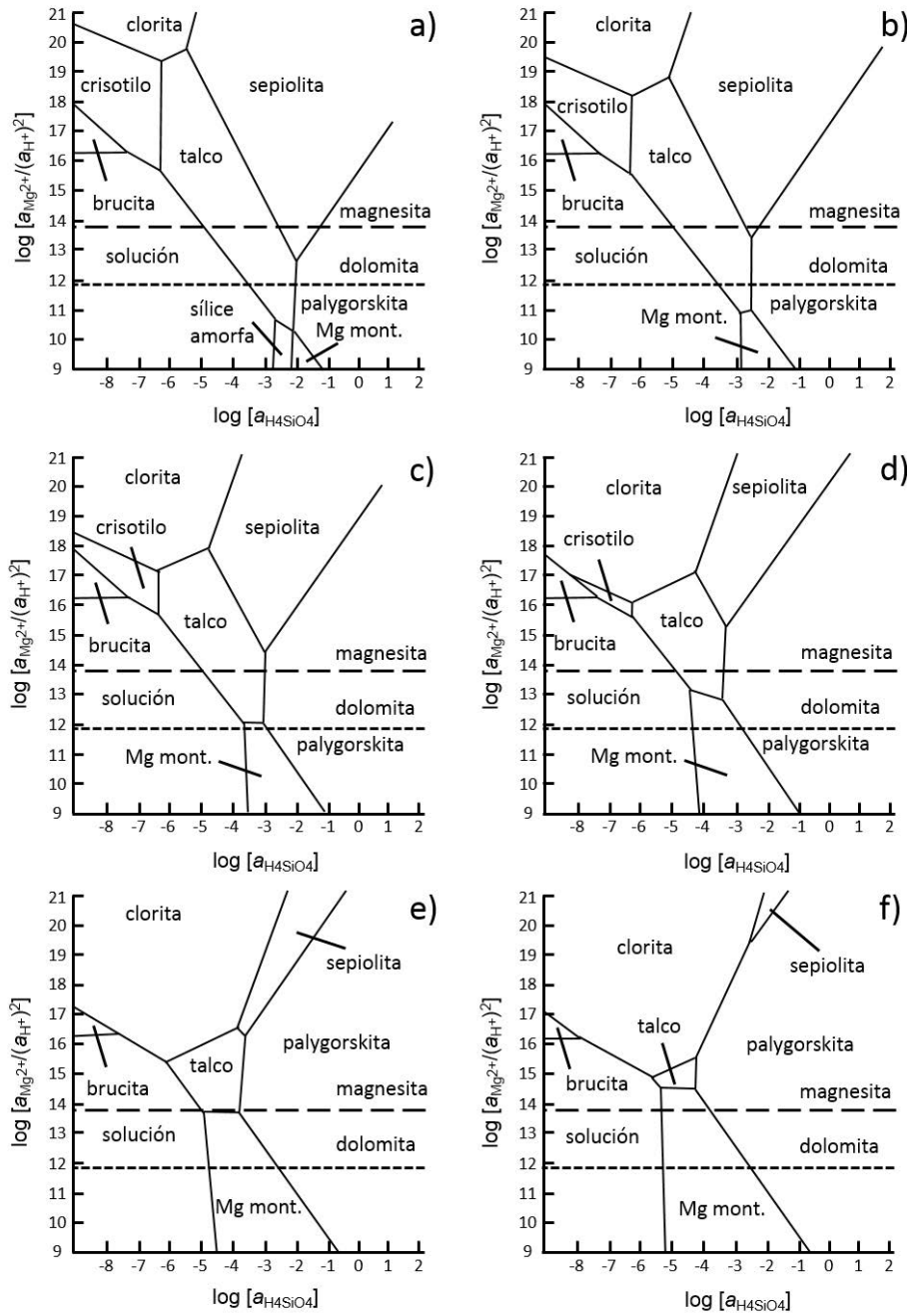


Fig.1.8. Diagrama de fase para 25°C y 1 bar con $\log a_{H_2O} = 1$, $\log a_{CO_2} = -3.5$, y $\log [a_{Ca^{2+}}/(a_{H^+})^2] = 13.06$ y supresión de saponita, kerolita y cuarzo. Los siguientes valores de $\log [a_{Al^{3+}}/(a_{H^+})^3]$ están representados: a) 4.5 (un valor bajo arbitrario); b) 5.5 (5.61 saturación de la pirofilita + sílice amorfa); c) 6.5 (6.38 para la saturación de caolinita + sílice amorfa); d) 7.5 (7.2 para la saturación de caolinita + pirofilita); e) 8.5 (8.35 para la saturación de pirofilita + cuarzo); f) 9.2 (8.98 para la saturación de gibsita). Las líneas de saturación de la magnesita y la dolomita están representadas como líneas discontinuas (Birsoy, 2002).

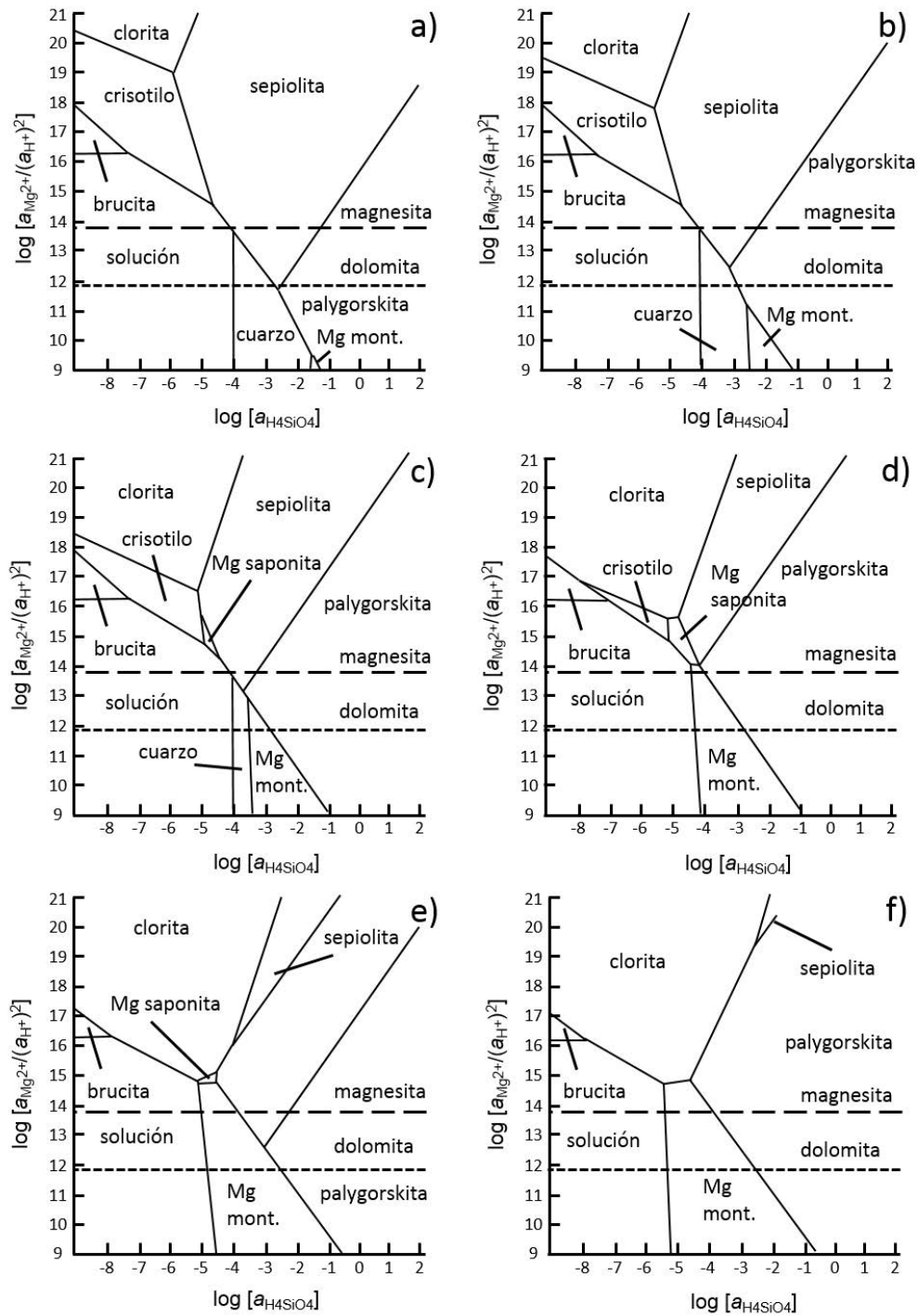


Fig.1.9. Diagrama de fase igual que en la Fig.1.8, pero suprimiendo talco, kerolita y sílice amorfa (Birsoy, 2002).

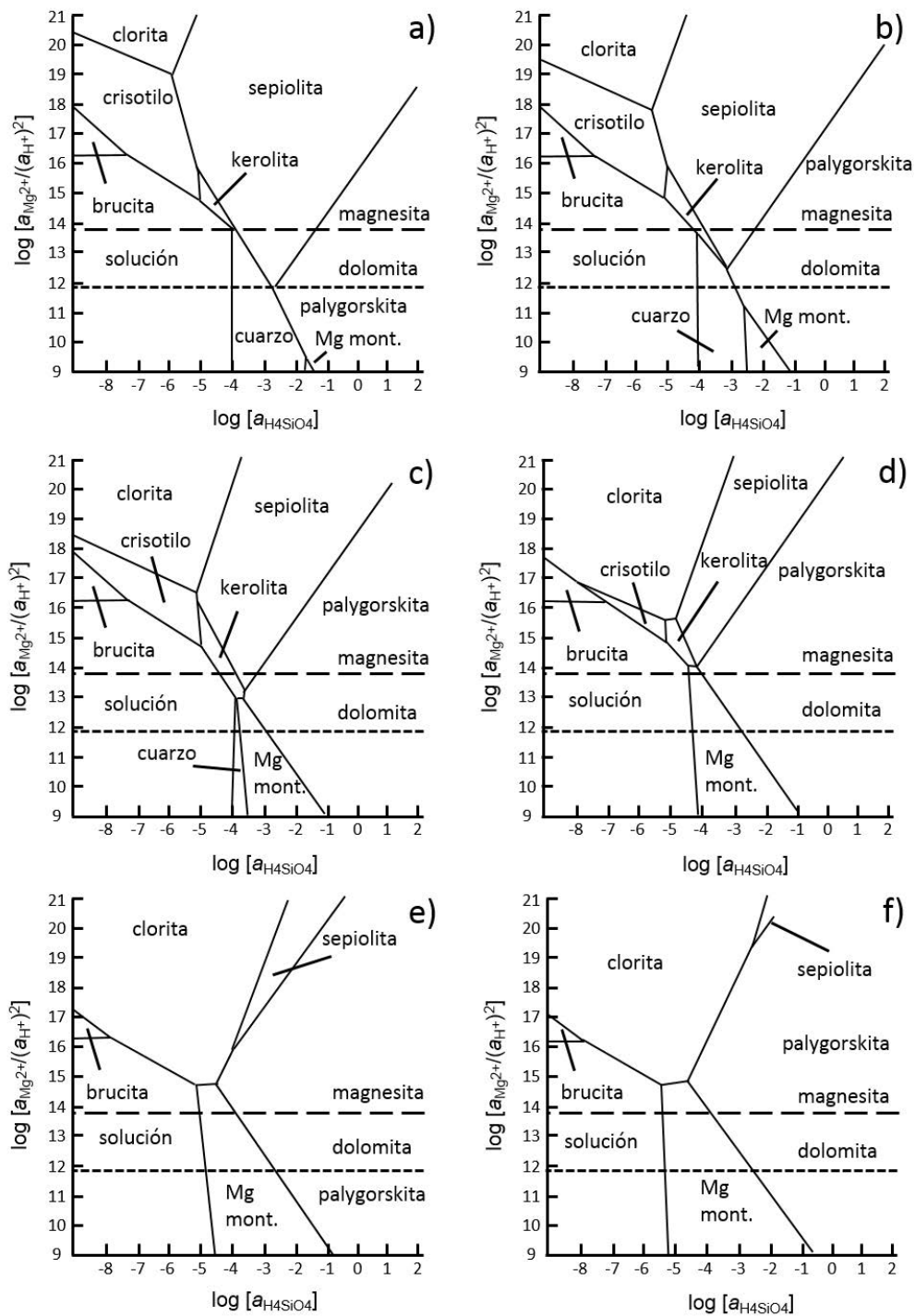


Fig.1.10. Diagrama de fase igual que en la Fig.1.8 y en la Fig.1.9, pero suprimiendo talco, saponita y sílice amorfa (Birsoy, 2002).

La descripción de los diversos experimentos realizados a nivel histórico para la obtención de la sepiolita permite sintetizar las condiciones a las cuales se forma este mineral. La precipitación de la sepiolita tiene lugar en unas condiciones normales de presión y temperatura, en medios alcalinos (baja $p\text{CO}_2$), con un pH que oscila entre valores de 8 y 9.5, condiciones de salinidad medias y una actividad suficiente tanto de la sílice como del magnesio. El aluminio ha de estar ausente en la solución o tener una actividad muy baja.

La influencia de la salinidad en la precipitación de la sepiolita ha sido estudiada por diversos autores, entre los cuales ya se ha mencionado a Jones (1986), el cual indicó que la precipitación de la sepiolita se da en medios de menor salinidad que la estevensita. Khoury (1982) indica que las condiciones a las cuales se forma la sepiolita son de salinidad baja, sin condiciones evaporíticas muy fuertes, mientras que los interstratificados kerolita / estevensita encontrados en el desierto de Amargosa requieren de condiciones evaporíticas más severas y, por ende, de una mayor salinidad para su formación. Los estudios realizados por Darragi y Tardy (1987) indican que en lagos muy salinos tiene lugar la precipitación tanto de estevensita como de aragonito, mientras que no se da precipitación de sepiolita, por lo que un alto grado de salinidad actúa como un inhibidor de su formación. El estudio de Hay *et al.* (1995) realizado mediante el estudio de $\delta^{18}\text{O}$ indica que las condiciones de alta salinidad favorecen la precipitación de estevensita, condiciones intermedias la de sepiolita y condiciones de baja salinidad la de kerolita.

Es interesante mencionar una interpretación respecto a la formación de la sepiolita en contraste con las previamente descritas, las cuales se centran en la precipitación directa de la sepiolita a partir de soluciones con iones disueltos en ellas. Otros autores indican que la sepiolita también puede formarse a partir de sílice coloidal en ambientes ricos en Mg^{2+} , generándose un silicato magnésico hidratado que actúa como precursor de la misma al ser depositado sobre un soporte mineral, formándose la sepiolita en periodos de sequía (Leguey *et al.*, 1985; Williams *et al.*, 1985; Pozo *et al.*, 1990). Este precursor podría tratarse de un silicato magnésico como el descrito por Spinthaki *et al.* (2018), ya que la relación Mg / Si de uno de sus precipitados minerales es semejante a la relación Mg / Si que se encuentra en la sepiolita.

Al igual que en el caso de la sepiolita, hay multitud de referencias sobre las condiciones bajo las cuales tiene lugar la precipitación de la palygorskita, como las recogidas por Galán y Pozo (2011). Al contrario que en el caso de la sepiolita, existen dos posibilidades respecto a la formación de la palygorskita. Por un lado, diversos autores indican que la formación de la palygorskita ocurre a partir de precursores alumínicos, mientras que otros autores indican que se da por la precipitación directa de las soluciones.

Los estudios realizados por Trauth (1977) y Weaver y Beck (1977) establecieron que los ambientes en los cuales tiene lugar la formación de la palygorskita se caracterizan porque tienen una cantidad suficiente tanto de sílice como de Mg^{2+} en solución y un pH que oscila entre valores de 8 y 9. En estas condiciones, el Mg^{2+} entra en la capa octaédrica de la esmectita precursora, produciendo una distorsión que da lugar a la inversión de los tetraedros y a la formación de la palygorskita. Según Weaver y Beck (1977) la estabilidad de las fases a 25°C depende de la actividad de la sílice y del Mg^{2+} , al igual que del pH, para concentraciones de aluminio de $\log [Al(OH_4)^-] = -5.5$.

Velde (1985) explica que las reacciones existentes entre los diferentes silicatos alumínicos y los elementos presentes en la solución, especialmente la sílice y el Mg^{2+} , son fundamentales en la génesis de la palygorskita. Si se tienen unas condiciones de alta actividad tanto de la sílice como del Mg^{2+} al igual que la presencia de un ión relativamente insoluble, como el Al^{3+} , se potencia la disolución del precursor alumínico que daría lugar a la palygorskita en un periodo relativamente rápido mediante procesos de disolución – precipitación.

Birsoy (2002), como se dijo en el apartado relativo a la génesis de la sepiolita, realizó diagramas de estabilidad experimentales para temperaturas de 25°C y siete componentes (MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O , CO_2 y HCl) (Fig.1.8, Fig.1.9, Fig.1.10). Cuando la fase silíceica dominante es el cuarzo, no ocurre la precipitación directa de la palygorskita, sino que su génesis se da a partir de diferentes precursores tales como el cuarzo, esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas. Cuando la sílice amorfa es la fase silíceica dominante, a bajos valores de pH no tiene lugar la precipitación directa de la palygorskita, sino que se forma a partir de la sílice amorfa y de las esmectitas dioctaédricas. Estos

procesos de formación de la palygorskita se dan cuando la actividad del aluminio ($\log [a_{\text{Al}^{3+}} / (a_{\text{H}^+})^3]$) se sitúa en valores que van de 4.5 a 9.2.

Uno de los primeros experimentos de los que se tiene conocimiento respecto a la precipitación directa de la palygorskita a partir de una solución es el de La Iglesia (1977). Este autor sintetizó palygorskita a partir de una solución rica en sílice, magnesio y aluminio y para un $\text{pH} = 8$, demostrando que la precipitación directa de la palygorskita es un mecanismo factible.

Singer (1979, 1984) establece que la estabilidad de la palygorskita en la solución depende del pH y de la actividad de la sílice y del magnesio. Si las actividades de la sílice y del magnesio son altas y las actividades del aluminio y del hierro son estables, la palygorskita puede ser estable a valores de pH de 6. Sin embargo, si la actividad del magnesio es baja se necesitan valores de pH mayores, superiores a 8.5, así como de una elevada actividad de la sílice para que la palygorskita sea estable. Este modelo es semejante a los propuestos por otros autores como Vanden Heuvel (1966), Singer y Norrish (1974), Watts (1976, 1980), Callen (1977), Hutton y Dixon (1981) y Estéoule-Choux (1984), principalmente para calcretas.

Los cálculos termodinámicos de Birsoy (2002) muestran la precipitación directa de la palygorskita, siendo esta favorecida cuando la actividad de aluminio es baja ($\log [a_{\text{Al}^{3+}} / (a_{\text{H}^+})^3] = 5.5$) y valores de $\log [a_{\text{Mg}^{2+}} / (a_{\text{H}^+})^3]$ comprendidos entre 11 y 13. Cuando la sílice amorfa es la fase silíceo dominante a valores de pH altos se puede dar la precipitación directa de la palygorskita a partir de la solución.

Las condiciones de formación de las esmectitas magnésicas están, como ya se ha visto, relacionadas con las de formación de la sepiolita y la palygorskita. En el caso de estas arcillas, aunque han sido estudiadas por diversos autores, se encuentran menos referencias bibliográficas que en el caso de las arcillas fibrosas.

Los estudios de Jones (1986) muestran que el equilibrio entre la sepiolita, la estevensita y la kerolita dependen de la salinidad de la solución y de la actividad del Mg^{2+} (Fig.1.7). En los medios de alta salinidad se favorece la precipitación de la estevensita, mientras que en medios menos salinos se da la

precipitación de la sepiolita y de la kerolita. Estas interpretaciones concuerdan con las de diversos autores, tanto previos como posteriores, que indican que las esmectitas tienden a ser más magnésicas en las cercanías de los núcleos evaporíticos de lagos localizados en zonas áridas, donde la salinidad es mayor (Tettenhorst y Moore, 1978; Khoury *et al.*, 1982; Spencer, 1982; Jones y Weir, 1983; Webster y Jones, 1994).

La influencia de la salinidad en la formación de las esmectitas magnésicas también fue estudiada por otros autores como Darragi y Tardy (1987) y Hay *et al.* (1995), los cuales han sido referidos en la parte correspondiente a la génesis de la sepiolita. Los resultados de estos autores también concuerdan con Jones (1986), al observar que la precipitación de la estevensita ocurre en unas condiciones evaporíticas fuertes, por lo que la salinidad del medio es alta.

Fiore *et al.* (2001) realizaron una serie de experimentos de alteración hidrotermal de una obsidiana riolítica con soluciones con una concentración variable de magnesio y a diversas temperaturas para observar los mecanismos de formación de las esmectitas magnésicas. La morfología de las esmectitas magnésicas, principalmente saponita, indican una precipitación directa a partir de la solución, la cual está condicionada por la presencia de Mg^{2+} , debido a que este elemento contribuye a la creación de la capa octaédrica (Harder, 1972).

Los experimentos de Birsoy (2002) indican que la saponita precipita cuando la actividad del aluminio ($\log [a_{Al^{3+}} / (a_{H^+})^3]$) es de 5.5 y alcanza su máximo cuando la actividad del aluminio alcanza valores de 7.5. A mayores valores de esta relación, la estabilidad de la saponita disminuye, desapareciendo completamente cuando el aluminio alcanza valores de saturación de la gibbsita.

Furquim *et al.* (2008) estudiaron la precipitación de arcillas magnésicas en un lago salino y alcalino de Brasil. La precipitación directa a partir de las aguas salinas y alcalinas del lago se corrobora por diversas razones, entre las cuales caben destacar el alto pH de las aguas así como la situación de equilibrio o sobresaturación en las arcillas magnésicas (saponita, estevensita y sepiolita) que muestran las aguas más salinas del lago, las cuales se muestran en los diagramas de estabilidad calculado por estos autores (Fig.1.11).

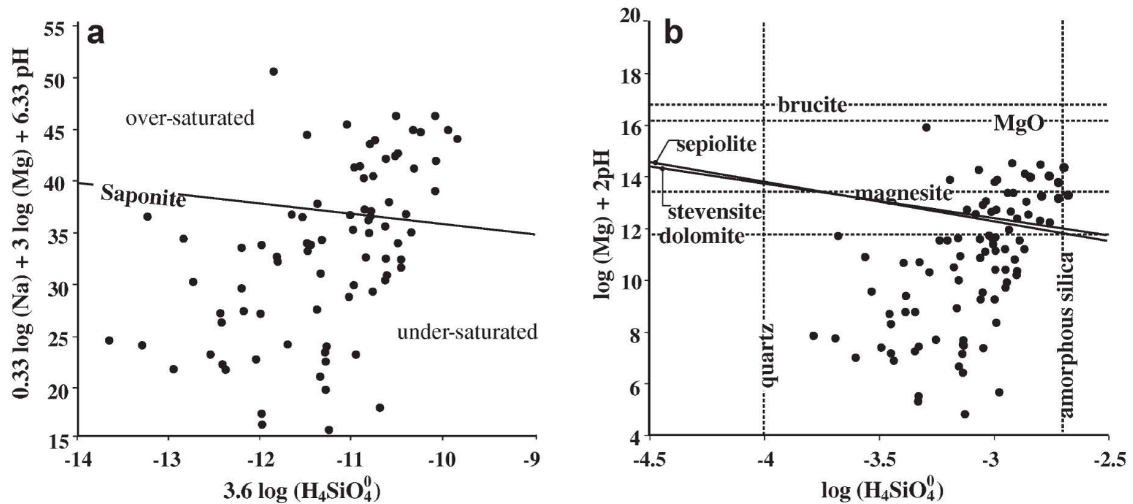


Fig.1.11. Diagramas de estabilidad de Furquim *et al.* (2008).

Deocampo (2015) observó que la precipitación de las esmectitas magnésicas tiene lugar, al igual que en el caso de la sepiolita, en medios lacustres alcalinos con alto contenido en sílice y magnesio. Sin embargo, al contrario que para la sepiolita, en este caso la precipitación de las arcillas magnésicas se da cuando hay presencia de materiales arcillosos detríticos que aportan hierro y aluminio al medio.

Una vez vistas las condiciones necesarias para la precipitación de los diversos tipos de arcillas magnésicas a estudiar, es necesario hablar de los mecanismos por los cuales se alcanzan dichas condiciones óptimas. La circulación de fluidos hidrotermales da lugar a procesos de alteración hidrotermal que enriquecen las aguas en los cationes necesarios para que comience a darse la precipitación directa a partir de la solución. El aporte de materiales detríticos con una composición rica en magnesio y sílice a aguas lacustres de zonas evaporíticas también favorece la precipitación directa de arcillas magnésicas a partir de la solución. Existen otros mecanismos para que se alcancen estas condiciones óptimas como son los procesos de transformación de los minerales preexistentes, los cuales pueden tratarse de mecanismos de precipitación – disolución o bien de procesos de transformación en estado sólido (Fig.1.12). Hay que remarcar que las diferencias entre estos dos tipos de procesos genéticos siguen sin estar claras del todo en muchos de los casos citados. Singer (1979) menciona la dificultad para diferenciar si el origen de las arcillas proviene de una

transformación de los minerales previos o más bien proviene de precipitación directa.

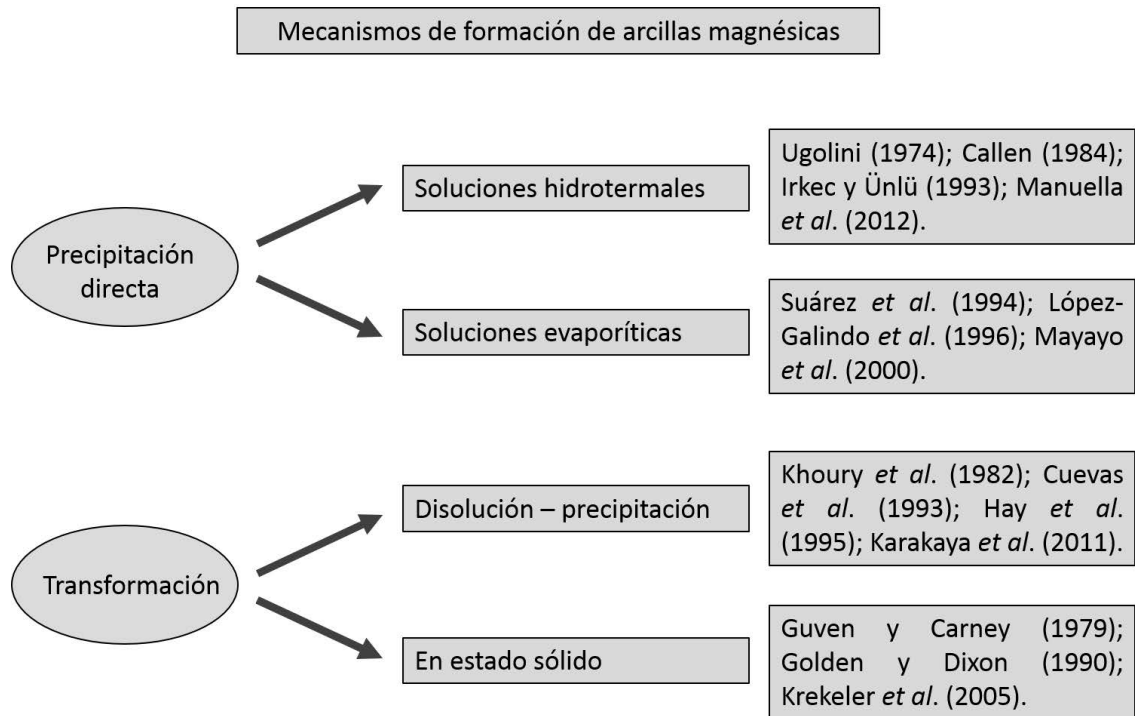


Fig.1.12. Mecanismos de formación de arcillas magnéticas.

La circulación de fluidos hidrotermales produce procesos de alteración hidrotermal, los cuales incluyen los procesos de alteración deutérica originados por gases y vapores después del emplazamiento de rocas piroclásticas (Grim y Güven, 1978). Estos procesos son muy importantes a la hora de la formación de diferentes tipos de arcillas, habiéndose descrito tanto para esmectitas de carácter dioctaédrico (Caballero *et al.*, 1992; Christidis y Dunham, 1997; García-Romero *et al.*, 2005; Christidis, 2006b), esmectitas de carácter trioctaédrico (Ugolini, 1974; Cann, 1979; Thompson, 1983; Aoki *et al.*, 1996; Manuella *et al.*, 2012) como para sepiolitas y palygorskitas (Bonatti y Joensuu, 1968; Callen, 1984; Imai y Otsuka, 1984; Gibbs *et al.*, 1993; Irkec y Ünlü, 1993; Morton *et al.*, 2012; Sánchez-Roa *et al.*, 2016). La génesis de un tipo u otro de arcillas magnéticas está condicionada por la composición química de los fluidos hidrotermales. Este tipo de depósitos presenta una distribución a lo largo de todo

el planeta y, en tiempos recientes, depósitos de este tipo se han localizado en Marte (Poulet *et al.*, 2005; Sun y Milliken, 2015; Michalski *et al.*, 2017).

Los procesos de alteración hidrotermal se pueden separar en dos tipos diferentes principales:

1. Aquellos en los que la fuente de calor del agua está localizada a profundidad y está asociada a cuerpos magmáticos. En estos casos, los procesos de alteración hidrotermal se dan por fluidos que circulan a través de zonas de fractura o fallas. Los depósitos de bentonitas resultantes presentan una morfología alargada o elíptica, la cual suele ser paralela a los ejes de las estructuras (Ddani *et al.*, 2005; Yildiz y Kuşcu, 2007).

2. Aquellos en los que la fuente de calor del agua proviene del enfriamiento de la roca piroclástica. En estos casos, el gradiente térmico entre la roca emplazante y el agua colindante es lo que origina el sistema hidrotermal. Esta clase de alteración se ve favorecida por las altas temperaturas durante el emplazamiento, por eso es común en flujos piroclásticos, ya que su emplazamiento tiene lugar a temperaturas de 300 a 800°C (Cas y Wright, 1988). Estos depósitos suelen ser estratiformes, con potencias que pueden superar los 60 m en una serie de flujos sucesivos, con una extensión limitada en función de las dimensiones del flujo piroclástico (Christidis y Huff, 2009).

El siguiente mecanismo de formación de estos minerales es el de precipitación directa a partir de soluciones evaporíticas. Estos procesos generan depósitos de bentonitas en cuencas continentales, pese a que son más raros que aquellos formados por alteración hidrotermal. Las arcillas magnéticas formadas mediante procesos de este tipo suelen estar acompañadas por sulfatos y carbonatos, ya que se dan en zonas áridas y la tasa de evaporación es alta, y no requieren que el área madre esté formada por rocas piroclásticas ni vulcanoclásticas. La distribución típica de la mineralogía en estas cuencas suele ser la siguiente: en las partes más externas de la cuenca se encuentran principalmente minerales de origen detrítico, mientras que según se avanza hacia facies de centro de cuenca aparecen palygorskitas junto a pequeñas cantidades de esmectitas alumínicas y, en facies centrales de cuenca, se encuentran esmectitas magnéticas junto con sepiolita, para pasar a centro de

cuenca a facies salinas con yeso, sulfatos tipo galuberita-tenardita y finalmente halita (Millot, 1964; Galán, 2006).

La génesis de arcillas magnésicas mediante precipitación directa a partir de soluciones evaporíticas ha sido descrita en diversas zonas a nivel mundial, tales como pueden ser en la Cuenca del Tajo (Doval *et al.*, 1985; Bellanca *et al.*, 1992; Cuevas *et al.*, 1993; Domínguez Díaz *et al.*, 1997; Pozo y Casas, 1999), en la Cuenca de Eskişehir y de Polatli (Turquía) (Ece y Çoban, 1994; Karakaya *et al.*, 2011; Yeniyol, 2014; Kadir *et al.*, 2017), en la Cuenca de Amargosa (EEUU) (Khoury *et al.*, 1982; Hay *et al.*, 1986) y en la Cuenca de Amboseli (Tanzania y Kenia) (Hay *et al.*, 1995). En todas estas cuencas se observan indicios de un origen autigénico de las arcillas magnésicas así como de áreas madre que aportaron el Mg^{2+} necesario para que estas se formaran, salvo en la Cuenca del Tajo.

Los procesos de disolución – precipitación, de los cuales se ha hablado previamente al hablar de las condiciones de formación de la palygorskita, también dan origen a otros tipos de arcillas magnésicas. La génesis de las esmectitas magnésicas mediante este tipo de procesos ocurre normalmente por la disolución de esmectitas dioctaédricas en ambientes lacustres salinos alcalinos. Autores como Mayayo *et al.* (2000) proveen evidencias de que en ciertas cuencas, como la de Calatayud, las esmectitas dioctaédricas presentan un origen detrítico mientras que las esmectitas trioctaédricas tienen un origen autigénico, formadas por procesos de disolución – precipitación a partir de materiales preexistentes, entre los cuales se incluyen las arcillas dioctaédricas. La génesis de la sepiolita y la palygorskita mediante procesos de disolución – precipitación se da por la disolución de minerales como illita y esmectita, tanto di como trioctaédrica (Suárez *et al.*, 1994; López-Galindo *et al.*, 1996; Pozo y Casas, 1999).

Los procesos de transformación en estado sólido han sido descritos por diversos autores, tales como Guven y Carney (1979), Golden *et al.* (1985), Golden y Dixon (1990) y Krekeler *et al.* (2005). Estos autores observaron que es factible la transformación, en estado sólido, de arcillas fibrosas en arcillas laminares.

En el mundo se conocen depósitos de palygorskita con una génesis diferente de la descrita para los demás depósitos. La palygorskita puede generarse mediante procesos pedogenéticos en suelos, ya que favorecen que se alcancen las condiciones óptimas para su formación, como ha sido descrito por diferentes autores (Yaalon y Wieder, 1976; Singer, 1984; Suárez *et al.*, 1989; Botha y Hughes, 1992; Armenteros *et al.*, 1995; Hillier y Pharande, 2008). Otro tipo de depósitos de palygorskita son aquellos generados mediante un proceso de retrabajado sedimentario, concentrando la palygorskita en unas zonas determinadas. Este proceso únicamente se ha observado en ciertos depósitos continentales de palygorskita, los cuales presentan indicios de ser heredados (Mackenzie *et al.*, 1984; Shadfan y Dixon, 1984), así como en algunos depósitos marinos (Pletsch *et al.*, 1996).

En tiempos recientes, se está empezando a considerar la posibilidad de que la precipitación de estas arcillas magnésicas se vea influida por otros factores, entre los cuales se incluye la actividad orgánica del medio (Cuevas *et al.*, 2011; del Buey *et al.*, 2018).

1.2.2.4. Propiedades y Aplicaciones

Las aplicaciones de las arcillas magnésicas, tanto laminares como fibrosas, están relacionadas principalmente con su estructura y composición química, ya que éstas les confieren una serie de propiedades físico – químicas de especial interés.

Las aplicaciones de las esmectitas, según Murray (2006c), están condicionadas por:

- Estructura de tipo 2:1
- Tamaño de partícula muy fino
- Alta carga de la lámina
- Capacidad de cambio de cationes de media a alta
- Alta superficie específica
- Alta capacidad de absorción
- Permeabilidad muy baja

- Capacidad de hinchamiento de media a alta
- Alta viscosidad
- Alta plasticidad
- Tixotropía

De la misma manera, las aplicaciones tanto de la sepiolita como de la palygorskita están condicionadas por unos factores muy semejantes, debido a las semejanzas estructurales entre ambo tipos de minerales (Murray, 2006b):

- Estructura de tipo 2:1
- Partículas fibrosas y de tamaño muy fino
- Carga de la lámina moderada
- Capacidad de cambio de cationes media
- Alta superficie específica
- Alta capacidad de absorción
- Alta viscosidad

- Superficie específica

La estructura de tipo 2:1 que presentan ambos minerales, sea ésta laminar o fibrosa, junto a la morfología y tamaño de los cristales, son unos de los factores determinantes para que estos minerales tengan determinados tipos de aplicaciones. La existencia del espacio interlaminar en el caso de las esmectitas y de los túneles y canales en el caso de la sepiolita y palygorskita, junto con el pequeño tamaño de sus partículas, con espesor de las lámina o sección de las fibras de dimensiones nanométricas, hace que tengan una superficie específica muy alta, lo que da lugar a unas de las aplicaciones principales de estos minerales: la capacidad de absorción y de adsorción. La absorción se da cuando únicamente se produce un proceso físico mientras que la adsorción se da cuando tiene lugar un proceso físico-químico entre las arcillas, el ab/adsorbente, y el material ab/adsorbido, el ab/adsorbato.

Los valores de superficie específica que presentan las arcillas magnésicas son muy altos, estando comprendidos los de la saponita entre 4 m²/g (Kooli y

Jones, 1997) y 139 m²/g (Suárez *et al.*, 2001), los de la estevensita entre 240m²/g (Martin de Vidales *et al.*, 1991) y 392 m²/g (de Santiago Buey *et al.*, 2000), los de la palygorskita entre 49 m²/g (Rusmin *et al.*, 2016) y 268 m²/g (Rusek *et al.*, 2009) y los de la sepiolita entre 77 m²/g y 399 m²/g (Suárez y García-Romero, 2012).

- Capacidad de cambio de cationes

La existencia de cargas negativas de las láminas de estos minerales origina su capacidad de cambio de cationes. Esto es debido a que dichas cargas se compensan con la entrada de distintos iones en la interlámina de las arcillas, los cuales están débilmente ligados, por lo que pueden ser cambiados fácilmente por los iones existentes en soluciones acuosas. El origen negativo de la carga de la lámina de estos minerales puede ser debido a diversos factores. El más importante es la existencia de sustituciones isomórficas dentro de los minerales, como se ha explicado anteriormente, las cuales dan lugar a cargas negativas. La existencia de enlaces insaturados en los bordes y superficies externas, así como la disociación de los grupos hidroxilos accesibles, también pueden generar déficits de carga dentro de los minerales de la arcilla, pese a que son menos habituales debido a su dependencia de las condiciones de pH y actividad iónica.

- Capacidad de hinchamiento

La capacidad de hinchamiento de las esmectitas está originada por la separación de las láminas como consecuencia de la absorción de agua en el espaciado interlaminar. El proceso de hinchamiento depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. Según aumenta la intercalación de capas de agua y la consecuente separación entre las láminas, predominan las fuerzas de repulsión electrostática, pudiendo causar la total disociación de las láminas a causa del hinchamiento. Esto es especialmente importante en el caso de las esmectitas cuyo catión interlaminar es el Na⁺, dando lugar a un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de las propiedades coloidales, mientras que si el catión interlaminar se trata de Ca²⁺ o Mg²⁺, su capacidad de hinchamiento es menor.

- Plasticidad y viscosidad

La plasticidad y la viscosidad de las arcillas son, al igual que otras propiedades previamente descritas, consecuencia de su morfología laminar, pequeño tamaño de partícula y capacidad de intercalar agua entre las partículas. Las moléculas de agua que se intercalan entre las partículas laminares tienen un efecto lubricante, facilitando el deslizamiento de las partículas entre sí. En este caso la capacidad de hinchamiento también es importante. La plasticidad se mide mediante los índices de Atterberg, los cuales dependen de la granulometría, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla en cuestión. La variabilidad de estos límites puede ser muy grande incluso para un mismo mineral, ya que dependen del catión de cambio así como del tamaño de partícula y grado de cristalinidad, siendo estos últimos inversamente proporcionales al límite plástico. Si la cantidad de agua incorporada entre las partículas es más elevada, se alcanza el límite líquido y las partículas pueden liberarse y fluir con un comportamiento viscoso.

- Tixotropía

La tixotropía es la última de las propiedades físico – químicas consideradas de interés de cara a las aplicaciones de las arcillas. Esta propiedad se define como la pérdida de resistencia de un coloide al amasarlo, convirtiéndose en un verdadero líquido, y su posterior recuperación con el tiempo, recuperando la cohesión y el comportamiento sólido. Este comportamiento únicamente lo tienen cuando las arcillas presentan un contenido próximo al límite líquido, mientras que si está en torno al límite plástico, no se da.

Tratamientos de activación

Las arcillas pueden someterse a diferentes tipos de tratamientos de cara a mejorar ciertas propiedades físico – químicas e inclusive generar nuevas propiedades que les confieren un mayor grado de aplicabilidad a la industria denominados tratamientos de activación y dan lugar a los productos de tercera generación a los que aluden Santarén *et al.* (2011). Los tratamientos de activación clásicos son activación ácida, activación básica y pilarización.

La activación ácida de los minerales de arcilla consiste en añadir a estos minerales una disolución con ácido clorhídrico o sulfúrico. La adición de ese tipo de soluciones genera la disolución de algunas impurezas así como el reemplazo de algunos iones y una modificación de la estructura de los minerales de la arcilla. En el caso de las esmectitas, las láminas se abren, aumentando, como consecuencia. La superficie específica, la porosidad, la capacidad de cambio de cationes y la actividad catalítica (Mills *et al.*, 1950; Mendiroz *et al.*, 1987; Vicente Rodríguez *et al.*, 1994; Vicente Rodríguez *et al.*, 1996; Gates *et al.*, 2002; Didi *et al.*, 2009; Madejová *et al.*, 2009; Komadel y Madejová, 2013). En el caso de los minerales fibrosos, se producen una disolución progresiva de la capa octaédrica, con una consecuente disminución del contenido en cationes octaédricos, dando lugar a un incremento de sílice que mantiene la textura fibrosa (Abdul-Latif y Weaver, 1969; González *et al.*, 1989; Vicente Rodríguez *et al.*, 1994; Suárez *et al.*, 1995; Yebra-Rodríguez *et al.*, 2003; Komadel y Madejová, 2013).

Una de las modificaciones más habituales en las esmectitas es la pilarización. Este proceso consiste en la introducción en el espacio interlaminar de un polication muy voluminoso que pasa a un óxido estable después de un proceso de calcinación. Este óxido resultante es lo que se denomina un “pilar”, el cual hace aumentar notablemente el espaciado basal y la superficie específica de las esmectitas, oscilando entre 200 y 500 m²/g (Pergher *et al.*, 1999). La función de los pilares no es únicamente la de aumentar el espaciado interlaminar y la superficie específica, sino que habitualmente tienen una serie de grupos funcionales que les otorgan unas determinadas propiedades catalíticas a las esmectitas modificadas.

Las bentonitas también se pueden someter a un tratamiento sódico. Este tratamiento consiste en el reemplazamiento de los cationes interlaminares por Na⁺, ya que, como se ha visto anteriormente, este catión les confiere un mayor grado de hinchamiento, aumentando el grado de dispersión y mejorando sus propiedades coloidales.

La sustitución de los cationes de la interlámina por cationes orgánicos de cadena larga, generan lo que se denominan como organoarcillas. Estas organoarcillas se transforman y pasan a ser hidrófobas en vez de hidrófilas y

organófilas, aumentando su afinidad por moléculas orgánicas neutras de carácter hidrófobo, lo cual permite su absorción (Lagaly, 1995; Xu *et al.*, 1997).

Actualmente, una de las modificaciones más importantes de las arcillas son las realizadas con el fin de obtener nanocompuestos, los cuales tienen una infinidad de aplicaciones. Este tipo de compuestos están formados por una arcilla y un polímero y se empezaron a desarrollar en los años '60 (Blumstein, 1961, 1965), pero no fue hasta los años '90 que empezaron a tener una mayor relevancia, cuando empezaron a desarrollarse los nanocompuestos arcilla-nylon (Kojima *et al.*, 1993a, b; Messersmith y Giannelis, 1993a; Usuki *et al.*, 1993), los cuales fueron seguidos por los nanocompuestos de arcilla-epoxy (Messersmith y Giannelis, 1993b; Lan y Pinnavaia, 1994). Estos nanocompuestos principalmente se realizaron utilizando arcillas laminares, pero el uso de arcillas fibrosas para este fin es cada vez más importante (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2011; Ruiz-Hitzky *et al.*, 2013).

Aplicaciones

Centrándonos en las aplicaciones concretas de los diferentes minerales considerados, comenzaremos con las bentonitas. Las aplicaciones industriales de estos minerales han sido sintetizadas por diferentes autores, tales como Eisenhour y Brown (2009) y Harvey y Lagaly (2013). Estos últimos autores indican que las mayores aplicaciones de las bentonitas son para la peletización de menas de hierro, para la realización de moldes de fundición y como lodos de perforación de pozos petrolíferos. Otras aplicaciones importantes para las cuales se emplean las esmectitas son en ingeniería, filtración, decoloración y clarificación, como peletizantes de alimentos animales, como camas animales, portadoras de pesticidas y absorbentes de aceites y grasas. Así mismo, presentan muchas más aplicaciones como en los campos de las pinturas, en el de la farmacia, cosmética, lubricantes, aditivos de cementos y morteros, catalizadores, purificación de aguas, cerámicas y muchos más.

La aplicación de las bentonitas en los campos de peletización de menas de hierro y en el de la alimentación animal es debida a su capacidad aglutinante y la capacidad de eliminar el exceso de agua de los productos a tratar. En el caso

de la peletización de las menas de hierro, se utilizan principalmente bentonitas sódicas, ya que son las únicas que forman buenos pelets con las resistencias en verde y en seco requeridas, así como una resistencia mecánica elevada tras la calcinación (Meyer, 1980; Ripke y Kawatra, 2000; Kawatra y Ripke, 2002). En el campo de la alimentación animal, se realizan tratamientos aparte de la peletización, utilizándolos como soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y otros aditivos, haciendo que dichos aditivos permanezcan durante más tiempo en el intestino de los animales para un mayor grado de absorción. Su utilización en este sector también obedece a otra razón, y es la posibilidad de que las esmectitas adsorban toxinas presentes en el organismo de los animales y faciliten su excreción.

El uso de las esmectitas para la realización de moldes de fundición (arenas de moldeo) es debido a su capacidad de conferir a las mezclas utilizadas un carácter plástico y cohesivo. De esta manera se facilita el moldeo y se les da la resistencia suficiente de mantener la forma adquirida después de retirar el molde así como se les proporciona resistencia al estrés térmico que generan los metales fundidos. En este campo se utilizan tanto bentonitas sódicas como cálcicas, pudiendo utilizarse de manera individual o mezcladas, aunque es habitual que las fundiciones tengan mezclas específicas para obtener las mejores propiedades de moldeo posibles (Tartera *et al.*, 1970; Chang y Hocheng, 2001; Said *et al.*, 2018).

En los lodos de perforación, principalmente se utilizan bentonitas sódicas, debido a que se necesitan materiales que sean altamente tixotrópicos y de una alta viscosidad. El papel que juegan los lodos de perforación es variado, encargándose desde la extracción del ripio y de la limpieza del fondo del pozo, lubricación de las brocas de perforación para reducir la fricción con el borde del sondeo, estabilización de las paredes del sondeo e impedir la entrada de fluidos como gas o petróleo en rocas permeables adyacentes.

El uso de las bentonitas en ingeniería está marcado por su viscosidad, tixotropía y por su plasticidad, entre otros, siendo sus aplicaciones muy diversas (Boyes, 1972; Grim y Guven, 1972; Harvey y Lagaly, 2013). Uno de los más llamativos es su uso en la técnica de construcción de muros diafragma, en la cual se utiliza una dispersión bentonítica tixotrópica como revestimiento de la

pared mientras se excava la trinchera. Este revestimiento impide la pérdida o entrada de agua en los materiales colindantes. Posteriormente, la dispersión bentonítica utilizada como revestimiento es reemplazada por cemento, finalizando el proceso de construcción. Este procedimiento puede ayudar a la construcción de muros de hasta 100 m de profundidad y anchuras que pueden llegar a 1.5 m. Otras utilidades de las bentonitas en el campo de la ingeniería son su utilización en la cementación de fisuras y grietas en rocas, de tal manera que absorben la humedad, en la impermeabilización de trincheras,...

Una de las aplicaciones en el campo de la ingeniería más llamativa es su utilización como material de sellado (Cuevas *et al.*, 2006; Karnland *et al.*, 2006; Fernández *et al.*, 2010; Cuevas *et al.*, 2012; Dohrmann *et al.*, 2013; García-Siñeriz *et al.*, 2015; Cuevas *et al.*, 2016; Villar *et al.*, 2018). La idoneidad de estos materiales para su utilización como material de sellado es debido a su alta superficie específica, su gran capacidad de hinchamiento, buena lubricidad, alta impermeabilidad y baja compresibilidad. Su utilización en vertederos convencionales lleva haciéndose mucho tiempo, mezclando los suelos a sus alrededores con bentonitas de cara a evitar la filtración de lixiviados o gases. En tiempos recientes, las esmectitas se utilizan en combinación con geotextiles y geomembranas de cara a mejorar la impermeabilización de los suelos. La utilización de estos materiales como material de sellado de residuos radiactivos es un campo que está cobrando cada vez más en importancia.

La utilización como decolorantes y clarificantes es debida la elevada superficie específica y alta capacidad de absorción y adsorción de las esmectitas y a su capacidad de cambio de cationes, siendo estas propiedades aumentadas notablemente mediante tratamiento ácido. La utilización de las bentonitas, principalmente cálcicas, con este fin es especialmente importante en aceites tanto vegetales como minerales (Christidis *et al.*, 1997; Christidis y Kosiari, 2003). La utilización de bentonitas sódicas se ha realizado históricamente como clarificante de vinos y zumos, con el fin de adsorber proteínas en suspensión y otros coloides orgánicos y después eliminarlos mediante floculación.

El uso de las bentonitas en agricultura está especialmente ligado a su utilización como aditivos en fertilizantes, con el fin de alcanzar las concentraciones óptimas de los elementos que los componen. En los fertilizantes

líquidos, las bentonitas actúan como un agente estabilizador que mejora la capacidad de suspensión de dichos fertilizantes. La utilización de las bentonitas en plaguicidas, herbicidas y pesticidas se realiza con el fin de controlar la distribución efectiva de dichos compuestos, evitar problemas de volatilidad, y evitar concentraciones que puedan suponer problemas de salud (González-Pradas *et al.*, 1999; Fernández-Pérez *et al.*, 2004; Nir *et al.*, 2013).

En el campo de las pinturas las bentonitas se utilizan principalmente como agentes espesantes, así como debido a sus propiedades coloidales y dispersantes (Jones, 1983).

La utilización de las bentonitas en la industria farmacéutica es debido a que son productos que no son tóxicos ni irritantes que, además, no pueden ser absorbidos por el cuerpo humano (Carretero y Pozo, 2009; Khurana *et al.*, 2015). Su utilización es fundamentalmente como productos adsorbentes, estabilizantes, espesantes, aglutinantes, gelificantes y modificadores de la viscosidad. Su principal uso es para preparación de suspensiones tópicas, geles y soluciones, así como en productos de uso oral debido a su capacidad de ralentización de la liberación de determinados fármacos.

La utilización de las esmectitas en lodos terapéuticos es cada vez más importante (Carretero *et al.*, 2010; Pozo *et al.*, 2013; Armijo *et al.*, 2016; Fernández-González *et al.*, 2017). El uso de las esmectitas en este campo está condicionado por su alta superficie específica y su gran capacidad de absorción y de adsorción, por la elevada capacidad de cambio catiónico que presentan, por su plasticidad y buenas condiciones reológicas, así como por su alta capacidad y conductividad calórica.

En la catálisis las bentonitas se utilizan tanto como catalizadores o como soporte de catalizadores (Kooli y Jones, 1997; Khassin *et al.*, 2001; Mata *et al.*, 2007), debido a la elevada superficie específica y a su tipo de centros activos. La utilización en este sentido pasa desde su utilización en la desulfuración de gasolina, el cracking de petróleo, la isomerización de terpenos y purificación e hidrogenación de grasas comestibles, entre muchos otros usos.

La utilización de las bentonitas en el campo de los cosméticos se realiza en forma de aditivo y es debida a la capacidad de hinchamiento de estas, su

tixotropía, su alta capacidad de cambio catiónico así como por sus propiedades gelificantes (Murray, 2006a).

En tiempos recientes, el uso de las esmectitas se ha ampliado notablemente, haciendo imposible una síntesis resumida de dichas aplicaciones. Ejemplos de estos nuevos usos son su utilización con el fin de la inmovilización de enzimas (Gopinath y Sugunan, 2007; Xu *et al.*, 2008; Wicklein *et al.*, 2010), como materiales bactericidas (Zhou *et al.*, 2004; Dizman *et al.*, 2007; Meng *et al.*, 2009; Miyoshi *et al.*, 2010), como adsorbentes de toxinas (Zhou *et al.*, 2005; Jaynes *et al.*, 2007; Dixon *et al.*, 2008), aplicaciones biomédicas (Kim *et al.*, 2009; Long *et al.*, 2009), como nanocompuestos con diversas finalidades (Ishimaru *et al.*, 2003; Ishii *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2013; Bouna *et al.*, 2014).

Las aplicaciones de la sepiolita y de la palygorskita han sido sintetizadas por diversos autores como Galán (1996), Murray (2006b) y, más recientemente, Álvarez *et al.* (2011). Estos últimos autores establecieron una clasificación en función del tipo de producto en serie de generaciones, que van de primera a sexta generación, dependientes del grado de tratamiento de estos minerales y las aplicaciones que tienen en dichos estadios.

Los materiales de primera generación son aquellos que únicamente han sido sometidos a procesos de trituración convencional, molienda y tamizado, siendo utilizados como absorbentes y soportes de diversa índole. Las principales características de estos productos son que son mecánicamente resistentes, son químicamente inertes excepto en medio ácido, no son ni combustibles ni inflamables, y que presentan tanto una alta superficie específica como una alta porosidad. Los campos en los cuales se emplean estos productos de primera generación son muy diversos, tales como lechos de animales (camas de gatos, de aves de corral), absorbentes de agua, aceite, grasas y otros productos químicos, absorbentes industriales, como soporte de químicos empleados en la agricultura y catalizadores, aglutinantes de alimentos destinados a consumo animal y como filtradores de aceites y combustibles.

Los productos de segunda generación de sepiolita y palygorskita son aquellos obtenidos después de someter a dichos minerales a procesos de micronización. Las aplicaciones de estos productos son muy variadas, pudiendo

utilizarse como carga en gomas así como en láminas impermeabilizantes y aislantes del sonido, estabilizadores de emulsiones bituminosas no iónicas,... Una de sus aplicaciones más habituales es como aditivos reológicos tanto en productos de pintura, revestimiento, asfaltos modificados, productos líquidos de alimentación animal, morteros, en hormigones proyectados y en fertilizantes líquidos.

La tercera generación de productos de sepiolita y palygorskita es la caracterizada por un tratamiento orgánico en la superficie, la cual se modifica en función de la polaridad del sistema. La sepiolita se emplea como medio para proveer de propiedades tixotrópicas, de suspensión y resistencia al hundimiento a medios basados en fluidos con una polaridad baja, intermedia – baja, intermedia o alta. Los principales campos en los cuales se emplean los productos de esta generación es en el de las pinturas, tapaporos, revestimientos de asfaltos solventes, tintas, adhesivos, lavado de productos de fundición, sistemas con epoxy y plastisoles. La palygorskita modificada orgánicamente se utiliza también como adsorbente selectivo de contaminantes orgánicos en el tratamiento de aguas.

La cuarta generación de estos productos está marcada por la combinación sinérgica de estos minerales junto a aditivos. Los aditivos suelen ser gomas, polisacáridos y otros productos que mejoren las capacidades de adsorción y reológicas de los minerales. Unas de las aplicaciones de estos productos es en el campo de la construcción, utilizándose como adhesivo de azulejos y baldosas y como diferentes tipos de mortero, ya que tienen la capacidad de retener el agua, y mejorar la trabajabilidad de dichos materiales de construcción, entre otras propiedades.

Los productos de quinta generación son aquellos que han sido sometidos a una modificación química de la estructura para potenciar una serie de propiedades físico – químicas. Estos productos presentan un incremento de la superficie específica, de la porosidad, de las propiedades de sorción, de la capacidad de cambio de cationes, de un mayor número de cationes en la superficie y de una mayor acidez superficial. Las aplicaciones de este tipo de productos pueden ir desde su utilización como carga y soporte de catalizadores, utilizando sílice fibrosa derivada de la sepiolita, hasta aditivos para procesos de

Cracking Catalítico Fluido (Fluid Catalytic Cracking), tal como es el caso de la looughlinita sintética (sepiolita con una cierta proporción de Li octaédrico).

Finalmente, los productos de sexta generación de estos minerales son los nanocompuestos, principalmente aquellos basados en la sepiolita. Estos nanocompuestos se caracterizan por presentar mejores propiedades mecánicas, mejores propiedades térmicas, mejor estabilidad dimensional, mayor resistencia a la ignición, mejores propiedades barrera, mejor capacidad de procesamiento, menor densidad, mejor apariencia física y una mayor capacidad de ser reciclados. Las industrias en las cuales se utilizan estos nanocompuestos son, principalmente, la industria automovilística, la industria de los retardantes de llamas y como materiales barrera en el sellado.

Lo descrito previamente permite observar cómo la utilización de estas arcillas fibrosas se da en campos muy diversos, aumentando cada vez más su utilización en campos aún más diversos. La palygorskita y la sepiolita se han utilizado y se utilizan en la elaboración de pigmentos, tanto arqueológicos como el Azul Maya (Sánchez del Río *et al.*, 2008, 2009, 2011a), así como en pigmentos actuales (Giulieri *et al.*, 2012; Cao *et al.*, 2014; Fei *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2017, 2018; Silva *et al.*, 2018). El desarrollo de la utilización de estos materiales en campos como el de la medicina (Bellman *et al.*, 1997; Correlo *et al.*, 2011; Juárez *et al.*, 2016; Yao *et al.*, 2017), en la agricultura (Lei *et al.*, 2017; Moreno-Maroto *et al.*, 2017; Yin *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2018), como elementos de remediación medioambiental (Kocaoba, 2009; Xu *et al.*, 2017) y como nanocompuestos con diferentes fines (Cisneros-Rosado *et al.*, 2017; Papoulis *et al.*, 2013a, 2013b, 2018; Navas-Martos *et al.*, 2018; Ruíz-García *et al.*, 2018) muestra la tendencia previamente mencionada respecto a un incremento de las aplicaciones de estos minerales.

1.2.3. Cuencas sedimentarias con arcillas magnéticas estudiadas

1.2.3.1. Cuenca del Tajo

La Cuenca del Tajo es una cuenca intracratónica formada como consecuencia de la orogenia Alpina (Alvaro *et al.*, 1979) y localizada en la submeseta meridional de la Península Ibérica, estando limitada por el Sistema

Central y la Cordillera Ibérica al NW y NE respectivamente, y por los Montes de Toledo al S. Representa una superficie aproximada de 20.000 km², con una morfología triangular característica debida al movimiento diferenciado de los sistemas montañosos que la delimitan. La reactivación de fracturas del zócalo de forma contemporánea con la sedimentación dio lugar a una subsidencia diferencial en bloques. Dicha subsidencia diferencial condicionó una asimetría en la potencia de los sedimentos acumulados, siendo de aproximadamente 3.500 m en el sector noroccidental, próximo al Sistema Central, y de aproximadamente 2.000 m en sus zonas central y oriental. El relleno de la cuenca se produjo por la erosión de los sistemas montañosos que la rodean, principalmente del Sistema Central, en un periodo de tiempo que abarca desde el Terciario hasta el Plioceno.

La Cuenca del Tajo se subdivide en dos subcuencas: la Cuenca de Madrid y la Depresión Intermedia o Cuenca de Loranca. La individualización de estas dos cuencas fue consecuencia del levantamiento de la Sierra de Altomira, la cual se trata de un cinturón estrecho de pliegues y cabalgamientos vergentes hacia el W y con una dirección general N – S, y cuyo emplazamiento comenzó a finales del Paleógeno. De estas subcuencas, la Cuenca de Madrid es la de mayor importancia respecto al objetivo del presente trabajo, debido a la presencia de abundantes depósitos de arcillas magnéticas, tanto sepiolita como esmectitas trioctaédricas (Fig.1.13).

Los afloramientos paleógenos de la Cuenca de Madrid son discontinuos en superficie y constituyen cinturones relativamente estrechos que afloran en los márgenes, concretamente en el N de la misma, en el E de la Sierra de Altomira y en la zona N de los Montes de Toledo. Se pueden diferenciar dos grandes unidades estratigráficas dentro del Paleógeno: la Unidad de Torrelaguna – Uceda y la Unidad de Beleña de Sorbe – Torremocha de Jadraque. La Unidad de Torrelaguna – Uceda (Portero y Olivé, 1983) está formada por unos 1.100 m de lutitas, yesos, conglomerados y calizas. Esta unidad corresponde a una sedimentación en abanicos aluviales, junto a los cuales se formaron lagos evaporíticos. La edad corresponde al Cretácico superior – Eoceno. La unidad de Beleña de Sorbe – Torremocha de Jadraque se subdivide en tres subunidades. La primera de calizas y margas lacustres, con un espesor medio de 350 m y edad

Headoniense – Eoceno superior (Arribas, 1986; Ríos *et al.*, 2002). La segunda es esencialmente detrítica y también incluye niveles de yesos, margas y calizas. Tiene un espesor de unos 200 m y es de edad Sueviense – Areveniense. La tercera y última subunidad está formada por lutitas rojas con niveles de areniscas y conglomerados, todos bastante edafizados, y con una potencia de unos 50 m. Al NE de la Cuenca de Madrid, en el anticlinal de Baides, se observa la geometría y relación de estas unidades, reconociéndose una discordancia progresiva de la que también forman parte las unidades Inferior e Intermedia del Mioceno.

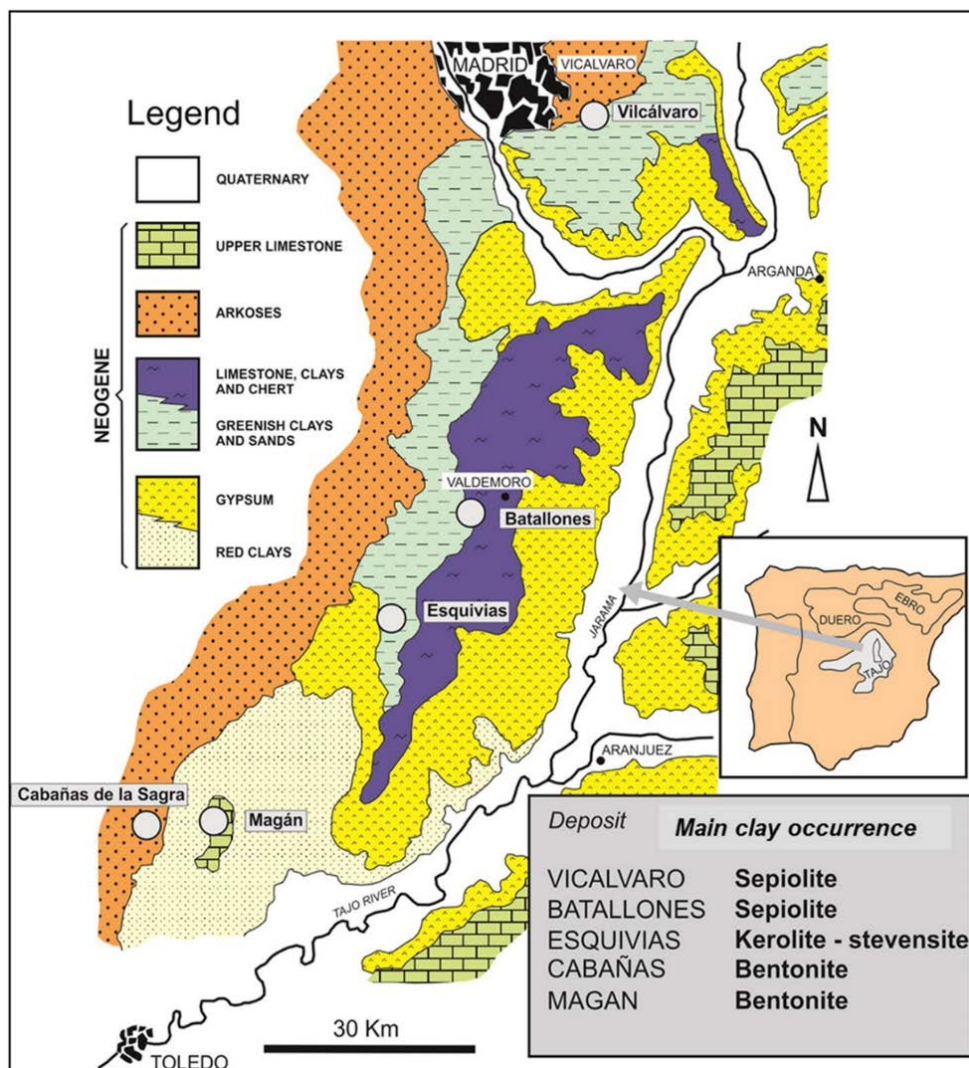


Fig.1.13. Localización geográfica y cartografía geológica de la Cuenca de Madrid. Los puntos grises representan las principales explotaciones de arcillas magnésicas de la cuenca (Modificado de Leguey y Doval, 1987).

El resto de los materiales sedimentarios que afloran en la cuenca son materiales datados como Neógeno, tanto en el Mioceno como en el Plioceno y Cuaternario. De estos, los que representan una distribución mayor son los materiales miocenos, habiéndose distinguido tres unidades estratigráficas en función a su contenido fósil y a análisis estratigráficos y tectosedimentarios (Mejías *et al.*, 1982, 1983; Alberdi Alonso *et al.*, 1983; Junco Aguado y Calvo, 1983).

La Unidad Inferior del Mioceno (Ramblense – Aragoniense medio) se dispone en discordancia angular y progresiva sobre los materiales paleógenos en las zonas marginales de la cuenca (Alonso-Zarza *et al.*, 1993), mientras que en las zonas centrales se dispone en conformidad estratigráfica, presentando un espesor superior a los 500 m (Racero, 1988). Los sedimentos de esta unidad se ordenan de acuerdo con un modelo concéntrico de facies, lo cual es debido a la distribución de sistemas lacustres cerrados a lo largo del Mioceno inferior y parte del Mioceno medio (Calvo *et al.*, 1989, 1996). En los márgenes de la cuenca se encuentran materiales detríticos, principalmente conglomerados y areniscas gruesas, depositados a favor de un sistema de abanicos aluviales. Estos depósitos de márgenes de cuenca cambian lateralmente, mediante depósitos de llanuras fangosas, a depósitos lacustres de carácter evaporítico, característicos de esta unidad en las partes centrales de la cuenca. Las facies evaporíticas presentan una asociación compleja de fases sulfatadas, carbonatos y cloruros habiendo sido descritos depósitos de anhidrita, glauberita, thenardita, polihalita, halita, dolomita y magnesita (Ordóñez *et al.*, 1977, 1982; García Del Cura *et al.*, 1979, 1986; Ortí *et al.*, 1979; Alonso-Zarza *et al.*, 2004), los cuales constituyen las explotaciones de sales sódicas más importantes de España. El techo de la Unidad Inferior está marcado por una tendencia a la ampliación y estabilización de los sistemas lacustres durante el Aragoniense medio (Calvo *et al.*, 1989). A techo de esta unidad es posible observar una discontinuidad estratigráfica en las zonas centrales de la cuenca debido a la presencia de una superficie paleokárstica en materiales yesíferos (Rodríguez-Aranda *et al.*, 2002).

La Unidad Intermedia del Mioceno (Aragoniense Medio – Vallesiense) es la que representa una mayor extensión en la superficie de la Cuenca de Madrid, con unas potencias de 200 m en la zona NE de la misma y de 50 m en las zonas

del centro y del sur. Su base está marcada por una discontinuidad estratigráfica, pudiéndose observar una penetración de depósitos detríticos de esta unidad sobre materiales lacustres del techo de la Unidad Inferior. La Unidad Intermedia presenta, al igual que la Unidad Inferior, un modelo concéntrico de facies y está formada por dos subunidades, una principalmente de carácter aluvial en la base que pasa progresivamente a otra de carácter lacustre a techo, con un límite situado en el Aragoniense superior. La subunidad de carácter aluvial forma un cinturón discontinuo a lo largo de los márgenes de la cuenca, estando los depósitos controlados por la composición y morfología de las áreas fuentes. En los bordes N y S dominan los depósitos arcósicos que pasan a arcosas finas, paleosuelos carbonaticos y arcillas, principalmente magnésicas. En los márgenes N y NE los depósitos son fundamentalmente gravas que pasan en zonas distales a lutitas rojas con niveles edáficos (Alonso-Zarza *et al.*, 1992a). En el margen S hay escasos depósitos de areniscas tabulares que pasan a lutitas rojas (Sanz, 1996). Hay que destacar la abundancia en este nivel de niveles edáficos, al igual que de carbonatos lacustres someros (Alonso-Zarza *et al.*, 1992b; Sanz *et al.*, 1995). La subunidad de carácter lacustre también varía a lo largo de la cuenca. En las zonas S y E hay yesos seleníticos, lenticulares y detríticos, de ambientes lacustres someros de baja salinidad. Hacia el N los depósitos lacustres son principalmente carbonatos dolomíticos. En el NE los depósitos son carbonatos de agua dulce. En la secuencia superior, los depósitos lacustres son esencialmente carbonatos de agua dulce, quedando los ambientes más evaporíticos restringidos a las zonas S y E de la cuenca. A techo de la Unidad hay una expansión de carbonatos lacustres, generalmente someros (Calvo *et al.*, 1989), sobre los que se desarrolló un importante sistema paleokárstico (Cañaveras *et al.*, 1996).

Dentro de la Unidad Intermedia se encuentran las facies más arcillosas de toda la cuenca, definiéndose la formación arcillosa denominada “Arcillas verdes” (Brell *et al.*, 1985; Doval *et al.*, 1985a, b; García-Romero, 1988; García-Romero *et al.*, 1990; Pozo *et al.*, 1996; Domínguez Díaz *et al.*, 1997). Esta formación está constituida casi íntegramente por filosilicatos, junto a la presencia de pequeñas cantidades de cuarzo y feldespatos. Estos filosilicatos, de un marcado carácter trioctaédrico, son en su gran mayoría esmectitas, más concretamente saponitas

de un elevado grado de pureza (García-Romero *et al.*, 1990). Dentro de esta formación aparecen, de manera habitual, intercalaciones de una formación denominada como “Arcillas rosas”. Esta formación está descrita como formada por filosilicatos de composición estevensítica (de Santiago Buey *et al.*, 1998, 2000) o bien kerolítica-estevensítica (Martin de Vidales *et al.*, 1991; Pozo y Casas, 1999). El origen de estas formaciones es diferente, siendo las “Arcillas verdes” de origen lacustre y las “Arcillas rosas” de origen palustre según Moreno *et al.* (1995).

Asimismo, en las facies arcóscicas de la Unidad Intermedia se encuentran tramos que dan lugar a depósitos económicamente interesantes de sepiolita, pudiendo tener cierto contenido en palygorskita (Leguey *et al.*, 1985; Pozo *et al.*, 1985, Cuevas *et al.*, 2010), representando unas de las mayores explotaciones de este mineral a nivel mundial. El origen de estos depósitos es variado, encontrándose la sepiolita de Vicálvaro y la de Cabañas de la Sagra en facies distales de abanicos aluviales (Calvo *et al.*, 1986; Leguey *et al.*, 1989; Bustillo y Alonso-Zarza, 2007; Cuevas *et al.*, 2010, Galán y Pozo, 2011), la de Magán y Esquivias en facies de mudflat y la de Cerro de los Batallones en facies palustres (García-Romero, 1988; García-Romero *et al.*, 1990; Pozo *et al.*, 2016). Asociados a estos tramos, así como a niveles carbonatados, a lo largo de toda la cuenca es posible observar niveles de rocas silíceas (Bustillo y Capitán, 1990).

Estos depósitos de arcillas magnésicas presentan una problemática especial en lo concerniente a su génesis, tal como describe García-Romero (2004). La interpretación comúnmente realizada sobre la génesis de estos materiales es que es debida a procesos de precipitación directa a partir de soluciones evaporíticas, como se ha referido previamente. La formación de estos materiales requiere de una alta actividad de sílice y de magnesio, al igual que unos valores de pH elevados, en un medio árido con una alta tasa de evaporación. Sin embargo, el registro fósil de esta cuenca indica que el pH del medio no era demasiado elevado, por lo que la cantidad de magnesio necesaria para alcanzar las condiciones de estabilidad debería ser muy elevado. El origen de este magnesio es la mayor incógnita al respecto de la formación de las arcillas magnésicas, ya que no existen posibles áreas madres que rodeen a la Cuenca del Tajo si atendemos a su composición química y la comparamos con la de las

arcillas magnésicas (Tabla 1.2). Igualmente, el origen del magnesio tampoco puede ser marino, ya que se trata de una cuenca endorreica que no ha tenido conexión con el mar en ninguna de sus etapas.

	Sistema Central		Cuenca de Madrid		
	Rocas ígneas	Rocas metamórficas	Sepiolita	Saponita	Estevensita
%SiO ₂	65-75	50-80	50-55	40-55	40-55
%Al ₂ O ₃	12-20	5-25	Trazas	4-10	Trazas
%MgO	0-1.5	0-5	20-25	25-35	25-35

Tabla 1.2. Valores máximos y mínimos de SiO₂, Al₂O₃ y MgO de las arcillas magnésicas de la cuenca de Madrid y de las rocas ígneas y metamórficas del Sistema Central. Según Aparicio *et al.* (1975) y García-Romero (2004).

Al carecer de áreas madre con rocas con un alto contenido en magnesio, tanto ígneas como metamórficas, una de las posibilidades que se baraja respecto a la génesis de estos materiales es la existencia de procesos hidrotermales (García-Romero, 2004). Tornos *et al.* (2000) indican que en el Sistema Central han existido procesos hidrotermales ligados a eventos extensionales de carácter regional desde la orogenia Alpina hasta la actualidad. La existencia de depósitos de zeolitas en la cuenca (Doval *et al.*, 1985b; García Romero, 1988; Domínguez Díaz, 1994; Cuevas *et al.*, 2003) característicos de lagos salinos alcalinos de regiones volcánicas, apoyan un posible origen hidrotermal de estos depósitos. La existencia de fluidos hidrotermales también justificaría la existencia de las anomalías detectadas en el Cerro Batallones (Morales *et al.*, 2000), ya que la posible emanación de CO₂ de estos fluidos podría ser la causa del desvanecimiento y muerte de los animales (García-Romero, 2004).

La Unidad Superior del Mioceno (Vallesiense – Turolense) representa un gran cambio, ya que no se observa el modelo concéntrico de facies presenta en las unidades estratigráficas infrayacentes. Su base está marcada por una discordancia erosiva sobre los materiales de la Unidad Intermedia. Esta unidad presente un espesor máximo de 50 m, encontrando en su base sedimentos fluviales detríticos, con dirección dominante N – S. Hacia techo de la unidad

encontramos carbonatos, presentándose como tobas y micritas fosilíferas depositadas en un sistema fluviolacustre de agua dulce (Sanz, 1996; Wright *et al.*, 1997).

Los depósitos pliocenos están muy bien representados en las zonas S y E de la cuenca. Se diferencian dos unidades. La unidad inferior, “series rojas” (Pérez-González, 1982) o Unidad detrítica pliocena (Sanz, 1996) está formada por lutitas rojas, areniscas y conglomerados, con una potencia máxima de 40 m. Presentan una dirección N – S y son frecuentes los canales con relleno carbonático. La unidad superior está representada en el centro de la cuenca por una calcreta laminar de gran potencia (Sanz, 1996). En los márgenes de la cuenca se desarrollaron las rañas y rampas arenosas, con edades más recientes.

1.2.3.2. Cuenca de Polatli

La cuenca de Polatli se encuentra en la parte sudeste de la cuenca de Sakaraya, localizada en la zona central de la península de Anatolia (Turquía) (Fig.1.14). Dicha área se formó como consecuencia de la orogenia Alpina (Oligoceno – Mioceno), la cual dio lugar a la creación de una estructura tipo graben relacionada con un proceso de *rifting*. Esta cuenca es de una gran importancia económica debido a su abundante contenido en arcillas magnésicas, siendo estas sepiolitas y esmectitas, y a una gran presencia de explotaciones mineras de dichos minerales.

La zona de interés de la cuenca de Polatli está parcialmente rodeada por una serie de unidades estratigráficas bien definidas (Fig.1.15) (Karakaya *et al.*, 2011), datadas como Paleozoico superior, Cretácico superior, Paleoceno y Mioceno tardío – Plioceno temprano.

La más antigua de las unidades observadas está formada por rocas metamórficas datadas como Paleozoico superior. Dicha unidad está formada por mica-esquistos, filitas, meta-arenitas y meta-dolomitas.



Fig.1.14. Localización geográfica de la localidad de Polatlı.

Encima de las rocas metamórficas del Paleozoico Superior se encuentra una unidad superpuesta de rocas ultramáficas de edad Cretácico Superior (Asutay *et al.*, 1989). Las rocas ultramáficas de esta unidad están formadas una *mélange* ofiolítica que incluye gabros, piroxenitas, dunitas y peridotitas. Esta unidad fue cubierta durante el Mioceno temprano y el Pleistoceno por un lago alcalino con presencia de sulfatos (Ece y Çoban, 1994).

En el Cretácico tardío – Paleoceno se emplazaron una serie de intrusiones plutónicas, consistentes en granitos y granodioritas micáceas y porfíricas. Encima de estas intrusiones plutónicas y de manera discordante, se observa la presencia de una sucesión de rocas volcánicas, volcanoclásticas y sedimentarias fluvio-lacustrinas, datadas con una edad correspondiente al Mioceno tardío – Plioceno temprano. Las rocas volcánicas, datadas como Mioceno temprano – Mioceno medio (Temel *et al.*, 2010), están formadas principalmente por tobas, brechas, aglomerados volcánicos y flujos de lava, teniendo una composición basáltica, traquítica, y traquiandesítica, formadas en diferentes procesos eruptivos.

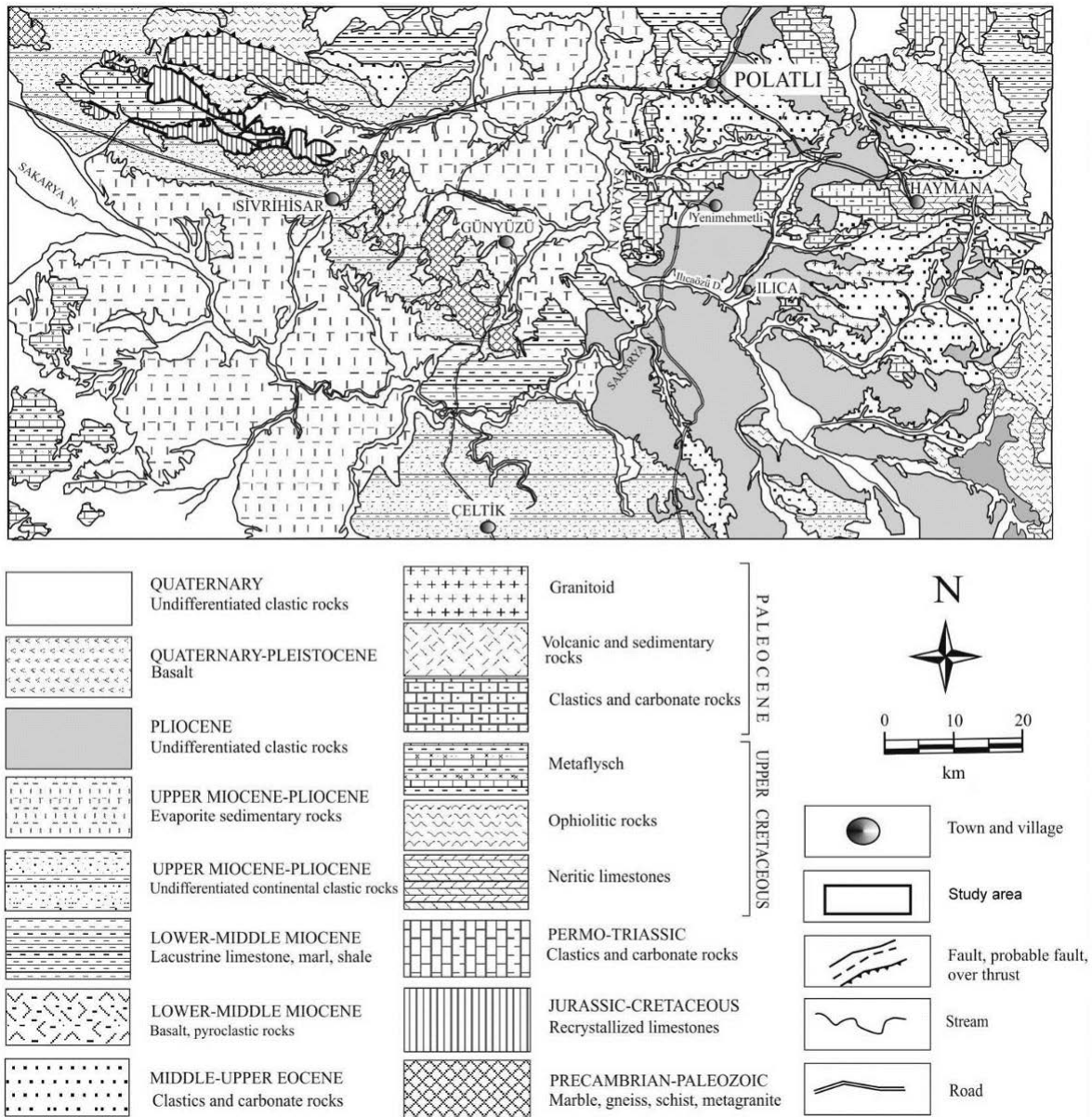


Fig.1.15. Mapa geológico de la cuenca de Sakarya, Anatolia central (Turquía) (Karakaya *et al.*, 2011).

Esta última unidad descrita, de carácter vulcanosedimentario, es la de mayor importancia en cuanto a la finalidad del estudio realizado, debido a que es en ella en la que se localizan las arcillas magnésicas. La unidad está formada por una serie de ciclos sedimentarios, consistentes principalmente en limos, arcillas, calizas, dolomías y sedimentos tobáceos, evaporíticos y silicificados. Los ciclos arcillosos están compuestos por capas illíticas y esmectíticas de colores verdes y amarillos, así como por nódulos de yesos de tamaño variable e interestratificaciones de calizas, generalmente en la base de la sucesión. Por

encima de la base, encontramos los ciclos formados por calizas, así como margas, los cuales están formados por calcita, dolomita, sepiolita y calcita / dolomita con contenidos en sepiolita. Los niveles de sepiolita han sido descritos en diversas zonas de Turquía con morfologías semejantes (Bellanca *et al.*, 1993; Ece y Çoban, 1994; Kadir *et al.*, 2002). Al igual que en los depósitos de sepiolita presentes en la Cuenca del Tajo, se observan niveles de rocas silíceas asociados tanto a los niveles de sepiolita como a los de carbonatos (Karakaya *et al.*, 2011). En los niveles superiores de la unidad se encuentran fósiles de gasterópodos y ostrácodos de gran tamaño, los cuales indican el cierre de la cuenca, con la implicación de una cuenca relativamente cerrada sin apenas entrada de agua en el Plioceno temprano.

1.3. OBJETIVOS

En el apartado 1.2 de la presente Tesis Doctoral se ha podido ver que el conocimiento sobre estos minerales es muy amplio en todos los aspectos, desde el estructural hasta el genético, pasando por sus propiedades y aplicaciones. No obstante, aún hay muchos aspectos en los que profundizar y cuestiones por resolver. Esta tesis pretende contribuir a ampliar el conocimiento en algunas de estas cuestiones de mayor interés relacionadas con las arcillas magnéticas. Se plantea como una tesis por compendio de artículos, estando cada uno de los artículos aportados relacionado con un objetivo concreto, abarcando diferentes campos de estudio.

Objetivo 1: El estudio en detalle de la estructura de la palygorskita. La palygorskita es una arcilla magnética que presenta una complejidad estructural muy grande, como puede deducirse de la variabilidad de los difractogramas de Rayos-X. Diversos autores han realizado refinamientos de la estructura de la palygorskita, la causante de las diferencias observadas, pero ninguno de ellos ha conseguido alcanzar resultados satisfactorios. Para la realización de este estudio se seleccionó una muestra de palygorskita de gran pureza proveniente de Palygorskaja (Rusia), localidad tipo en la que se definió el mineral, la cual se estudió mediante técnicas de difracción de Rayos-X de alta resolución utilizando radiación de sincrotrón.

Objetivo 2: La realización de un estudio genético de las bentonitas magnéticas en la Cuenca del Tajo, analizando las diferencias existentes entre las dos tipologías de muestras bentónicas: las *arcillas verdes* y las *arcillas rosas*. Para ello, se han realizado análisis combinados de geoquímica y biogeoquímica. El estudio biogeoquímico realizado consistió en el análisis de biomarcadores (*n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos), los cuales permiten interpretar el origen de la materia orgánica así como su grado de degradación. Este enfoque a partir de la combinación de datos bio-geoquímicos, no realizada hasta el momento en la Cuenca del Tajo, podría aportar nuevos datos respecto a su génesis.

Objetivo 3: Análisis de la viabilidad del uso de la espectroscopía VNIR-SWIR para la identificación mineralógica de arcillas magnéticas mediante

técnicas de teledetección. La abundancia de las arcillas magnéticas en la Cuenca del Tajo hace que sea interesante la exploración de nuevas técnicas de prospección en este área, tales como son las técnicas de teledetección que se basan en la obtención de imágenes formadas por los valores de reflectancia de radiación VNIR de superficie del terreno. Estas técnicas, además, pueden utilizarse como una herramienta para mejorar la cartografía geológica de la zona de estudio, ya que ésta se caracteriza por una geomorfología que dificulta la presencia de afloramientos y por tanto la identificación de las diferentes unidades estratigráficas. Los estudios espectroscópicos de laboratorio sobre muestras superficiales provenientes de la Cuenca del Tajo se plantean como un trabajo preliminar que permita evaluar la viabilidad de este tipo de técnicas en trabajos de prospección de arcillas magnéticas.

Objetivo 4. El estudio de la relación de las propiedades de superficie de sepiolita-palygorskita en relación con su composición química, estructura y textura. Este estudio se realizó utilizando muestras de sepiolita-palygorskita, muy diferentes entre sí, proviniendo las sepiolitas estudiadas del distrito minero de Polatli (Turquía) y las palygorskitas de diferentes puntos de la geografía española.

2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

El desarrollo de esta Tesis Doctoral ha seguido tres pasos fundamentales en cada uno de los diversos campos de estudio que la componen: trabajo de campo, trabajo de laboratorio y trabajo de gabinete.

2.1. MATERIALES

Todas las muestras estudiadas fueron obtenidas en el campo, a excepción de la muestra de palygorskita de Palygorskaja (Fig.2.1) y las sepiolitas turcas (Tabla 2.1), las cuales fueron compradas a un coleccionista privado y provistas por las compañías que explotan los yacimientos, respectivamente. El proceso de obtención de las muestras siguió el mismo procedimiento en los casos de toma de muestras para el estudio mineralógico y genético: se retiró el material expuesto en superficie para poder obtener muestras frescas. Las muestras de superficie del terreno recogidas para el estudio mediante espectroscopía VNIR se obtuvieron recogiendo los primeros centímetros de la superficie.

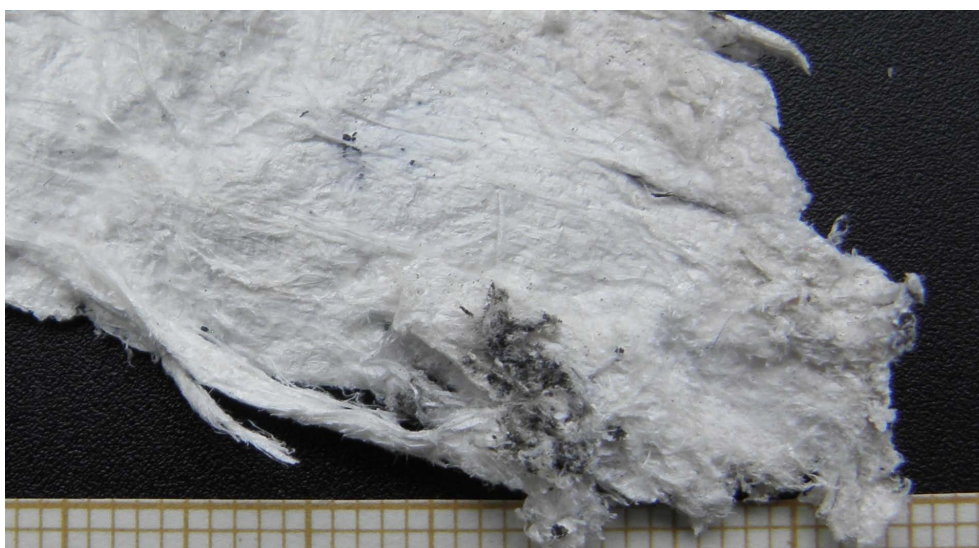


Fig.2.1. Fotografía de la muestra de palygorskita de Palygorskaja, en la cual se puede observar el carácter macroscópico de las fibras.

Las muestras utilizadas para la realización del trabajo sobre palygorskitas españolas fueron obtenidas en yacimientos localizados en diversos puntos de la geografía española, siendo sus orígenes variados, desde sedimentarios hasta hidrotermales. Se trata de explotaciones de palygorskita, tanto en estado de abandono como en activo actualmente, así como de indicios de dicho mineral.

Se recogieron muestras de diversas cuencas geológicas terciarias de la península, tales como la Cuenca del Duero (en las localidades de Bercimuel, Nava del rey y Pedrajas de San Esteban), la Cuenca del Tajo (Esquivias, Tabladillo y Tembleque), la Cuenca del Guadalquivir (Lebrija) y la pequeña Cuenca de Torrejón (TOR), situada en el Parque Nacional de Monfragüe, en la provincia de Cáceres. Las muestras provenientes de Búho (BUH) y Los Trancos (TRA), en el Cabo de Gata (Almería), provienen de la alteración hidrotermal de rocas volcánicas. Finalmente, las muestras de Níjar (NIJ) y Segovia (SEG), fueron obtenidas en planos de falla, en los cuales se formó la palygorskita debido a la circulación de fluidos hidrotermales.

Las muestras empleadas para la realización del estudio genético de las bentonitas de la Cuenca del Tajo se obtuvieron en una cantera localizada al sur de la localidad de Esquivias (Toledo), en las coordenadas UTM: 30T 434662.31 m E 4437322.5 m N.

Las muestras superficiales de la Cuenca del Tajo utilizadas para la realización de su estudio espectroscópico fueron obtenidas en las proximidades de las localidades de Esquivias y Borox (Toledo). Las muestras corresponden a materiales superficiales en las inmediaciones de dos caminos localizados entre dichos municipios, los cuales tienen una dirección E – W. Las coordenadas UTM donde fueron tomadas las muestras se encuentran en el Anexo 8. El proceso de toma de las muestras se realizó cogiendo materiales de los 5 - 10 cm más superficiales de los suelos.

2.2. METODOLOGÍA

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se han utilizado diversas técnicas analíticas para llevar a cabo el estudio de las muestras. La caracterización mineralógica se ha llevado a cabo mediante difracción de Rayos-X, técnica utilizada también para acometer el estudio estructural de la palygorskita, utilizando en ese caso radiación de sincrotrón. Otra técnicas utilizada para la caracterización mineralógica, en conjunto con la anteriormente mencionada, es la espectroscopía infrarroja en el rango del infrarrojo medio y en el del infrarrojo cercano y de onda corta. También se utilizaron técnicas térmicas para este fin. Un número de muestras ha sido estudiado desde el punto de vista geoquímico y biogeoquímico, empleando diversas técnicas de espectroscopía de masas, tales como la ICP-MS y la GC-MS. La microscopía electrónica, tanto de barrido como de transmisión, se ha utilizado para estudiar la textura y morfología de las partículas, así como para realizar análisis químicos puntuales de partículas aisladas mediante AEM. Ciertas propiedades físico-químicas, como la superficie específica, fueron estudiadas mediante la adsorción-desorción de nitrógeno.

2.2.1. Difracción de Rayos-X

La base del estudio mineralógico realizado sobre todas las muestras ha sido la difracción de Rayos-X, empleándose tanto para la caracterización como para la semicuantificación de las fases minerales identificadas.

Todas las muestras han sido estudiadas mediante difracción de Rayos-X convencional, exceptuando una muestra muy pura de palygorskita de Palygorskaja, que fue estudiada también mediante difracción de Rayos-X de alta resolución (HR-XRD) y microdifracción de Rayos-X de fibra orientada, utilizando en ambas técnicas radiación de sincrotrón.

Así mismo, se realizaron simulaciones de los patrones de difracción en 2D y de difractogramas en 1D usando la misma configuración experimental, de tal manera que se pudieran comparar de forma directa con los datos obtenidos mediante radiación de sincrotrón.

2.2.1.1. Difracción de Rayos-X convencional

El estudio de difracción de Rayos-X con un difractómetro convencional ha sido la base del desarrollo de esta tesis doctoral, ya que ha sido fundamental para la caracterización mineralógica y la semicuantificación de los minerales que componen las diversas muestras estudiadas.

Se han utilizado dos difractómetros. El difractómetro utilizado para el estudio de la mayor parte de las muestras fue un Siemens D-500 provisto de un monocromador de grafito, empleando radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418$ nm) y trabajando a 30 mA y 40 kV. La adquisición de los difractogramas se realizó con un microprocesador DACO-MP. El otro equipo utilizado fue un Bruker D-8 Advance trabajando en las condiciones anteriormente indicadas.

De forma previa al estudio mediante difracción de Rayos-X, las muestras fueron secadas durante aproximadamente 24 horas en una estufa a 50°C y, posteriormente, cuarteadas hasta obtener una cantidad suficiente para llevar a cabo el estudio por esta técnica. Todas las muestras fueron estudiadas tanto en polvo desorientado de roca total como siguiendo la rutina clásica de estudio de minerales arcillosos, es decir, realizando la separación de la fracción inferior a 2 μm y preparando con dicha fracción agregados orientados, sobre los cuales se llevaron a cabo los tratamientos correspondientes. Todos los difractogramas obtenidos se estudiaron utilizando el *software* EVA de Bruker y el X'Pert HighScore de Malvern Panalytical.

El estudio de polvo desorientado de roca total se realizó con muestras molidas manualmente utilizando un mortero de ágata. Las muestras se colocaron sobre portamuestras de aluminio de carga vertical, minimizando la orientación de las partículas de morfología laminar y fibrosa. Este estudio se realizó con barridos entre 2° y 65° de 2θ , con un paso angular de 0.05° y un tiempo de adquisición de 1 s por punto.

La fracción inferior a 2 μm se obtuvo por decantación siguiendo la Ley de Stokes a partir de una dispersión en medio acuoso. Empleando la suspensión con los materiales con un tamaño inferior a dicha fracción, se realizaron los agregados orientados sobre portamuestras de vidrio. Esta rutina se realizó para facilitar la orientación de los minerales con morfología laminar y así potenciar sus

reflexiones *00l*. Posteriormente al estudio de los agregados orientados sin tratar, estos mismos fueron solvatados con etilén-glicol para observar si existen o no minerales hinchables dentro de las muestras. Para ello, se colocaron las muestras en una atmósfera saturada de etilén-glicol a una temperatura aproximada de 60°C a lo largo de toda una noche. Una vez realizado obtenido el difractograma correspondiente, las mismas muestras fueron calcinadas a 550°C durante dos horas en un horno, con rampa de calentamiento de 10°C / min, de tal manera que se pueda observar el colapso o no de la estructura de ciertos minerales del grupo de las arcillas, debido a la transformación a fases anhidras o semianhidras de la caolinita, sepiolita, palygorskita y esmectitas, lo cual permite la discriminación entre ciertos minerales cuyos espaciados interlaminares son semejantes o se solapan. El estudio de los agregados orientados, con o sin tratamiento, se realizó con barridos de 2° a 40° de 2 θ , con un paso angular de 0.05° y un tiempo de adquisición de 1 s por punto.

El proceso de semicuantificación de las fases minerales identificadas se llevó a cabo según el método de los poderes reflectantes (Martín Pozas, 1975). De acuerdo al método en los difractogramas de polvo desorientado se realizó la semicuantificación de los filosilicatos de forma conjunta frente al resto de los minerales. La semicuantificación de cada uno de los filosilicatos (esmectita, illita, sepiolita, palygorskita, caolinita, clorita) se realizó en los difractogramas obtenidos de los agregados orientados solvatados con etilén-glicol.

2.2.1.2. Difracción de Rayos-X de polvo de alta resolución con radiación de sincrotrón

El estudio mediante difracción de Rayos-X de alta resolución (HR-XRD) de polvo desorientado, utilizando radiación de sincrotrón, se realizó para obtener datos que permitiesen aumentar el conocimiento estructural de una muestra de alta pureza de palygorskita procedente de la localidad tipo de Palygorskaja. Las medidas se realizaron en la línea española (BM25A) del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (Grenoble, Francia).

Previa a la medida, la muestra fue pulverizada en mortero manual de ágata y colocada en el interior de un capilar de vidrio de 1 mm de diámetro,

siendo sellado en su extremo para evitar la pérdida de muestra durante la medida, ya que, durante el proceso de medida, el capilar se mantuvo en rotación (Fig.2.2). La adquisición de datos se realizó utilizando una longitud de onda de $\lambda = 0.619 \text{ \AA}$ (20 keV), calibrándola con LaB_6 en un capilar de idéntico diámetro y en un barrido continuo en 2θ desde 2° hasta 27° , con un paso angular de 0.005° y un tiempo de adquisición de 7 s por punto. La visualización y tratamiento de datos se realizó con el *software* XOP/XPLOT (Sánchez del Río y Dejus, 2011).

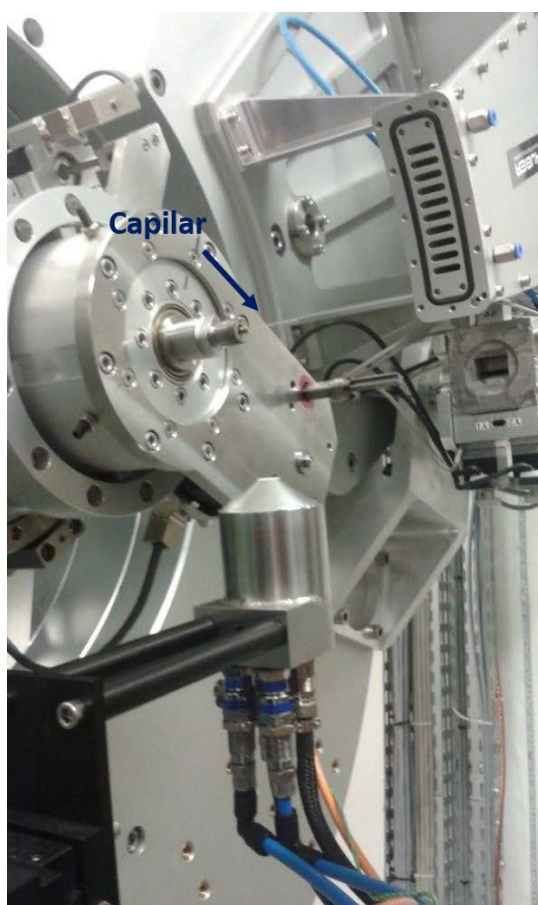


Fig.2.2. Colocación de la muestra del experimento realizado en la línea BM25A del ESRF.

2.2.1.3. Microdifracción de Rayos-X de fibra orientada con radiación de sincrotrón

El estudio mediante microdifracción de Rayos-X de fibra orientada con radiación de sincrotrón fue realizado, junto a la difracción de Rayos-X de alta resolución de polvo desorientado, para profundizar en el conocimiento

estructural de una muestra de alta pureza de palygorskita. Esta técnica se eligió debido a que proporciona información tanto de su textura como de su orientación, así como por la capacidad para realizar un estudio sistemático de la muestra evitando la presencia de impurezas, permitiendo seleccionar las mejores áreas de la misma así como una interpretación de los datos más sólida.

Los experimentos de microdifracción se realizaron en la línea ID18F del ESRF (Somogyi *et al.*, 2001), tomándose cerca de 200 imágenes de difracción. En la realización de dichos experimentos se utilizó un haz monocromático de Rayos-X con una longitud de onda de $\lambda = 0.861 \text{ \AA}$ (14.4 keV), el cual se focalizó en un diámetro de haz de 5 μm utilizando una CRL (Compound Refractive Lenses). El detector Mar-Research CCD, con un tamaño de 2048 x 2048 píxeles y un tamaño de píxel de 78.5 μm , fue situado a una distancia aproximada de 114 mm de la muestra, obteniendo los patrones de difracción con un tiempo de exposición variable de hasta 120 s. Las imágenes de difracción fueron calibradas usando como compuesto de referencia alúmina para refinar los parámetros geométricos. Utilizando estos parámetros, las imágenes de difracción en 2D fueron integradas acimutalmente para obtener los difractogramas convencionales en 1D. La calibración y las integraciones acimutales de las imágenes de difracción en 2D se realizaron con diferente *software*: FIT2D (Hammersley *et al.*, 1996), PyFAI (Kieffer y Wright, 2013) y XOP/XPLOT2D (Sánchez del Río y Dejus, 2011). Este último *software* también se utilizó para la visualización de las imágenes de difracción en 2D y los difractogramas en 1D, así como para posteriores análisis.

Otros experimentos de microdifracción fueron realizados en la línea High Pressure / Micro Diffraction (MSPD) del sincrotrón de ALBA (Fauth *et al.*, 2013, 2015). Para la realización de dichos experimentos se utilizó un haz monocromático de Rayos-X con una longitud de onda de $\lambda = 0.318 \text{ \AA}$ (38.9 keV), focalizándose con una CRL hasta un diámetro de haz de 300 μm . El detector Rayonix SX165 CCD, con un tamaño de 2048 x 2048 píxeles y un tamaño de píxel de 79 μm , se situó a una distancia aproximada de 180 mm de la muestra, obteniéndose las imágenes de difracción con un tiempo variable de exposición de hasta 180 s. Se utilizó LaB_6 como material de referencia para el refinado de los parámetros geométricos. La calibración e integraciones acimutales de las

imágenes se realizaron utilizando los mismos *software* que para el experimento de la línea ID18F del ESRF.

En ambos experimentos de fibra orientada, la muestra de palygorskita fue colocada en un capilar de vidrio de forma paralela a dicho capilar, es decir, con el eje *c* paralelo al capilar. Dicho capilar se colocó, a la hora de realizar los experimentos, de forma perpendicular al haz de Rayos-X, de tal manera que el eje *c* del mineral estuviera orientado de manera perpendicular al haz (Fig.2.3). También se realizaron medidas directamente sobre las fibras, sin capilar, aprovechando la morfología fibrosa macroscópica de la palygorskita de Paligorskaya y orientando las fibras paralela y perpendicularmente al haz.



Fig.2.3. Colocación de la muestra del experimento realizado en la línea ID18F del ESRF.

2.2.1.4. Simulación de patrones difracción de Rayos-X en 2D y 1D

Para comparar los datos obtenidos en los experimentos de HD-XRD con los diferentes modelos estructurales propuestos para este mineral, tanto de polvo desorientado como de fibra orientada, se realizaron simulaciones de los patrones de difracción de Rayos-X en 2D, así como de los correspondientes difractogramas en 1D, partiendo de los modelos estructurales para la palygorskita de Chisholm (1992).

Las simulaciones en 2D se realizaron utilizando el *software* ANAELU (Fuentes-Montero *et al.*, 2011), el cual utiliza la base de datos CrysFML (Crystallographic Fortran Modules Library). Este *software* genera los patrones de difracción en 2D, con todas sus posibles reflexiones, de cristales con orientaciones determinadas a partir de su IPF (Inverse Pole Figure, Figura de Polo Inversa), la cual se utiliza para, posteriormente, generar las DPF (Direct Pole Figures, Figura Directa de Polos). Los patrones obtenidos mediante este *software* se compararon visualmente con los resultados experimentales para ver el grado de conformidad entre unos y otros. Así mismo, fueron integrados acimutalmente para obtener los difractogramas en 1D y poder comparar la relación de intensidades relativas, así como la presencia o ausencia de determinadas relaciones, con los resultados experimentales.

Las simulaciones de los difractogramas de polvo en 1D se realizaron utilizando el *software* XOP / XPOWDER (Sánchez del Río y Dejus, 2011), en combinación con un código escrito específicamente (Sánchez del Río, 2016), que también usa CrysFML. El *software* ANAELU también se utilizó para este fin. Para ello, se realizaron 60 simulaciones con diferentes orientaciones, posteriormente sumándolas y llevando a cabo su integración acimutal.

2.2.2. Espectroscopía Infrarroja

La técnica de la espectroscopía infrarroja fue utilizada en una serie de muestras que forman parte de este estudio. Por un lado, las muestras de sepiolita procedente de Polatli (Turquía), fueron estudiadas por medio de Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), junto a técnicas de Attenuated Total

Reflectance (ATR), en un rango de número de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (longitud de onda de $2500 - 25000 \text{ nm}$), que corresponde al infrarrojo medio. Las muestras de suelos recogidas en las proximidades de la localidad de Esquivias (Toledo) fueron estudiadas, por otro lado, mediante espectroscopía Visible – Near Infrared – Short Wave Infrared (VNIR-SWIR), en un rango de longitudes de ondas comprendidas entre $350 - 2500 \text{ nm}$ (número de onda de $28570 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).

2.2.2.1. Espectroscopía de infrarrojo medio

Los análisis espectroscópicos mediante técnicas FTIR y ATR en el rango del infrarrojo medio, correspondiente a números de onda comprendidos entre 4000 y 400 cm^{-1} (longitudes de onda de $2500 - 25000 \text{ nm}$), se realizaron en el Centro de Asistencia a la Investigación de Técnicas Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid y en el Instituto del Patrimonio Cultural de España respectivamente. Las medidas de FTIR se realizaron utilizando un espectrómetro Nicolet Nexus 670 – 870 y las de ATR un equipo Bruker Tensor 27.

Los espectros se obtuvieron sobre muestras previamente pulverizadas y compactadas bajo presión en pellets de KBr. Para ello, se diluyeron pequeñas cantidades de muestra en KBr de uso espectroscópico, previamente molido y desecado en estufa a temperaturas de 110°C , en una relación de 1 a 200, aproximadamente. Tras ser mezclado de forma homogénea, se procedió a realizar un prensado, obteniendo la pastilla o pellet utilizada en cada uno de los instrumentos previamente mencionados. El KBr fue utilizado únicamente como compactante, ya que no tiene respuesta espectroscópica en el rango del infrarrojo estudiado.

2.2.2.2. Espectroscopía VNIR – SWIR

El análisis espectroscópico en el rango visible, infrarrojo cercano e infrarrojo de onda corta se realizó utilizando un espectrorradiómetro de campo ASD FieldSpec 4 Standard-Res (Fig.2.4). Este espectrorradiómetro trabaja en el rango de longitudes de onda comprendidas entre 350 y 2500 nm (número de onda de $28570 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), y tiene tres detectores para los distintos rangos de

longitud de onda. El primero (VNIR), está comprendido entre 350 y 1000 nm. En el rango comprendido entre 1001 y 1800 nm tenemos el detector SWIR1 y en el comprendido entre 1801 y 2500 nm el detector SWIR2. La resolución espectral de los detectores es de 3 nm en el VNIR y de 10 nm en los SWIR.



Fig.2.4. Espectroradiómetro ASD FieldSpec 4 Standard-Res.

Las medidas se realizaron en el laboratorio, utilizando la sonda de contacto con luz artificial. El proceso de medida se realizó siguiendo dos procedimientos. Por un lado, se midió la fracción de campo, esto es, sin llevar a cabo ningún tipo de separación en función de la granulometría de las muestras. También se realizaron medidas sobre muestras de “roca total” pulverizada, utilizando el mismo pulverizado usado previamente para la caracterización mineralógica mediante XRD. En ambos tipos de medidas, los espectros finales fueron obtenidos realizando la media de 25 espectros.

Los datos obtenidos mediante esta técnica fueron visualizados y extraídos utilizando el *software* ViewSpecPro. Así mismo, mediante el uso del mismo *software* se obtuvo la segunda derivada de los espectros que permite un más

detallado análisis de los espectros. Este procedimiento se realizó considerando un gap de derivación de 7 puntos.

2.2.3. Adsorción – desorción de nitrógeno

El uso de medidas de adsorción de gases es una técnica comúnmente empleada en estudio de las propiedades físico-químicas de los minerales de la arcilla, para determinar las propiedades texturales de los materiales. Mediante la técnica de adsorción – desorción de N₂ se han estudiado una serie de muestras, concretamente de las sepiolitas provenientes de Polatli (Turquía) y de muestras de palygorskita provenientes de diversas zonas de la geografía española.

La obtención de las isothermas se realizó utilizando un equipo automático Micromeritics ASAP 2010. Un cantidad de muestra de aproximadamente 0.3 g, previamente molida de forma manual con un mortero de ágata, fue desgasificada en el propio aparato, primero a temperatura ambiente durante 2 h y posteriormente a 110°C durante 4 h, hasta alcanzar una presión residual de ≤ 2 μm de Hg. Una vez desgasificada, la muestra se pesó nuevamente para obtener el peso de referencia y se obtuvieron las correspondientes isothermas de adsorción – desorción de N₂ a -196°C sumergiendo el portamuestras en N₂ líquido. Las isothermas se obtuvieron siguiendo una tabla previamente fijada de 40 puntos de presión relativa P/P₀, revisando la reproducibilidad de las mismas de forma posterior.

El tratamiento de los datos fue realizado con el *software* ASAP 2010 V3.00. Utilizando dicho *software*, se obtuvo la superficie específica de las muestras mediante la aplicación del método BET (Brunauer *et al.*, 1938). La distribución de los mesoporos se obtuvo mediante la aplicación del método BJH (Barrett *et al.*, 1951). La estimación de la microporosidad se realizó mediante la obtención de la recta-t.

2.2.4. Análisis Térmicos (ATD, TG y DSC)

Los análisis Térmicos se realizaron en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Técnicas Geológicas de la Universidad Complutense de

Madrid. Únicamente las muestras de sepiolitas de Polatli se estudiaron mediante esta técnica.

El instrumental utilizado para la realización de estos análisis fue un equipo de análisis simultáneo de termogravimetría-calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC) modelo SDT-Q600, de la casa T.A. Instruments. Las muestras se midieron en atmósfera de aire, con una rampa de calentamiento de 10°C / min, desde temperatura ambiente hasta 985°C.

2.2.5. Microscopía electrónica

En el desarrollo de este estudio, se han utilizado diferentes equipos y con diversos propósitos. Por un lado, se han realizado estudios microtexturales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y Field Emission Gun (FEG). Un estudio morfológico de los minerales de arcilla fue realizado utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM). Finalmente, se realizaron análisis químicos puntuales sobre partículas de minerales arcillosos para obtener sus fórmulas estructurales, mediante Analytical Electron Microscopy (AEM) en combinación con el TEM.

Todos los estudios realizados por microscopía electrónica fueron realizados en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

2.2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Field Emission Gun (FEG)

En este tipo de microscopía electrónica se empleó un equipo JEOL JSM-6330F (Field Emission Scanning Electron Microscope). Se trabajó con una tensión de 10-15 kV, a una distancia de trabajo de 15 mm y utilizando SEI (Secondary Electron Imaging).

Las muestras se prepararon siguiendo una metodología consistente en un secado en estufa a una temperatura aproximada de ~ 60°C. Posteriormente, se procedió a una fracturación manual para obtener superficies frescas que no hubieran estado expuestas previamente, de tal manera que sus características

texturales se mantuvieran intactas. Una vez fracturadas, las muestras se fijaron sobre un portamuestras y fueron metalizados, utilizando oro o grafito para hacer las superficies conductoras con una metalizadora K 550 Sputter Coater a 25 mA, vaporizando una película de oro o grafito sobre la superficie de la muestra durante 1 minuto.

2.2.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM-AEM)

La microscopía electrónica de transmisión se realizó utilizando equipos JEOL JEM – 200FX con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de 0.31 nm y JEOL JEM – 3000FX con un voltaje de aceleración de 300 kV y una resolución de 0.17 nm. Ambos microscopios incorporan un espectrómetro de energías dispersivas de Rayos-X marca OXFORD ISIS con una resolución de 136 eV a 5.39 keV., así como el *software* para análisis cuantitativos.

La preparación de las muestras se llevó a cabo mediante la dispersión de las mismas en acetona o butanol. Dicha dispersión es depositada posteriormente sobre una rejilla de Cu que previamente ha sido cubierta con una membrana de butirato acetato de celulosa. La acetona o el butanol utilizados en la suspensión se evaporan rápidamente, quedando las partículas de la muestra distribuidas sobre la superficie de la rejilla. De esta manera, la muestra es transparente al haz de electrones y se puede proceder a su estudio morfológico así como a la realización de análisis químicos puntuales en las partículas de interés mediante AEM.

2.2.6. Geoquímica

Los análisis de geoquímica fueron realizados en el Activation Laboratory Ltd. en Ancaster (Ontario, Canadá). Las muestras analizadas proceden de una cantera en las proximidades de la localidad de Esquivias (Toledo), y fueron etiquetadas como ESB, las cuales corresponden a un muestreo en la vertical de un frente en explotación. Así mismo, también se analizaron 3 muestras de arcilla rosa, representativas del nivel a muro de la misma cantera, las cuales siguen la nomenclatura RESB. La preparación de las muestras consiste en la digestión de

1 g de muestra previamente pulverizada, junto con materiales de referencia internacionales apropiados para los elementos que se quieran analizar, en agua regia y una posterior dilución hasta alcanzar los 250 ml.

Los análisis geoquímicos consistieron en el análisis de elementos mayores, menores y traza. Los elementos mayores, junto con Sc, Be, V, Sr, Zr y Ba, fueron analizados mediante fusión de metaborato de litio / tetraborato – ICP (Inductively Coupled Plasma) y los menores y trazas fueron analizados mediante ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry). El contenido en FeO fue medido mediante análisis volumétrico y el contenido en F fue medido mediante fusión de metaborato de litio / tetraborato – ISE (Ion Selective Electrode).

2.2.7. Biogeoquímica

Los análisis de biogeoquímica se llevaron a cabo en el Laboratorio de Estratigrafía Molecular (LEB) de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Minas de Madrid, analizándose mediante GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) el contenido en *n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos. Las muestras analizadas fueron las mismas que en el estudio geoquímico, es decir, las muestras correspondientes a la sucesión vertical (ESB) y 3 muestras del nivel horizontal de arcillas rosas (RESB).

El procedimiento para el análisis de las muestras consiste en una preparación previa, extracción de la materia orgánica y el análisis *per se*. La preparación de las muestras consistió en la pulverización de las mismas y secado a 50°C durante un periodo de 24 horas. La extracción se realizó colocando 5 g de muestra en un equipo de extracción sólida ASE-200 a 175°C, una presión de 1500 psi junto con una mezcla de disolventes diclorometano – metanol 2:1. Los extractos se evaporaron a sequedad utilizando un rotovapor. Previamente al análisis mediante cromatografía de gases, se metilaron con trimetilsilildiazometano y metanol. Las muestras resultantes se inyectaron en un cromatógrafo de gases HP-6890 con un detector selectivo de masas HP-5973, equipado con una columna ATM-5 (25 m x 0.25 mm; 0.20 µm). Como gas portador se utilizó helio y como patrón interno se utilizó decafluorobifenilo. La

temperatura inicial del horno fue de 60°C, ascendiendo con una rampa de calentamiento de 6°C / min hasta 300°C, temperatura la cual se mantuvo durante 20 min. La temperatura del inyector fue de 275°C. Los datos obtenidos mediante esta técnica fueron tratados utilizando el *software* Data Analysis de Agilent Technologies.

2.2.8. Tratamiento estadístico de datos

El tratamiento estadístico de los datos se llevó a cabo utilizando dos *software*. Por un lado, el *software* PAST (Hammer *et al.*, 2001) se empleó para la obtención de clusters multivariados. El resto de tratamientos estadísticos de los datos se llevó a cabo mediante el *software* SPSS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados y la discusión de los resultados que forman parte de los diferentes artículos presentados, así como datos no incluidos en dichos artículos.

3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PLYGORSKITA

El interés de este apartado es el estudio en detalle de la estructura de la palygorskita debido al alto grado de complejidad que presenta, ya que todos los difractogramas de palygorskita pueden identificarse inequívocamente como tal gracias a sus difractogramas de Rayos-X, aunque todos ellos son diferentes entre sí (Chisholm, 1990). Estas diferencias se tratan de la presencia de un número diferente de reflexiones así como variaciones en su posición e intensidades relativas.

La estructura de la palygorskita fue descrita por primera vez por Bradley (1940), determinando una estructura monoclinica perteneciente al grupo espacial $C2/m$. Todas las estructuras propuestas posteriormente, excepto la Gard y Follet (1968), parten de la estructura propuesta por Bradley (1940), proponiendo tanto grupos espaciales monoclinicos como r6mbicos (Preisinger, 1963; Zvyagin *et al.*, 1963; Drits y Sokolova, 1971). La realizaci3n de estudios comparativos entre diferentes muestras de palygorskita realizados por Christ *et al.* (1969) y Chisholm (1990, 1992) permiti3 observar la existencia de palygorskitas con estructura monoclinica as3 como con estructura r6mbica, pudi3ndose presentar de forma aislada o como una combinaci3n de ambas fases en diferentes proporciones. Diferentes autores han realizado refinamientos Rietveld de la estructura de la palygorskita considerando el modelo de dos fases (Artioli y Galli, 1994; Artioli *et al.*, 1994; Chiari *et al.*, 2003; Giustetto y Chiari, 2004; Post y Heaney, 2008), pero los resultados de estos autores no son del todo convincentes, lo que hace necesario continuar profundizando en el estudio de la estructura de la palygorskita.

La caracterizaci3n estructural de la palygorskita se llev3 a cabo a trav3s de t3cnicas de difracci3n de Rayos-X. El trabajo consisti3 en la realizaci3n de

simulaciones de patrones de difracción en 2D y 1D de fibra orientada así como de difractogramas en 1D de difracción de polvo, utilizando los parámetros de celda propuestos por Chisholm (1992). Estas simulaciones se compararon con los resultados de experimentos de microdifracción de fibra orientada y de difracción de polvo llevados a cabo utilizando radiación de sincrotrón, centrandose la atención en la región de interés definida por Chisholm (4.0 – 4.5 Å), sobre una muestra procedente de la localidad tipo donde se definió este mineral: Palygorskaja. Esta muestra se caracteriza por tener un aspecto macroscópico, que facilita la labor de orientación en la realización de los experimentos, así como por tener una composición química próxima a la ideal.

3.1.1. Simulaciones de patrones de difracción

Las simulaciones de los patrones de difracción se llevaron a cabo utilizando los parámetros de celda propuestos por Chisholm (1992), tanto para la fase monoclinica como para la fase rómbica, pese a que se realizaron ligeras modificaciones. Ya que dicho modelo propone que las tres posiciones de catión octaédrico de la unidad asimétrica están ocupadas por Mg. La posición M1 (Mg1) fue eliminada del modelo estructural, considerándola vacante, y la posición M2 (Mg2) se consideró ocupada por Al, y la posición M3 ocupada por Mg de acuerdo con la fórmula estructural ideal de la palygorskita, que presenta Al³⁺ y Mg²⁺ como cationes octaédricos, de acuerdo a los estudios de Güven *et al.* (1992) Suárez y García-Romero (2006) (Fig.3.1, Tabla 3.1).

Las simulaciones de fibra orientada se realizaron utilizando el software ANAELU (Fuentes-Montero *et al.*, 2011) y las simulaciones de polvo con el software XOP / XPOWDER (Sánchez del Río y Dejus, 2011), en combinación con la utilización de un código de Python escrito específicamente para este fin (Sánchez del Río, 2016).

Las simulaciones de fibra orientada y de polvo se realizaron tanto para la fase rómbica del mineral como para la fase monoclinica. Esta última se simuló con diferentes valores de β (105.20°, 106.11°, 107°, 107.89° y 108.76), de la misma manera que las simulaciones realizadas por Chisholm (1992).

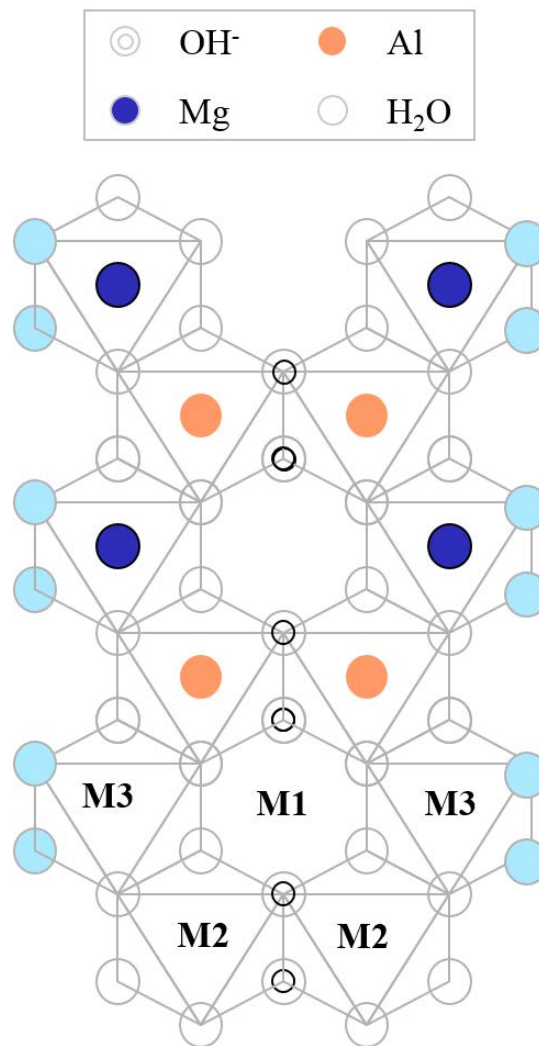


Fig.3.1. Proyección en (100) de la capa octaédrica de palygorskita.

3.1.1.1. Difracción de polvo

Las simulaciones de difracción de polvo se realizaron para una longitud de onda de 0.619 Å, en vez de para la correspondiente a la radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.54 Å) empleada en las simulaciones de Chisholm (1992), para poder realizar una comparación directa con los resultados obtenidos en el experimento de difracción de polvo llevado a cabo en la línea SpLine del ESRF. Esta variación en la longitud de onda utilizada para las simulaciones no influye en las intensidades relativas obtenidas en los difractogramas.

a) Rómbica				b) Monoclínica			
Grupo espacial: Pbmn				Grupo espacial: C2/m			
a = 12.78 Å; b = 17.89 Å; c = 5.21 Å.				a = 12.78 Å; b = 17.89 Å; c = 5.21 Å			
Coordenadas atómicas				Coordenadas atómicas			
Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
Al	0	1/12	1/2	Al	0	1/12	1/2
Mg	0	1/6	0	Mg	0	1/6	0
Si 1	5/24	1/12	z+1/2	Si 1	5/24	1/12	-(1/24)(acosβ/c)
Si 2	5/24	1/6	z	Si 2	5/24	1/6	1/2 - (1/24)(acosβ/c)
OH 1	1/12	0	z	OH 1	1/12	0	1/2 - (1/6)(acosβ/c)
O 1	1/12	1/12	z+1/2	O 1	1/12	1/12	-(1/6)(acosβ/c)
O 2	1/12	1/6	z	O 2	1/12	1/6	1/2 - (1/6)(acosβ/c)
BW	1/12	1/4	z+1/2	BW	1/12	1/4	-(1/6)(acosβ/c)
O 3	1/4	0	z+1/2	O 3	1/4	0	0
O 4	1/4	1/4	z	O 4	1/4	1/4	1/2
O 5	1/4	1/8	z+1/4	O 5	1/4	1/8	1/4
O 6	1/4	1/8	z-1/4	O 6	1/4	1/8	3/4
ZW 1	0	1/3	1/2	ZW 1	0	1/3	1/2
ZW 2	0	5/12	0	ZW 2	0	5/12	0

Tabla 3.1. Modelos estructurales de la palygorskita rómbica (a) y de la palygorskita monoclnica (b), modificados de Chisholm (1992). a) Desplazamiento relativo de las capas tetraédricas respecto a las capas octaédricas es $2zc$ o el equivalente $(1-2z)c$. Para la estructura ideal, $z = 1/3$ y el desplazamiento relativo de las capas tetraédricas respecto a las capas tetraédricas es $c/3$. b) Si $sc =$ desplazamiento relativo de las capas tetraédricas respecto a las capas octaédricas, el desplazamiento relativo a través de la celda unidad = $2sc$, $\tan(180 - \beta) = d(100) / 2sc$ y $a = d(100) / \sin\beta$, siendo $d(100) = 12.78 \text{ \AA}$. Para la estructura ideal, $s = 1/3$, $\beta = 105.20^\circ$ y $a = 13.24 \text{ \AA}$. Para $s = 1/4$, $\beta = 101.52^\circ$ y $a = 13.04 \text{ \AA}$. Para $s = 5/12$, $\beta = 108.76^\circ$ y $a = 13.50 \text{ \AA}$. OH: hidroxilo estructural; BW: agua de "unión"; ZW: agua zeolítica.

Los resultados de las simulaciones en la región de interés comprendida entre 4.0 y 4.5 \AA concuerdan con los resultados de Chisholm (1992) en todos los casos, excepto para los valores de β de 105.20° y 106.11° (Fig.3.2). La simulación de la fase rómbica muestra una relación de intensidades relativas en la que la reflexión 121 es la más intensa, seguida de la 040 y, posteriormente, por la 310. En el caso de las simulaciones de la fase monoclnica, se observa que en función del valor de β ciertas reflexiones se desplazan, solapándose o

individualizándose en uno u otro caso. Respecto a la relación de intensidades relativas, todas las palygorskitas monoclinadas simuladas presentan una tendencia similar, siendo la reflexión 310, la reflexión $22\bar{1}$ o la combinación de ambas las más intensas, seguidas de la 040 y de la 021. Estas simulaciones no concuerdan, en el caso de los valores de β de 105.20° y 106.11° con las simulaciones de Chisholm (1992), ya que en dicho trabajo se observa una mayor intensidad relativa de la reflexión 040.

Estas diferencias entre las simulaciones de Chisholm y las realizadas por nosotros pueden deberse a diferentes factores.

El primer factor que ha de ser tenido en cuenta son los cambios realizados en el modelo estructural utilizado. El modelo de Chisholm considera las posiciones M1, M2 y M3 ocupadas por Mg^{2+} , mientras que en el modelo utilizado por nosotros, como se ha dicho, la posición M1 se considera vacante, la posición M2 ocupada por Al^{3+} y la posición M3 ocupada por Mg^{2+} . Las simulaciones se llevaron también a cabo utilizando el modelo estructural propuesto por Chisholm sin observarse diferencias en la relación de intensidades relativas respecto a las simulaciones obtenidas con el modelo estructural modificado, por lo que las diferencias observadas no se originaron debido a esta modificación.

El segundo factor que podría originar las diferencias en las intensidades relativas podría ser la utilización de una longitud de onda diferente, ya que Chisholm realizó las simulaciones para radiación de $CuK\alpha$ (1.54 \AA) y nosotros una longitud de onda de 0.619 \AA . La comparación entre las simulaciones para una y otra longitud de onda muestra lo esperado, es decir, diferencias en los valores de 2θ pero no en las intensidades relativas, por lo que las diferencias tampoco están originadas debido al uso de diferentes longitudes de onda. Finalmente, se debe considerar la posible diferencia existente entre las tabulaciones de los factores atómicos utilizados para generar el factor de estructura, ya que las utilizadas por Chisholm no están referidas y nosotros utilizamos datos posteriores al año de publicación de su trabajo, concretamente de Kissel (2000), parametrizados según Waasmaier y Kirfel (1995).

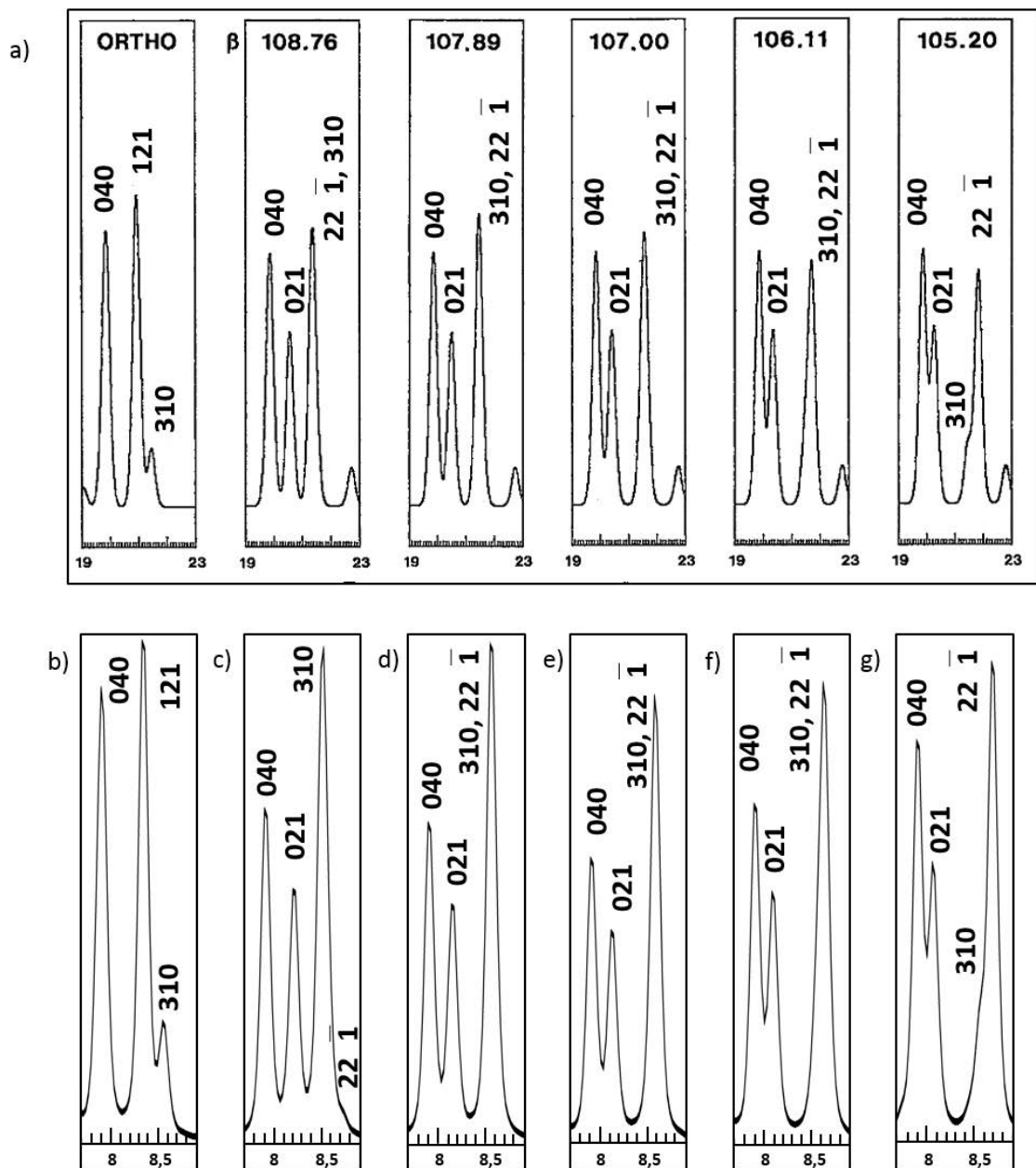


Fig.3.2. a) Simulaciones de la región de interés de Chisholm para radiación de CuK α (Chisholm, 1992) b – g) Simulaciones de la región de interés de Chisholm para $\lambda = 0.619 \text{ \AA}$ para las diferentes fases: palygorskita rómbrica (b) y palygorskita monoclinica con $\beta = 108.76^\circ$ (c), $\beta = 107.89^\circ$ (d), $\beta = 107.00^\circ$ (e), $\beta = 106.11^\circ$ (f), $\beta = 105.20^\circ$ (g).

Las simulaciones de polvo, aparte de utilizando el software XOP / XPOWDER, también se pueden realizar con el software ANAELU. Para ello han de realizarse simulaciones de un número significativo de patrones de difracción según diferentes orientaciones y, posteriormente, sumarlos. La integración azimutal de estos patrones de difracción en 2D permite obtener los difractogramas de polvo, observándose que presentan la misma relación de intensidades relativas que las obtenidas mediante el uso del software XOP / XPOWDER (Fig.3.3)

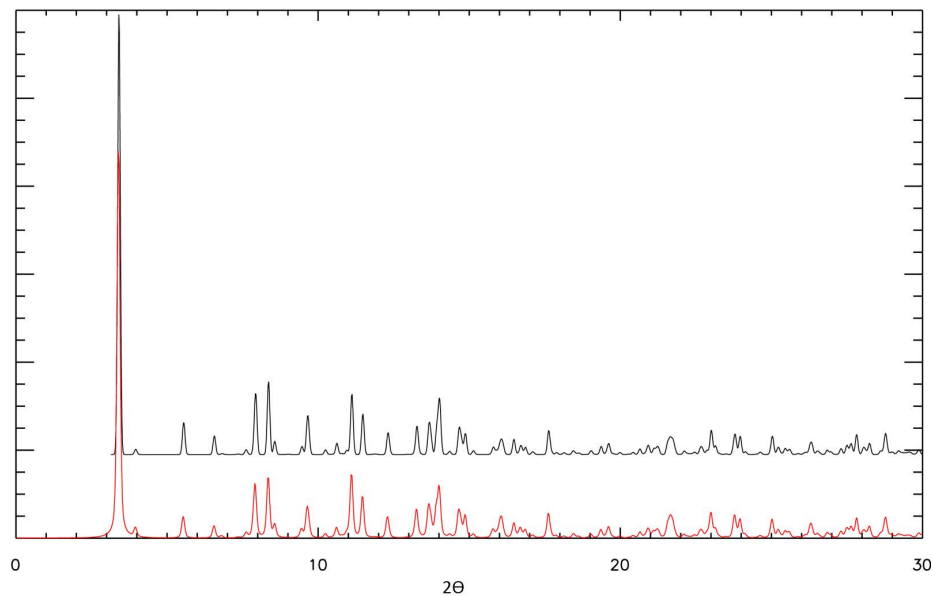


Fig.3.3. Comparación de difractogramas de polvo obtenidos utilizando el software XOP / XPOWDER (negro) y el software ANAELU (rojo).

3.1.1.2. Difracción de fibra orientada

Las simulaciones de difracción de fibra orientada en 2D se realizaron utilizando el software ANAELU. Al igual que en el caso de las simulaciones de difracción de polvo, se realizaron simulaciones tanto de la fase rómbica como de la fase monoclinica con diferentes valores de β , considerando las zonas de los ejes a , b y c perpendiculares al haz de Rayos-X. La longitud de onda utilizada en estas simulaciones fue de 0.861 Å, la misma que la empleada en el experimento de microdifracción llevado a cabo en la línea ID18F del ESRF. La configuración del resto de variables utilizadas en las simulaciones (distancia del detector, número de píxeles del detector, tamaño de los píxeles,...) también reprodujo las

utilizadas en dicho experimento, de cara a poder comparar directamente las simulaciones teóricas y los resultados experimentales.

Las fibras se orientaron, como se ha dicho anteriormente, con las zonas de los ejes a , b y c perpendiculares al haz de Rayos-X (Fig.3.4). Experimentalmente, inclusive en muestras macroscópicas como la utilizada en los experimentos de ID18F, resulta complicado orientar los ejes a y b de manera perpendicular al haz de Rayos-X, debido a la sección nanométrica de los cristales (García-Romero y Suárez, 2014), mientras que el eje c presenta menos dificultad, al ser este paralelo a la sección longitudinal de las fibras.

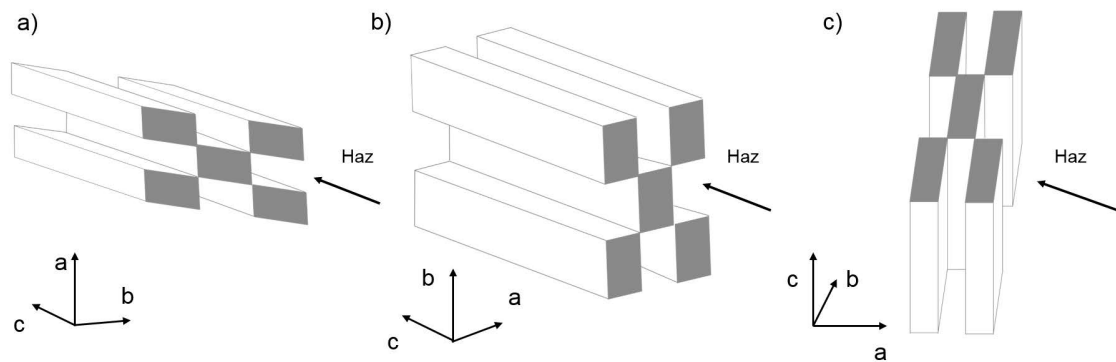


Fig.3.4. Diferentes orientaciones consideradas para la realización de las simulaciones. a) Zona del eje a perpendicular al haz; b) zona del eje b perpendicular al haz; c) zona del eje c perpendicular al haz.

Las simulaciones de los patrones de difracción en 2D de la palygorskita, cuando las zonas de los ejes a y b son perpendiculares al haz de Rayos -X, no permiten diferenciar entre la fase rómbica y la monoclinica, ya que son muy semejantes entre ellas (Fig.3.5). Sin embargo, la simulación realizada considerando la zona del eje c perpendicular al haz de Rayos-X permite observar una clara diferencia entre los patrones de las dos fases consideradas, pudiéndose identificar a simple vista si pertenece a una u otra fase cristalina.

La Fig.3.6 muestra las simulaciones en 2D de la palygorskita rómbica y de la palygorskita monoclinica con la zona del eje c perpendicular al haz de Rayos-X. Se observa claramente que ambas estructuras se diferencian

claramente entre sí, al igual que permiten una clara identificación de las reflexiones presentes en los patrones de difracción.

Es especialmente interesante centrar la atención en el patrón de difracción de la palygorskita monoclinica, ya que presenta un hecho interesante a resaltar. Este es la es la división azimutal de ciertas reflexiones. En el ecuador de los patrones de difracción, aquellas reflexiones que pertenecen a la familia $0k0$ no presentan dicha división, al igual que en las simulaciones mientras que en las reflexiones $hk0$ con $h \neq 0$ se da esta división azimutal (Fig.3.6), debido a que $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta \neq 90^\circ$.

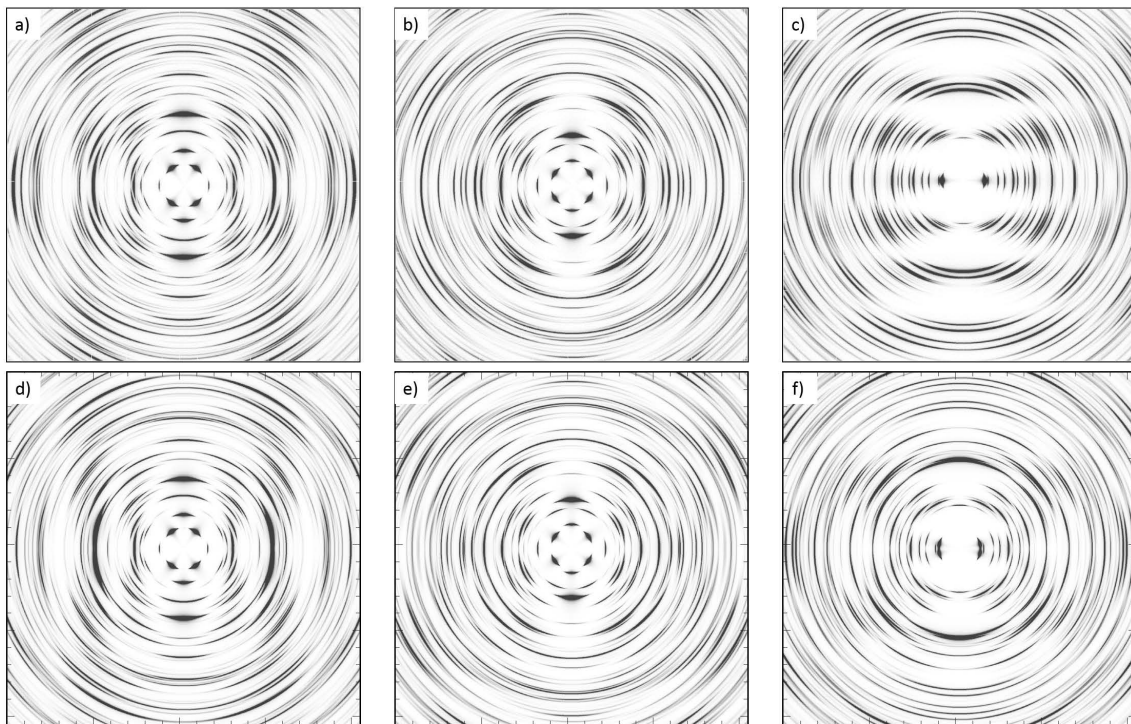


Fig.3.5. a – c) Simulaciones de los patrones de difracción de la palygorskita rómbica con la zona del eje a , b y c perpendiculares al haz, respectivamente d – f) Simulaciones de los patrones de difracción de la palygorskita monoclinica ($\beta = 105.20^\circ$) con la zona del eje a , b y c perpendiculares al haz, respectivamente.

En el caso de las reflexiones hkl , con $l \neq 0$, este tipo de división azimutal también se puede observar. En la Fig.3.7 se puede observar como el valor del ángulo β determina la importancia de esta división, siendo mayor a mayores valores de β .

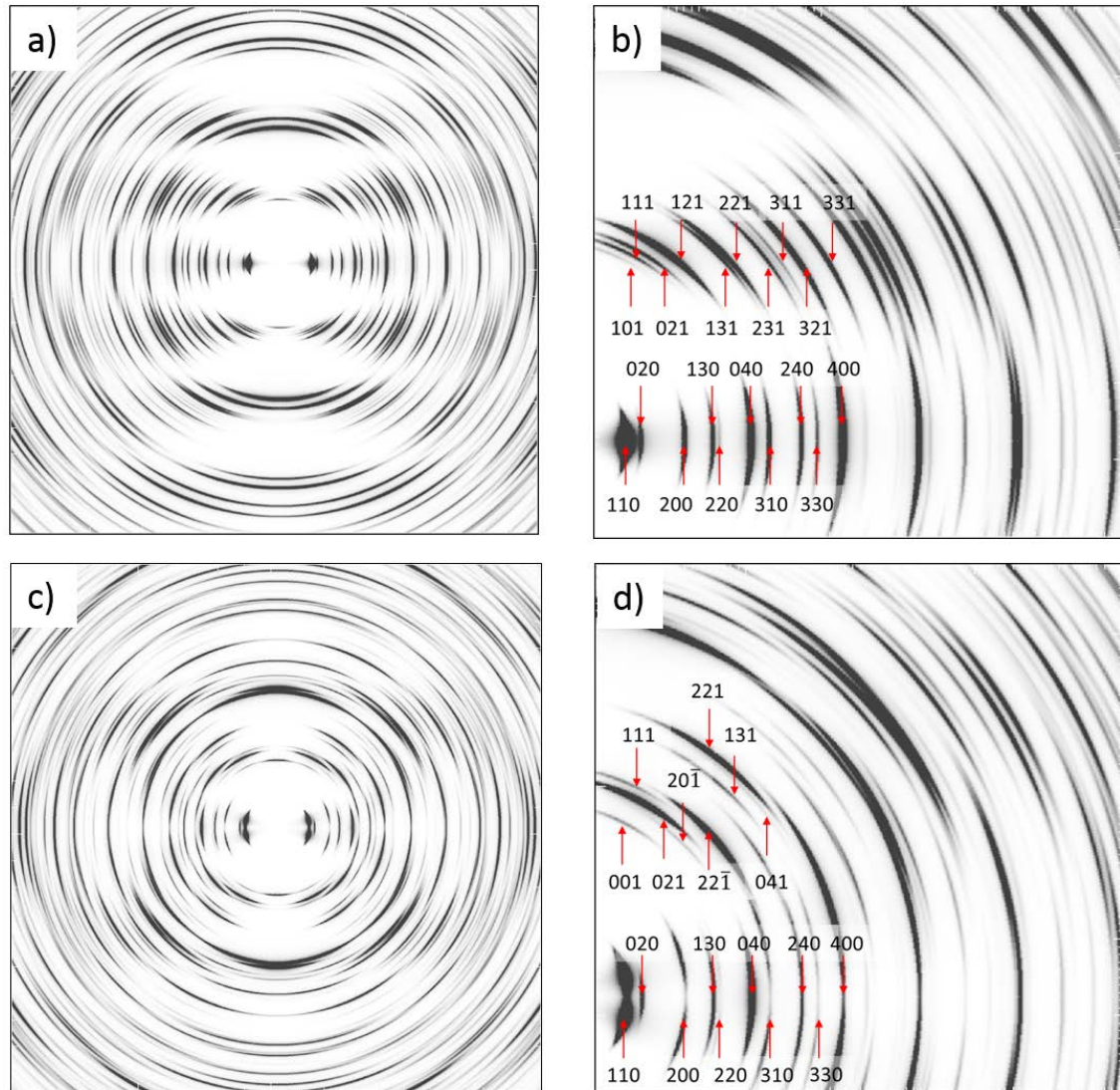


Fig.3.6. a) Simulación del patrón de difracción de la palygorskita rómbica con la zona del eje c perpendicular al haz; b) Detalle de las reflexiones $hk0$ y $hk1$ de la palygorskita rómbica; c) Simulación del patrón de difracción de la palygorskita monoclinica ($\beta = 106.11^\circ$) con la zona del eje c perpendicular al haz; d) Detalle de las reflexiones $hk0$ y $hk1$ de la palygorskita monoclinica.

La integración azimutal de los patrones de difracción en 2D da unos difractogramas característicos en la región de interés de Chisholm (4.0 – 4.5 Å) para la palygorskita rómbica y para la monoclinica en cada una de las orientaciones simuladas (Fig.3.8). Estos difractogramas, al contrario que los patrones de difracción en 2D, permiten discriminar perfectamente entre las dos fases simuladas. La palygorskita monoclinica, al igual que en las simulaciones de difracción de polvo, permite observar que ciertas reflexiones varían su posición de manera dependiente con el valor de β , individualizándose o solapándose en función del caso que se trate.

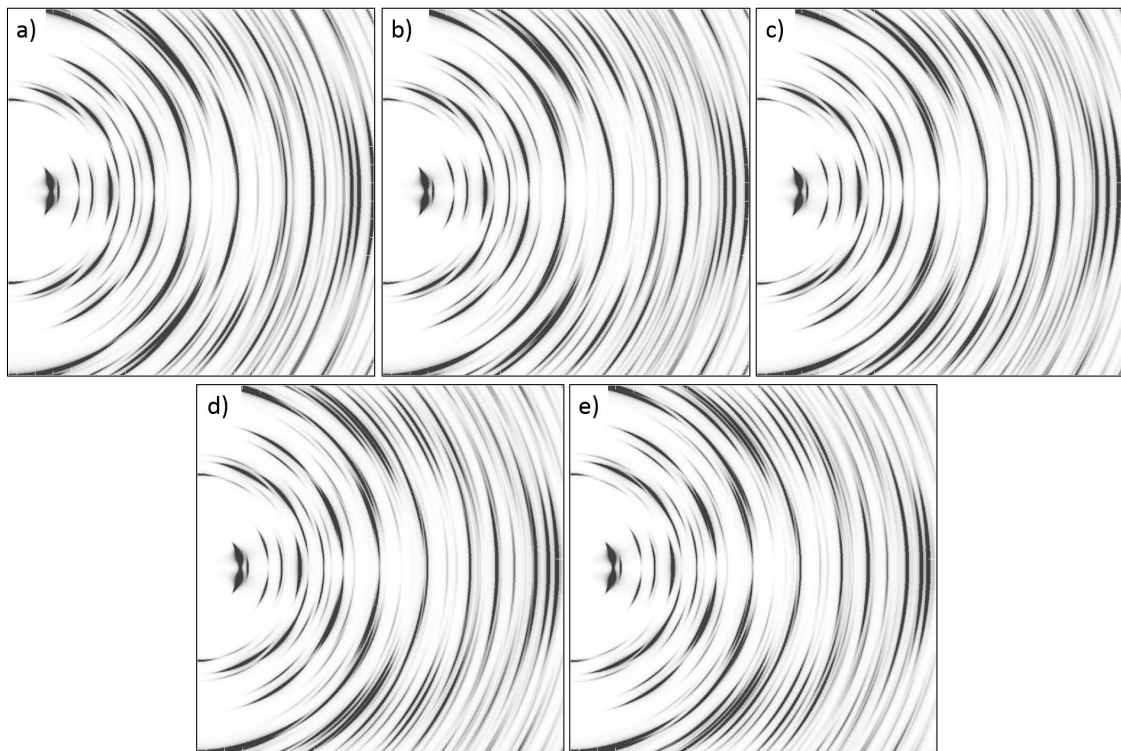


Fig.3.7. Detalle de las simulaciones de la palygorskita monoclinica. Las reflexiones $hk0$ permiten observar el aumento de la división azimutal según aumenta el valor de β . a) $\beta = 105.20^\circ$; b) $\beta = 106.11^\circ$; c) $\beta = 107^\circ$; d) $\beta = 107.89^\circ$; e) $\beta = 108.76^\circ$.

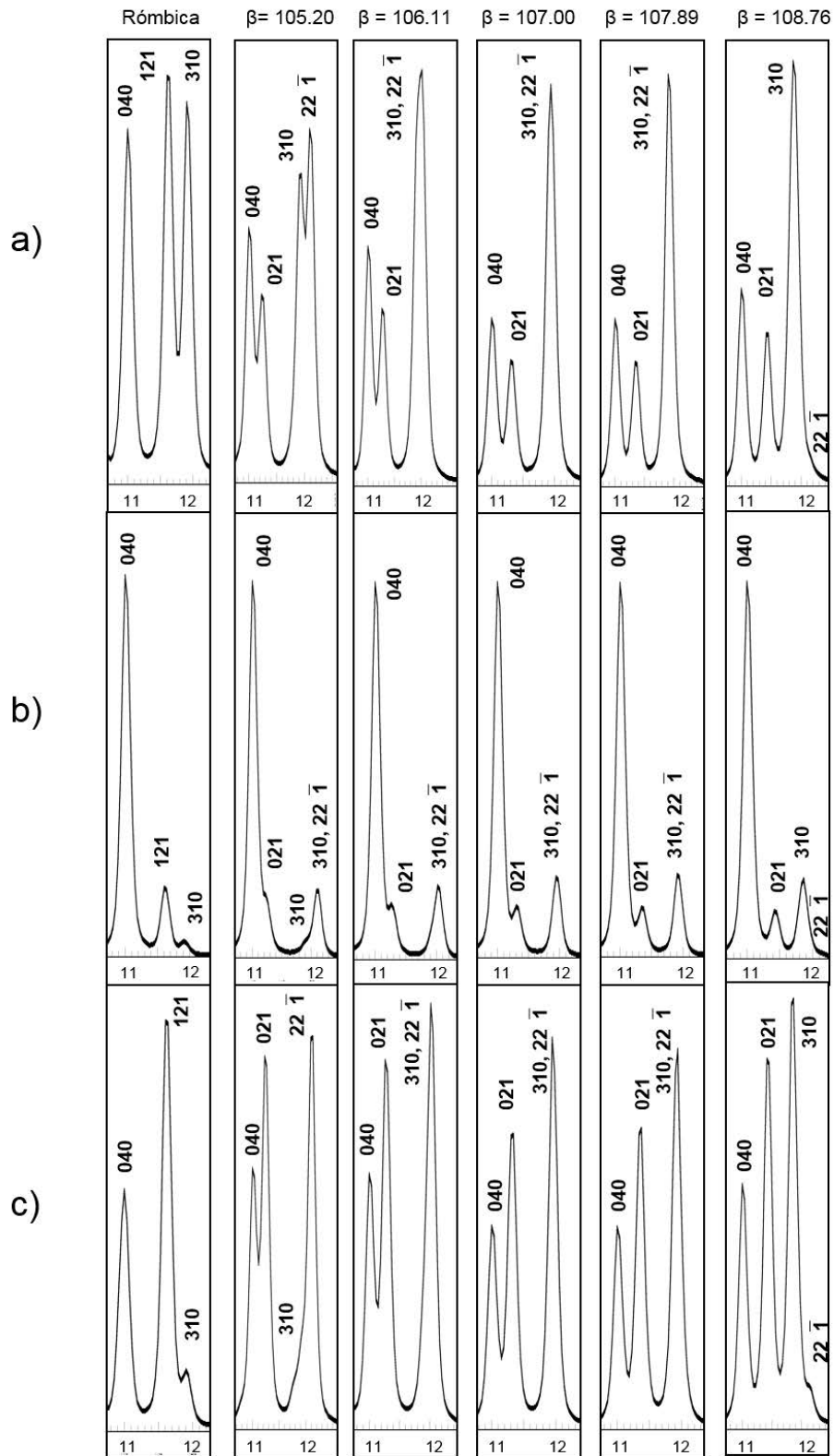


Fig.3.8. Región de interés de los difractogramas de fibra orientada simulados de la palygorskita rómbica y de la palygorskita monoclinica para $\lambda = 0.861 \text{ \AA}$. a) Zona del eje *a* perpendicular al haz; b) zona del eje *b* perpendicular al haz; c) zona del eje *c* perpendicular al haz.

3.1.2. Resultados experimentales

3.1.2.1. Difracción de polvo

El difractograma de polvo obtenido en la línea SpLine del ESRF presenta un alto grado de cristalinidad en comparación con los difractogramas habituales de palygorskita, los cuales normalmente presentan una FWHM mayor (Fig.3.9). La región de interés comprendida entre 4.0 y 4.5 Å permite observar que la reflexión 121 es la más intensa, seguida de la 040 y, finalmente, por la reflexión 310, que presenta una intensidad relativa muy baja que la hace apenas perceptible. Esta morfología de la región de interés indica que la palygorskita de Palygorskaja presenta una estructura predominantemente rómbica (Christ *et al.*, 1969), lo cual se corrobora observando las simulaciones de Chisholm (1992) y las realizadas por nosotros (Fig.3.2).

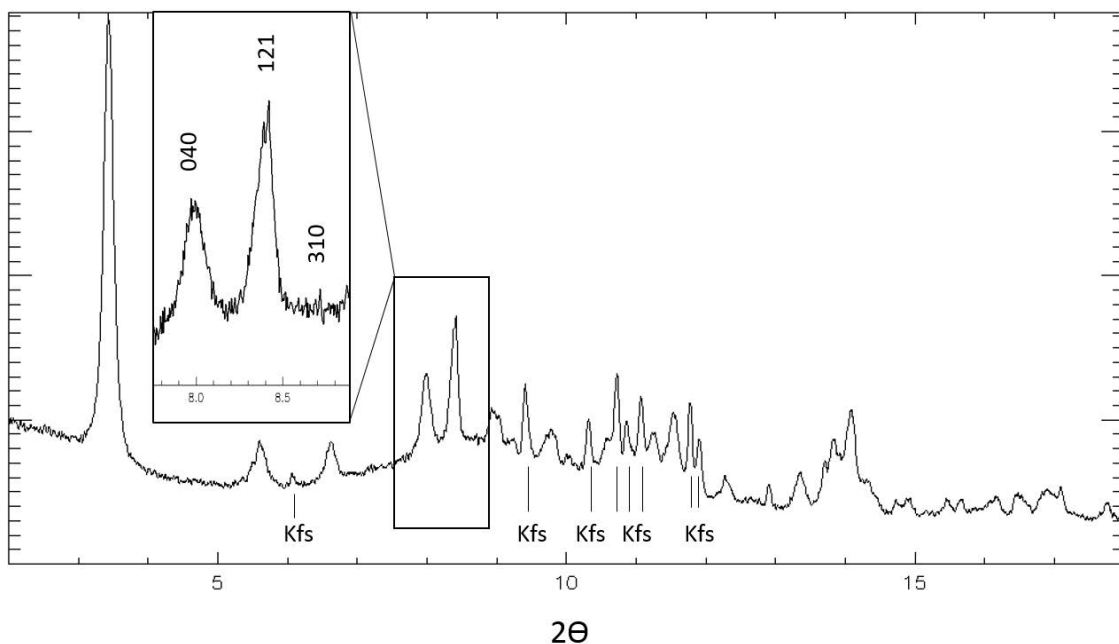


Fig.3.9. Difractograma de polvo de la palygorskita de Palygorskaja obtenido en la línea SpLine del ESRF utilizando una $\lambda = 0.861$ Å. La zona aumentada muestra la región de interés de Chisholm (4.0 – 4.5 Å). Kfs: feldespato potásico.

Hay ligeras diferencias entre las simulaciones y los resultados experimentales, tales como la relación de intensidades de las reflexiones 040 y

121 (I_{040} / I_{121}), la cual presenta un valor de 0.9 en las simulaciones y de 0.55 en los resultados experimentales, pero que no modifican la interpretación hecha de la estructura de la muestra. La palygorskita de Palygorskaja fue estudiada previamente por Preisinger (1963), el cual determinó que tenía una estructura rómbica, perteneciendo al grupo espacial $Pbmn$, corroborado por los resultados obtenidos en este experimento. En el difractograma de polvo también se puede observar la presencia de unas reflexiones que no se corresponden con las originadas por la palygorskita, sino que están originadas por la presencia de impurezas. La impureza identificada como origen de dichas reflexiones es un feldespató potásico, concretamente la ortoclasa, identificada debido a los valores de *espaciados* de sus reflexiones $11\bar{1}$, 130 , $11\bar{2}$, 220 , $20\bar{2}$ y 002 .

Los parámetros de celda a , b y c de esta palygorskita se calcularon utilizando los valores de *espaciados* de las reflexiones 110 , 040 y 121 en el difractograma de polvo: $a = 12.696 \text{ \AA}$, $b = 17.774 \text{ \AA}$ y $c = 5.195 \text{ \AA}$.

3.1.2.2. Difracción de fibra orientada

Las imágenes de difracción en 2D dan más información que los difractogramas cuando las muestras presentan orientaciones preferenciales, texturas o una deformación anisótropa, por lo que son de gran utilidad para el estudio de las fibras macroscópicas de palygorskita, las cuales fueron situadas con el eje de la fibra (eje c) perpendicular al haz de Rayos-X. Además, el uso de microdifracción (haz de Rayos-X micrométrico) permite estudiar un volumen de muestra muy pequeño, evitando las impurezas y la difracción de las mismas. Alrededor de 200 imágenes de microdifracción en 2D de fibra orientada obtenidas en la línea ID18F fueron estudiadas.

La Fig.3.10 muestra una imagen de microdifracción en 2D de fibra orientada de la muestra de Palygorskaja. Esta imagen de difracción permite observar la distribución típica de las muestras que presentan una fuerte orientación, manifestándose como una falta de distribución circular de los anillos de Debye-Scherrer e intensidades mayores de ciertas reflexiones. Se puede observar que presenta una distribución simétrica en cuatro cuadrantes. En el

ecuador de la imagen se localiza el eje de simetría, que contiene las reflexiones $hk0$. De manera casi paralela al ecuador encontramos las reflexiones $hk \pm 1$, $hk \pm 2$, etc, las cuales siguen una distribución hiperbólica como consecuencia del radio finito de la esfera de Ewald. El eje meridional (perpendicular al ecuador) contiene las reflexiones $00l$.

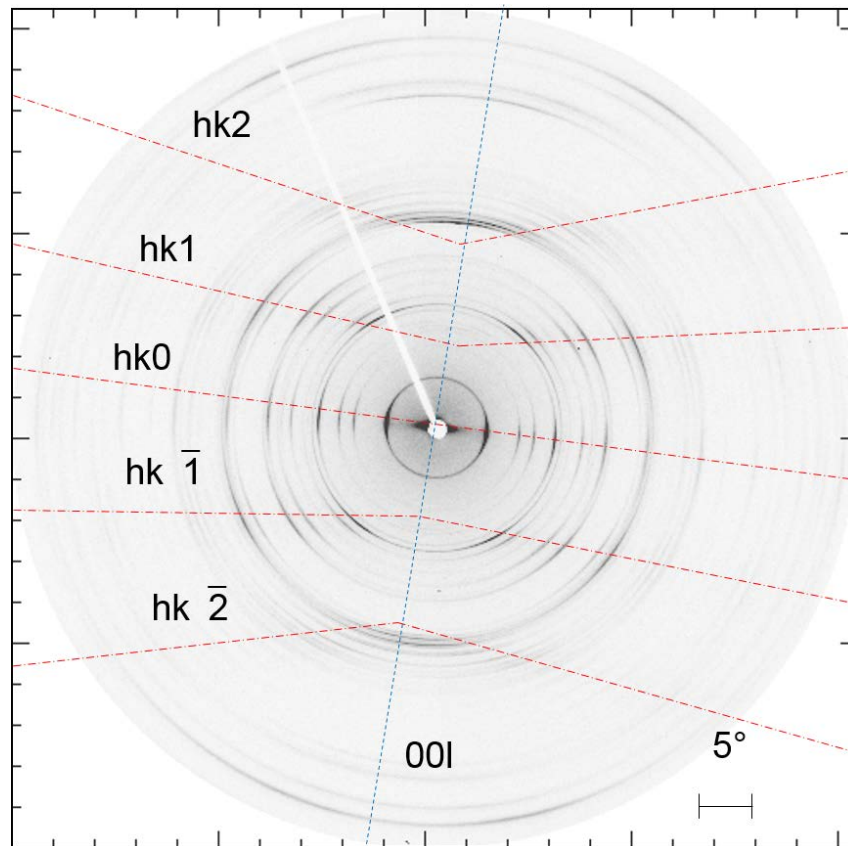


Fig.3.10. Patrón de difracción de Rayos-X de fibra orientada en 2D, con el eje c perpendicular al haz, de la muestra de Palygorskaja obtenido en la línea ID18F del ESRF.

Las imágenes de difracción fueron integradas azimutalmente para obtener difractogramas en 1D (Fig.3.11), observándose una relación de intensidades relativas diferente a la de difracción de polvo debido a la orientación de la muestra. La integración azimutal permite observar, en la región de interés de $4.0 - 4.5 \text{ \AA}$, que la reflexión 121 presenta la mayor intensidad, seguida de la 040 y de la 310. Estos resultados coinciden con los obtenidos a través de las

simulaciones para la palygorskita rómbica, así como con los resultados obtenidos a través de la difracción de polvo y con los de Preisinger (1963).

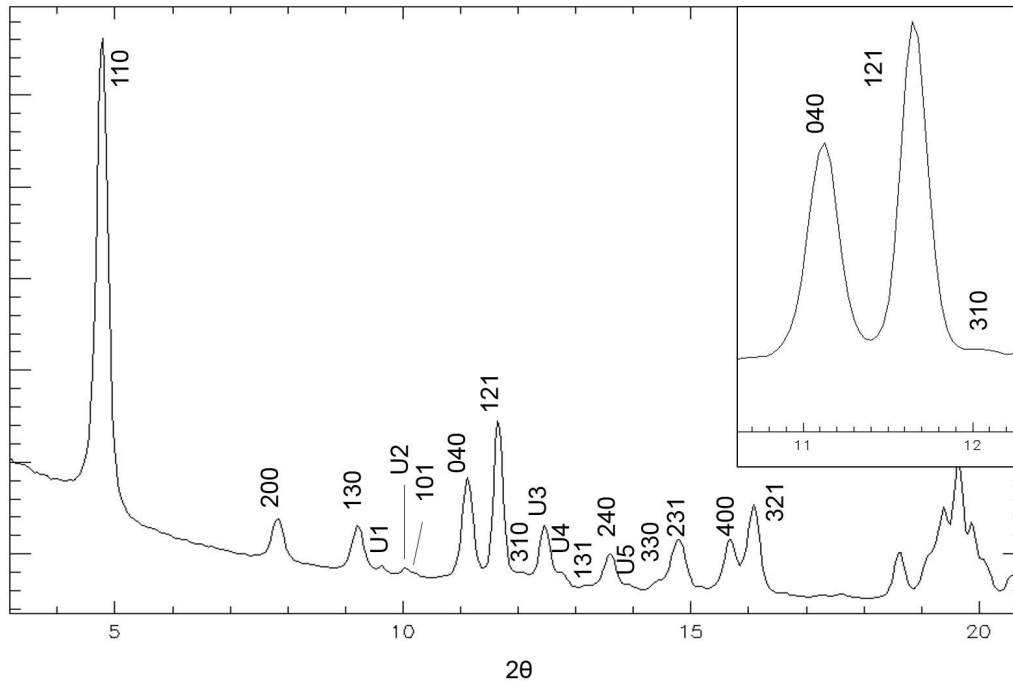


Fig.3.11. Difractograma de fibra orientada en 1D obtenido a partir de la integración azimutal de un patrón de difracción de Rayos-X de fibra orientada en 2D. Detalle de la región de interés.

Al igual que en la difracción de polvo, se utilizaron los valores de *espaciados* de las reflexiones 110, 040 y 121 para obtener los parámetros de celda a , b y c . Los parámetros obtenidos son $a = 12.697 \text{ \AA}$, $b = 17.773 \text{ \AA}$ y $c = 5.216 \text{ \AA}$, los cuales difieren ligeramente con los obtenidos a través de los difractogramas de polvo. Estas diferencias posiblemente estén originadas por un conjunto de factores, tales como la menor resolución de los difractogramas de polvo y la mayor desviación estándar originada en la difracción de polvo, debido a un mayor número de cristales que difractan.

Utilizando los parámetros de celda obtenidos se realizaron nuevas simulaciones de fibra orientada con la zona del eje c perpendicular al haz de Rayos-X, con el fin de poder comparar de manera directa las reflexiones observadas en las simulaciones con las observadas en los resultados experimentales. Los patrones de difracción en 2D se han indexado hasta unos

valores de *espaciados* de 3 Å (Fig.3.12), ya que a valores mayores las reflexiones comienzan a solaparse, complicando la labor de identificación e indexación de las mismas. La comparación de las simulaciones de fibra orientada con los resultados experimentales de las imágenes experimentales de difracción permite observar la presencia de una serie de reflexiones no identificadas (U1, U2, U3 y U4) localizadas en la familia de planos $hk1$ (Fig.3.12), así como otra más (U5) que no se identifica fácilmente en las imágenes en 2D pero sí en el difractograma (Fig.3.11).

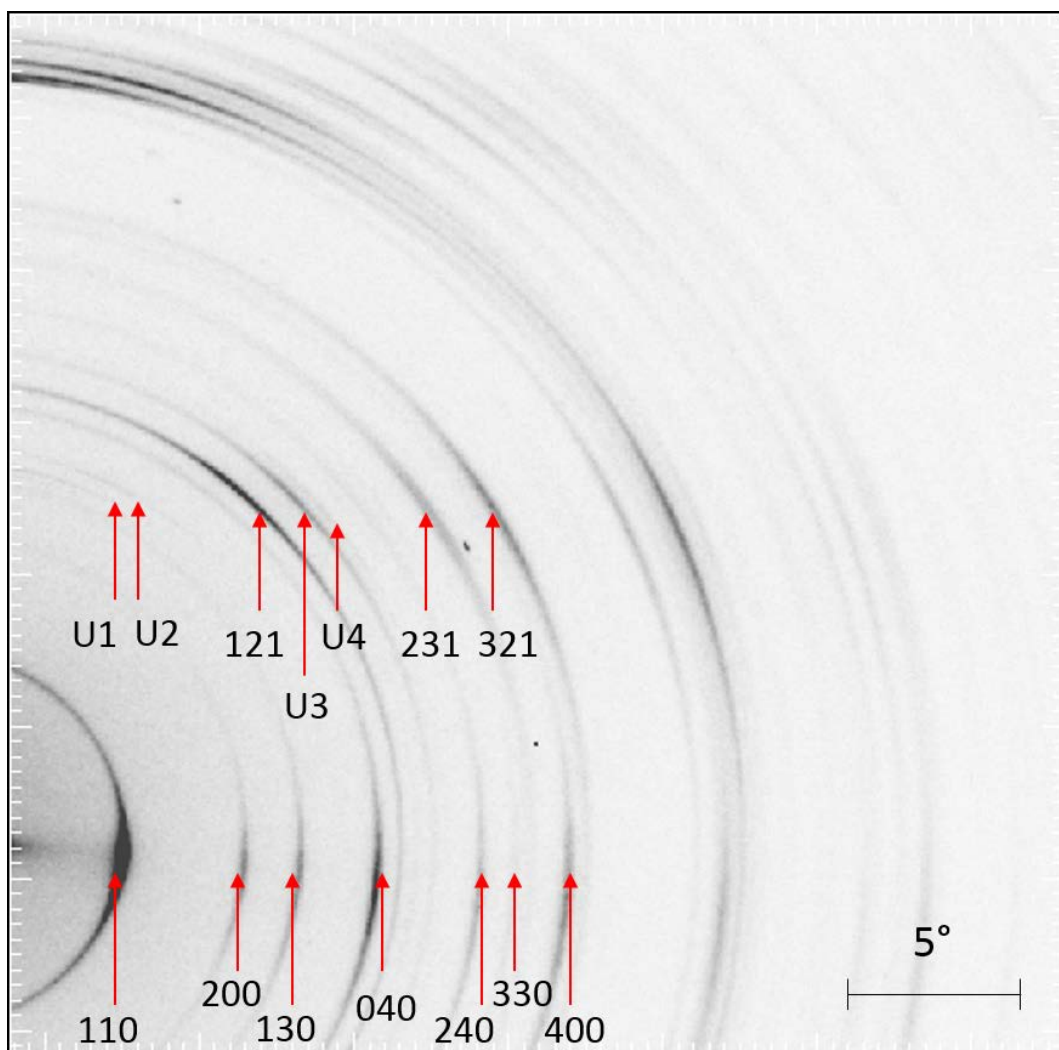


Fig.3.12. Indexación de un patrón experimental de difracción de fibra orientada en 2D con el eje c perpendicular al haz.

Los patrones de difracción experimentales de fibra orientada con la zona del eje *c* perpendicular al haz (Fig.3.10) coinciden con las simulaciones realizadas para la palygorskita rómbica con la zona del eje *c* perpendicular al haz (Fig.3.6), sin observarse en ningún caso división alguna de las reflexiones, característica de la palygorskita monoclinica. La integración azimutal de los patrones de difracción corrobora, como se ha dicho anteriormente, que se trata de una palygorskita rómbica.

Las reflexiones con intensidades relativas mayores de los resultados experimentales y de las simulaciones, junto a sus *espaciados* e intensidad normalizada, se muestran en la Tabla 3.2. En dicha tabla se puede observar que hay un grado de acuerdo bueno entre los *espaciados* simulados y los experimentales, excepto en el caso de la reflexión 200. Esta reflexión es muy característica, ya que se ve influida muy fuertemente por el contenido octaédrico de la palygorskita, el cual juega un papel determinante en su *espaciado* (Suárez *et al.*, 2007). Las intensidades normalizadas presentan ligeras variaciones entre las simulaciones y los resultados experimentales, posiblemente por orientaciones ligeramente diferentes (que la zona del eje *c* de alguna fibra no estuviese absolutamente perpendicular con respecto al haz) en la configuración experimental. Las reflexiones 400 y 321 presentan unas intensidades normalizadas invertidas en las simulaciones en comparación con los resultados experimentales, siendo la diferencia más destacable entre unos y otros resultados.

Algunas de las imágenes de difracción obtenidas en el experimento de ID18F permitieron observar la presencia de sepiolita (Fig.3.13). La sepiolita se identifica debido a la presencia de sus reflexiones 110 y 130, localizadas a 12 y 7.47 Å respectivamente. La presencia de estas dos reflexiones es la única diferencia observable en los patrones de difracción así como en los difractogramas obtenidos a partir de su integración azimutal. La palygorskita y la sepiolita presenten orientaciones diferentes, tal como se puede ver en las imágenes de difracción, ya que las planos *hk0* de ambos minerales forman un ángulo aproximado de 45°. Los patrones en los que aparece la sepiolita aparecen en mitad de un “scan” continuo de unas fibras de palygorskita, por lo que se trataría de un haz de fibras de sepiolita insertado en un haz mayor de fibras de

palygorskita. La información obtenida a través de las imágenes de difracción en 2D permite obtener mucha más información de la presencia de otras fases o de impurezas que únicamente llevando a cabo una identificación de la posición en 2θ a través de difractogramas convencionales, como se puede comprobar en este caso.

	Simuladas		Experimentales	
	Espaciado (Å)	IntNorm	Espaciado (Å)	IntNorm
110	10.331	100.000	10.331	100.000
200	6.349	4.665	6.311	9.077
130	5.369	3.351	5.358	9.336
U1			5.129	1.465
U2			4.925	1.282
101	4.825	0.201	4.827	0.953
040	4.443	12.991	4.443	21.140
121	4.240	16.352	4.240	32.088
310	4.117	2.989	4.119	2.697
U3			3.967	11.450
U4			3.879	2.577
221	3.670	6.549	3.686	1.789
240	3.640	2.931	3.637	6.660
U5			3.549	0.811
150	3.423	0.006	3.429	2.457
231	3.332	2.644	3.346	11.082
141	3.268	0.134	3.262	0.923
400	3.174	15.352	3.155	11.271
321	3.082	10.638	3.076	17.984

Tabla 3.2. Espaciados e intensidades normalizadas de las reflexiones más intensas observadas en las simulaciones y en los resultados experimentales.

Las reflexiones que no se han podido indexar en las imágenes de difracción y que se han observado también en el difractograma (U1, U2, U3, U4 y U5) están localizadas a bajos valores de 2θ (Tabla 3.2). Estas reflexiones se pueden observar tanto en los resultados experimentales de difracción de polvo como en los de fibra orientada, pero no aparecen en ninguna de las simulaciones llevadas a cabo (Fig.3.14).

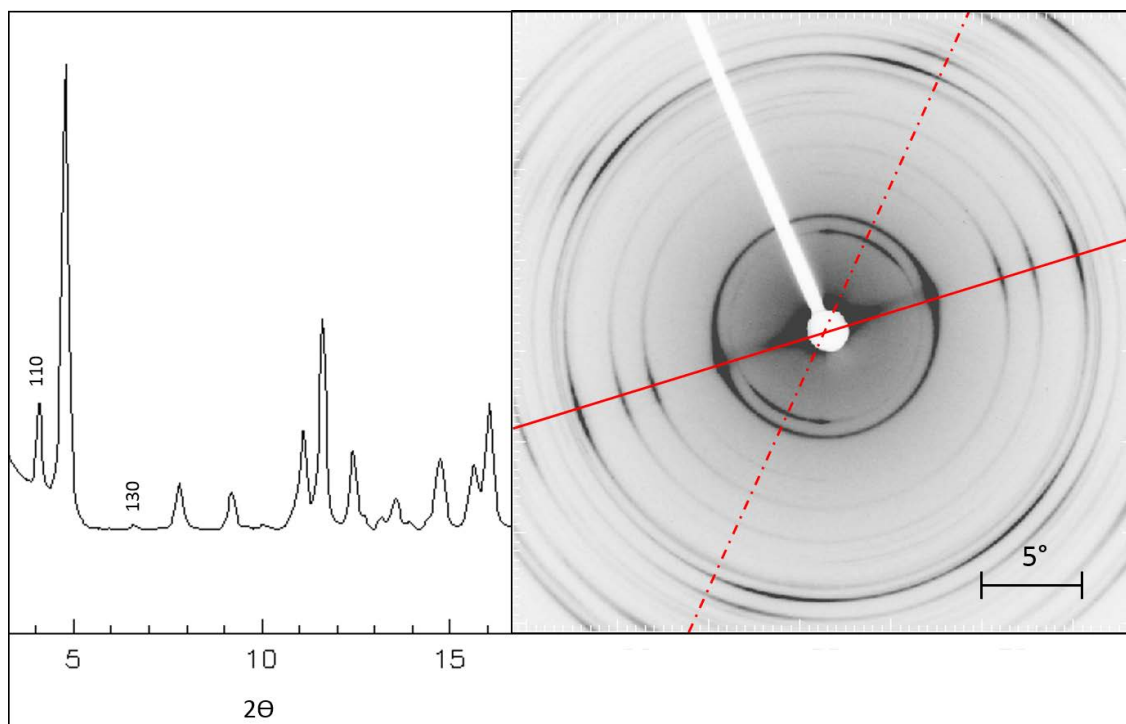


Fig.3.13. Evidencia de la presencia de fibras de sepiolita entre fibras de palygorskita. La línea continua representa el plano $hk0$ de la palygorskita y la línea discontinua el plano $hk0$ de la sepiolita.

Los parámetros de celda previamente obtenidos permiten calcular todas las reflexiones con sus correspondientes *espaciados* de la palygorskita rómbica ignorando el factor de estructura, por lo que dentro de estas reflexiones se incluyen las reflexiones prohibidas. Ninguna de las reflexiones obtenidas presenta *espaciados* que coincidan con los de las reflexiones desconocidas, a excepción de la U5, la cual coincide con una reflexión prohibida (050). Las reflexiones U1 y U2 aparecen en las proximidades de reflexiones que sí se pueden indexar, pero estas están presentes en las proximidades como pequeñas hombreras (Fig.3.14). Las reflexiones U3 y U4 no están próximas a ninguna de las posibles reflexiones de la palygorskita para este modelo estructural, ya que las más cercanas presentan un *espaciado* que varía en 0.4 \AA respecto al de estas reflexiones desconocidas

Diversos autores consideran que las palygorskitas están habitualmente constituidas por una mezcla de la fase rómbica y de la fase monoclinica (Artioli y Galli, 1994; Artioli *et al.*, 1994; Chiari *et al.*, 2003; Giustetto y Chiari, 2004; Post

y Heaney, 2008), por lo que se ha tenido en cuenta la posibilidad de que las reflexiones desconocidas estén originadas por la presencia de una palygorskita monoclinica. Esta posibilidad se ha simulado de la misma manera que para la palygorskita rómbica, es decir, calculando todas las reflexiones sin tener en cuenta el factor de estructura. Ninguna de las reflexiones de la palygorskita monoclinica, para los diferentes valores de β considerados en las simulaciones, concuerdan con las reflexiones desconocidas.

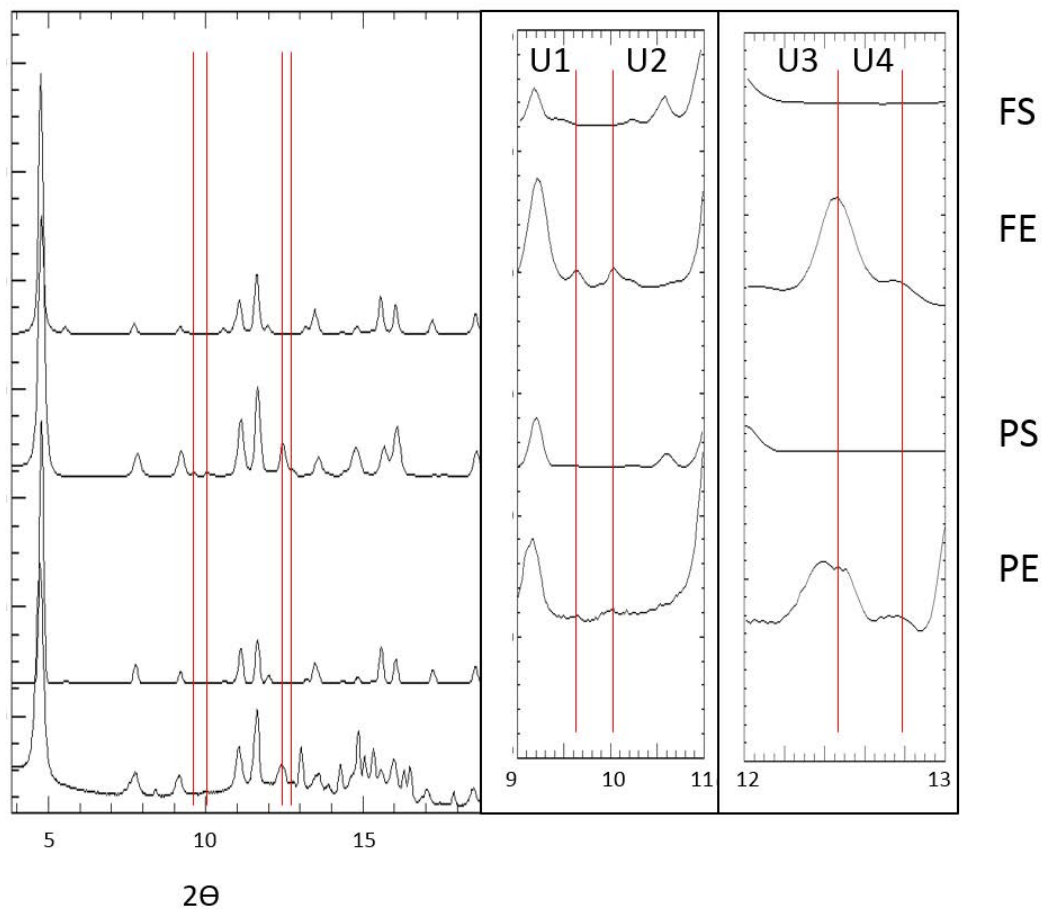


Fig.3.14. Comparación de las simulaciones y resultados experimentales de polvo y fibra orientada con detalle en las zonas en las que aparecen las reflexiones desconocidas. FS: fibra simulada; FE: fibra experimental; PS: polvo simulado; PE: polvo experimental.

La posibilidad de que las posibles impurezas observadas en la muestra, tanto sepiolita como ortoclasa, sean el origen de estas reflexiones desconocidas también ha sido tenido en cuenta, pero ninguna de las reflexiones de estos minerales coincide con las desconocidas. Además, al estar presentes en todos

los patrones de difracción en el plano de las reflexiones $hk1$, así como que muestren unas relaciones de intensidad relativa muy semejante en todos los difractogramas obtenidos mediante su integración azimutal (Fig.3.15), evidencia que estas reflexiones desconocidas son intrínsecas a la estructura de la palygorskita, por lo que no pueden estar originadas por las impurezas observadas.

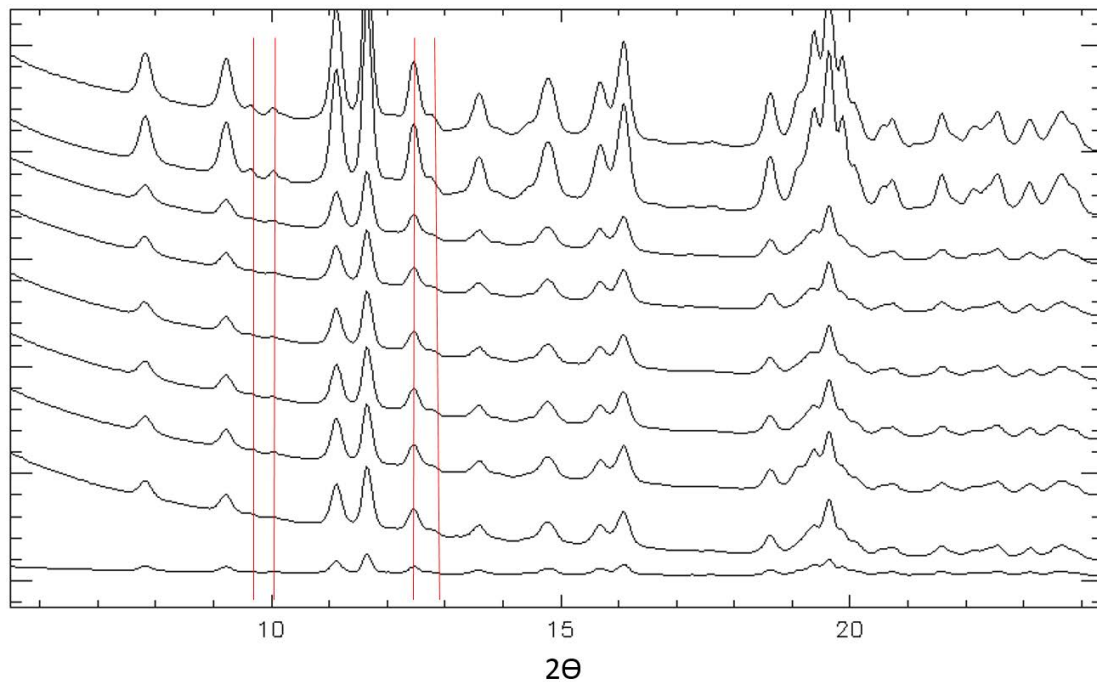


Fig.3.15. Difractogramas de fibra orientada que muestran la presencia de las reflexiones desconocidas en todos ellos.

Hay otra serie de diferencias entre los resultados experimentales y las simulaciones teóricas que hay que destacar, ya que la estructura de la palygorskita juega un papel importante en ellas. La primera que hay que destacar es la presencia de la reflexión 020, a 5.55° en 2θ , en las simulaciones mientras que en los resultados experimentales dicha reflexión no se puede observar. Otra diferencia, ya mencionada anteriormente, es la inversión de las intensidades relativas de las reflexiones 221 y 240 así como de las reflexiones 400 y 321 en los resultados experimentales frente a las simulaciones teóricas.

Las diferentes técnicas de difracción de Rayos-X utilizadas, así como la naturaleza de la muestra de Palygorskaja, proporcionan los mejores resultados posibles para el estudio de este tipo de materiales. Estos resultados permiten determinar que las reflexiones desconocidas así como el resto de diferencias observadas están originadas por la propia estructura de la palygorskita y no por la mezcla de diferentes fases de dicho mineral ni por la presencia de distintas impurezas. La realización de trabajos más detallados es necesaria para resolver la estructura de este mineral, el cual presenta una gran complejidad.

3.1.3. Conclusiones

La realización de las simulaciones de polvo permite observar unas diferencias notables entre la fase rómbica y la fase monoclinica en la región de interés comprendida entre 4.0 y 4.5 Å. Así mismo, se pueden observar diferencias entre las simulaciones realizadas para la fase monoclinica en función del valor de su ángulo β .

Las simulaciones de fibra orientada en 2D únicamente permiten diferenciar a simple vista entre la fase monoclinica y la fase rómbica cuando la zona del eje *c* es perpendicular al haz de Rayos-X. Las simulaciones de la fase monoclinica permiten observar variaciones dependientes del valor de β , como es el desdoblamiento azimutal que se da en el plano *hk0*. La integración azimutal de estas imágenes y la obtención de difractogramas permite ver que, en este caso, es posible diferenciar entre las dos fases según todas las orientaciones consideradas. Al igual que sucedía en las imágenes en 2D y en los resultados de las simulaciones de polvo, se pueden observar diferencias directamente ligadas al valor de β en las diferentes simulaciones realizadas para la estructura monoclinica.

El estudio de la muestra de palygorskita proveniente de Palygorskaja, realizada mediante la comparación de los resultados experimentales de difracción de polvo y de fibra orientada con respecto a simulaciones realizadas en las mismas condiciones, permite concluir que dicha muestra se trata de una palygorskita rómbica, en función de lo observado en la región de interés comprendida entre 4.0 y 4.5 Å descrita por Chisholm (1992). Algunas de las

imágenes de DRX en 2D estudiadas permiten observar la presencia de sepiolita en forma de impureza, conclusión a la que se llega debido a las diferentes orientaciones que presenta respecto a la palygorskita.

Los difractogramas experimentales en 1D, tanto los de polvo como los obtenidos mediante la integración azimutal de las imágenes en 2D, y las imágenes en 2D de fibra orientada presentan unas reflexiones que no se observan en sus respectivas simulaciones, así como también se observa una reflexión presente en las simulaciones que no está presente en los resultados experimentales. Ligeras diferencias en la relación de intensidades relativas de algunas reflexiones también son destacables.

Las reflexiones presentes en los resultados experimentales que no se observan en las simulaciones son sumamente interesantes. En las imágenes en 2D se observa que estas reflexiones desconocidas se localizan en el plano $hk1$ de la palygorskita, indicando que están ligadas intrínsecamente a la estructura de este mineral y que no están originadas por posibles impurezas. Estas reflexiones se observan en todos los difractogramas estudiados, reforzando la idea previamente mencionada de que su origen está en la estructura de la palygorskita y si no coinciden resultados experimentales y simulaciones es debido a que los modelos estructurales utilizados, el rómbico y monoclinico aceptados actualmente para este mineral, no son del todo correctos.

3.2. ESTUDIO GENÉTICO DE ARCILLAS MAGNÉSICAS DE LA CUENCA DEL TAJO DEL TAJO

El estudio genético de las arcillas magnésicas de la Cuenca del Tajo se ha realizado, como ya se ha indicado, mediante el estudio de campo y análisis de una serie de muestras obtenidas en un frente de una cantera en las proximidades de Esquivias (Toledo) (Fig.3.16). Estas muestras se analizaron a través de diferentes técnicas de laboratorio. En primer lugar, se realizó una caracterización mineralógica mediante técnicas de difracción de Rayos-X, para continuar con análisis de geoquímica y de biogeoquímica de las muestras. Los resultados obtenidos a través de cada una de estas técnicas fueron tratados estadísticamente de manera conjunta.

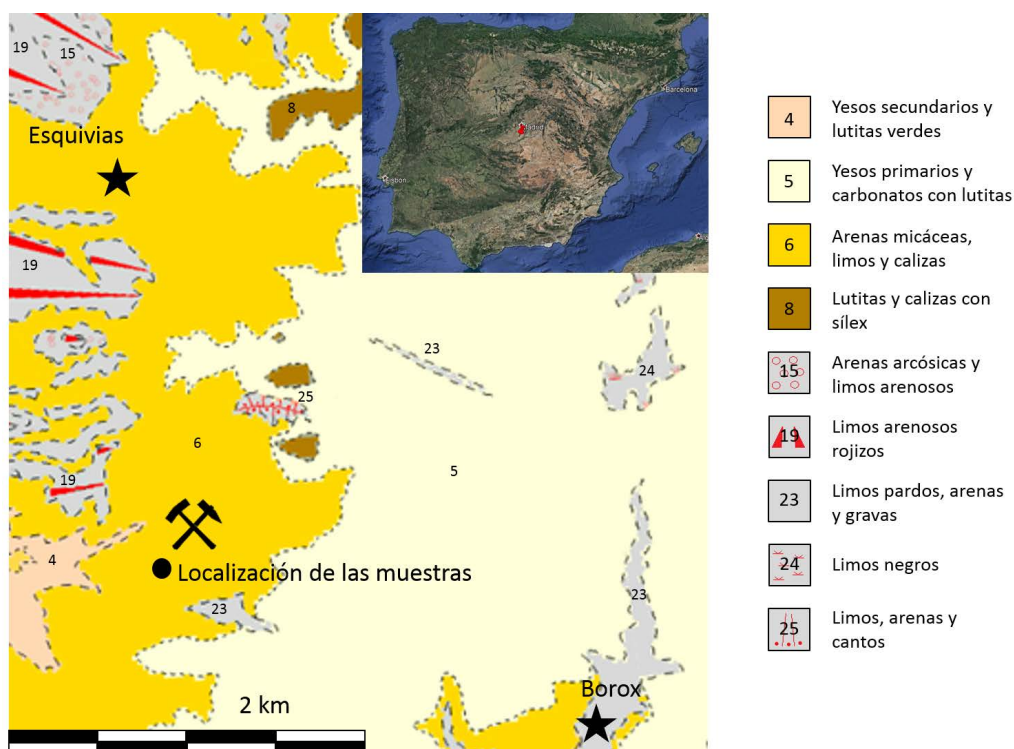


Fig.3.16. Cartografía geológica (Rubio Pascual *et al.*, 2001) del área en el cual se obtuvieron las muestras de la cantera de Esquivias.

Las muestras estudiadas se recogieron en el frente de orientación aproximada E-W (Fig.3.17) de la cantera situada al sur de la localidad de Esquivias (Toledo), localizada en la denominada Unidad 6 de acuerdo a la leyenda de la Hoja MAGNA nº 605 de Aranjuez (Fig.4.1). Este frente de cantera

está formado por una sucesión vertical de aproximadamente 10 m, la cual está constituida por una alternancia de niveles de *arcillas verdes*, *arcillas rosas*, carbonatos y niveles de arenas micáceas, observándose un incremento de los niveles detríticos hacia techo.

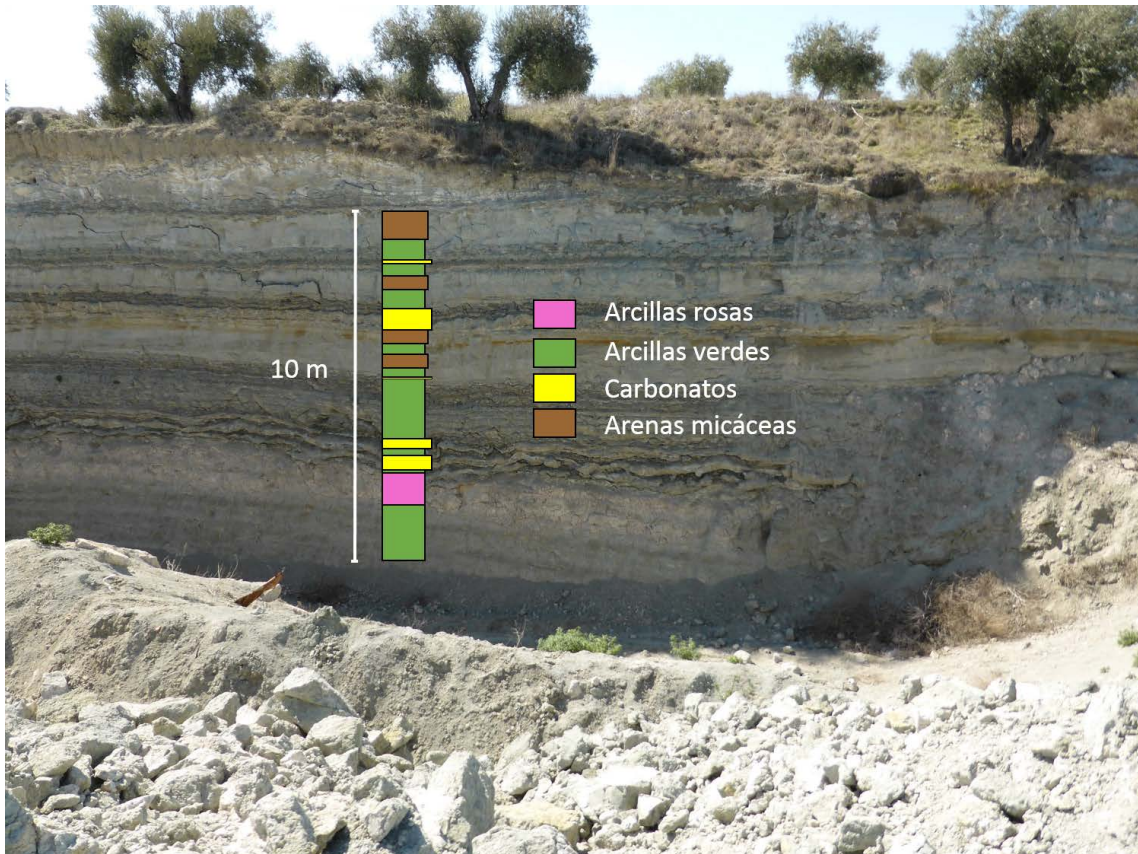


Fig.3.17. Columna estratigráfica y aspecto del frente de cantera en el cual se obtuvieron las muestras.

La sucesiónestratigráfica identificada en el campo está formada porniveles de *arcillas verdes*, *arcillas rosas*, carbonatos y arenas micáceas, todos ellos de gran homogeneidad (Fig.3.18). De muro a techo esta sucesión está formada por:

- 1.6 m de *arcillas verdes*.
- 90 cm de *arcillas rosas*.
- 10 cm de *arcillas verdes*.
- 40 cm de carbonatos.

- 20 cm de *arcillas verdes*.
- 30 cm de carbonatos.
- 1.7 m de *arcillas verdes*.
- 10 cm de carbonatos neoformados no consolidados.
- 25 cm de *arcillas verdes*.
- 40 cm de arenas micáceas.
- 30 cm de *arcillas verdes*.
- 40 cm de arenas micáceas.
- 60 cm de carbonatos.
- 55 cm de *arcillas verdes*.
- 40 cm de arenas micáceas.
- 35 cm de *arcillas verdes*.
- 10 cm de carbonatos.
- 60 cm de *arcillas verdes*.
- 80 cm de arenas micáceas.

Se recogieron 28 muestras en la sucesión vertical (muestras ESB1 a ESB28), muestreando los diferentes niveles lutíticos, carbonatados y arenosos y con un espaciado aproximado entre ellas de unos 0.3 m en los niveles homogéneos de mayor potencia. El único nivel observable en el frente constituido por *arcillas rosas*, situado a muro del frente de cantera, fue muestreado en la horizontal (muestras RESB1 a RESB11), recogiendo 11 muestras con un espaciado aproximado de 2 m entre cada una de ellas.

3.2.1. Difracción de Rayos-X

Los análisis mediante difracción de Rayos-X permitieron realizar la caracterización mineralógica de las muestras recogidas en la cantera de Esquivias, identificando la presencia de calcita, cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa, junto con filosilicatos como esmectitas, caolinita, clorita, e illita (Fig.3.19).

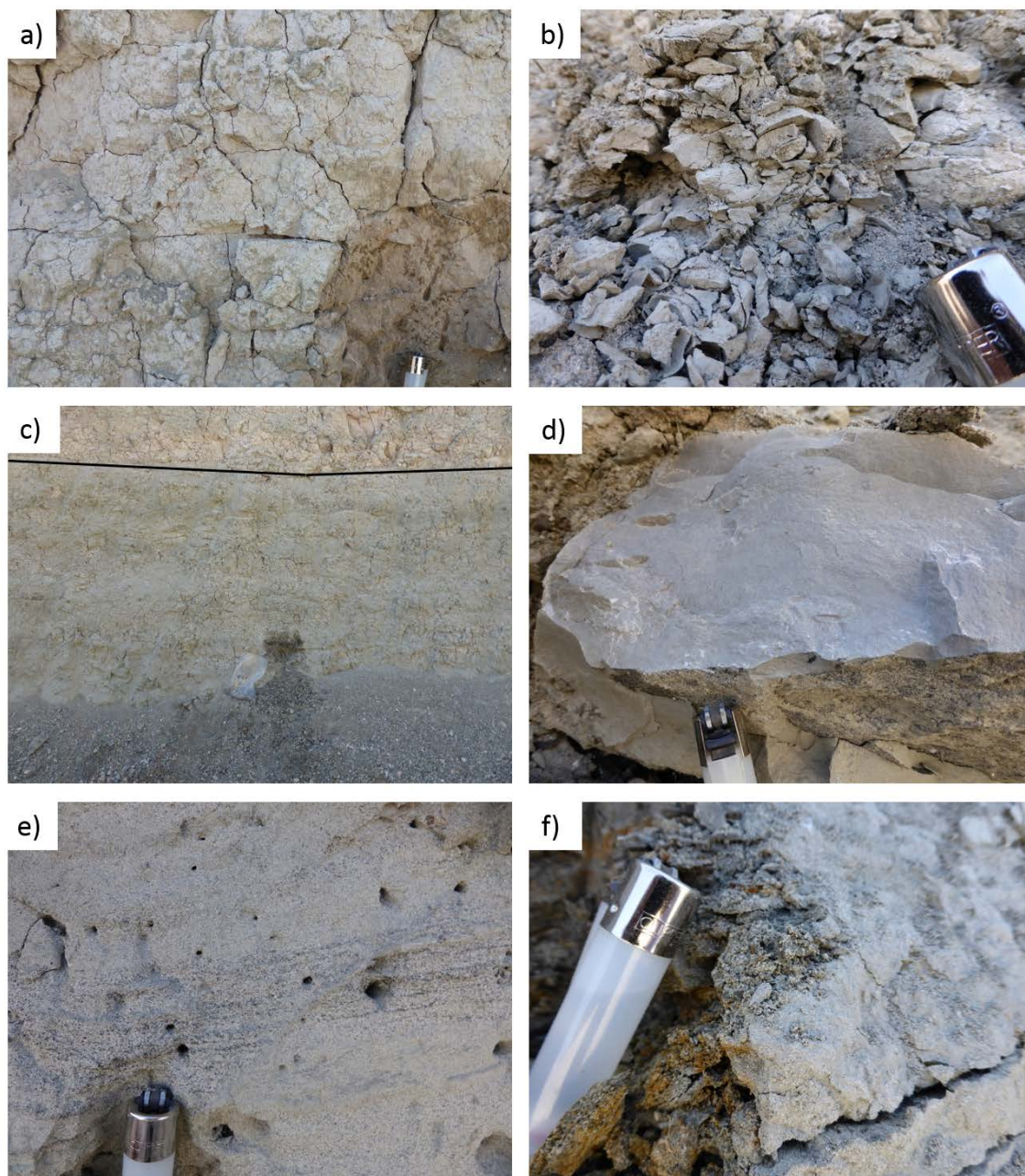


Fig.3.18. Fotografías de detalle de campo de la cantera de Esquivias. a) Muestra ESB4 (asociación bentonítica); b) Muestra ESB6 (asociación bentonítica); c) Límite entre un nivel de *arcillas verdes* y *arcillas rosas*; d) Muestra ESB9 (asociación carbonatada); e) Muestra ESB15 (asociación arenosa); f) Muestra ESB22 (asociación illítica).

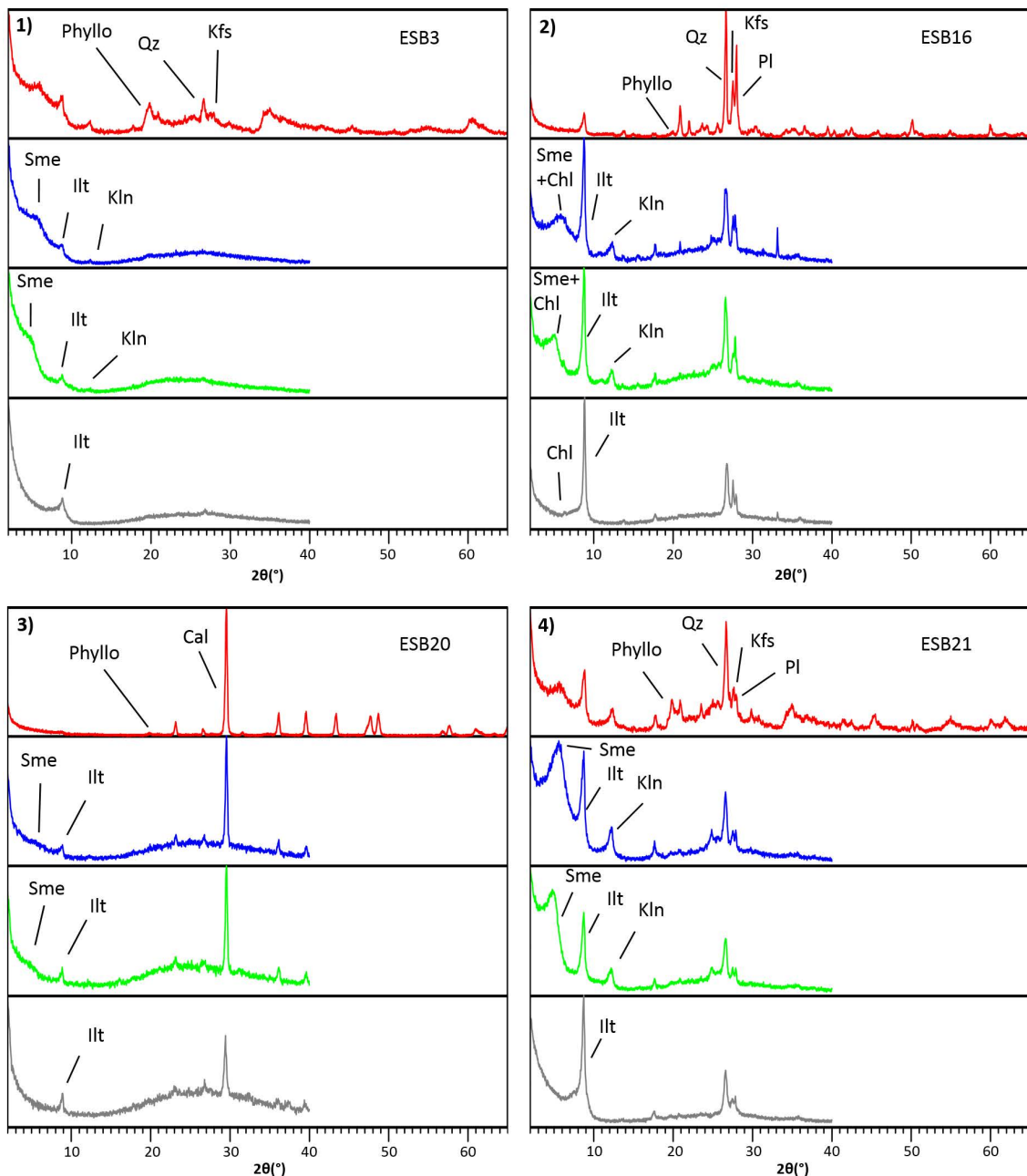


Fig.3.19. Difractogramas de Rayos- X de muestras representativas de las cuatro asociaciones minerales identificadas. 1) Asociación bentonítica, 2) Asociación arenosa, 3) Asociación carbonatada, y 4) Asociación illítica. Se indican las principales reflexiones que permitieron identificar los minerales presentes. Rojo: polvo; Azul: agregados orientados; Verde: agregados orientados solvatados en etilén glicol; Gris: agregados orientados calcinados. Cal: calcita; Chl: clorita; Dol: dolomita; Illt: illita; Gp: yeso; Kfs: feldespato potásico; Kln: caolinita; Phyllo: filosilicatos; Pl: plagioclasa; Qz: cuarzo; Sme: esmectita.

En estos materiales Moreno *et al.* (1995) asignan a las esmectitas un origen neoforado en la cuenca en relación con medios lacustres y palustres, mientras que el resto de los minerales serían de origen detrítico, aportados al medio sedimentarios por corrientes fluviales procedentes del área fuente situada al NE.

La reflexión 060 de los filosilicatos permitió observar una cierta variación en la vertical. Los filosilicatos de las muestras de la base de la columna presentan un carácter mayoritariamente trioctaédrico, mientras que las muestras localizadas a techo presentan mezcla de fases di- y trioctaédricas. Esto sería debido a que según se avanza hacia techo la serie se hace ligeramente más detrítica, disminuye la proporción de esmectitas trioctaédricas de manera que éstas hacia techo coexisten con mayores proporciones de illita dioctaédrica, aunque no se puede descartar la posibilidad de la coexistencia de esmectita trioctaédrica neoforada y esmectita dioctaédrica heredada.

Los minerales identificados en las muestras fueron semicuantificados a través del *método de los poderes reflectantes* de Martín Pozas (1975), obteniéndose los porcentajes que cada uno de estos minerales representa dentro de la asociación mineral (Fig.3.19 y 3.20) (Tabla 3.3 y 3.4). De acuerdo a esta semicuantificación, se establecieron 4 grupos o asociaciones minerales en los cuales se clasificaron las muestras. Los principales minerales considerados para llevar a cabo esta clasificación fueron calcita, esmectita, illita y tectosilicatos en conjunto (cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa), de la manera siguiente:

- Asociación bentonítica: >45% esmectita (ESB1, ESB2, ESB3, ESB4, ESB5, ESB6, ESB8, todas las muestras RESB)
- Asociación illítica: >35% illita e illita>esmectita, (ESB10, ESB11, ESB12, ESB14, ESB17, ESB21, ESB22, ESB26, ESB27)
- Asociación arenosa: >50% tectosilicatos (cuarzo + feldespato potásico + plagioclasa) (ESB15, ESB16, ESB18, ESB23, ESB24, ESB28)
- Asociación carbonatada: >30% calcita (ESB7, ESB9, ESB13, ESB19, ESB20, ESB25)

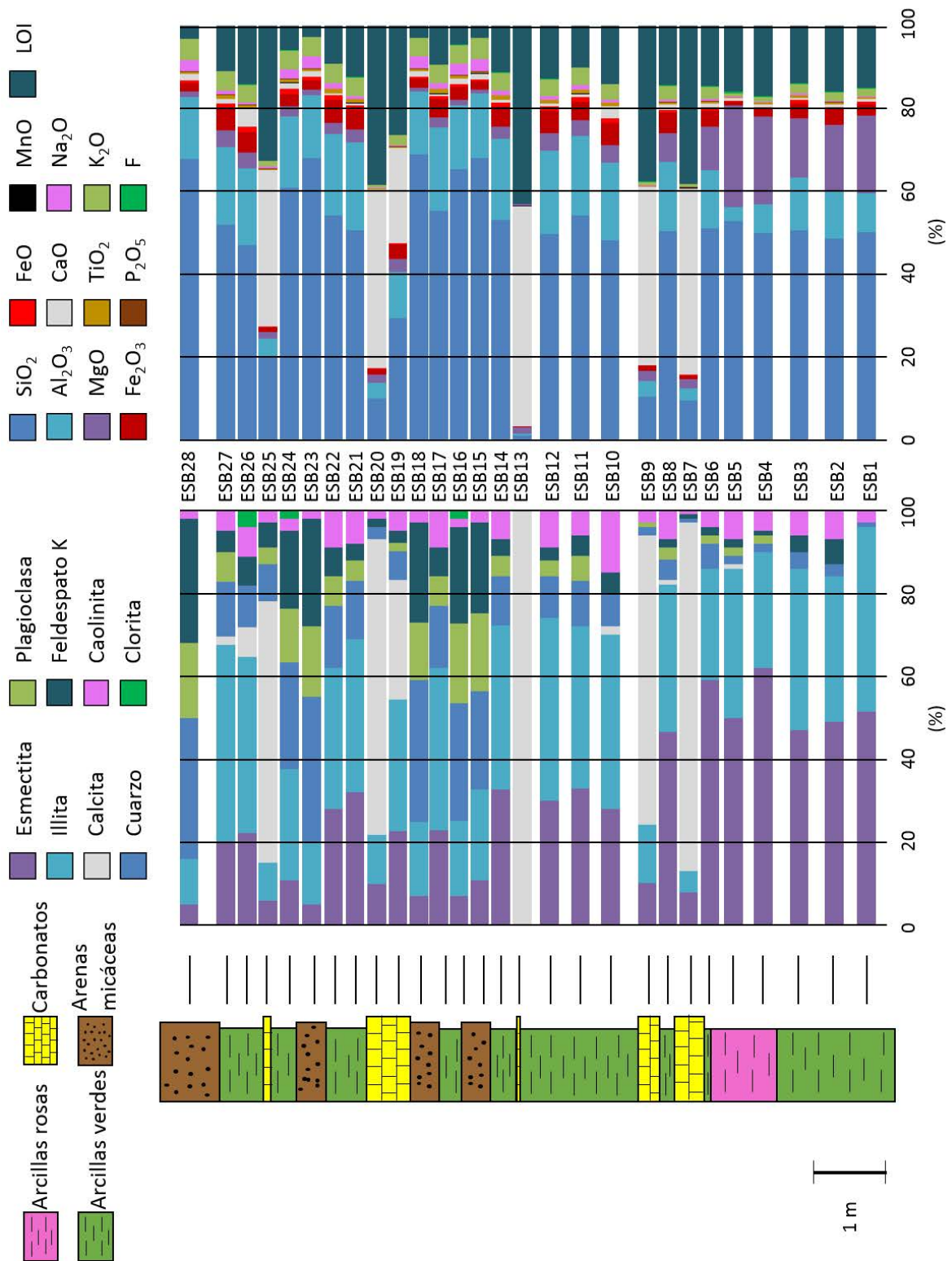


Fig.3.20. Columna estratigráfica con la situación de las muestras, su composición mineralógica (%) y su contenido en elementos mayores y pérdida al fuego (LOI) (%).

	% Cal	% Kfs	% Pl	% Qz	% Chl	% Ill	% Kln	% Sme
ESB1				2		44	3	51
ESB2		6		3		35	7	49
ESB3		4		4		39	6	47
ESB4		1	2	2		28	5	62
ESB5	1	2	2	2		36	7	50
ESB6		2	2	6		27	4	59
ESB7	84	1		1		5	1	8
ESB8	1	2	3	5		36	7	47
ESB9	69		1	3		14	3	10
ESB10	2	5		8		42	15	28
ESB11		5	6	11		39	6	33
ESB12		3	4	10		44	9	30
ESB13	100							
ESB14		4	5	12		40	7	33
ESB15		22	19	24		22	3	11
ESB16		23	19	29	2	18	2	7
ESB17		7	7	15		39	9	23
ESB18		24	14	34		18	3	7
ESB19	29	3	2	7		32	5	23
ESB20	72	2		3		12	2	10
ESB21		4	5	14		37	8	32
ESB22		7	7	15		34	9	28
ESB23		26	17	35		15	2	5
ESB24		19	13	26	2	27	3	11
ESB25	63	6	4	9		9	3	6
ESB26	7	7		11	4	42	7	22
ESB27	2	5	7	14		47	5	20
ESB28		30	18	34		11	2	5

Tabla 3.3. Semicuantificación de las muestras ESB a través de los datos de difracción de Rayos-X de las muestras estudiadas. Cal: calcita; Kfs: feldespato potásico; Pl: plagioclasa; Qz: cuarzo; Chl: clorita; Ill: illita; Kln: caolinita; Sme: esmectita.

Las muestras de arcillas rosas obtenidas en el nivel horizontal (Fig.3.21) tienen una composición mineral que hace que todas ellas se incluyan dentro de la asociación bentonítica, al tener más de un 45% de esmectitas. En la Tabla 4.2 se puede observar que todas estas muestras presentan una variabilidad muy pequeña en cuanto a su composición mineral se refiere, siendo la fase mineral

más abundante la esmectita seguida por la illita y con pequeñas trazas de caolinita así como de tectosilicatos y carbonatos.

	% Cal	% Kfs	% Pl	% Qz	% Chl	% Ill	% Kln	% Sme
RESB1		2	1	1		40		56
RESB2	3	1	1	3		30	4	59
RESB3	1	2	1	2		24	5	65
RESB4		1	1	1		46		51
RESB5		1	1	1		28	3	65
RESB6	1	1	1	1		44		52
RESB7		1	1	1		45		52
RESB8		2	1	1		37		59
RESB9	2	2	1	4		16	3	72
RESB10	2	2	2	2		28	3	61
RESB11	4	1	1	2		29		62

Tabla 3.4. Semicuantificación de las muestras RESB a través de los datos de difracción de Rayos-X de las muestras estudiadas. Cal: calcita; Kfs: feldespato potásico; Pl: plagioclasa; Qz: cuarzo; Chl: clorita; Ill: illita; Kln: caolinita; Sme: esmectita.



Fig.3.21. Fotografía de campo del nivel de arcillas rosas muestreado.

Como puede observarse al comparar la columna estratigráfica (Fig.3.20) y las muestras correspondientes a las cuatro asociaciones mineralógicas, no

todos los niveles identificados como *arcillas verdes* corresponden a la asociación bentonítica, que se limita a los 3 metros situados a muro de la cantera.

Dentro de la asociación bentonítica que comprende, como se ha dicho anteriormente, muestras con >45% de esmectitas hay una clara diferencia, tanto en campo (debido a la coloración de los materiales) como en el estudio por DRX, entre las denominadas *arcillas rosas* y *arcillas verdes*. Estos materiales se caracterizan por un grado de cristalinidad bajo en el caso de las *arcillas verdes* y muy bajo en el caso de las *arcillas rosas* debido a la delaminación sufrida por estos materiales. Esta baja cristalinidad supone un problema añadido a la semicuantificación y da lugar a un error especialmente alto en las *arcillas rosas*, en las que se obtienen valores de illita que no corresponden con la química de las muestras, mostrando evidencias de que el contenido de esmectitas está claramente minusvalorado.

Estas 4 asociaciones minerales representan ambientes sedimentarios diferentes, pudiendo estar caracterizados por una mayor o menor energía del medio, lo cual se observa en función del aporte de material detrítico de la cuenca. Las muestras illíticas y arenosas son muestras con un carácter detrítico o heredado, formadas por ende en un medio de más alta energía, mientras que las muestras bentoníticas y carbonatadas se tratarían de muestras autigénicas, neoformadas en un medio sedimentario de baja energía. Estas observaciones están de acuerdo con Moreno *et al.* (1995).

3.2.2. Geoquímica

El análisis de geoquímica consistió en el análisis de los elementos mayores, incluyendo el F, y de diversos elementos trazas a través de ICP-MS. Dentro de los elementos trazas analizados, se estudiaron diferentes grupos tales como los High Field Strength Elements (HFSE), los Transition Trace Elements (TTE), Large-Ion Lithophile Elements y las tierras raras (Rare Earth Elements, REE), así como otros elementos como Be, Ga, Ge, As, Y, Mo, Ag, In, Sn, Sb, W y Bi que no están incluidos en ninguno de los grupos previamente mencionados. Estos análisis se llevaron a cabo sobre 28 muestras recogidas en la vertical de la cantera de Esquivias (ESB1 – ESB28), así como sobre 3 muestras de *arcillas*

rosas recogidas en un nivel de *arcillas rosas* de la misma cantera que fue muestreado de manera horizontal (RESB3, RESB6 y RESB11). Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 3.5 y en los Anexos 1, 2, 3, 4 y 5.

Los análisis de elementos mayores se corresponden con la composición mineralógica identificada y semicuantificada mediante difracción de Rayos-X, tal como puede observarse en la Fig.3.20. En dicha figura se observan mayores contenidos en SiO₂ en aquellas muestras con mayor contenido en cuarzo así como mayores contenidos en CaO y una mayor pérdida al fuego (Loss Of Ignition, LOI) en aquellas con mayor contenido en calcita, como es lógico.

La Tabla 3.5 y la Fig.3.22 permiten observar el porcentaje en peso que representan los elementos mayores en las diferentes asociaciones minerales establecidas. Comenzando con las muestras carbonatadas, se observa que únicamente presentan un mayor porcentaje de contenido en CaO con respecto al resto de asociaciones minerales establecidas. En las muestras arenosas se puede observar que presentan un mayor porcentaje de SiO₂ que el resto de muestras, así como un mayor contenido en Na₂O y en K₂O, solapándose en el caso del último óxido con las muestras illíticas, debido a su alto contenido en feldespato potásico y en plagioclasa. Las muestras pertenecientes a la asociación illítica presentan un mayor contenido en TiO₂ y en Al₂O₃ que el resto de las muestras. El mayor contenido en Al₂O₃ es debido a la presencia del Al³⁺ como catión octaédrico en la illita, el cual le confiere un carácter dioctaédrico en buen acuerdo con los datos de DRX. El contenido en Fe₂O₃ también es mayor en las muestras illíticas por la misma razón que en el caso del Al₂O₃, observándose de manera excepcional una muestra bentonítica (ESB8) con un alto contenido en dicho óxido. El contenido en MgO es mayor dentro de las muestras bentoníticas. Esto, siguiendo el mismo razonamiento que en el caso del Al₂O₃ y del Fe₂O₃ para las Illitas, debido a que el Mg²⁺ es eminentemente un catión octaédrico, en este caso en la esmectita, y está relacionado con el carácter trioctaédrico identificado mediante la reflexión 060 en DRX. Las muestras bentoníticas también presentan el mayor contenido en F de todas las muestras analizadas, coincidiendo con las referencias bibliográficas, las cuales le atribuyen un origen ligado a procesos de autigénesis (Santarén *et al.*, 1990; Torres-Ruíz *et al.*, 1994; Pozo *et al.*, 1999). El resto de elementos mayores

analizados no presentan una clara diferencia entre las distintas asociaciones minerales establecidas.

Óxido	Al ₂ O ₃	CaO	F	FeO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	LOI	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Límite Detección	0.01	0.01	0.01	0.1	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.001		0.01
ESB1	9.64	0.61	0.22	0.7	2.73	1.71	18.82	0.032	0.18	0.11	50.39	0.416	15.31	100.7
ESB2	11.52	0.67	0.21	0.4	3.7	2.02	15.9	0.039	0.27	0.11	48.55	0.524	15.96	99.73
ESB3	12.76	0.53	0.17	0.9	3.49	2.22	14.58	0.038	0.4	0.08	50.8	0.602	14.09	100.6
ESB4	6.9	0.62	0.29	0.3	2.06	1.16	21.17	0.024	0.19	0.08	49.84	0.329	17.05	99.78
ESB5	3.4	0.74	0.45	0.2	0.96	0.63	24.97	0.014	0.12	0.07	53.4	0.154	16.29	101
ESB6	14.01	0.77	0.23	0.9	3.88	2.91	10.4	0.033	0.48	0.2	50.75	0.478	14.56	99.52
ESB7	3.06	45.4	0.06	< 0.1	1.01	0.61	2.19	0.072	0.09	0.1	9.42	0.102	38.63	100.7
ESB8	16.76	1.17	0.16	0.8	5.03	3.4	6.96	0.051	0.46	0.18	50.79	0.575	14.52	100.8
ESB9	3.8	43.02	0.06	< 0.1	1.32	0.77	2.45	0.104	0.11	0.14	10.21	0.126	37.71	99.81
ESB10	18.64	2.81	0.11	1.1	5.35	3.81	4.29	0.062	0.53	0.16	47.82	0.775	14.07	99.59
ESB11	19.38	0.76	0.07	1.2	4.52	4.21	3.72	0.056	1.16	0.12	54.35	0.867	10.17	100.7
ESB12	19.99	0.57	0.09	1.2	5.37	4.2	4.23	0.054	0.71	0.11	49.67	0.847	12.9	99.95
ESB13	0.37	52.63	0.07	< 0.1	0.16	0.08	1.63	0.083	0.07	0.18	0.89	0.017	42.7	98.86
ESB14	19.82	0.56	0.07	0.9	4.89	4.44	2.99	0.05	1.02	0.07	53.06	1.06	11.39	100.3
ESB15	15.62	1.36	0.01	0.5	1.99	5.19	0.98	0.028	2.94	0.13	68.3	0.382	3.01	100.5
ESB16	15.44	1.35	0.03	0.7	3.22	4.57	1.33	0.041	2.67	0.24	65.24	0.595	4.71	100.2
ESB17	20.13	0.53	0.05	0.7	4.45	4.39	2.62	0.048	1.45	0.06	55.57	1.09	9.57	100.6
ESB18	15.21	1.42	0.02	0.5	2.09	4.56	1.06	0.033	2.88	0.17	69.4	0.462	2.99	100.8
ESB19	11.09	22.56	0.09	0.4	3.39	2.34	3.13	0.052	0.3	0.12	28.92	0.371	26.1	98.82
ESB20	3.73	42.71	0.06	0.1	1.35	0.75	2.09	0.063	0.1	0.13	9.77	0.138	38.18	99.15
ESB21	20.83	0.44	0.08	1.2	4.49	4.48	3.21	0.053	0.61	0.05	49.86	0.983	12.3	98.69
ESB22	19.5	0.57	0.06	1	5.54	4.59	2.86	0.055	1.35	0.08	54.03	1.008	9.21	99.94
ESB23	15.36	1.43	0.03	0.7	2.41	4.72	1.2	0.04	2.86	0.18	67.93	0.496	2.78	100.2
ESB24	17.31	1.51	0.05	1.2	3.04	4.64	2.37	0.051	2.21	0.22	61.24	0.748	6.05	100.8
ESB25	4.54	38	0.05	0.3	0.97	1.3	1.69	0.123	0.56	0.18	19.97	0.136	32.88	100.7
ESB26	18.67	4.3	0.07	1.2	5.1	4.43	3.75	0.064	0.46	0.11	47.12	0.863	14.35	100.6
ESB27	19.06	1.01	0.08	1.2	5.42	4.81	3.91	0.058	0.91	0.14	52.17	0.932	11.09	100.8
ESB28	15.11	1.44	0.03	0.7	1.93	4.97	1.34	0.035	2.82	0.2	67.7	0.467	3.32	100.1
RESB3	6.49	1.5	0.28	0.4	1.89	1.06	20.63	0.022	0.21	0.05	50.57	0.312	17.71	100.9
RESB6	4.17	0.43	0.34	0.2	1.25	0.69	24.63	0.036	0.15	0.04	53.06	0.205	15.72	100.6
RESB11	3.98	1.65	0.39	< 0.1	1.22	0.61	23.8	0.023	0.14	0.04	51.55	0.178	17.39	100.6

Tabla 3.5. Análisis de elementos mayores en porcentaje.

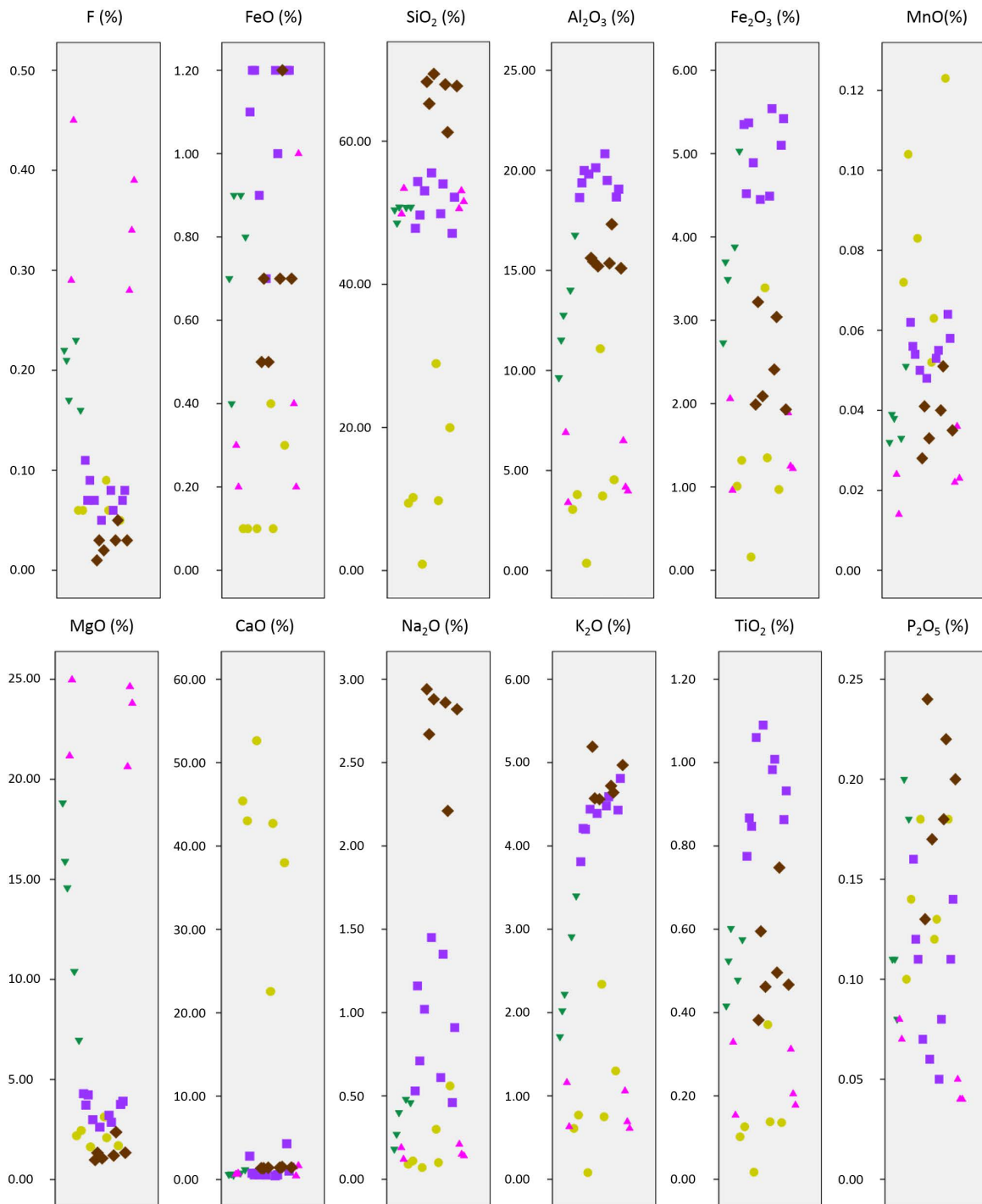


Fig.3.22. Contenido en porcentaje de elementos mayores. Rosa: *arcillas rosas*; Verde: *arcillas verdes*; Morado: muestras illíticas; Marrón: muestras arenosas; Amarillo: muestras carbonatadas.

Uno de los objetivos principales de este estudio es analizar las diferencias existentes entre las dos tipologías de muestras bentoníticas: las *arcillas verdes* y las *arcillas rosas*. Se puede observar que las *arcillas rosas* están caracterizadas por presentar porcentajes mayores de MgO y F (Tabla 3.5,

Fig.4.7). Las *arcillas verdes* se caracterizan por presentar contenidos mayores de otros óxidos tales como FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃, K₂O, TiO₂ y P₂O₅. Es destacable que los elementos presentes en mayor porcentaje en las *arcillas rosas* están asociados en la literatura con un posible origen autigénico, mientras que los elementos presentes en mayores porcentajes en las *arcillas verdes* están asociados a un mayor carácter detrítico. Esta interpretación coincidiría con la génesis propuesta por (Moreno *et al.*, 1995), que establece un origen lacustre, con un menor aporte de detríticos, para las *arcillas rosas* y un origen lacustre, con un mayor aporte de detríticos, para las *arcillas verdes*.

Una vez analizados los elementos mayores, se continuó con los elementos traza. Los primeros de estos elementos analizados fueron los HFSE, que engloban Zr, Nb, Hf, Ta, Tl, Th y U. Estos elementos presentan unas mayores concentraciones en las muestras englobadas dentro de las asociaciones arenosa e illítica, exceptuando el U (Fig.3.23), lo cual indica una acumulación preferente en los minerales detríticos. La mayor concentración en dichas asociaciones se explica por la relativa inmovilidad de estos elementos así como por su asociación con minerales pesados y resistentes (Middelburg *et al.*, 1988; González López *et al.*, 2005). En lo concerniente a las muestras bentoníticas, se observan claras diferencias entre las *arcillas rosas* y las *arcillas verdes*, presentando las *arcillas verdes* un mayor contenido, en general, de estos elementos. Esta distribución de la concentración en los HFSE ratifica la interpretación de un mayor carácter detrítico de las *arcillas verdes* frente a las *arcillas rosas*.

El análisis de los HFSE no puede concluir sin calcular la relación Th/U (Fig.3.24). Estos elementos son habitualmente fraccionados durante procesos externos de acuerdo con Wedepohl (1978), siendo la relación Th/U alta en perfiles de alteración debido a la relativamente alta solubilidad del U oxidado en contraposición con la relativa inmovilidad del Th. Los valores menores de Th/U se interpretan como debidos a una menor lixiviación de las muestras.

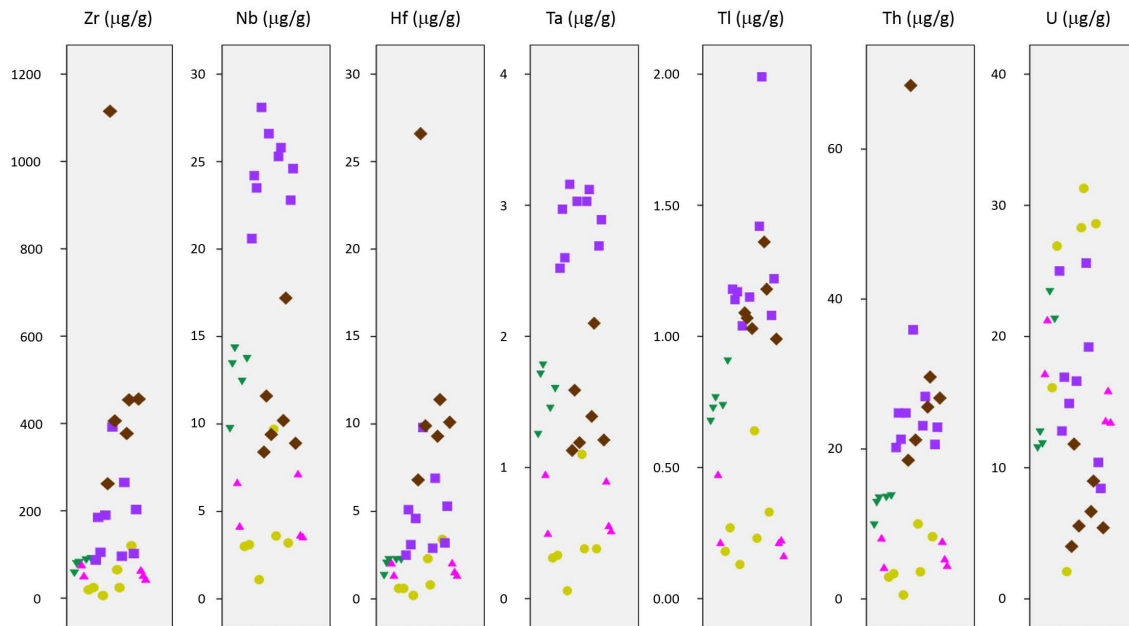


Fig.3.23. Contenido en $\mu\text{g/g}$ de HFSE. Rosa: *arcillas rosas*; Verde: *arcillas verdes*; Morado: muestras illíticas; Marrón: muestras arenosas; Amarillo: muestras carbonatadas.

Esta relación muestra dos tendencias claramente diferenciadas en lo concerniente a las asociaciones minerales establecidas, presentando las muestras arenosas e illíticas valores superiores a 1, exceptuando dos muestras illíticas, y las muestras bentoníticas y carbonatadas valores inferiores a 1, exceptuando dos muestras de *arcillas verdes*. Estas excepciones se dan, probablemente, debido a la proximidad entre la composición mineralógica de ambas muestras, ya que las *arcillas verdes* presentan un mayor contenido en minerales detríticos (cuarzo e illita principalmente) que las *arcillas rosas* y las muestras illíticas están compuestas por una mezcla de minerales detríticos y de esmectitasneoformadas. Las *arcillas rosas* y las *arcillas verdes* presentan diferencias significativas en lo concerniente a esta relación, presentando las *arcillas rosas* unos valores concentrados entre 0.2 y 0.55 mientras que las *arcillas verdes* presentan unos valores entre 0.6 y 1.15. Esto indica unas condiciones reductoras para las *arcillas rosas* y oxidantes para las *arcillas verdes*, lo cual indicaría un origen palustre y lacustre, respectivamente.

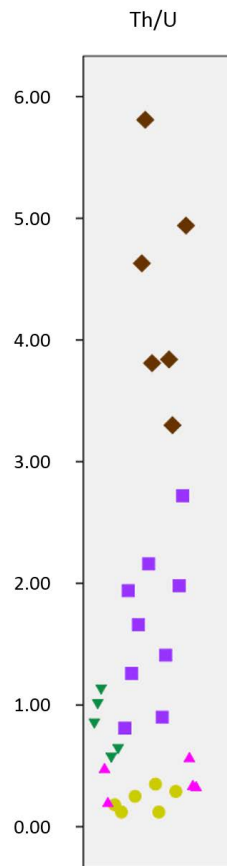


Fig.3.24. Relación Th/U de las muestras analizadas. Rosa: *arcillas rosas*; Verde: *arcillas verdes*; Morado: muestras illíticas; Marrón: muestras arenosas; Amarillo: muestras carbonatadas.

El siguiente grupo de elementos traza analizados fueron los TTE, constituidos por Sc, V, Cr, Co, Cu, Zn y Ni. En el caso de las muestras analizadas, el Ni no se ha tenido en cuenta debido a que su contenido inferior al límite de detección. Este grupo de elementos presenta una concentración mayor en las muestras illíticas que en el resto de las asociaciones minerales (Fig.3.25), exceptuando el V, que presenta una gran variabilidad dentro de todas ellas. Las muestras bentoníticas presentan únicamente dos claros rasgos diferenciadores en el caso del Sc y del Zn, presentando una mayor concentración de estos elementos las *arcillas verdes*.

Los elementos LILE, que engloban Rb, Sr, Cs, Ba y Pb, presentan una distribución mucho más variable que los de los grupos previamente analizados y descritos (Fig.3.26). El Pb presenta una gran variabilidad dentro de todas las asociaciones minerales establecidas, siendo imposible de correlacionar con

ninguna de ellas. Las muestras carbonatadas presentan la mayor concentración de Sr, exceptuando una muestra illítica, pudiendo llegar a ser de 1622 $\mu\text{g/g}$, muy por encima de la media del resto de muestras carbonatadas. Las muestras arenosas presentan una mayor concentración en Ba, exceptuando una muestra carbonatada. Las muestras illíticas están claramente más enriquecidas en Cs que el resto de grupos, al igual que respecto a Rb, pese a que los contenidos más bajos de este grupo se acaban solapando con los más altos de las muestras arenosas. En lo concerniente a las diferencias existentes entre *arcillas verdes* y *rosas*, todos estos elementos están más concentrados en las *arcillas verdes* que en las *rosas*, exceptuando el Sr y el Pb, presentes en concentraciones semejantes. Como puede verse en la figura los contenidos en Rb, Cs y Ba son menores en los materiales neoformados (bentonitas rosas y carbonatos) que en los que contienen principalmente minerales heredados.

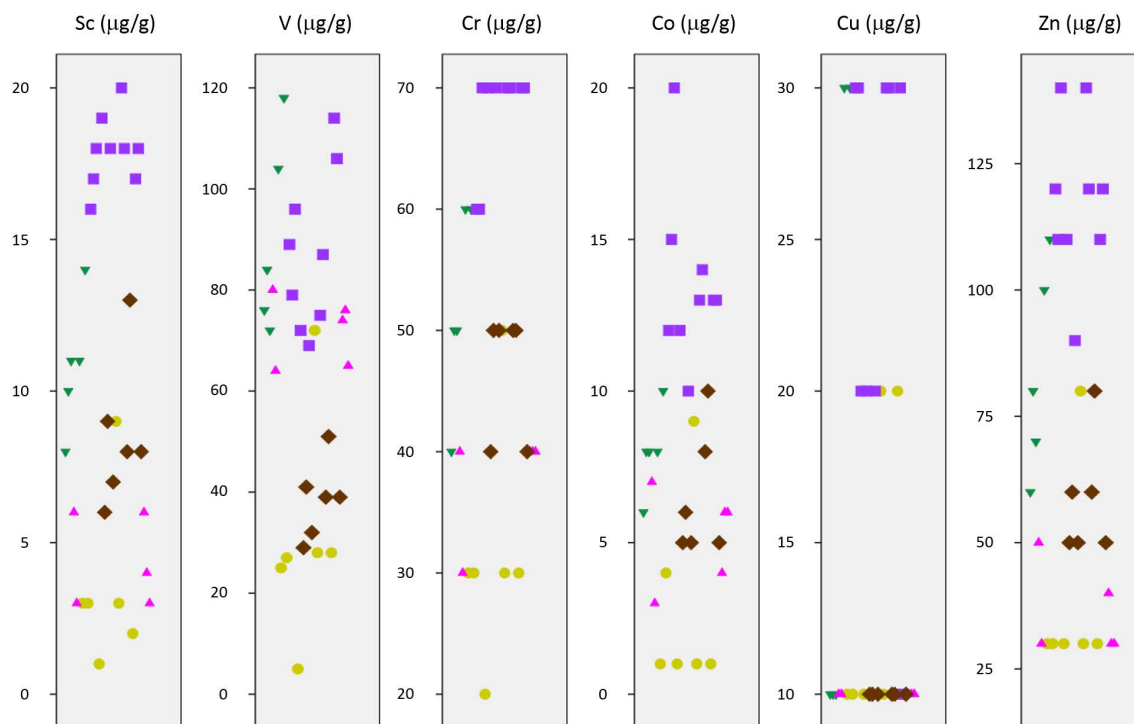


Fig.3.25. Contenido en $\mu\text{g/g}$ de TTE. Rosa: *arcillas rosas*; Verde: *arcillas verdes*; Morado: muestras illíticas; Marrón: muestras arenosas; Amarillo: muestras carbonatadas.

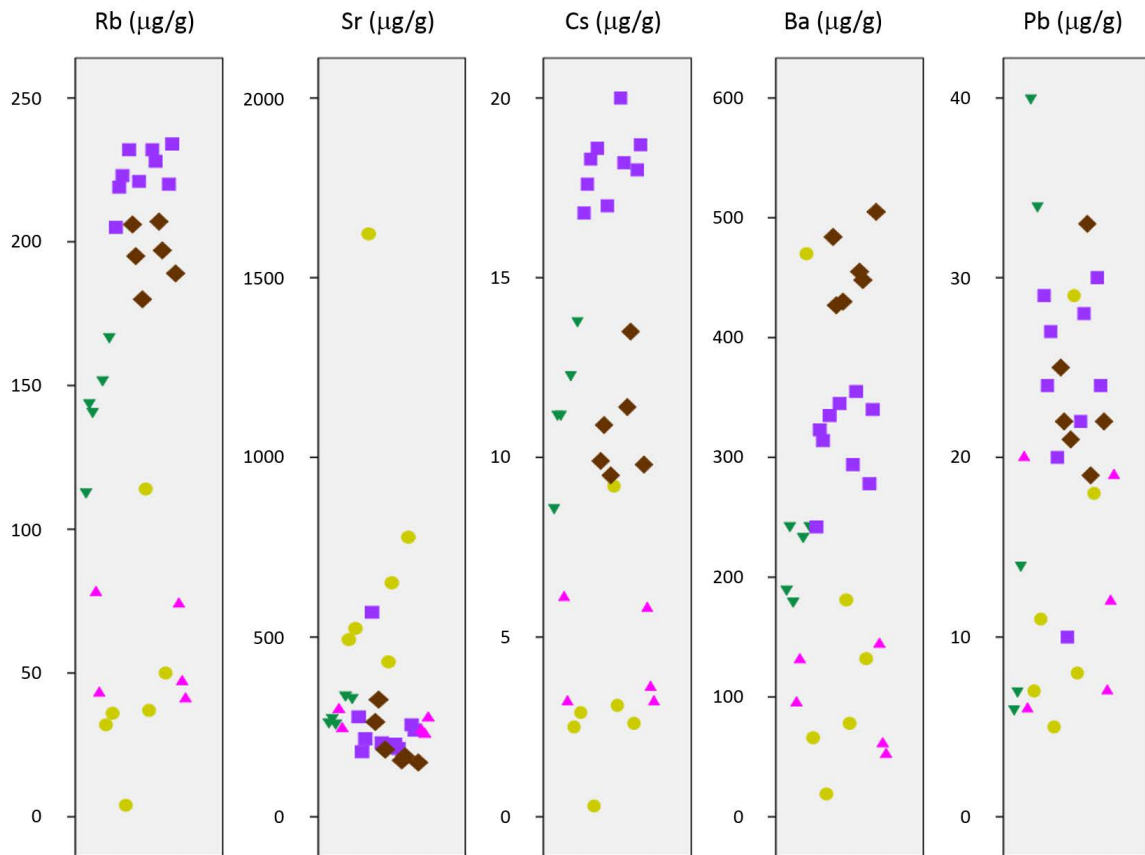


Fig.3.26. Contenido en $\mu\text{g/g}$ de LILE. Rosa: *arcillas rosas*; Verde: *arcillas verdes*; Morado: muestras illíticas; Marrón: muestras arenosas; Amarillo: muestras carbonatadas.

Las tierras raras (REE) presentan mayores concentraciones en las muestras arenosas e illíticas (Fig.3.27), debido a su baja solubilidad y a su acumulación preferencial en la fracción con mayor acumulación de terrígenos de los sedimentos (McLennan *et al.*, 1980). Se puede observar una muestra arenosa con un contenido muy superior en REE que el resto, posiblemente debido a un mayor contenido en minerales pesados tales como zircones o monacita. Esta acumulación preferencial en las fracciones con mayor cantidad de terrígenos se ve reflejada en las muestras bentoníticas de acuerdo al mayor carácter detrítico de las *arcillas verdes* (ambiente lacustre) en comparación con las *arcillas rosas* (ambiente palustre), presentando mayores concentraciones las primeras que las segundas.

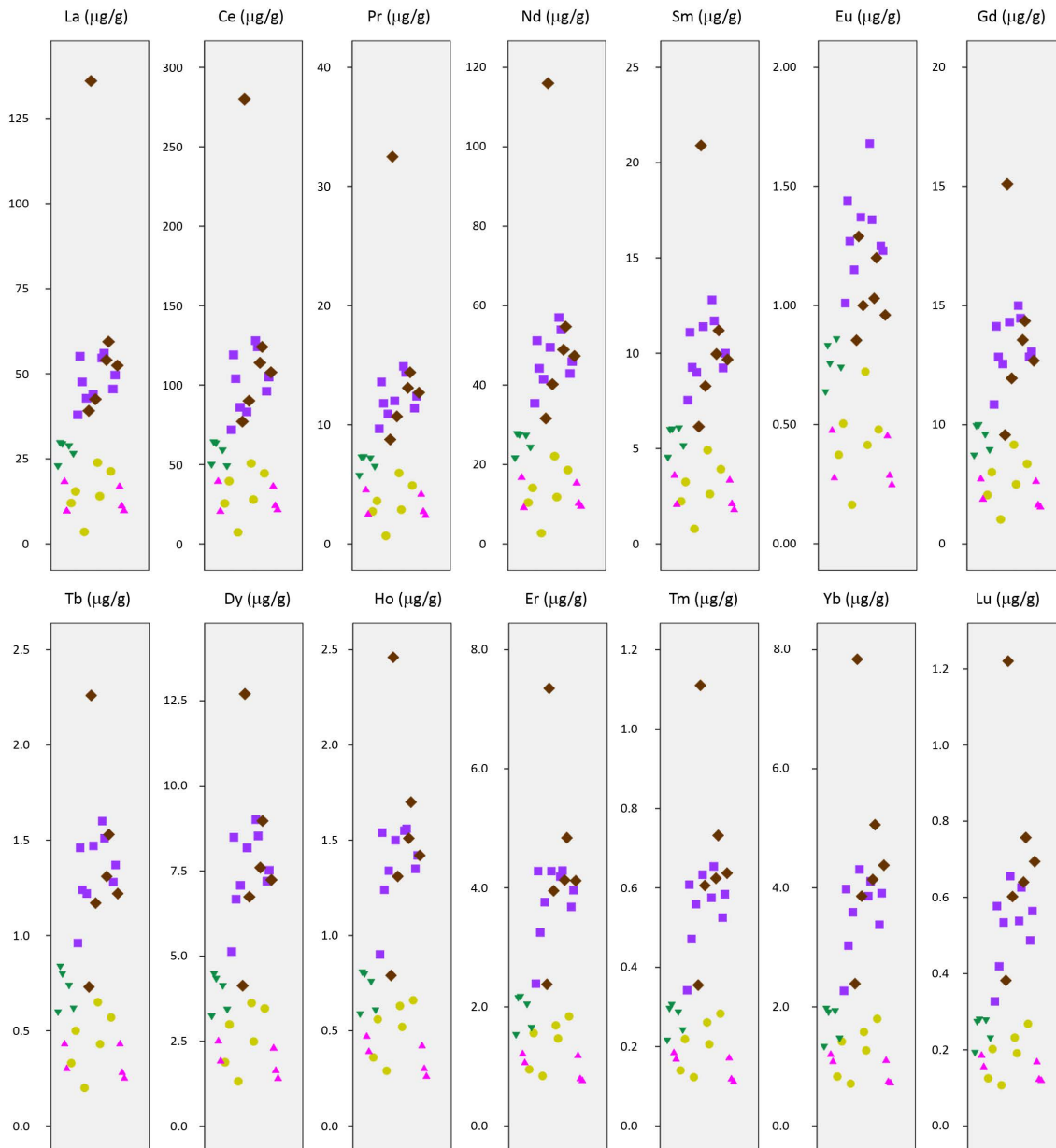


Fig.3.27. Contenido en $\mu\text{g/g}$ de REE. Rosa: *arcillas rosas*; Verde: *arcillas verdes*; Morado: muestras illíticas; Marrón: muestras arenosas; Amarillo: muestras carbonatadas.

El contenido en REE se normalizó con respecto al condrito de Boynton (1984) (Fig.3.28), observándose que todas las muestras presentan un enriquecimiento relativo en tierras raras ligeras (LREE) y un empobrecimiento relativo en tierras raras pesadas (HREE). Esta tendencia se muestra en todas las muestras estudiadas, independientemente de la mineralogía de las mismas y son debidas, probablemente, a un fraccionamiento de las REE. Todas las

muestras estudiadas presentan una anomalía negativa de Eu, al igual que ciertas muestras bentoníticas e illíticas presentan una anomalía negativa de Ce, lo cual indica un área madre granítica. Algunas muestras carbonatadas presentan una anomalía positiva de Ce, lo que según Möller y Bau (1993) indica aguas lacustres alcalinas y ricas en carbonatos.

Si se observa la normalización de las muestras bentoníticas respecto al condrito de Boynton (1984) (Fig.3.29), se puede observar que, independientemente de si se trata de *arcillas verdes* o *arcillas rosas*, hay un enriquecimiento relativo en LREE y un empobrecimiento relativo en HREE. Sin embargo, sí que se pueden observar pequeñas diferencias entre ambos tipos de muestras, tal como es la presencia de una anomalía negativa de Ce en una de las muestras pertenecientes a las *arcillas verdes*, mientras que ninguna de las *arcillas rosas* presenta una anomalía semejante.

Finalmente, se analizaron otra serie de elementos trazas no englobados en los grupos previamente estudiados. Dentro de estos elementos encontramos un número significativo de muestras por debajo de los límites de detección del equipo de Ag, In, Mo y Bi, lo cual complica su estudio. La falta de características en común entre estos elementos, en contraposición con las que presentan los elementos traza de los anteriores grupos, determina una distribución heterogénea de estos elementos (Fig.3.30). Las muestras illíticas presentan claramente las mayores concentraciones de Be, Ga y Sn, así como de W y Bi, pese a que en el caso de estos dos elementos también aparecen muestras bentoníticas y arenosas con composiciones semejantes. En el caso del Ge y del Y, los contenidos mayores se concentran tanto en las muestras arenosas como en las illíticas, siendo ligeramente superior el contenido medio de Y en las primeras y el de Ge en las segundas. Las muestras illíticas presentan un mayor contenido en Mo, aunque las carbonatadas presentan un contenido medio semejante. El resto de los elementos analizados (As, Ag, In y Sb) tienen unos contenidos muy variables dentro de todas las asociaciones minerales establecidas.

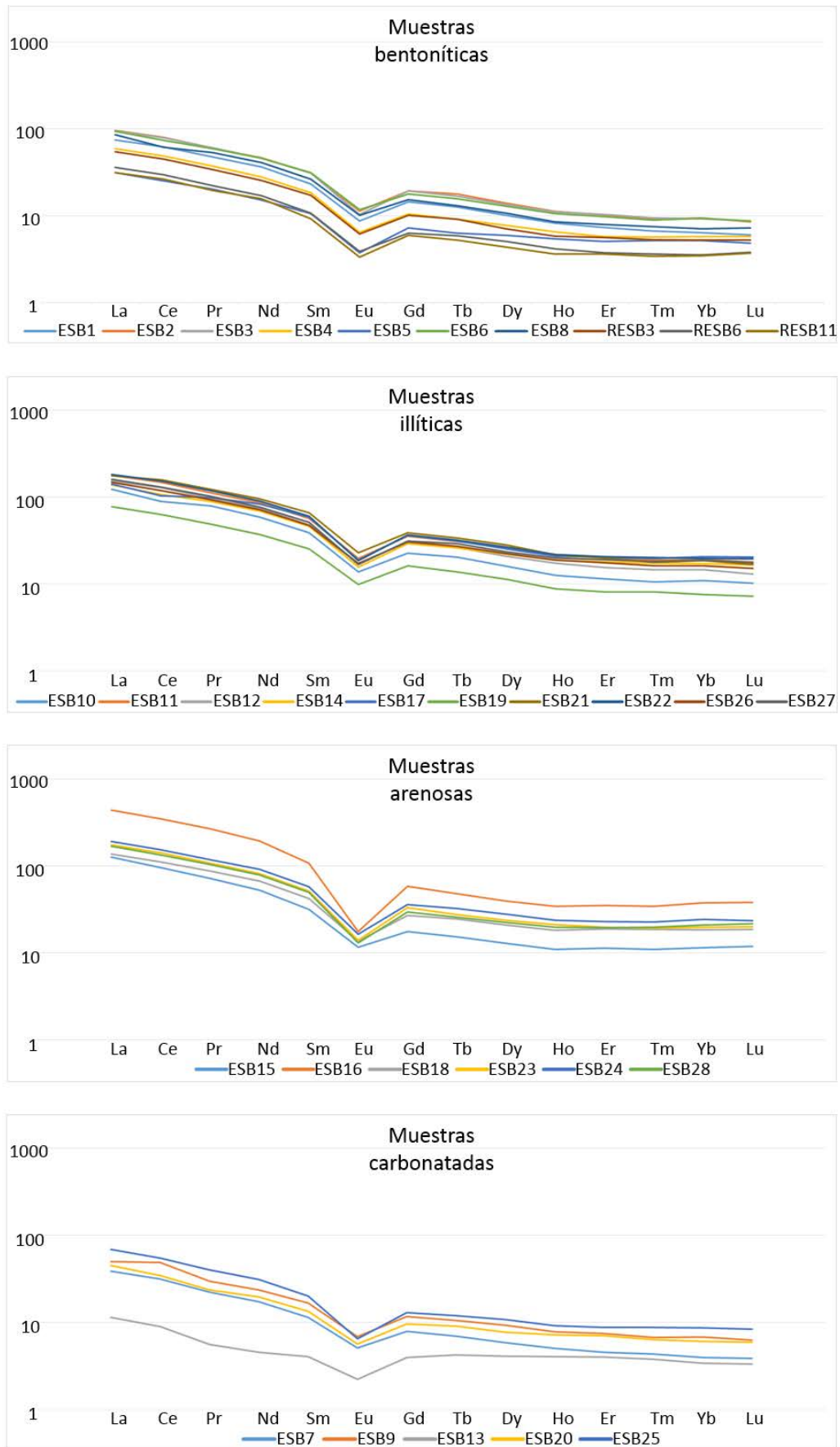


Fig.3.28. REE normalizadas con respecto al condrito de Boynton (1984).

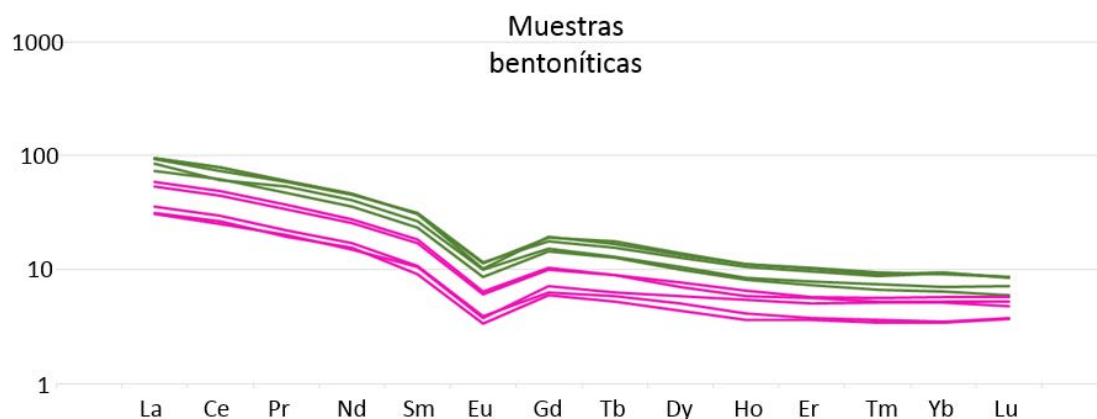


Fig.3.29. REE normalizadas con respecto al condrito de Boynton (1984) para las muestras bentoníticas. Rosa: *arcillas rosas*; Verde: *arcillas verdes*.

Las diferencias observadas entre el contenido de estos otros elementos trazas en las muestras bentoníticas es bastante marcada. Las muestras pertenecientes a las *arcillas verdes* presentan unos mayores contenidos en Be, Ga, Ge, As, Y, Sn, Sb y W que las *arcillas rosas*. Los contenidos en Ag, In y Bi son algo más complejos de interpretar, ya que hay muestras de *arcillas rosas* que presentan valores semejantes o ligeramente inferiores a los de las *arcillas verdes*, mientras que hay otras que tienen valores notablemente superiores a los de estas últimas. El único de estos elementos traza en el cual apenas se observan diferencias entre los dos tipos de muestras bentoníticas es el Mo, ya que tanto las *arcillas verdes* como las *arcillas rosas* presentan unas concentraciones muy semejantes.

La distribución observada en los elementos traza encaja perfectamente con la distribución teórica que debería mostrar de acuerdo a la interpretación paleoambiental. Los análisis de geoquímica permiten observar una serie de elementos, mayores y trazas, claramente relacionados con un origen detrítico, debido a una mayor concentración de estos en las muestras arenosas e illíticas. De la misma manera se observan elementos ligados a las muestras bentoníticas y carbonatadas que se relacionan con un origen autigénico. Estas diferencias se observan también dentro de los dos tipos de muestras bentoníticas estudiadas, mostrando las *arcillas verdes* un mayor carácter detrítico que las *arcillas rosas* (Fig.3.29).

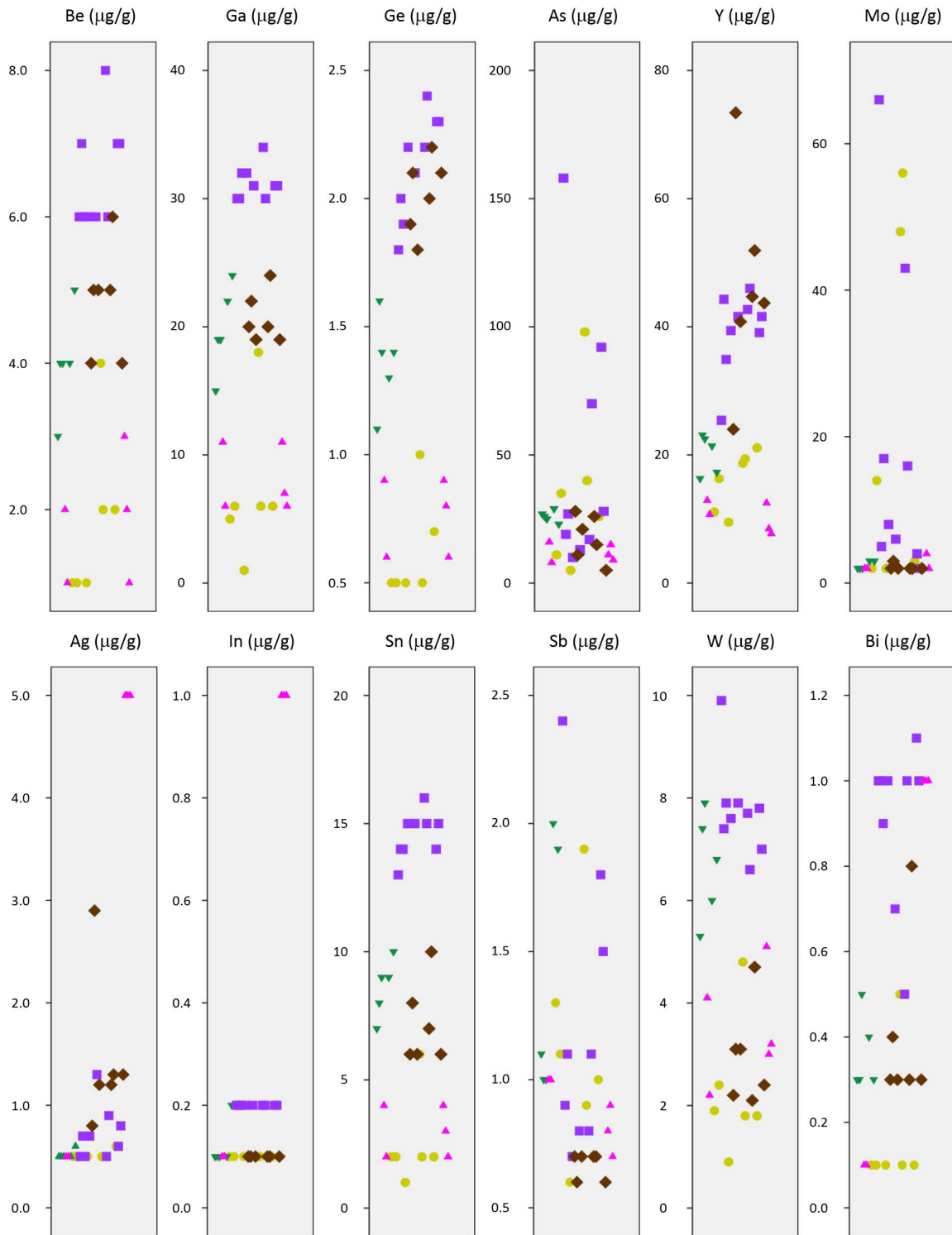


Fig.3.30. Contenido en $\mu\text{g/g}$ del resto de elementos traza. Rosa: arcillas rosas; Verde: arcillas verdes; Morado: muestras illíticas; Marrón: muestras arenosas; Amarillo: muestras carbonatadas.

La correlación de los diferentes grupos de elementos traza con una génesis detrítica se puede observar si se realizan gráficos de dispersión del contenido total de los mismos frente al contenido total en REE, las cuales se concentran predominantemente en minerales pesados y relativamente inmóviles dentro de dichos sedimentos (Fig.3.31). Se puede observar que el único grupo que presenta una clara correlación con las REE, y por ende con una génesis detrítica, se tratan de los HFSE. Sin embargo, sí que se pueden encontrar ciertos elementos englobados en los otros grupos que presentan una acumulación preferencial dentro de los sedimentos más detríticos (Fig.3.32). Un ejemplo de estos elementos son el Sc (TTE), el Sr (LILE) y el Y y Ge (otros elementos trazas), los cuales presentan unos mayores valores de sus coeficientes de correlación lineal respecto a las REE que los grupos en los cuales son englobados dichos elementos.

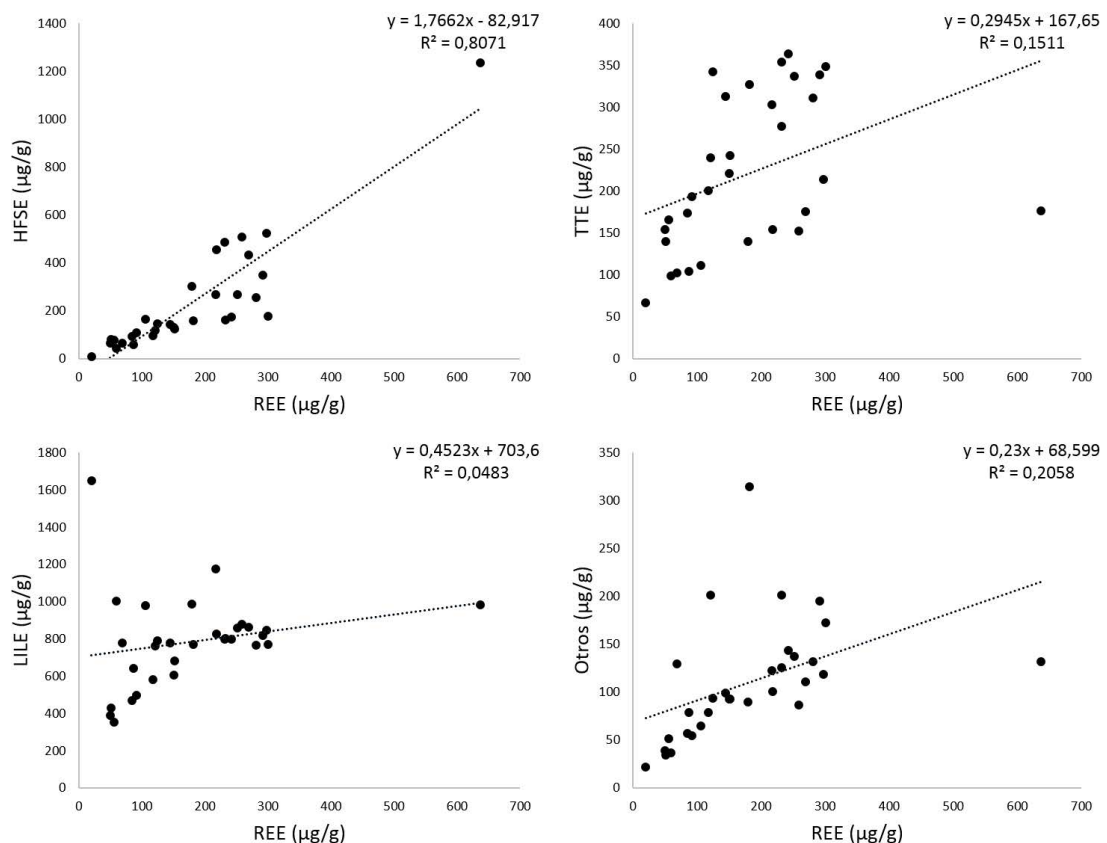


Fig.3.31. Gráficos de dispersión del contenido total diferentes grupos de elementos traza analizados frente al contenido total de REE.

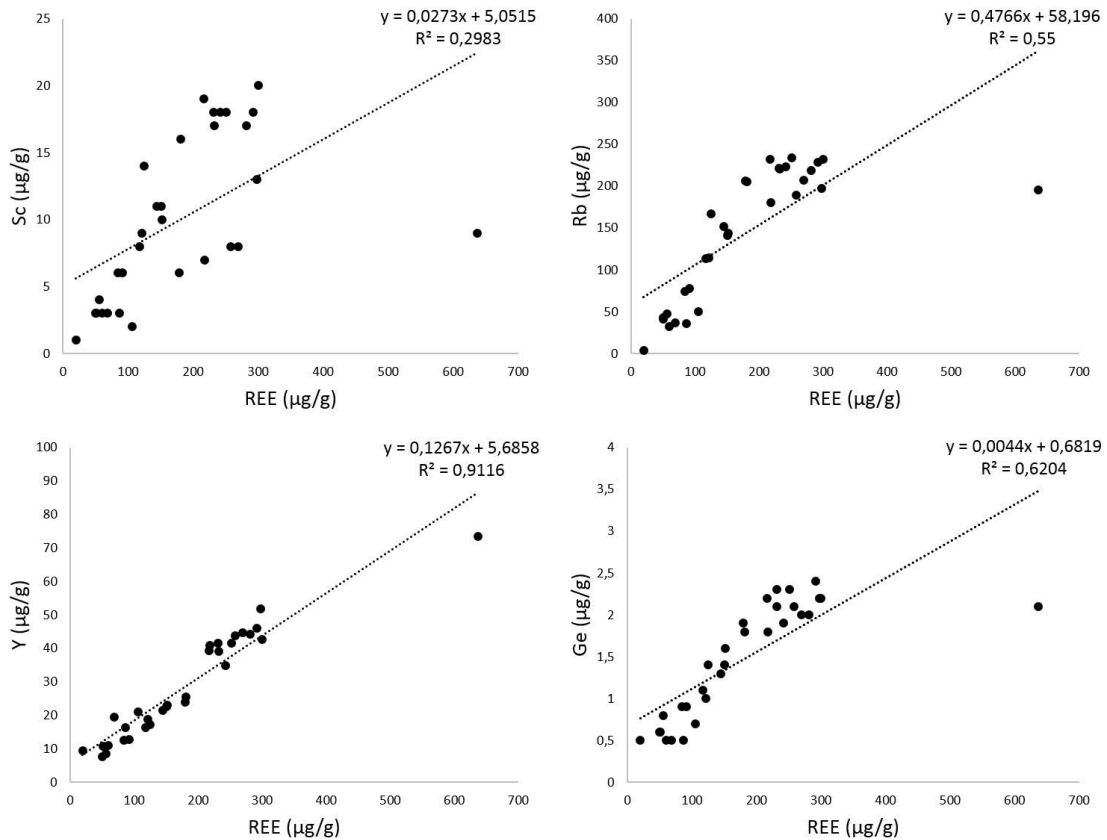


Fig.3.32. Gráficos de dispersión del contenido total en Sc, Rb, Y y Ge frente al contenido total de REE.

De cara a poder correlacionar la presencia de ciertos elementos con el contenido en ciertos minerales de interés, se llevó a cabo un análisis de componentes principales (PCA) (Fig.3.33). En el eje X se consideró el Componente Principal 1 y en el eje Y el Componente Principal 3, ya que se consideró que estos componentes principales proveen el PCA más fiable después de estudiar detalladamente la matriz bivariada de correlación.

El PCA permite observar 2 grupos claramente diferenciados de un tercero que agrupa a la mayor parte de los elementos mayores y traza. Uno de ellos está formado por F, MgO, Ag e In, los cuales presentan coeficientes de correlación significativos entre ellos, así como con la esmectita, exceptuando en este último caso a la Ag (Tabla 3.6). Sin embargo, el In, al igual que la Ag, está por debajo del límite de detección en un alto número de muestras, por lo que su correlación significativa no ha de tenerse en cuenta. El resto de elementos analizados no presentan coeficientes de correlación significativos con la esmectita excepto V y

W. El otro grupo claramente diferenciado en el PCA está formado por CaO, MnO, Sr y U, estando todos significativamente correlacionados entre ellos y con la calcita, excepto el U, el cual únicamente presenta una correlación significativa con el MnO (Tabla 3.7).

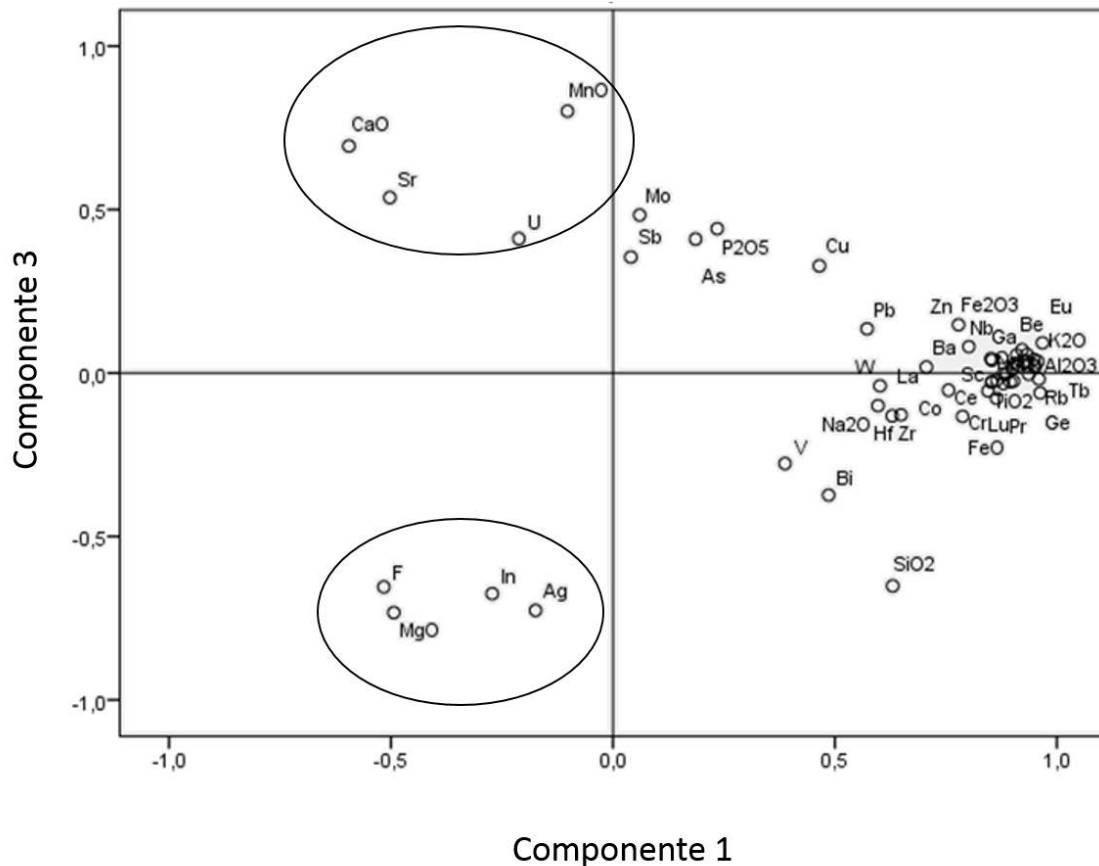


Fig.3.33. Análisis de componentes principales (PCA) de los elementos mayores y traza.

Analizando el PCA así como las matrices bivariadas de correlación, se determinó que únicamente aquellos elementos correlacionados significativamente entre sí, así como con el mineral, se pueden considerar como verdaderamente ligados con el mineral en cuestión. La esmectita, y por ende las muestras bentoníticas, está correlacionada con MgO y el F, mientras que la calcita, así como las muestras carbonatadas, lo están con CaO, MnO y Sr, siendo considerados estos dos grupos de origen autigénico. El resto de los elementos se consideran ligados a las muestras arenosas e illíticas, con un origen detrítico. Esto último concuerda con el hecho de que los HFSE, REE, Y y Ti están ligados

a minerales pesados (Deer *et al.*, 1966; Middelburg *et al.*, 1988; Mosser *et al.*, 1991; González López *et al.*, 2005), el Rb y el Ba al feldespato potásico (Smith, 1974) y el Zr a minerales terrígenos (Robinson, 1994).

Utilizando los datos obtenidos en los análisis químicos, se realizó un cluster multivariado (Fig.3.34). Este tratamiento estadístico de los datos permite observar que las muestras se agrupan bastante bien de acuerdo a las asociaciones minerales establecidas a partir de los resultados de difracción de Rayos-X. Sin embargo, hay una serie de muestras que no se agrupan con el resto de la asociación mineral a la que pertenecen, posiblemente debido a que su composición mineralógica es próxima a los límites establecidos.

		F	MgO	Ag	In	V	W	Esmeclita
F	Correlación de Pearson	1						
	Sig. (bilateral)							
MgO	Correlación de Pearson	,965**	1					
	Sig. (bilateral)	,000						
Ag	Correlación de Pearson	,447*	,490**	1				
	Sig. (bilateral)	,012	,005					
In	Correlación de Pearson	,562**	,584**	,914**	1			
	Sig. (bilateral)	,001	,001	,000				
V	Correlación de Pearson	,339	,317	-,015	,187	1		
	Sig. (bilateral)	,062	,082	,938	,313			
W	Correlación de Pearson	-,028	-,009	-,203	-,016	,801**	1	
	Sig. (bilateral)	,881	,962	,273	,934	,000		
Esmeclita	Correlación de Pearson	,849**	,861**	,344	,520**	,644**	,380*	1
	Sig. (bilateral)	,000	,000	,058	,003	,000	,035	

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral).

* La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral).

Tabla 3.6. Matriz bivariada de correlación de F, MgO, Ag, In, V, W y esmeclita.

		MnO	CaO	Sr	U	Calcita
MnO	Correlación de Pearson	1				
	Sig. (bilateral)					
CaO	Correlación de Pearson	,732**	1			
	Sig. (bilateral)	,000				
Sr	Correlación de Pearson	,561**	,790**	1		
	Sig. (bilateral)	,001	,000			
U	Correlación de Pearson	,360*	,298	,042	1	
	Sig. (bilateral)	,047	,104	,821		
Calcita	Correlación de Pearson	,714**	,995**	,815**	,247	1
	Sig. (bilateral)	,000	,000	,000	,180	

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral).

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral).

Tabla 3.7. Matriz bivariada de correlación de MnO, CaO, Sr, U y calcita.

El mismo procedimiento estadístico (cluster multivariado) se llevó a cabo con los datos de mineralogía y análisis de elementos mayores y traza de las muestras bentoníticas, con el fin de obtener claros criterios diferenciadores entre las *arcillas verdes* y las *arcillas rosas*. Los clusters obtenidos considerando la mineralogía, los elementos mayores, los HFSE y los TTE no permiten diferenciar bien entre las muestras pertenecientes a las *arcillas verdes* y a las *arcillas rosas* (Fig.3.35). En contraposición, los clusters realizados para el contenido en LILE, REE y el resto de elementos traza analizados permiten observar una clara diferencia entre ambos tipos de muestras bentoníticas (Fig.3.36). Hay que destacar que la inclusión de los otros elementos con un número significativo de muestras por debajo del nivel de detección (Ag, In, Mo y Bi) en el cluster no cambia el grado de agrupación del mismo.

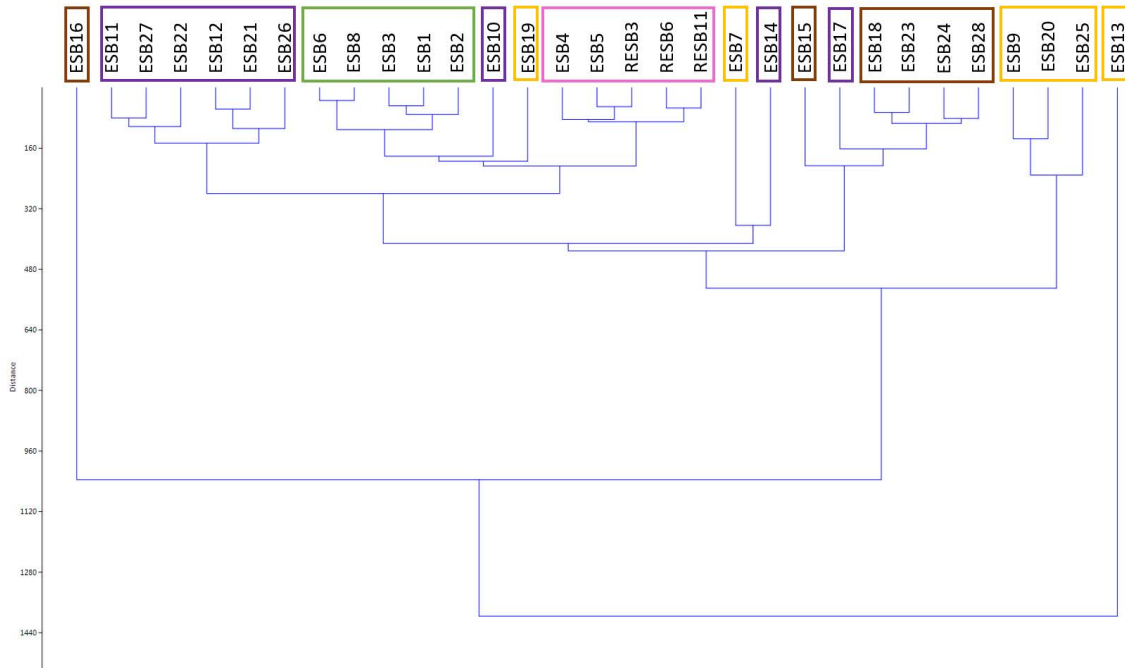


Fig.3.34. Cluster multivariado considerando los análisis químicos (elementos mayores y traza). Rosa: arcillas rosas; Verde: arcillas verdes; Morado: muestras illíticas; Marrón: muestras arenosas; Amarillo: muestras carbonatadas.

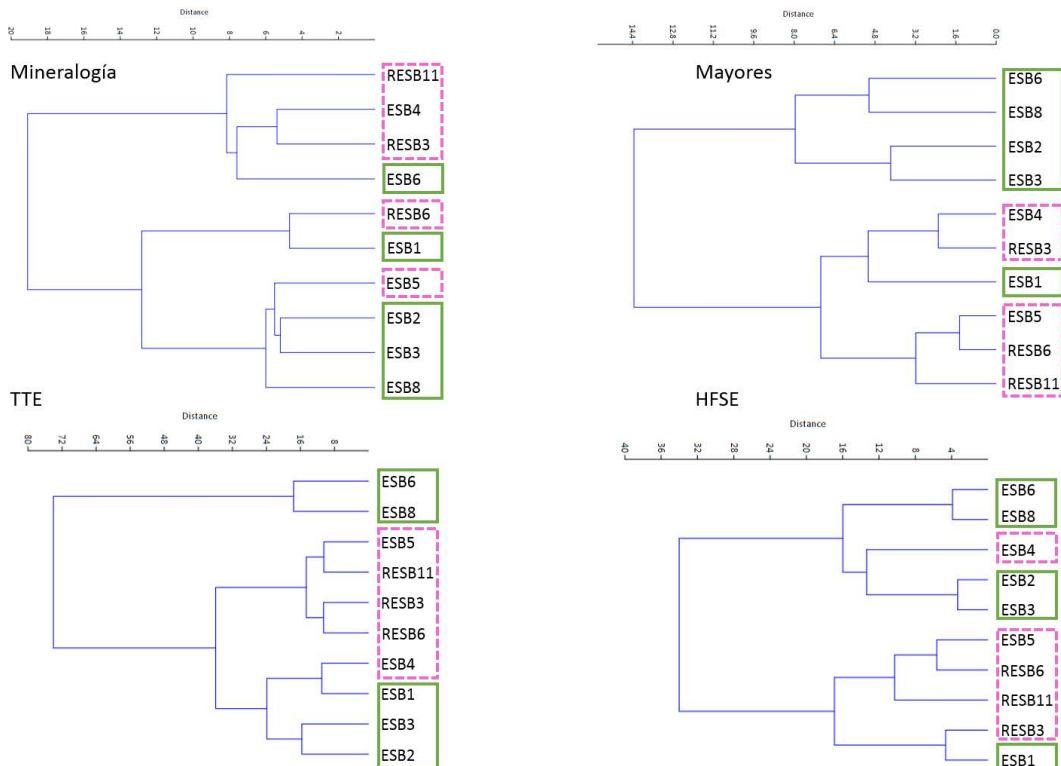


Fig.3.35. Clusters multivariados considerando la mineralogía, los elementos mayores, los HFSE y los TTE. Rosa: arcillas rosas; Verde: arcillas verdes.

3. Resultados y discusión

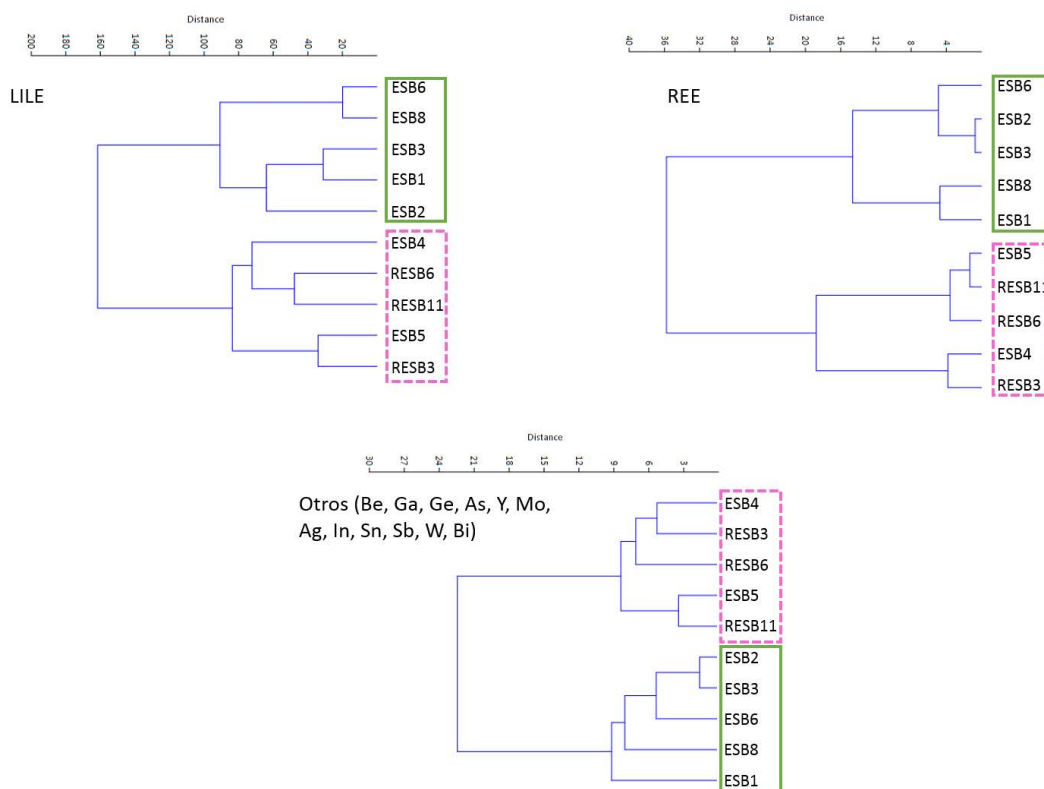


Fig.3.36. Clusters multivariados considerando los LILE, REE y otros elementos traza analizados. Rosa: arcillas rosas; Verde: arcillas verdes.

3.2.3. Biogeoquímica

Los análisis de biogeoquímica realizados consistieron en el análisis de dos tipos de biomarcadores, *n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos, mediante GC-MS. El contenido de *n*-alcanos se analizó para cadenas con longitudes comprendidas entre los 15 y los 36 átomos de carbono y el de los ácidos *n*-alcanoicos para cadenas con longitudes comprendidas entre los 12 y los 33 átomos de carbono (Anexos 6 y 7). Estos análisis permiten interpretar el origen de la materia orgánica presente en las muestras y, por tanto, pueden aportar información sobre el ambiente sedimentario en el que se formaron, así como la tasa de degradación de dicha materia orgánica.

Los datos obtenidos a través de los análisis de biogeoquímica permitieron obtener una serie de índices que facilitaron el estudio de los biomarcadores en cuestión. Los índices utilizados para los *n*-alcanos fueron el Índice de Preferencia de Carbono (Carbon Preference Index, CPI) (Bray y Evans, 1961), Longitud de

Cadena Predominante (Predominant Chain Length, PCL), Longitud Media de la Cadena (Average Chain Length, ACL) (Eglinton y Hamilton, 1967), *Paq* (Ficken *et al.*, 2000) y el ratio terrígenos / acuáticos (TAR_{HC}) (Silliman *et al.*, 1996). En el caso de los ácidos *n*-alcanoicos se utilizaron únicamente dos índices para su estudio, siendo estos la PCL y el ratio terrígenos / acuáticos (TAR_{FA}) (Bourbonniere y Meyers, 1996; Tenzer *et al.*, 1999).

Lo primero que se observa en el análisis de los *n*-alcanos es que la suma total de los mismos es mayor en las muestras bentoníticas, muy especialmente en las correspondientes a las *arcillas rosas* (Fig.3.37). Esto se debe, probablemente, a que las muestras bentoníticas presentan un mayor contenido en esmectitas, las cuales tienen una superficie específica mayor que el resto de minerales presentes, facilitándose así la adsorción de los *n*-alcanos. Las diferencias entre las *arcillas rosas* y las *arcillas verdes* se explican debido a que las primeras presentan unas superficies específicas mayores que las segundas (de Santiago Buey *et al.*, 2000; Suárez *et al.*, 2001).

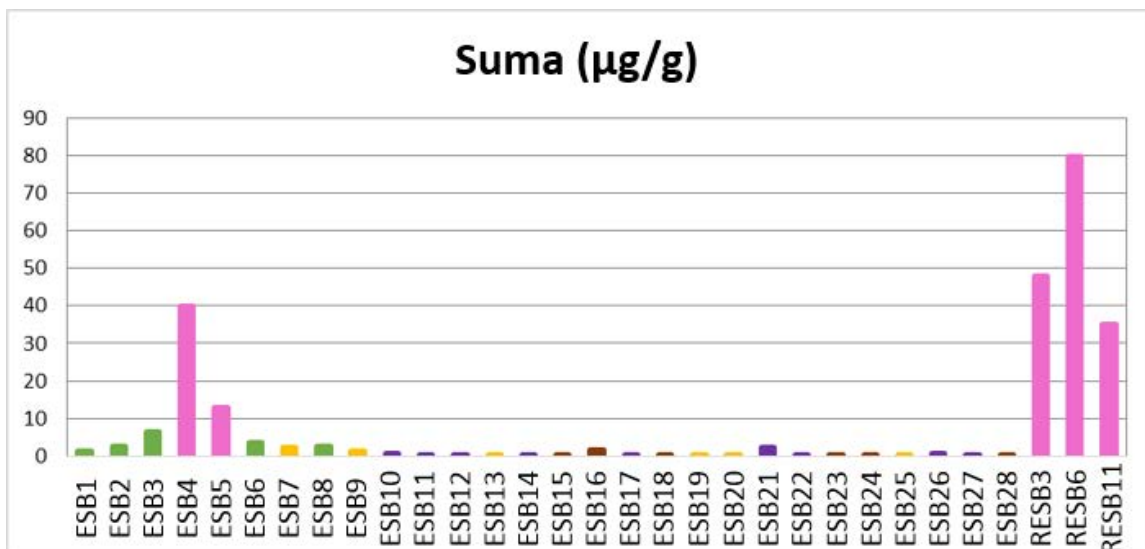


Fig.3.37. Suma del contenido total (µg/g) en *n*-alcanos de las muestras estudiadas.

En la Tabla 3.8 se puede observar que, efectivamente, la esmectita es el único mineral que se correlaciona significativamente con el contenido en *n*-alcanos.

		Cuarzo	Feldespato K	Plagioclasa	Calcita	Esmectita	Clorita	Illita	Caolinita
n-alcenos	Correlación de Pearson	-,363*	-,285	-,270	-,177	,594**	-,122	,161	-,269
	Sig. (bilateral)	,045	,120	,141	,341	,000	,515	,388	,143

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral).

* La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral).

Tabla 3.8. Correlación del contenido en *n*-alcenos y mineralogía.

Los *n*-alcenos presentan un predominio de las cadenas con un número impar de átomos de carbono sobre las cadenas con un número par, lo cual indica que se trata de muestras inmaduras. Esta observación coincide con la interpretación del CPI o índice de preferencia de C. El CPI, calculado $\frac{1}{2} [(\sum C_i + C_{i+2} + \dots + C_{i+8}) / (\sum C_{i-1} + C_{i+1} + \dots + C_{i+7}) + (\sum C_i + C_{i+2} + \dots + C_{i+8}) / (\sum C_{i+1} + C_{i+3} + \dots + C_{i+9})]$, con $i = 25$, se utiliza habitualmente para discriminar entre la madurez e inmadurez de la materia orgánica en los sedimentos, ya que muestra la predominancia de las cadenas con un número impar de átomos de carbono sobre las cadenas con un número par de los mismos. El índice CPI presenta valores superiores a 2 en todas las muestras, excepto ESB13 y ESB16, que presentan valores cercanos a 1 (Fig.3.38).

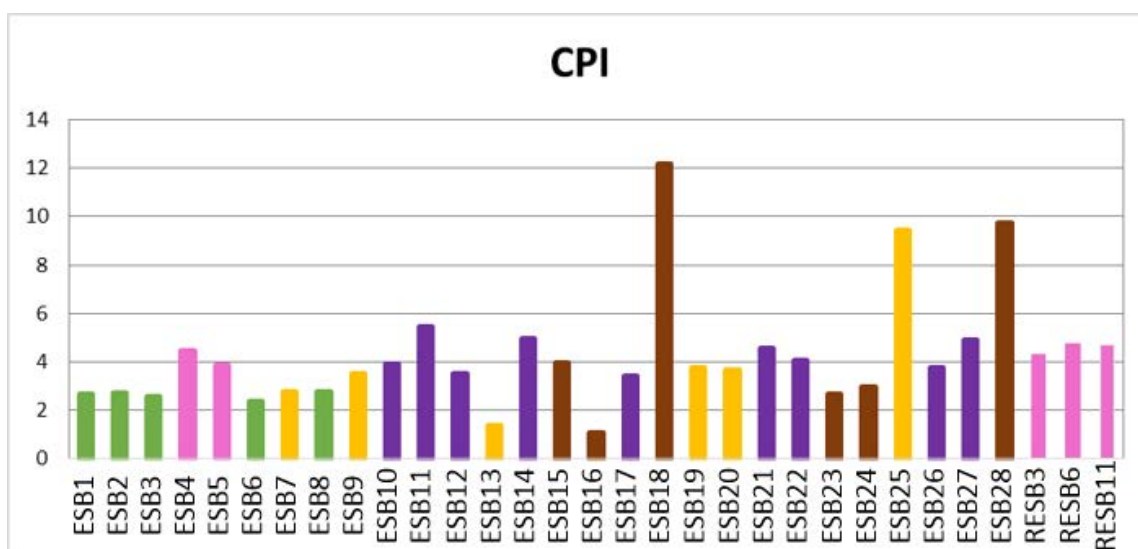


Fig.3.38. Índice CPI de los *n*-alcenos.

Las muestras con valores del CPI superiores a 2 se interpretan como muestras que no han sufrido una madurez importante de la materia orgánica, mientras que aquellas con valores próximos a 1 han sufrido procesos diagenéticos o de degradación microbiana (Hedges y Prahl, 1993). Esta interpretación es compatible con el aspecto macroscópico y de campo de la muestra ESB13, recogida en un nivel no consolidado de carbonatos, claramente formado por procesos post-sedimentarios (Fig.3.39).



Fig.3.39. Fotografía de detalle del nivel en el cual se recogió la muestra ESB13.

La PCL, longitud de cadena predominante, de los *n*-alcanos varía entre C₂₅, C₂₇, C₂₉ y C₃₁ (Fig.3.40), lo cual indica aportes de diferentes orígenes. El predominio de la cadena C₂₅ indica un origen de la materia orgánica proveniente a partir de macrofitas acuáticas (Ficken *et al.*, 2000), mientras que el predominio de las cadenas C₂₇, C₂₉ y C₃₁ indican un origen terrestre de la materia orgánica (Eglinton y Hamilton, 1967; Cranwell *et al.*, 1987; Rielley *et al.*, 1991; Nott *et al.*, 2000; Pancost *et al.*, 2002).

Como puede observarse en la Figura 3.40 no hay una relación entre el índice PCL y la asociación mineral lo cual, a priori, es un contrasentido ya que

las muestras pertenecientes a una misma asociación mineral deben haberse formado en un mismo ambiente sedimentario. No obstante sólo algunas muestras presentan valores de PCL correspondiente a C₂₅, lo que indicaría que, en general, hay un mayor aporte de materia orgánica correspondiente a plantas terrestres que a macrofitas acuáticas, incluso para los niveles que se consideran, desde el análisis de las asociaciones minerales y la geoquímica, neoformadas en un medio lacustre-palustre.

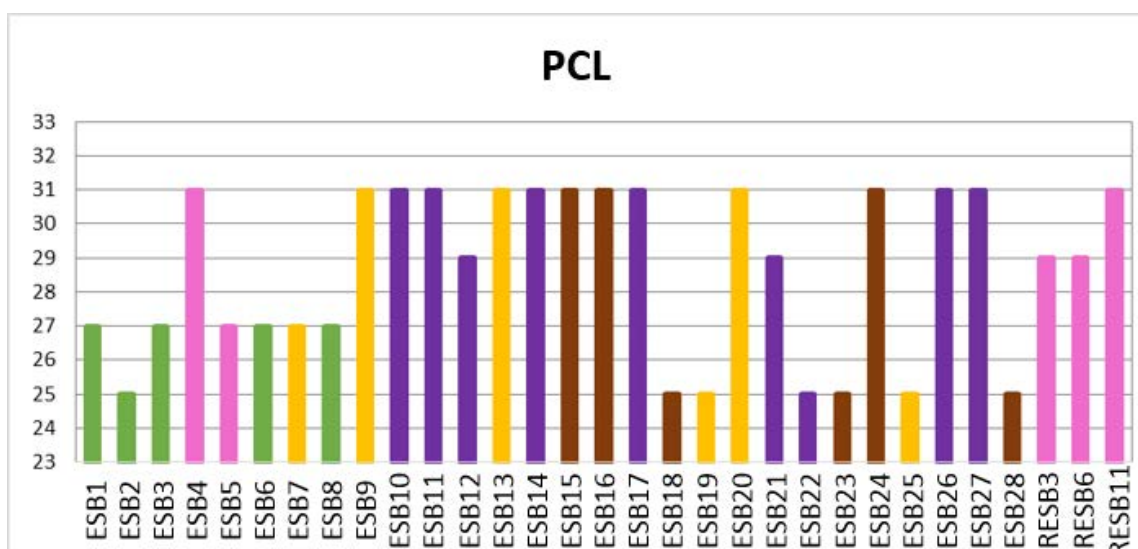


Fig.3.40. Índice PCL de los *n*-alcanos.

La ACL, longitud media de la cadena, de los *n*-alcanos se calcula de la siguiente manera: $[(C_i \times i + C_{i+1} \times (i+1) + C_{i+2} \times (i+2) \dots + C_n \times n)] / (\sum C_{n+1} + C_{n+2} + \dots + C_n)$, con $i=13$, $n=33$. Este índice sirve para diferenciar la predominancia de *n*-alcanos de bajo peso molecular frente a *n*-alcanos de alto peso molecular (Pancost *et al.*, 2002; Rommerskirchen *et al.*, 2003). Los valores de la ACL oscilan entre 25 y 29 (Fig.3.41), ligándose los valores más bajos a un mayor aporte de materia orgánica proveniente de macrofitas acuáticas y los más altos a un aporte terrestre de la materia orgánica (Poynter *et al.*, 1989). Se observa, por tanto, que la interpretación previamente hecha de los valores de la PCL coincide con la de la ACL.

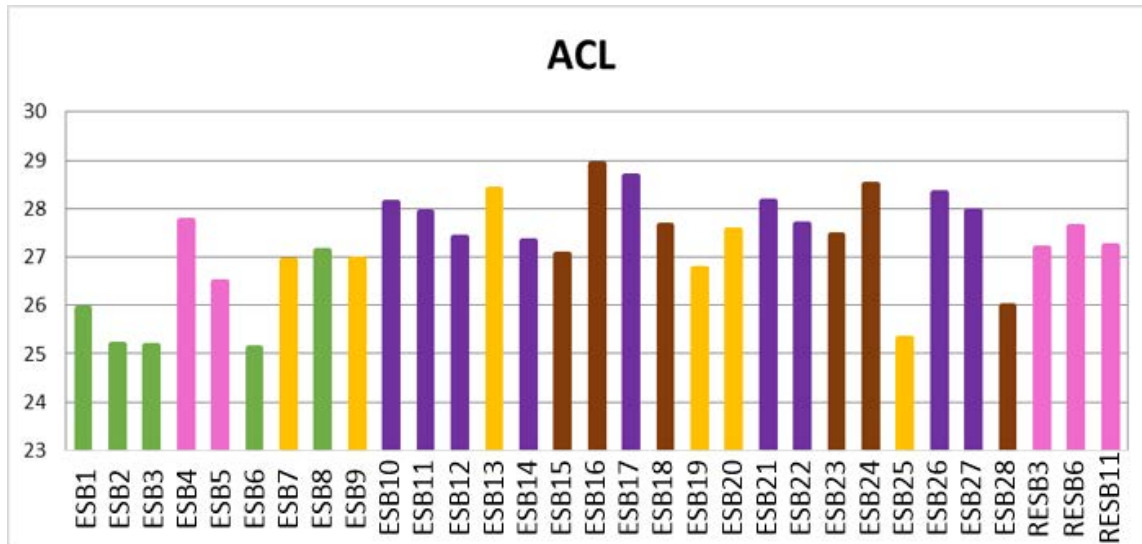


Fig.3.41. Índice ACL de los n -alcanos

Un hecho significativo observable en la ACL es que un pequeño número de muestras pertenecientes a diferentes asociaciones minerales presentan bajos valores, entre 25 y 26, por lo que la materia orgánica presente en las mismas tendría un origen similar (macrofitas acuáticas). Estas muestras pertenecen a la asociación bentonítica (ESB1, ESB2, ESB3 y ESB6), a la carbonatada (ESB25) y a la arenosa (ESB28). El resto de las muestras analizadas presentan unos valores mayores de este índice que, como se ha dicho anteriormente, se interpretan como un aporte terrestre de la materia orgánica, pese a que pueda haber cierta influencia de macrofitas acuáticas.

El índice Paq , calculado como la relación $(C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$ (Ficken *et al.*, 2000), se postuló originalmente como un índice que reflejase la contribución relativa de las plantas emergentes y sumergidas / flotantes, cuyo aporte maximiza las cadenas de C_{23} y C_{25} , frente a la contribución de las plantas terrestres, que maximizan las cadenas C_{29} y C_{31} . En general, este índice muestra valores comprendidos entre 0.1 y 0.6 (Fig.3.42), lo que indica un aporte mixto entre macrofitas acuáticas y plantas terrestres (Ficken *et al.*, 2000), interpretación que concuerda con la obtenida a partir de la PCL y de la ACL. Sin embargo, hay dos muestras pertenecientes a la asociación illítica (ESB21) y a la arenosa (ESB28) cuyos valores están situados por debajo de 0.1 y por encima de 0.7, respectivamente.

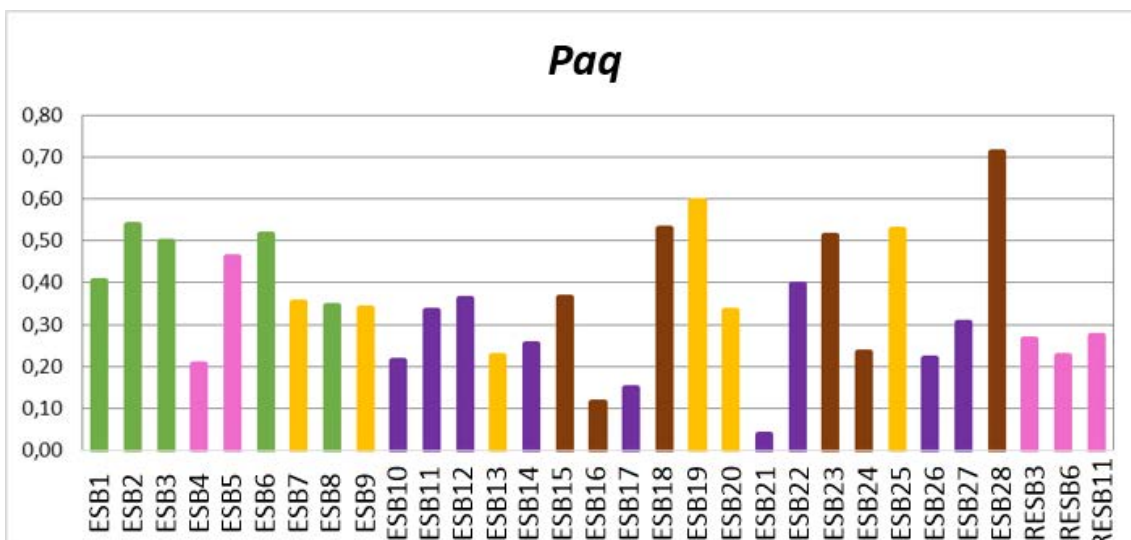


Fig.3.42. Índice Paq de los *n*-alcenos

El último índice calculado para los *n*-alcenos es el TAR_{HC}, calculado como $(C_{31} + C_{29} + C_{27}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ (Silliman *et al.*, 1996). Este índice sirve para diferenciar el aporte de la materia orgánica originado en plantas de tierra y el aporte por parte de algas. Una de las primeras cuestiones que hay que recalcar, de forma previa a la discusión de este índice, es que no fue posible obtenerlo para todas las muestras debido a la ausencia en ellas de *n*-alcenos de bajo peso molecular. El TAR_{HC} muestra dos claras familias de muestras, una con valores inferiores a 20 y otra con valores superiores a 20, de manera independiente a la asociación mineral a la que pertenecen (Fig.3.43). En el caso de las muestras con valores del TAR_{HC} inferiores a 20, se interpreta que el origen de la materia orgánica es mixto (Silliman *et al.*, 1996).

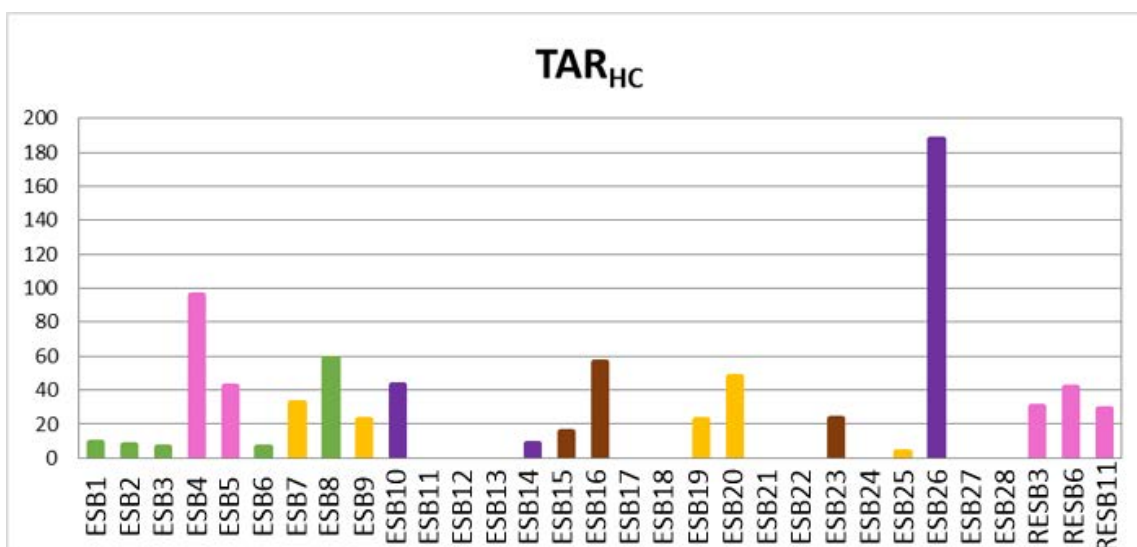


Fig.3.43. Índice TAR_{HC} de los *n*-alcenos.

Al igual que en el caso de los *n*-alcanos, lo primero que llama la atención de los ácidos *n*-alcanoicos es una mayor concentración en las muestras bentoníticas, especialmente en las *arcillas rosas* (Fig.3.44). La explicación de esto es la misma que se dio para los *n*-alcanos, observándose también que en este caso el único mineral que presenta una correlación significativa con el contenido total en ácidos *n*-alcanoicos es la esmectita (Tabla 3.9).

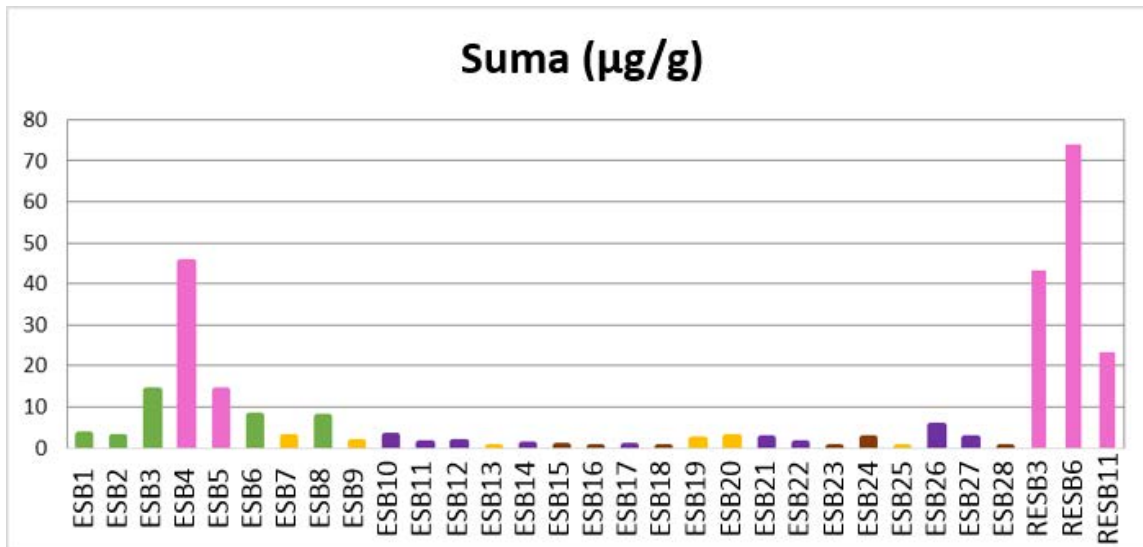


Fig.3.44. Suma del contenido total (µg/g) en ácidos *n*-alcanoicos de las muestras estudiadas.

		Cuarzo	Feldespato K	Plagioclasa	Calcita	Esmectita	Clorita	Illita	Caolinita
Ácidos <i>n</i> -alcanoicos	Correlación de Pearson	-,393*	-,316	-,309	-,197	,625**	-,097	,207	-,209
	Sig. (bilateral)	,029	,083	,090	,288	,000	,604	,265	,259

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

* . La correlación es significativa en el nivel 0,05 (bilateral).

Tabla 3.9. Correlación del contenido en ácidos *n*-alcanoicos y mineralogía.

La PCL de los ácidos *n*-alcanoicos es de 16 átomos de carbono (Fig.3.45), con una distribución unimodal, aunque algunas muestras presentan una distribución bimodal y una PCL diferente. Estas muestras con una distribución bimodal y PCL diferentes son muestras pertenecientes a la asociación bentonítica, tanto *arcillas rosas* como *arcillas verdes*. Hay que recalcar que no todas las muestras bentoníticas muestran la misma distribución.

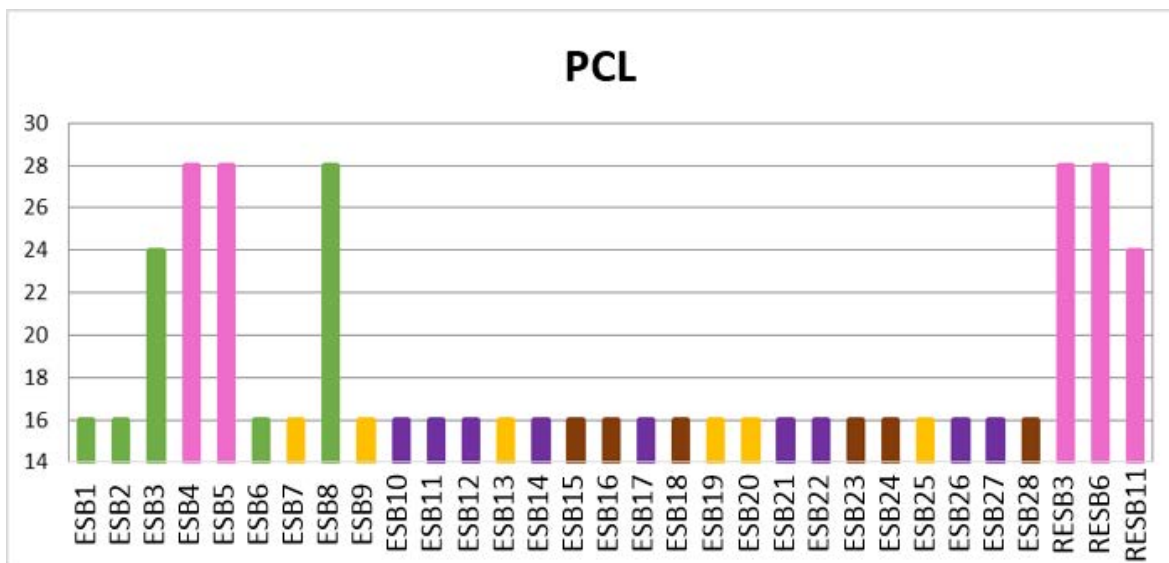


Fig.3.45. Índice PCL de los ácidos *n*-alcanoicos.

El índice TAR_{FA} , calculado como $(C_{24} + C_{26} + C_{28}) / (C_{12} + C_{14} + C_{16})$, se obtuvo para diferenciar entre aporte terrestre (altos valores) y algal (bajos valores). Sin embargo, la degradación selectiva y los procesos diagenéticos normalmente sobreimprimen las distribuciones de este tipo de ácidos. Los ácidos de cadena corta son degradados por actividad microbial durante los procesos de diagénesis temprana (Haddad *et al.*, 1992; Ho y Meyers, 1994), dando lugar a valores altos del índice TAR_{FA} (Tenzer *et al.*, 1999). Por otro lado, la síntesis microbiana de ácidos secundarios, provenientes de la materia orgánica, produce ácidos de cadenas cortas que dan lugar a valores inferiores del índice TAR_{FA} (Kawamura *et al.*, 1987).

Los resultados obtenidos para este índice permiten observar dos grupos de muestras claramente diferenciados, con valor superior e inferiores a 1, respectivamente (Fig.3.46). Las muestras con $TAR_{FA} > 1$ pertenecen a la asociación bentonítica y a la asociación carbonatada, y de acuerdo a Bourbonniere y Meyers (1996) y Tenzer *et al.* (1999), se interpreta que la materia orgánica presente en ellas no ha sufrido procesos de degradación importantes, al contrario que el resto de las muestras.

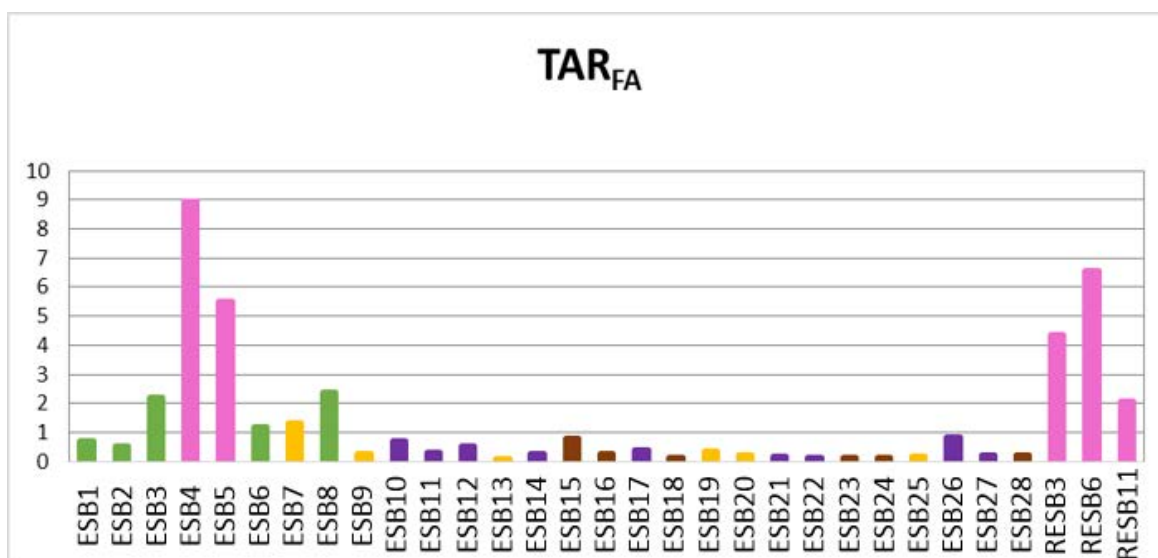


Fig.3.46. Índice TAR_{FA} de los ácidos *n*-alcanoicos.

Las muestras que presentan una distribución unimodal de las cadenas de los ácidos *n*-alcanoicos tienden a maximizarse principalmente en C₁₆, lo que unido a los bajos valores del índice TAR_{FA} y a que el PCL de los alcanos esté comprendido entre C₂₅ y C₃₁ indica que en ellas se ha dado un proceso de degradación microbiana y/o de actividad bacteriana que afectó a los ácidos *n*-alcanoicos de alto peso molecular de la materia orgánica, produciéndose homólogos de cadenas cortas (Kawamura *et al.*, 1987).

El contenido de los biomarcadores analizados, tanto *n*-alcanos como ácidos *n*-alcanoicos de diferentes longitudes de cadena, fue tratado estadísticamente de manera conjunta. El cluster multivariado obtenido (Fig.3.47.a) permite ver que, al contrario del caso de la geoquímica, las muestras no se agrupan de acuerdo a las asociaciones minerales en las cuales fueron clasificadas. Si realizamos el mismo procedimiento utilizando los biomarcadores y los datos de los análisis geoquímicos, obtenemos un cluster multivariado exactamente igual al obtenido utilizando únicamente los datos provenientes de la geoquímica (Fig.3.47.b).

Considerando todos los datos analizados, es evidente que el contenido en los diferentes biomarcadores analizados, al contrario que la geoquímica, no está directamente relacionado con la mineralogía. Únicamente el contenido total en *n*-alcanos y en ácidos *n*-alcanoicos parece estar ligado al contenido en esmectita de las muestras, debido a su elevada superficie específica.

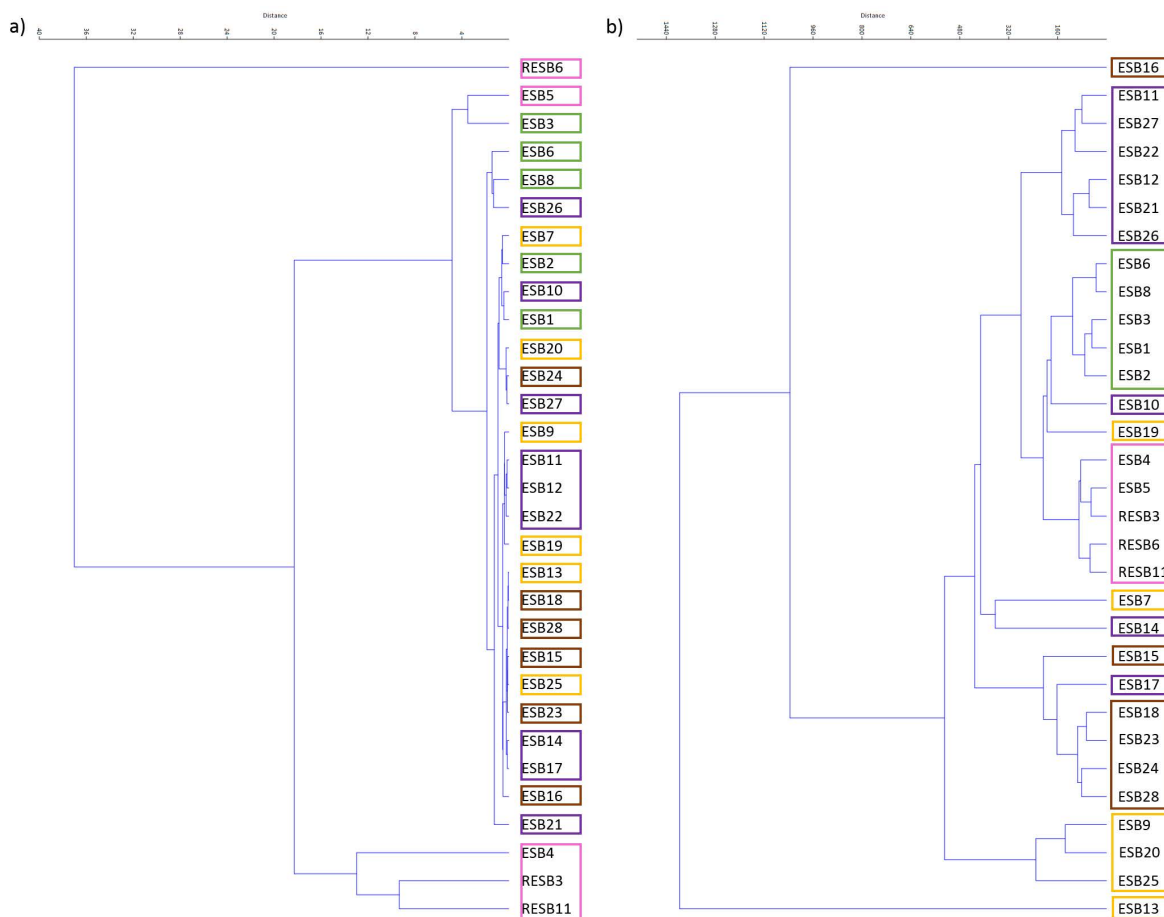


Fig.3.47. a) Cluster multivariado considerando el contenido en los diferentes *n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos; b) Cluster multivariado considerando el contenido en los diferentes *n*-alcanos, ácidos *n*-alcanoicos y análisis de geoquímica. Rosa: arcillas rosas; Verde: arcillas verdes; Morado: muestras illíticas; Marrón: muestras arenosas; Amarillo: muestras carbonatadas.

Las interpretaciones de los diferentes índices obtenidos para los *n*-alcanos y los ácidos *n*-alcanoicos dan a entender que muestras con contenidos minerales semejantes no se han formado necesariamente en ambientes sedimentarios semejantes, o al menos el aporte de materia orgánica al medio no fue el mismo, debido al diferente origen de la materia orgánica presente en las mismas. Estas interpretaciones chocan con las obtenidas a través de los análisis de geoquímica, ya que todas las asociaciones minerales muestran una misma tendencia, a excepción de las muestras próximas a los límites composicionales y, por ende, una interpretación semejante sobre las condiciones ambientales de los ambientes sedimentarios en los que fueron formadas.

Este choque entre las interpretaciones de los ambientes sedimentarios en los cuales se formaron las muestras también se da no sólo cuando se analizan las muestras considerando la asociación mineral a la que pertenecen sino también dentro de las muestras bentoníticas. En las referencias bibliográficas se encuentran interpretaciones de la génesis de las mismas, estableciendo un ambiente lacustre oxidante para las *arcillas verdes* y un ambiente palustre reductor para las *arcillas rosas* (Moreno *et al.*, 1995), por lo que la tasa de degradación de la materia orgánica sería diferente. Esta interpretación es coherente con los resultados geoquímicos obtenidos, según los cuales las *arcillas verdes* presentan un mayor carácter detrítico que las rosas. Sin embargo, la interpretación del índice TAR_{FA} de los ácidos *n*-alcanoicos se interpreta de una manera diferente, ya que se encuentran muestras de *arcillas verdes* con una tasa de degradación de la materia orgánica semejante a la de las *arcillas rosas*.

Las interpretaciones enfrentadas de la geoquímica y la biogeoquímica, incluso entre los *n*-alcanos y los ácidos *n*-alcanoicos, son debidas a los diferentes ratios de biodegradación de la materia orgánica en los niveles estudiados, debido a diferentes procesos postsedimentarios. Esta degradación de la materia orgánica, y por ende de los biomarcadores, puede sobreimprimir su contenido original, llevando a unas interpretaciones erróneas sobre el origen de la materia orgánica.

No obstante, si bien no hay una absoluta concordancia en los resultados de los diferentes índices, se puede decir que, de manera general, apuntan al predominio de aportes de materia orgánica mayoritariamente de plantas terrestres, con una cierta influencia de macrofitas acuáticas, especialmente en las *arcillas verdes*. Además, las *arcillas rosas* parecen haber sufrido menor influencia de procesos postsedimentarios.

3.2.4. Conclusiones

Se han identificado cuatro asociaciones minerales diferentes: bentonítica, illítica, arenosa y carbonatada, en función de la composición mineralógica. El MgO y el F están correlacionados con las muestras bentoníticas, especialmente con las *arcillas rosas*, y el MnO, CaO y Sr con las muestras carbonatadas, e

indican la génesis autigénica de estos materiales. El resto de los elementos analizados, tanto mayores como trazas, se correlacionan principalmente con las muestras arenosas e illíticas, indicando una génesis de carácter detrítico.

Las muestras de *arcillas verdes* y *arcillas rosas* presentan diferencias significativas respecto a su génesis. Los elementos analizados correlacionados con una génesis de tipo detrítica presentan mayores concentraciones en las muestras de *arcillas verdes* que en las *arcillas rosas*, las cuales presentan una génesis con mayor carácter autigénico. La mayor diferencia entre estos dos tipos de arcillas se observa en el contenido en LILE, REE y en los otros elementos trazas analizados, ya que permiten una clara separación entre las *arcillas rosas* y verdes mediante la realización de clusters multivariados, mientras que el resto de elementos analizados no permiten una diferenciación clara.

Los análisis biogeoquímicos de biomarcadores proveen información interesante respecto a la génesis de los materiales analizados, aunque al contrario que la geoquímica, aparentemente no están directamente correlacionados con la mineralogía. Esto choca con las interpretaciones usuales que indican una génesis semejante para las muestras cuyo contenido mineral es similar. No obstante, el contenido de uno u otro tipo de materia orgánica depende no sólo del medio sedimentario sino también de las distintas condiciones que afectan al área fuente y al medio sedimentario. Estas diferencias en las interpretaciones de los biomarcadores pueden ser debidas a la influencia de procesos postsedimentarios que degradan de manera diferente la materia orgánica de las muestras y, por ende, los biomarcadores.

El único mineral que presenta una correlación significativa con los biomarcadores analizados es la esmectita, lo cual explica una mayor concentración de estos en las muestras bentónicas. Así mismo, el contenido en *n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos es mayor en las muestras de *arcillas rosas* que en las de *arcillas verdes*.

Todos los análisis realizados muestran que los materiales estudiados son eminentemente detríticos con la excepción de las *arcillas rosas* y los carbonatos, los cuales son neoformados. Las *arcillas verdes* de muro, correspondientes a la asociación bentónica, tienen un carácter intermedio, con importante presencia

de minerales detríticos y también de esmectitas trioctaédricas neoformadas. Todos los niveles de *arcillas verdes*, tanto los situados a muro que pertenecen a la asociación bentonítica, como los correspondientes a la asociación illítica, tienen composición mineralógica similar y, a priori, el límite entre ambas está relacionado con la proporción illita/esmectita. Sin embargo se ha comprobado que tienen características geoquímicas y biomarcadores diferentes, de modo que su génesis debe corresponder a distintos procesos genéticos o diagenéticos. Probablemente las *arcillas verdes* de la asociación illítica conservan una composición mineralógica más puramente detrítica, mientras que en las de muro ha habido una mayor transformación de Illitas en esmectitas al ser afectados estos materiales por procesos sinsedimentarios o postsedimentarios en ambientes encharcados en los que vivieron algas y plantas macrofitas.

Con respecto al nivel de *arcillas rosas* situado a muro, se puede decir que es homogéneo mineralógicamente en la extensión muestreada, el frente de cantera. Teniendo en cuenta la composición química de elementos mayores, las muestras analizadas contienen una cantidad de minerales detríticos muy inferior a la calculada por semicuantificación de los difractogramas, debido a la delaminación de las esmectitas. Se trata, pues, de un nivel bentonítico muy rico en esmectitas trioctaédricas altamente delaminadas, con un enriquecimiento en Mg y F importante con respecto al resto de los materiales. Se ha formado por neoformación en el medio sedimentario en el que no hubo proliferación de algas ni de macrofitas acuáticas, ya que si bien se ha preservado notablemente la materia orgánica, la mayor parte de los biomarcadores indican que se trata de materia orgánica procedente de plantas terrestres (PCL y ACL de *n*-alcanos >25, TAR_{HC} alto y TAR_{FA} bajo). Esto podría estar de acuerdo con las condiciones reductoras que proponen Moreno *et al.* (1995) para las *arcillas rosas* y con los valores de la relación Th/U para estas muestras que también son coherentes con un medio reductor.

A pesar de todos los estudios realizados, aún quedan incógnitas por resolver sobre la génesis de las arcillas magnésicas de la Cuenca del Tajo. La más importante sigue siendo cuál es el origen del Mg, necesario para su formación, así como el del F que se acumula preferentemente en las esmectitas autígenicas (*arcillas rosas*). En lo concerniente al medio sedimentario en el cual

se formaron dichas esmectitas autigénicas, es interesante seguir profundizando en su interpretación, pese a observarse evidencias de que efectivamente se formaron en medios reductores, así como respecto al papel que la materia orgánica jugó en la formación de estos minerales, más allá de generar el ambiente reductor por descomposición.

3.3. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO VNIR – SWIR DE MUESTRAS SUPERFICIALES PROVENIENTES DE LA CUENCA DEL TAJO

El estudio espectroscópico en el rango VNIR – SWIR de muestras superficiales de la Cuenca del Tajo se realizó sobre muestras recogidas en las proximidades de las localidades de Esquivias y Borox (Toledo) (Fig.3.48). Estas muestras se analizaron a través de dos técnicas de laboratorio, difracción de Rayos-X y espectroscopía VNIR – SWIR.

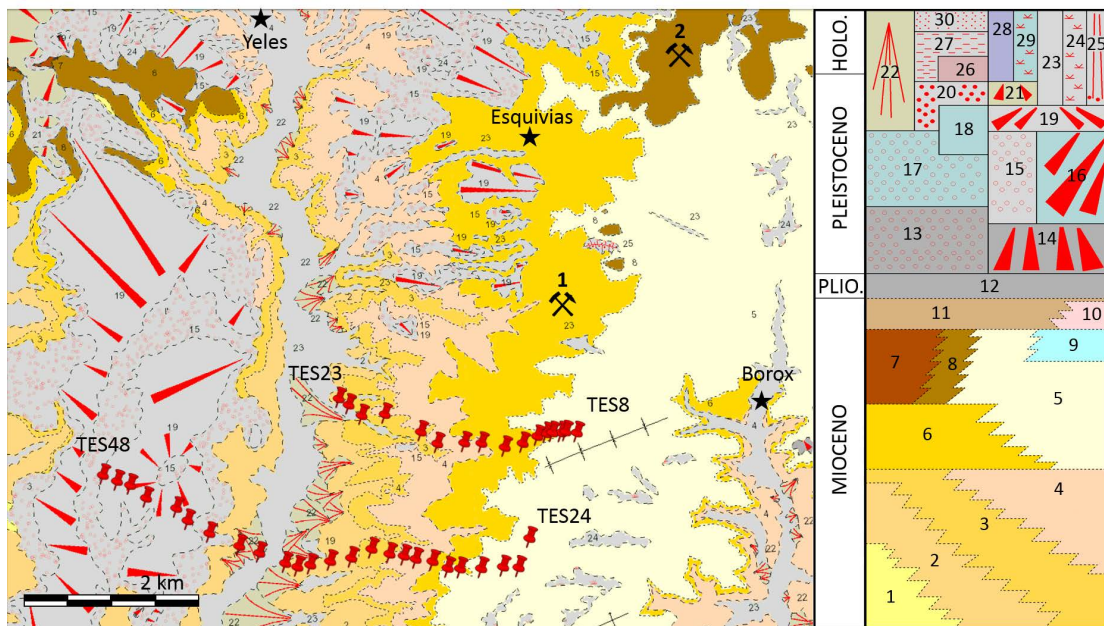


Fig.3.48. Cartografía geológica (Rubio Pascual *et al.*, 2001) del área en el cual se obtuvieron las muestras superficiales. La localización de las muestras está marcada con chinchetas rojas.

En las proximidades de las localidades de Borox y Esquivias (Toledo) se obtuvieron 41 muestras superficiales (TES8 a TES48) (Fig.3.48). Las coordenadas UTM donde se obtuvieron estas muestras están detalladas en el Anexo 8. Esta zona es particularmente interesante debido a la presencia de explotaciones de esmectitas trioctaédricas en ella. Puesto que el objetivo último de este trabajo es la comparación con las imágenes de teledetección se cogió la muestra de la superficie del terreno, sin profundizar. De acuerdo al mapa geológico de esa zona, las distintas unidades son subhorizontales y afloran en las suaves pendientes hacia el valle, en franjas de orientación aproximada NNE-

SSW (Fig.3.48) por lo que se realizó el muestreo en dos líneas aproximadamente E-W, perpendiculares a los afloramientos para muestrear todas las unidades sedimentarias. Las muestras, por tanto, corresponden a materiales superficiales en las inmediaciones de dos caminos localizados entre dichos municipios, los cuales tienen una dirección E – W. En la parte E, en la cual se realizó la recogida de muestras, tenemos depósitos del Mioceno y según se avanza hacia el W, van apareciendo depósitos del Cuaternario. El proceso de toma de las muestras se realizó cogiendo materiales de los 5 - 10 cm más superficiales de los suelos (Fig.3.49).



Fig.3.49. Aspecto general de la superficie los suelos en los cuales se recogieron las muestras.

De acuerdo a la cartografía geológica de la zona (Rubio Pascual *et al.*, 2001), se obtuvieron muestras de todas las unidades y edades aflorantes en las proximidades de los caminos:

- TES8 – TES11 y TES24 – TES29: Unidad formada por yeso primario y carbonatos con lutitas (Unidad 5). Mioceno.
- TES12 – TES15 y TES30: Unidad formada por arenas micáceas, limos y calizas (Unidad 6). Mioceno.
- TES16, TES17 y TES31 – TES33: Unidad formada por yeso secundario y lutitas verdes (Unidad 4). Mioceno.
- TES18 – TES21 y TES34: Unidad formada por lutitas rojas y verdes con nódulos de yeso (Unidad 3). Mioceno.
- TES35 – TES38: Unidad formada por lutitas con niveles de arenas (Unidad 2). Mioceno.
- TES42 y TES48: Unidad formada por arenas arcósicas y limos arenosos (Unidad 15). Pleistoceno.
- TES43 – TES47: Unidad formada por limos arenosos rojizos (Unidad 19). Pleistoceno.
- TES22, TES23 y TES40: Unidad formada por limos pardos, arenas y gravas (Unidad 23). Pleistoceno – Holoceno.
- TES39 y TES41: Unidad formada por limos rosados con cantos (Unidad 22). Pleistoceno – Holoceno.

3.3.1. Difracción de Rayos-X

Los análisis mediante difracción de Rayos-X permitieron realizar una caracterización mineralógica de las muestras superficiales recogidas, identificando la presencia de calcita, cuarzo, dolomita, feldespato potásico, plagioclasa y yeso, junto con filosilicatos como caolinita, esmectita e illita, y ocasionalmente trazas de clorita (Fig.3.50).

La mineralogía identificada en las muestras fue semicuantificada, a excepción de la clorita, debido a su presencia a nivel de trazas, a través del método de los poderes reflectantes de Martín Pozas (1975), obteniéndose los porcentajes de cada uno de estos minerales para cada muestra (Tabla 3.10).

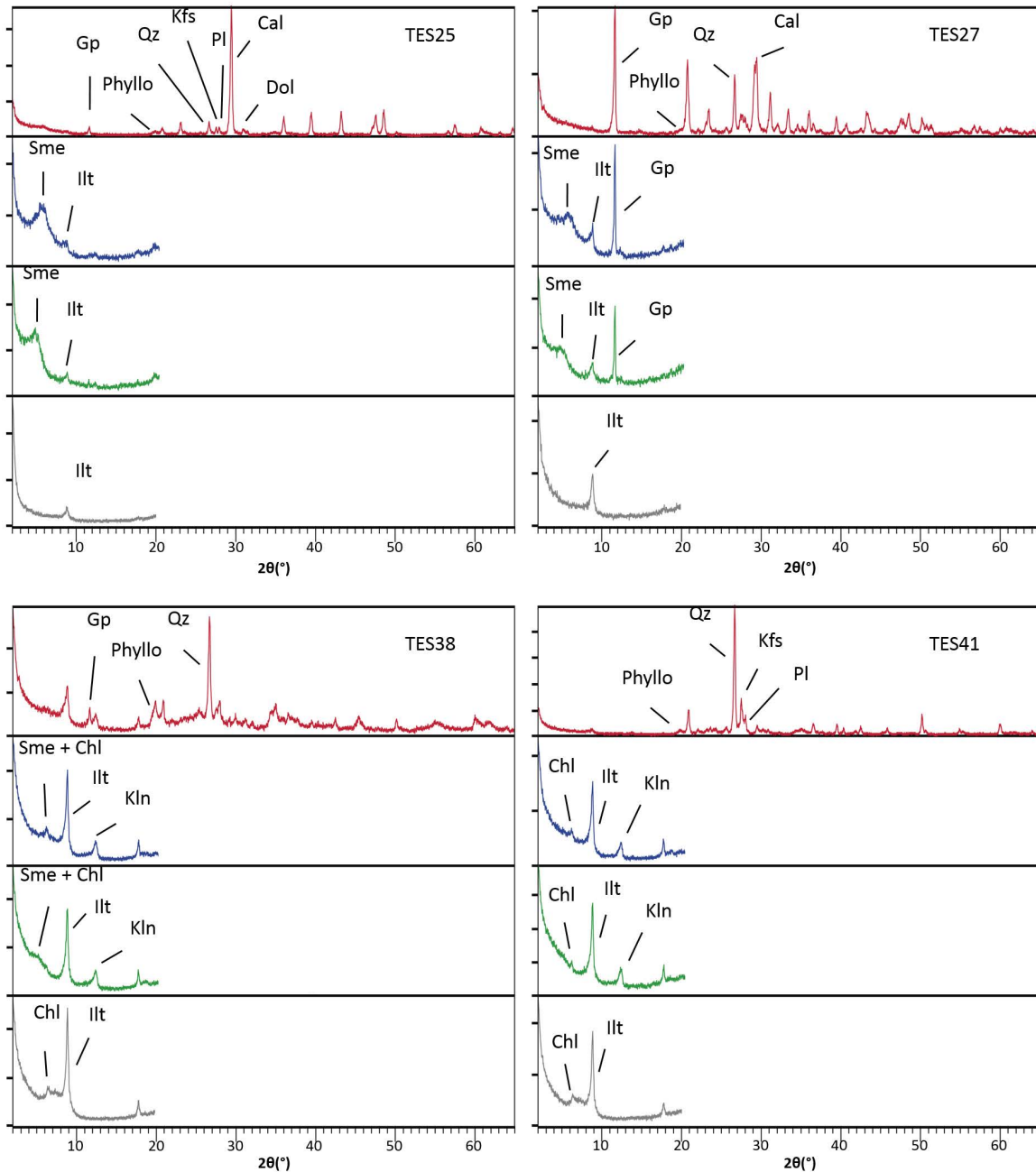


Fig.3.50. Difractogramas de Rayos-X de diferentes muestras en los cuales se indican las principales reflexiones que permitieron identificar los minerales presentes. Rojo: polvo; Azul: agregados orientados; Verde: agregados orientados solvatados en etilén glicol; Gris: agregados orientados calcinados. Cal: calcita; Chl: clorita; Dol: dolomita; Illt: illita; Gp: yeso; Kfs: feldespato potásico; Kln: caolinita; Phyllo: filosilicatos; Pl: plagioclasa; Qz: cuarzo; Sme: esmectita.

	Cal (%)	Dol (%)	Gp (%)	Pl (%)	Kfs (%)	Qz (%)	Ill (%)	Kln (%)	Sme (%)
TES08	54	6		1		3	16	1	19
TES09	59	6		2	2	7	11	1	12
TES10	52		10	3	2	8	17	1	7
TES11	48	1	13	3	3	13	13	1	5
TES12	46		2	2	3	18	18	2	9
TES13	49	2		4	4	14	16	2	9
TES14	29	2		11	5	24	19	2	8
TES15	5	1		22	9	43	11	2	7
TES16	19	1		5	4	22	31	6	12
TES17	1		7		7	10	64	7	4
TES18	2		40		5	10	36	4	3
TES19	1		61	3	1	9	22	2	1
TES20	3		9		4	12	64	5	3
TES21			35	1		12	45	5	2
TES22	4			4	1	22	59	9	1
TES23	2		1	3	2	18	65	6	3
TES24	52		6	1	2	12	13	2	12
TES25	66	2	6	2	2	3	5	1	13
TES26	62	1	7	2	3	7	8	1	9
TES27	10		61	2	6	16	4		1
TES28	75		1	2	1	7	10	1	3
TES29	43			5	5	19	19	2	7
TES30	7	1		20	8	26	30	3	5
TES31	2	1		12	6	40	33	5	1
TES32	24			15	4	22	26	5	4
TES33	2		44		7	12	28	2	5
TES34	5		7	4	2	21	51	4	6
TES35	3			4	6	24	51	9	3
TES36	3			2	2	19	64	9	1
TES37			5	4	2	22	58	6	3
TES38	1		3	3	1	18	62	9	3
TES39	2			4	1	21	61	11	
TES40	16			9	4	21	39	7	4
TES41	3	2		4	14	48	25	3	1
TES42	9			6	5	28	44	6	2
TES43	1	1		5	10	54	25	3	1
TES44	1	2		4	17	65	10	1	
TES45	1	1		4	8	54	26	5	1
TES46	5	2		2	10	60	17	2	2
TES47	1	1		7	9	42	31	5	4
TES48	2	2		3	13	44	26	6	4

Tabla 3.10. Semicuantificación a través de los datos de difracción de Rayos-X de las muestras estudiadas. Cal: calcita; Dol: dolomita; Gp: yeso; Kfs: feldespato potásico; Pl: plagioclasa; Qz: cuarzo; Chl: clorita; Ill: illita; Kln: caolinita; Sme: esmectita.

Los resultados de la semicuantificación permiten observar diferentes tendencias dentro de las muestras analizadas. Se diferencian muestras más ricas en minerales neoformados, tales como yeso y carbonatos y otras más ricas en minerales detríticos heredados, tales como cuarzo, feldespatos e illita. A lo largo de ambos caminos muestreados se observa la misma distribución, con un mayor contenido en minerales neoformados en las muestras recogidas en las zonas situadas más al este y un mayor contenido en minerales de origen detrítico en las muestras situadas más al oeste. Estos resultados coinciden con la cartografía geológica de la zona, que muestra unidades del Mioceno de carácter evaporítico y carbonatado en el extremo E y unidades del Cuaternario de carácter aluvial en el extremo situado más al W.

Las muestras fueron recogidas en las distintas unidades estratigráficas aflorantes en la zona, de acuerdo a la Hoja Magna nº605 (Aranjuez) (Rubio Pascual *et al.*, 2001), caracterizadas por diferentes asociaciones minerales. La Tabla 3.11 muestra la media del contenido mineral que presentan estas diferentes unidades, mostrando unos datos que concuerdan perfectamente con las composiciones minerales detalladas en la cartografía geológica de la zona.

	Cal (%)	Dol (%)	Gp (%)	Pl (%)	Kfs (%)	Qz (%)	Ill (%)	Kln (%)	Sme (%)
Unidad 2	2		2	3	3	21	59	8	3
Unidad 3	2		30	2	2	13	44	4	3
Unidad 4	10		10	6	6	21	36	5	5
Unidad 5	52	2	10	2	3	10	12	1	9
Unidad 6	27	1		12	6	25	19	2	8
Unidad 15	6	1		5	9	36	35	6	3
Unidad 19	2	1		4	11	55	22	3	2
Unidad 22	3	1		4	8	35	43	7	1
Unidad 23	7			5	2	20	54	7	3

Tabla 3.11. Media del contenido mineral de cada una de las unidades estratigráficas muestreadas. Cal: calcita; Dol: dolomita; Gp: yeso; Kfs: feldespato potásico; Pl: plagioclasa; Qz: cuarzo; Chl: clorita; Ill: illita; Kln: caolinita; Sme: esmectita.

3.3.2. Espectroscopía VNIR – SWIR

3.3.2.1. Análisis de los espectros

La espectroscopía infrarroja en el rango Visible, Infrarrojo Cercano e Infrarrojo de Onda Corta (VNIR – SWIR) se realizó de dos maneras diferentes. Por un lado, se obtuvieron los espectros sobre la fracción de campo de las muestras, es decir, sin haber llevado a cabo una selección granulométrica de las mismas y, por otro lado, se obtuvieron los espectros sobre la fracción pulverizada, previamente utilizada para la caracterización mediante difracción de Rayos-X. Las diferencias entre ambos tipos de espectros son mínimas, presentando los mismos rasgos de absorción en todos los casos pero una reflectancia total superior en el caso de las muestras molidas (Fig.3.51).

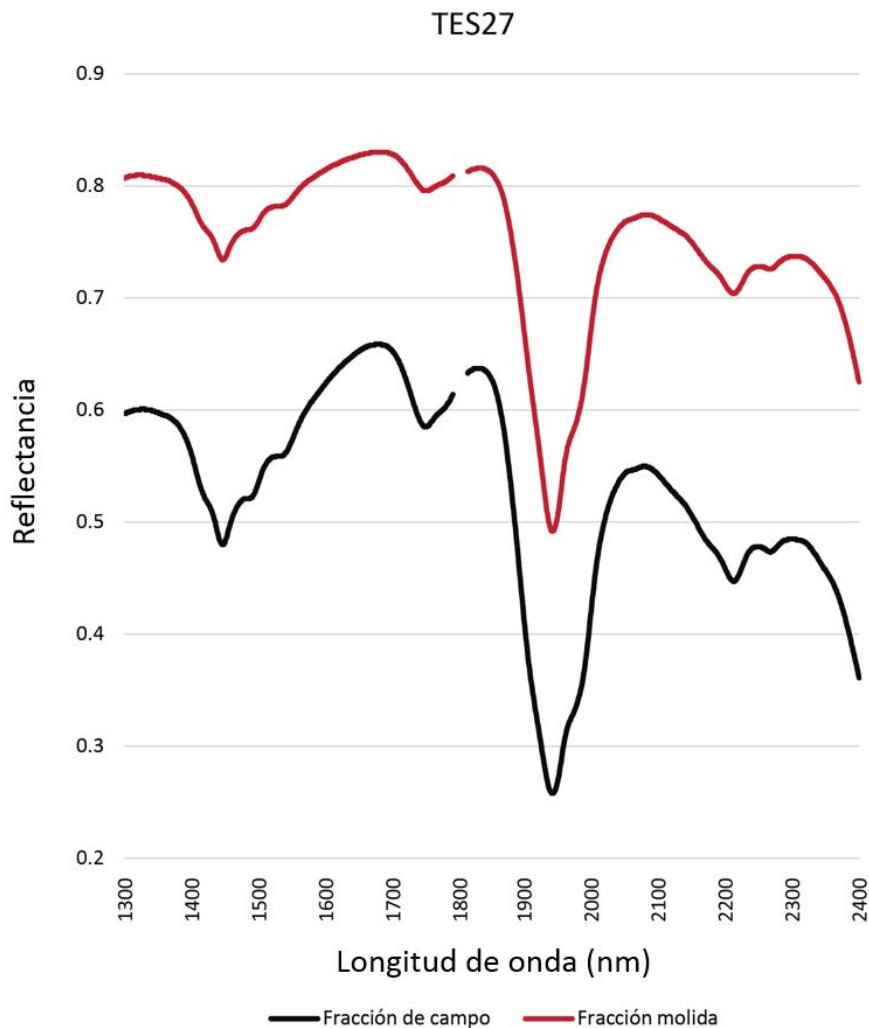


Fig.3.51. Comparación entre los espectros obtenidos de las fracciones de campo y molida de la muestra TES27.

El tratamiento de los datos se realizó sobre los espectros correspondientes a la fracción molida, ya que, al haber sido utilizada para la caracterización mineralógica y semicuantificación mediante difracción de Rayos-X, hay un mayor grado de acuerdo entre las dos técnicas utilizadas.

Los espectros obtenidos son difíciles de interpretar, tal como se esperaba teniendo en cuenta la composición mineralógica determinada por DRX ya que se tratan de mezclas de varios minerales. Uno de los factores que más complican la interpretación de estos espectros es la presencia de diversos filosilicatos en todas las muestras, los cuales presentan rasgos de absorción en rangos de longitudes de onda muy semejantes, los cuales se solapan por su estructura y composición semejante. La presencia de otros minerales tales como la calcita y el yeso añaden aún más complejidad, si cabe, a la interpretación de los espectros, ya que ambos minerales presentan un gran número de rasgos de absorción en intervalos de longitudes de onda cercanos entre sí, así como con respecto a los de los filosilicatos.

La identificación de los minerales presentes en las muestras se llevó a cabo teniendo en cuenta la presencia de ciertos rasgos de absorción en el rango de 1350 – 2400 nm (Fig.3.52).

El yeso se identifica claramente debido a la presencia de una serie de rasgos de absorción localizadas entre 1400 y 1550 nm, así como por los rasgos de absorción presentes a 1746 y 1945 nm, de acuerdo a las referencias bibliográficas (Langevin, 2005; Cloutis *et al.*, 2006, 2008). El espectro de la muestra TES27 (Fig.3.52) es un ejemplo de una muestra con un alto contenido en yeso, con un contenido en dicho mineral del 61% según la semicuantificación realizada (Tabla 3.10).

La presencia de carbonatos, principalmente calcita, aunque también se observa la presencia de dolomita, está marcada por el rasgo de absorción a 2341 nm (Hunt y Salisbury, 1971; Crowley, 1986; Gaffey, 1986; Clark *et al.*, 1990; Van der Meer, 1995; Zaini *et al.*, 2012, 2014). La muestra TES25 (Fig.3.52) permite ver claramente estos rasgos de absorción asociados a los carbonatos, ya que presenta un alto contenido en ellos según la semicuantificación realizada (Tabla 3.10), así como un rasgo a 1746 nm característico del yeso.

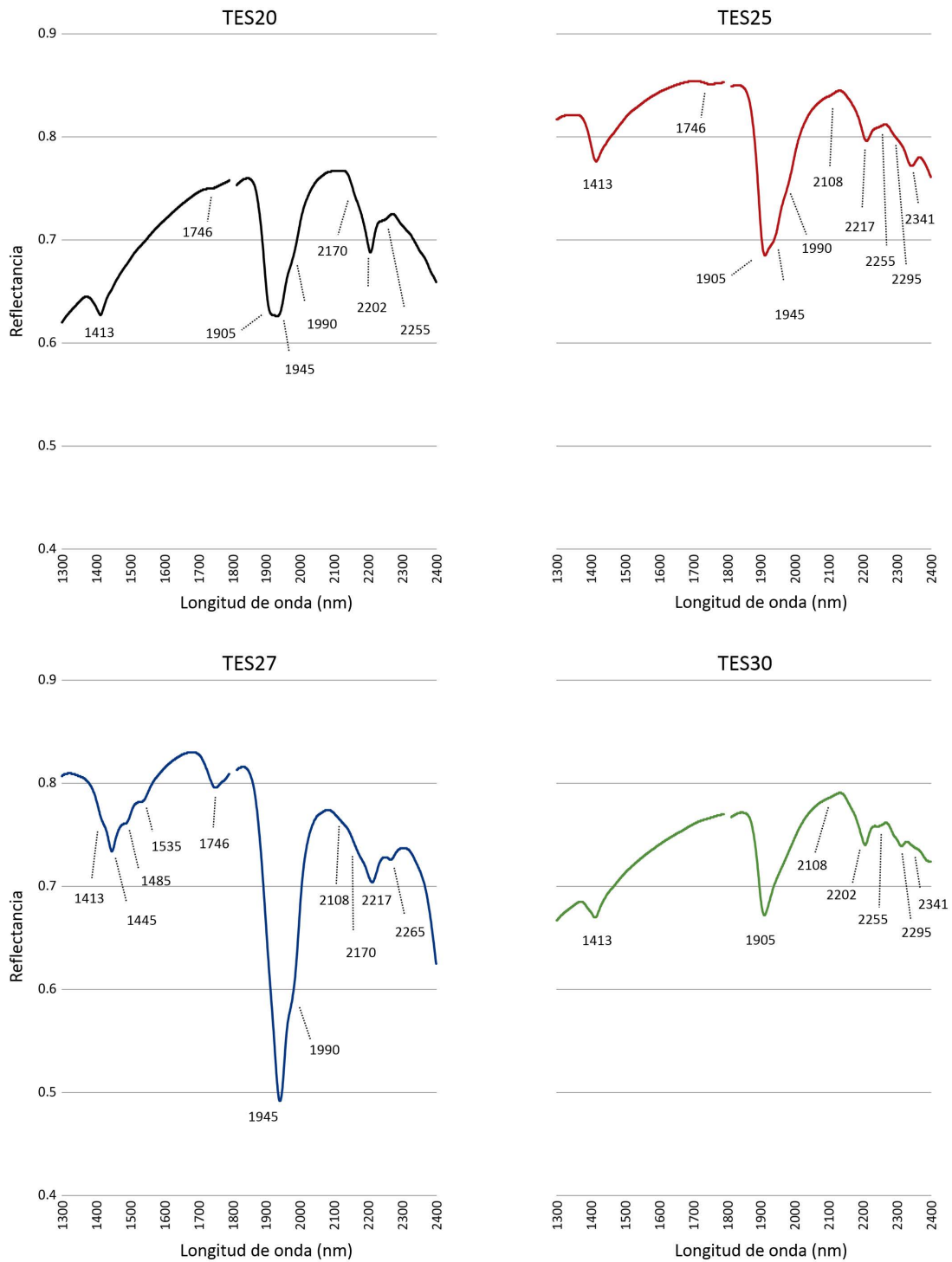


Fig.3.52. Espectros de diferentes muestras con sus principales rasgos de absorción marcados. También se han marcado rasgos de absorción identificables por ligeras inflexiones en la curvatura de los espectros.

Finalmente, los diferentes filosilicatos, tales como caolinita, esmectita e illita, dan lugar a diferentes rasgos de absorción localizados a 1413, 1905, 2202, 2255 y 2295 nm (Hunt y Salisbury, 1970; Hunt, 1977; Hunt y Ashley, 1979; Clark

et al., 1990; Post y Noble, 1993; Bishop *et al.*, 2008). Los espectros de las muestras TES20 y TES30 (Fig.3.52) presentan unos contenidos mucho mayores que las muestras previamente descritas en filosilicatos (Tabla 3.10), por lo que permiten una clara observación de dichos rasgos de absorción junto a aquellos originados por el resto de minerales presentes dentro de la muestra, tales como el yeso (1746 nm) y los carbonatos (2341 nm).

Está claro que la identificación de los minerales mayoritarios puede realizarse de una manera sencilla, únicamente observando los espectros en los rangos de longitudes de onda comprendidos entre 1350 – 2400 nm. Sin embargo, la identificación de minerales minoritarios dentro de las diferentes asociaciones minerales analizadas es mucho más compleja ya que en ocasiones sólo está marcada por la existencia de pequeñas inflexiones u hombreras de los rasgos de absorción de minerales mayoritarios. Para detectar esas pequeñas diferencias en los espectros, así como para poder comparar y cuantificar la intensidad de los rasgos de absorción de las distintas muestras se obtuvo la segunda derivada de las curvas. Este procedimiento permite observar rasgos de absorción que en los espectros están solapados o son difícilmente perceptibles, además de permitir medir la intensidad de estos, ya que normaliza los valores a una base de $Y = 0$. Esto puede observarse claramente en las Figuras 3.53 y 3.54.

La segunda derivada de los espectros provee de mucha información, tal como se ha mencionado anteriormente. Observando el rango de longitudes de onda comprendido entre 1350 – 2400 nm, el cual es el de mayor interés en la espectroscopía VNIR – SWIR para la identificación de los diferentes tipos de filosilicatos (Petit *et al.*, 2004; Bishop *et al.*, 2008; Madejová *et al.*, 2011), se ve claramente la presencia de rasgos de absorción que en la curva sin derivar se percibían como ligeras inflexiones o no eran identificables en absoluto, debido a la proximidad a rasgos de absorción de una intensidad mayor o a su baja intensidad. Estos rasgos de absorción están localizados a diferentes longitudes de onda: 1390, 1413, 1470, 1485, 1535, 1746, 1905, 1945, 1975, 1990, 2065, 2108, 2170, 2202, 2217, 2255, 2265, 2295, 2308 y 2341 nm (Fig.3.53, 3.54).

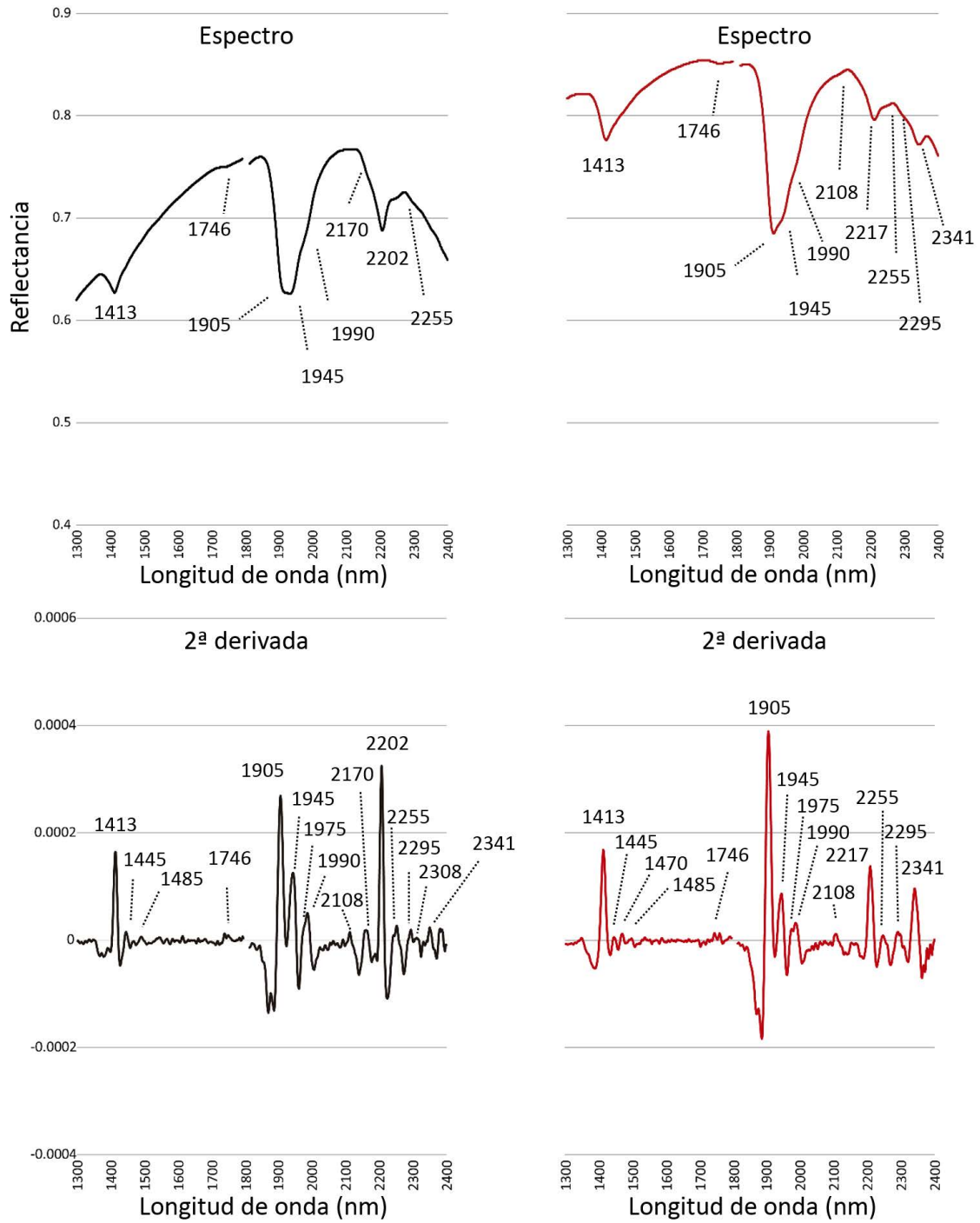


Fig.3.53. Comparación entre el espectro sin derivar y la segunda derivada de las muestras TES20 (negro) y TES25 (rojo).

3. Resultados y discusión

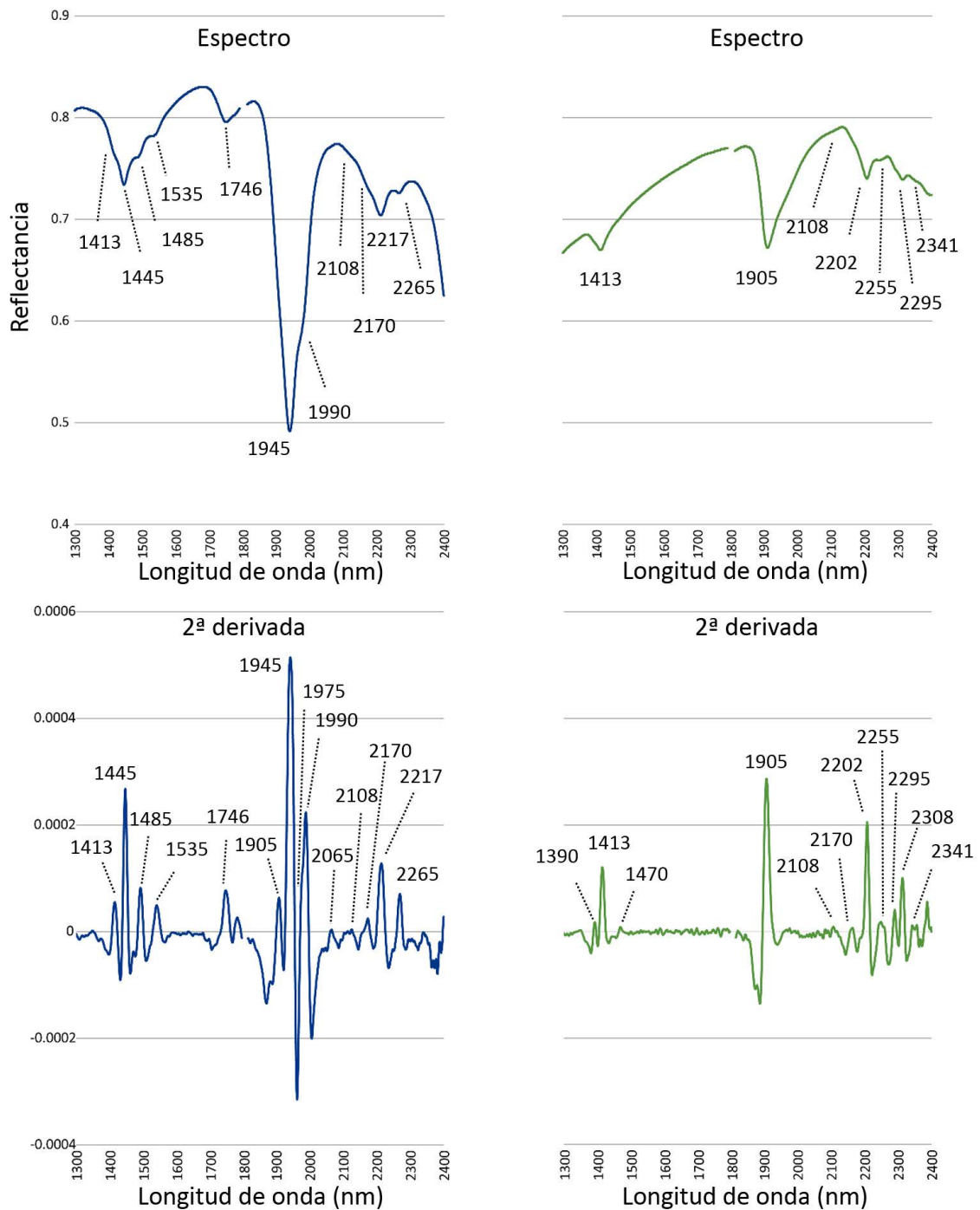


Fig.3.54. Comparación entre el espectro sin derivar y la segunda derivada de las muestras TES27 (azul) y TES30 (verde).

Los datos de intensidad relativa obtenidos en la segunda derivada se trataron estadísticamente junto con los resultados de la semicuantificación mineralógica obtenida mediante difracción de Rayos-X. Este tratamiento consistió en obtener la matriz de correlación (Tabla 3.12), la cual permitió asignar los diferentes rasgos de absorción identificados a ciertos minerales, así como el origen de dichos rasgos, de acuerdo a las referencias bibliográficas (Tabla 3.13).

	Cal	DoI	Gp	PI	Kfs	Qz	Phyllo	Illt	Kln	Sme
1390	-,491** ,001	,004 ,981	-,051 ,753	,399** ,010	,097 ,548	,074 ,644	,436** ,004	,432** ,005	,311* ,048	-,106 ,508
1413	,301 ,056	,223 ,162	-,430** ,005	-,149 ,351	-,538** ,000	-,387* ,012	,423** ,006	,302 ,055	,309* ,050	,405** ,009
1445	-,082 ,610	-,302 ,055	,922** ,000	-,244 ,124	-,115 ,474	-,297 ,060	-,298 ,059	-,217 ,173	-,330* ,035	-,199 ,212
1470	,394* ,011	,488** ,001	-,882** ,000	,140 ,382	,060 ,707	,177 ,269	,021 ,894	-,081 ,615	,043 ,788	,439** ,004
1485	-,242 ,128	-,375* ,016	,912** ,000	-,194 ,224	-,047 ,769	-,201 ,208	-,200 ,210	-,109 ,498	-,215 ,177	-,310* ,048
1535	-,031 ,846	-,193 ,226	,880** ,000	-,245 ,123	-,043 ,791	-,232 ,144	-,395* ,010	-,317* ,043	-,427** ,005	-,142 ,377
1746	-,044 ,785	-,233 ,143	,924** ,000	-,272 ,085	-,181 ,256	-,363* ,020	-,276 ,081	-,208 ,192	-,326* ,037	-,140 ,381
1905	,657** ,000	,536** ,000	-,505** ,001	,088 ,586	-,327* ,037	-,330* ,035	-,097 ,547	-,249 ,116	-,205 ,198	,816** ,000
1945	-,038 ,812	-,325* ,038	,941** ,000	-,343* ,028	-,200 ,210	-,420** ,006	-,223 ,160	-,155 ,334	-,337* ,031	-,134 ,403
1975	,013 ,936	-,348* ,026	,944** ,000	-,335* ,032	-,286 ,070	-,498** ,001	-,208 ,192	-,144 ,369	-,327* ,037	-,119 ,460
1990	-,036 ,825	-,258 ,104	,951** ,000	-,313* ,046	-,188 ,240	-,399** ,010	-,266 ,093	-,197 ,216	-,358* ,022	-,120 ,456
2065	-,298 ,059	-,059 ,714	,525** ,000	-,062 ,699	,190 ,235	,088 ,586	-,158 ,325	-,087 ,591	-,079 ,624	-,284 ,072
2108	,024 ,881	,062 ,699	-,607** ,000	,259 ,102	-,120 ,454	,103 ,520	,328* ,036	,279 ,078	,400** ,010	-,008 ,958
2170	-,102 ,526	-,315* ,045	,820** ,000	-,181 ,258	,026 ,872	-,270 ,087	-,256 ,106	-,184 ,248	-,364* ,019	-,141 ,378
2202	-,481** ,001	-,389* ,012	-,231 ,146	,161 ,314	-,154 ,338	-,007 ,964	,767** ,000	,746** ,000	,697** ,000	-,242 ,127
2217	,534** ,000	,134 ,404	,604** ,000	-,387* ,012	-,287 ,068	-,476** ,002	-,582** ,000	-,573** ,000	-,625** ,000	,268 ,090
2255	-,411** ,008	-,085 ,597	-,566** ,000	,131 ,415	-,102 ,524	,131 ,415	,817** ,000	,781** ,000	,822** ,000	-,247 ,120
2265	-,216 ,175	-,308 ,050	,867** ,000	-,190 ,235	,130 ,418	-,033 ,839	-,368* ,018	-,263 ,097	-,317* ,044	-,327* ,037
2295	,080 ,617	-,125 ,437	-,586** ,000	,154 ,337	-,218 ,170	-,148 ,355	,503** ,001	,417** ,007	,426** ,005	,179 ,263
2308	-,286 ,069	,071 ,659	-,319* ,042	,733** ,000	,202 ,205	,226 ,155	,184 ,248	,156 ,329	,162 ,310	,063 ,694
2341	,959** ,000	,328* ,036	-,250 ,115	-,135 ,398	-,360* ,021	-,438** ,004	-,490** ,001	-,581** ,000	-,530** ,000	,681** ,000

Tabla 3.12. Matriz de correlación de los diferentes rasgos de absorción y la mineralogía. El coeficiente de correlación está representado en negro y la significación bilateral en gris.

Rasgo de absorción (nm)	Mineral	Proceso
1390	Ill + Kln	Vibraciones O-H
	Pl	Vibraciones O-H de los minerales de alteración de la plagioclasa
1413	Sme	Vibraciones O-H
	Kln	Vibraciones O-H
1445	Gp	Tensiones O-H
1470	Cal + Dol	Vibraciones H ₂ O de minerales hidratados en la misma paragénesis mineral
	Sme	Vibraciones H ₂ O
1485	Gp	Tensiones O-H
1535	Gp	Tensiones O-H
1746	Gp	Combinaciones O-H
1905	Cal + Dol	Vibraciones CO ₃ ⁻
	Sme	Vibraciones H ₂ O
1945	Gp	Combinaciones H ₂ O
1975	Gp	Combinaciones H ₂ O
1990	Gp	Combinaciones H ₂ O
2065	Gp	Combinaciones H ₂ O y/o tensiones S - O
2108	Kln	?
2170	Gp	Combinaciones H ₂ O y/o tensiones S - O
2202	Ill + Kln	Combinación de tensiones O-H y flexiones Al-OH
2217	Gp	Combinaciones H ₂ O y/o tensiones S - O
	Cal	Combinación de tensiones O-H y flexiones Al-OH de minerales de arcilla mezclados con calcita
2255	Ill + Kln	Combinación de tensiones O-H y flexiones Al-OH Combinaciones de tensiones O-H y flexiones Mg-OH
2265	Gp	Combinaciones H ₂ O y/o tensiones S - O
2295	Phyllo	Combinaciones de tensiones O-H y flexiones Mg-OH
2308	Pl	Combinaciones de tensiones O-H y flexiones Mg-OH de los minerales de alteración de la plagioclasa
2341	Cal + Dol	Vibraciones CO ₃ ⁻
	Sme	Vibraciones CO ₃ ⁻ de carbonatos en la misma paragénesis mineral

Tabla 3.13. Atribución del origen de los rasgos de absorción identificados a los minerales y procesos que los originan.

El yeso muestra coeficientes de correlación significativos con un alto número de los rasgos de absorción identificados. Estos rasgos de absorción están localizados a 1445, 1485, 1535, 1746, 1945, 1975, 1990, 2065, 2170, 2217 y 2265 nm. Los rasgos de absorción localizados a 1445, 1485 y 1535 están originados la vibración de tensión del enlace O – H; el localizado a 1746 nm, probablemente debido a la combinación de vibraciones del enlace O – H, el doble rasgo localizado a 1945 y 1975 nm, posiblemente de manera conjunta con el localizado a 1990 nm, debidos a la combinación de procesos vibracionales del H₂O y los localizados a 2065, 2170, 2217 y 2265 nm por efectos de la combinación del H₂O y / o a sobretonos de la vibración de tensión del enlace S – O (todo ello según Langevin, 2005; Cloutis *et al.*, 2006, 2008).

Los carbonatos, tanto la calcita como la dolomita, presentan coeficientes de correlación significativos con diversos rasgos de absorción localizados a 1470, 1905 y 2341 nm. La calcita, por otro lado, presenta un coeficiente de correlación significativo con el rasgo de absorción a 2217 nm. Los rasgos a 1905 y 2341 nm se corresponden, de acuerdo a las referencias bibliográficas, con los procesos vibracionales originados por el ion CO₃⁻ (Hunt y Salisbury, 1971; Crowley, 1986; Gaffey, 1986; Clark *et al.*, 1990; Van der Meer, 1995; Zaini *et al.*, 2012, 2014). El rasgo localizado a 1470 nm se supone originado por los procesos vibracionales del H₂O de otros minerales presentes dentro de la misma paragénesis, tales como las esmectitas (Hunt y Salisbury, 1970; Hunt, 1977; Hunt y Ashley, 1979; Clark *et al.*, 1990; Post y Noble, 1993; Bishop *et al.*, 2008). Finalmente, el rasgo que únicamente se correlaciona con la calcita y que está localizado a 2217 nm es descrito en las referencias bibliográficas como íntimamente ligado con los minerales de arcilla presentes, en forma de mezcla, en los carbonatos, y está originado por la combinación de los modos de tensión del OH⁻ y de flexión fundamental del Al – OH (Hunt y Salisbury, 1970; Hunt, 1977; Clark *et al.*, 1990).

Los rasgos de absorción que muestran coeficientes de correlación significativos con los filosilicatos son especialmente interesantes, ya que, a excepción de uno de ellos, se correlacionan con todos los filosilicatos identificados excepto con la esmectita.

La esmectita se correlaciona significativamente con los mismos rasgos de absorción que los carbonatos, es decir, con aquellos situadas a 1470, 1905 y 2341 nm, al igual que con el situado a 1413 nm. Este último rasgo de absorción se correlaciona también con el contenido total en filosilicatos y con la caolinita. El rasgo a 1470 nm está originado por los procesos vibracionales del H₂O, como fue descrito previamente en el apartado de los carbonatos. En el caso del rasgo de absorción a 1905 nm, mientras que en el caso de los carbonatos se asocia con las vibraciones del ión CO₃⁻, en este caso se correlaciona con el agua presente en el espacio interlamilar de la esmectita. Sin embargo, el rasgo de absorción localizado a 2341 nm no tiene un origen claro para la esmectita, más allá del dado para los carbonatos. El rasgo localizado a 1413 nm es originado por los procesos vibraciones de los grupos OH⁻ (Hunt, 1977; Hunt y Ashley, 1979), lo cual explica su correlación con el contenido total en filosilicatos.

El resto de los filosilicatos (caolinita e illita), presentan coeficientes de correlación significativos con los rasgos de absorción observados a 1390, 1413, 2108, 2202, 2255 y 2295 nm, pese a que varían los valores de dicho coeficiente así como de su significación bilateral en función del rasgo y del mineral. El rasgo de absorción localizado a 1390 nm así como el localizado a 1413 nm, que también se correlaciona con la esmectita, están originados por los procesos vibracionales de los grupos OH⁻ de los diferentes filosilicatos que constituyen las muestras (Hunt, 1977; Hunt y Ashley, 1979). El rasgo de absorción a 2202 nm es originado por la combinación del modo de tensión del OH con la flexión fundamental del Al – OH, lo cual indica un carácter dioctaédrico de los filosilicatos (Hunt y Salisbury, 1970; Hunt, 1977; Hunt y Ashley, 1979; Clark *et al.*, 1990). El rasgo a 2295 nm es originado por la combinación del modo de tensión del OH con la flexión fundamental del Mg – OH, indicando un carácter trioctaédrico de los filosilicatos (Hunt y Salisbury, 1970; Hunt, 1977; Hunt y Ashley, 1979; Clark *et al.*, 1990), por lo que es extraño que se correlacione con filosilicatos dioctaédricos como la illita y la caolinita. El hecho de que su coeficiente de correlación sea mayor para el contenido total en filosilicatos lleva a la conclusión de que realmente este rasgo de absorción se origina por filosilicatos trioctaédricos, tales como las esmectitas presentes en las muestras. El rasgo de absorción localizado a 2255 nm se atribuye a los mismos procesos vibracionales

previamente descritos, más concretamente a un contenido intermedio de Al y Mg en la capa octaédrica (Post y Noble, 1993; Bishop *et al.*, 2008). A 2108 nm se observa un rasgo de absorción ligado a los filosilicatos del que no se han encontrado referencias bibliográficas, por lo que los procesos que originan dicho rasgo de absorción son desconocidos. Es posible que este rasgo, localizado relativamente próximo a 2202 nm, pudiera estar originado por la combinación de los procesos de tensión del OH con un catión octaédrico ya que sólo se han considerado Al y Mg como cationes octaédricos y, evidentemente el Fe debe tener cierta presencia en Illitas y esmectitas.

La plagioclasa es el último mineral que presenta un coeficiente de correlación significativo con alguno de los rasgos de absorción, concretamente con aquellos localizados a 1390 y 2308 nm. Clark *et al.* (2007) consideran que la presencia de un rasgo de absorción a 2308 nm ligado al contenido en plagioclasa es realmente debido a los minerales productos de la alteración de este mineral. La posibilidad de que el rasgo de absorción localizado a 1390 nm esté originado por los mismos procesos ha de ser considerada. En caso de que la correlación esté ligada a estos procesos, los rasgos de absorción identificados estarían realmente originados por los procesos vibracionales de los grupos OH⁻ y por la combinación del modo de tensión del OH con la flexión fundamental del Mg – OH de los filosilicatos. Sin embargo de ser así aparecería con alta correlación con filosilicatos cosa que no sucede.

Una vez llevado a cabo el análisis de los datos obtenidos a partir de la segunda derivada de los espectros de manera conjunta con la mineralogía, conviene recalcar una serie de hechos observados.

Uno de los hechos más destacables es que estos rasgos de absorción se correlacionan, más que con minerales en concreto, con asociaciones minerales. Por un lado, tenemos rasgos que se correlacionan significativamente tanto con carbonatos como con esmectitas que indican la presencia de minerales neoformados, así como aquellas que se correlacionan significativamente con el yeso. Por otro lado, se observa que los rasgos asociados tanto con el resto de los filosilicatos, así como con la plagioclasa, indican la presencia de paragénesis detríticas.

El otro hecho que hay que destacar es la importancia de realizar la segunda derivada a los espectros. Este procedimiento permite observar rasgos de absorción difícilmente perceptibles en los espectros sin derivar, debido a su baja intensidad o al solapamiento con rasgos colindantes de mayor intensidad. Un ejemplo de esto es el rasgo de absorción localizado a 2295 nm, que únicamente se identifica de una manera clara en 3 muestras, mientras que una vez realizada la segunda derivada se identifica en prácticamente todas las muestras analizadas, coincidiendo con los resultados de difracción de Rayos-X, en los cuales se ve que la reflexión 060 de los filosilicatos indica la coexistencia de filosilicatos de carácter di- y trioctaédrico. Así mismo, la posibilidad de medir las intensidades de los rasgos de absorción en la segunda derivada y poder compararlos con la mineralogía ayuda a ver el grado de acuerdo entre ambas variables, lo cual es de mucha utilidad.

3.3.2.2. Clasificación de los espectros

Los espectros, sin derivar, se han clasificado en 4 grupos, con sus respectivos subgrupos, de acuerdo con sus características en común, siendo estas su reflectancia global, morfología y la posición e intensidad de los diferentes rasgos de absorción identificados (Fig.3.55). La Tabla 3.14 muestra los grupos y subgrupos establecidos, así como las muestras clasificadas dentro de los mismos.

La principal diferencia entre los diferentes grupos y subgrupos establecidos es la presencia o ausencia de determinados rasgos de absorción. Todos los grupos presentan unos rasgos de absorción en común, localizados a longitudes de onda de 1413, 1905, debidos a la presencia de minerales hidratados en todas las muestras, y a 2108 2341 nm por las pequeñas cantidades de caolinita y carbonatos, respectivamente, en prácticamente todas las muestras. Algunos de estos rasgos están claramente marcados, mientras que otros están presentes como ligeras hombreras apenas perceptibles.

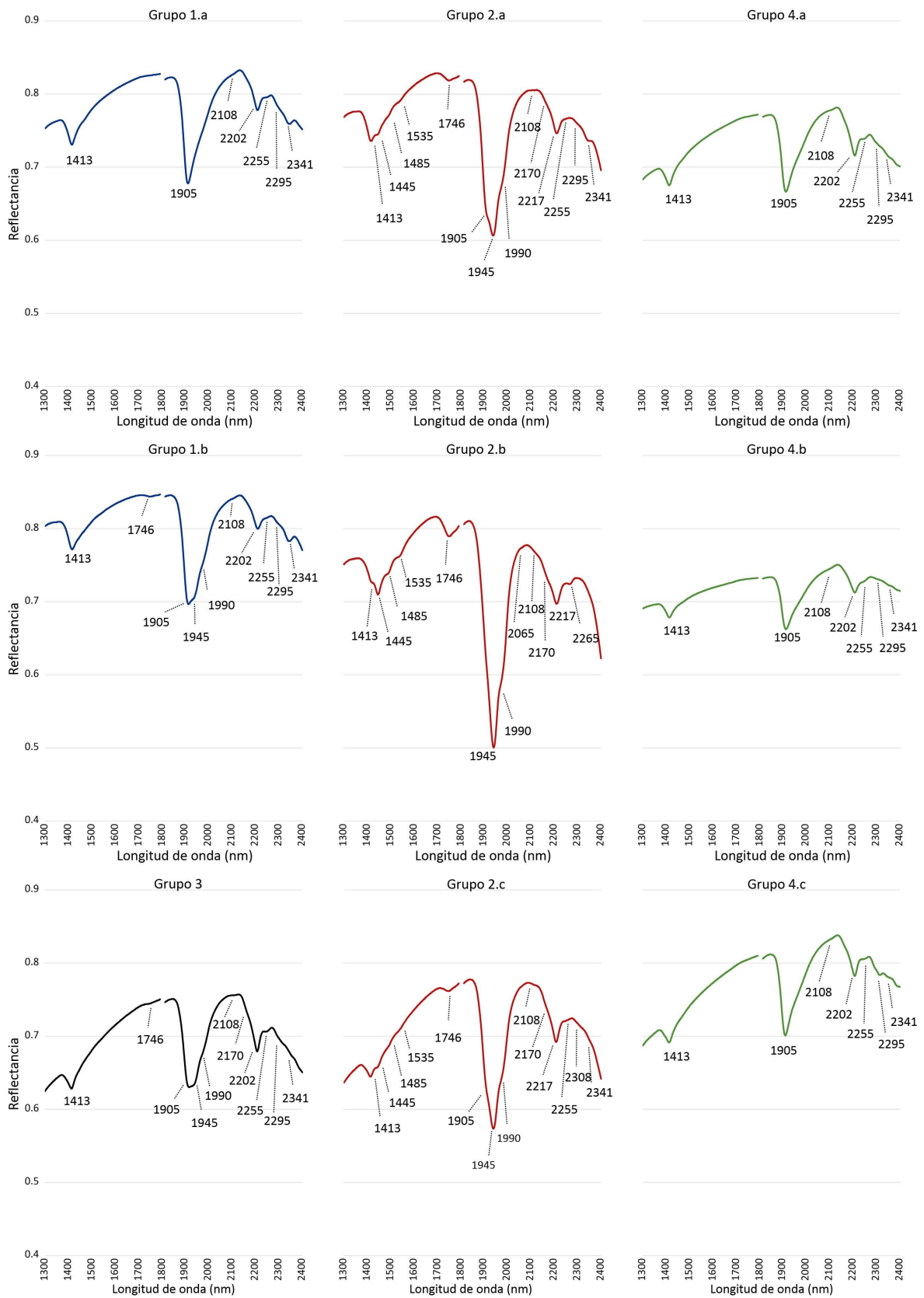


Fig.3.55. Espectros promediados de los grupos establecidos.

Grupo	Subgrupo	Muestras
1	a	TES8, TES9, TES12, TES13, TES28, TES29
	b	TES24, TES25, TES26
2	a	TES10, TES11
	b	TES19, TES27
	c	TES18, TES21, TES33
3		TES17, TES20, TES34, TES37
4	a	TES16, TES22, TES23, TES31, TES32, TES35, TES36, TES38, TES39, TES40, TES42, TES45, TES47, TES48
	b	TES41, TES43, TES44, TES46
	c	TES14, TES15, TES30

Tabla 3.14. Grupos y subgrupos establecidos con sus correspondientes muestras.

El grupo 1, de forma general, está definido por la presencia de un rasgo de absorción muy marcado a 2341 nm. La separación en los subgrupos 1.a y 1.b se ha realizado en función de la presencia de unos rasgos de absorción claramente visibles a 1746, 1945 y 1990 nm, los cuales únicamente aparecen en el subgrupo 1.b.

El grupo 2 está marcado por la presencia de múltiples rasgos de absorción comprendidos en el rango de longitudes de onda de 1400 – 1550 nm, así como por los rasgos localizados a 1746, 1945 y 1990 nm. La profundidad de estos rasgos de absorción ha sido el criterio utilizado para separar los subgrupos 2.a, 2.b y 2.c, siendo mucho más marcados en el grupo 2.b, seguidos por el 2.a y, posteriormente, por el 2.c.

El grupo 3 está marcado por la presencia del rasgo de absorción a 1746 nm, unas intensidades similares de los rasgos localizados a 1905 y 1945 nm y la ausencia o difícil observación de los rasgos de absorción de menor intensidad que caracterizaban los grupos anteriores (1400 – 1550 nm, 2341 nm).

Finalmente, el grupo 4 está caracterizado por la presencia únicamente de rasgos de absorción a 2202, 2255 y 2295 nm, aparte de los comunes a todos los grupos. Los subgrupos 4.a y 4.b se diferencian entre si debido a una mayor profundidad del rasgo de absorción localizado a 2255 nm en el último. El

subgrupo 4.c se diferencia los otros dos debido a la presencia, claramente marcada, del rasgo de absorción localizado a una longitud de onda de 2295 nm.

Como se ha visto anteriormente, los rasgos de absorción empleados para la diferenciación de las muestras y su clasificación en grupos están claramente relacionados con la presencia o ausencia de determinados minerales. El rasgo de absorción localizado a 2341 nm marca la presencia de carbonatos dentro de la asociación mineral (Hunt y Salisbury, 1971; Crowley, 1986; Gaffey, 1986; Clark *et al.*, 1990; Van der Meer, 1995; Zaini *et al.*, 2012, 2014). Los rasgos de absorción comprendidos entre 1400 – 1550 nm, así como las localizadas a 1746 y 1945 nm están claramente originados por la presencia de yeso (Langevin, 2005; Cloutis *et al.*, 2006, 2008). La presencia de los filosilicatos está marcada por la presencia de los diferentes rasgos de absorción localizados a 1413, 1905, 2202, 2255 y 2295 nm (Hunt y Salisbury, 1970; Hunt, 1977; Hunt y Ashley, 1979; Clark *et al.*, 1990; Post y Noble, 1993; Bishop *et al.*, 2008).

Los filosilicatos presentan, tal y como se ha visto, el mayor número de rasgos de absorción de todos los minerales, y son precisamente los de mayor importancia. En los grupos establecidos se observa que, prácticamente todos, presentan un rasgo a 2202 nm, que indica un carácter dioctaédrico de los filosilicatos, mientras que únicamente un subgrupo (4.c) presenta un claro rasgo de absorción a 2295 nm que indicaría un carácter trioctaédrico.

La comparación de los grupos establecidos con la composición mineralógica obtenida a través de la semicuantificación llevada a cabo mediante difracción de Rayos-X permite asignar una composición mineralógica determinada a cada uno de estos grupos (Fig.3.56). Esto permitiría atribuir una composición mineralógica aproximada a muestras diferentes del área de estudio únicamente mediante el estudio espectroscópico de las mismas y su inclusión dentro de los grupos establecidos.

La Fig.3.56 muestra, como era de esperar, que la composición mineralógica de las muestras determina su clasificación. El grupo 1 está claramente marcado por un alto contenido en calcita, pese a que el contenido en calcita del subgrupo 2.a es también considerablemente alto. El grupo 2 está marcado por unos altos contenidos en yeso, cuya contribución al espectro es

mucho mayor que la del resto de los minerales, como por ejemplo la calcita, lo que explicaría el carácter intermedio entre el subgrupo 2.a y el resto de los subgrupos que lo conforman. El grupo 3 está marcado por un contenido en illita mayor que el del resto de grupos, así como por un contenido considerable en yeso. Finalmente, el grupo 4 está marcado por la ausencia de yeso así como por unos contenidos en tectosilicatos (cuarzo + feldespato potásico + plagioclasa) mayores que en el resto de los grupos. Hay que recalcar que el subgrupo 4.a presenta, de manera conjunta con el alto contenido en tectosilicatos, un contenido en illita cercano al 45%. Es importante remarcar la importancia que presentan los tectosilicatos en la clasificación de este último grupo, sobre todo considerando que dichos minerales carecen de rasgos de absorción en el rango de longitudes de onda de trabajo.



Fig.3.56. Composición mineral media de los grupos establecidos.

Observando el cluster multivariado realizado considerando la composición mineralógica de todas las muestras, nombradas según el grupo en el cual fueron clasificadas (Fig.3.57), se observa que la discriminación entre los grupos establecidos es clara, principalmente en aquellas muestras con un mayor contenido en minerales cuya contribución en el rango NIR – SWIR es mayor. Los

subgrupos 1.a, 1.b y 2.a se agrupan conjuntamente, debido a los mayores contenidos en calcita que presentan. De la misma manera, los subgrupos 2.b y 2.c se agrupan debido a su mayor contenido en yeso. Los grupos y subgrupos restantes, caracterizados por un mayor contenido en filosilicatos y en tectosilicatos, estos últimos sin rasgos de absorción en el rango en el cual se está trabajando, se agrupan de manera entremezclada.

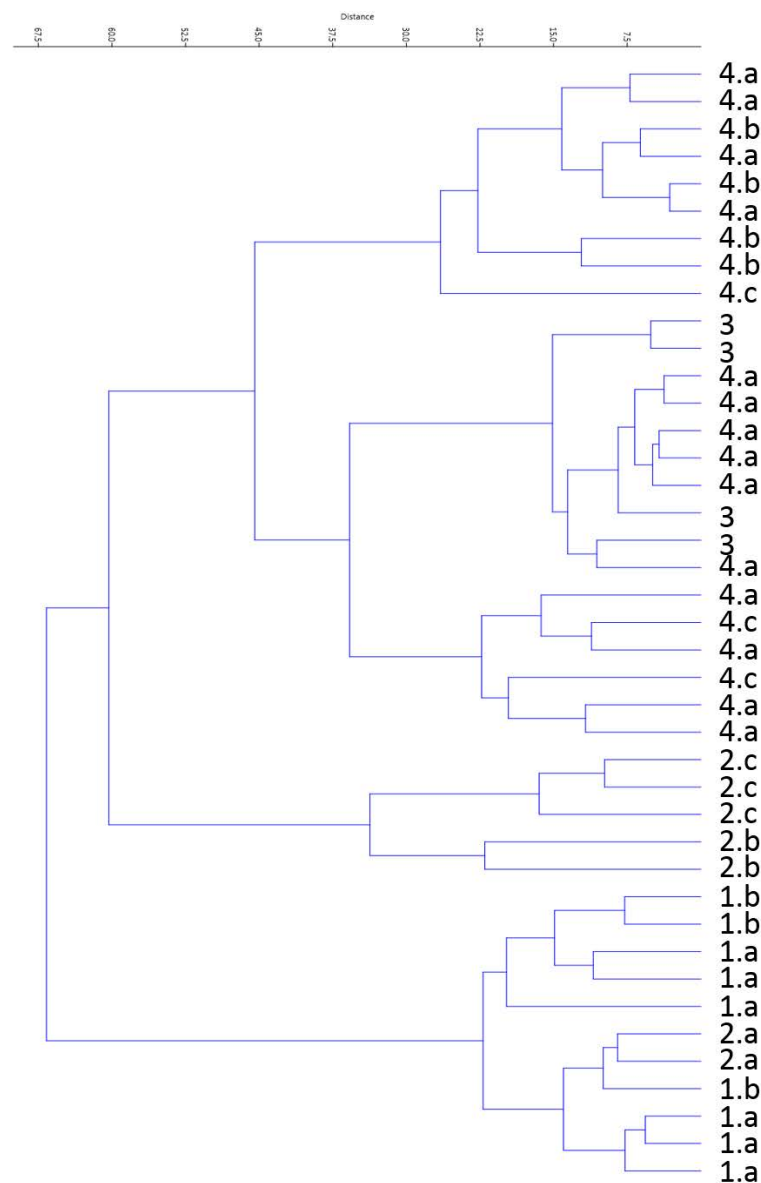


Fig.3.57. Cluster multivariado de las muestras, clasificadas por grupos, considerando toda su composición mineral.

Esta clasificación de los espectros en grupos apunta a la posibilidad de realizar estudios de teledetección en el área de estudio con diversos fines. Esto es de gran importancia, ya que los estudios de teledetección para determinación de la composición mineralógica típicamente se realizan para el estudio de rocas metamórficas e ígneas, para el estudio de suelos y, de manera menos habitual, para el estudio de depósitos sedimentarios del Neógeno (Hunt y Salisbury, 1976; Hunt y Ashley, 1979; Shipman y Adams, 1987; Lang *et al.*, 1990; Thomson *et al.*, 1999; Rianza *et al.*, 2000; Viscarra Rossel *et al.*, 2010; Ben Dor *et al.*, 2015).

El primero de los fines para los cuales se podrían utilizar imágenes hiperespectrales de teledetección sería para realizar una mejora de la cartografía geológica de la zona. Muestras recogidas sobre unidades estratigráficas diferentes, de acuerdo con el mapa geológico de la zona, presentan asociaciones minerales semejantes, clasificándose en los mismos grupos. Esto indica que, efectivamente, la cartografía geológica podría ser mejorada en términos de cartografía litológica mediante la obtención de imágenes hiperespectrales y la clasificación de las áreas en los diferentes grupos establecidos, asignando a cada pixel una mineralogía promedio del grupo en que se clasifique. La posibilidad de realizar este tipo de trabajos en este área es de especial interés debido a la alta complejidad que presenta para su cartografía, por el bajo número de afloramientos observables, la topografía por la pendiente tan baja del terreno, que impide una identificación clara de los límites entre las diferentes unidades y por la dificultad de diferenciar de visu algunas de las unidades.

Si se compara la composición mineralógica promediada de los grupos espectrales establecidos con la mineralogía descrita para las diferentes unidades estratigráficas muestreadas, así como el lugar de recogida de las muestras, se observa que es posible asignar determinados grupos a las unidades estratigráficas descritas en la hoja MAGNA. Las muestras clasificadas dentro de los subgrupos 1.a, 1.b y 2.a presentan un alto contenido en calcita y contenidos relativamente bajos en yeso, asignándose a la unidad estratigráfica 5, formada por yesos primarios y carbonatos con lutitas. Los subgrupos 2.b y 2.c presentan un alto contenido en yeso, mientras que el contenido en carbonatos es muy bajo, siendo asignados a la unidad estratigráfica 3, formada por lutitas rojas y verdes con nódulos de yeso. El grupo 3 está formado principalmente por filosilicatos y

pequeñas cantidades de yeso y carbonatos, asignándose a la unidad estratigráfica 4, formada por yeso secundario y lutitas verdes. Los subgrupos 4.a y 4.b presentan un contenido mayor en tectosilicatos y, debido a la localización geográfica de las muestras clasificadas dentro de los mismos, se asignan a las unidades estratigráficas cuaternarias de forma genérica. Finalmente, el subgrupo 4.c presenta un alto contenido en tectosilicatos junto con contenidos significativos de carbonatos, y se asigna a la unidad 6, la cual está constituida por arenas micáceas, limos y calizas.

Estos resultados muestran que es posible diferenciar las diferentes unidades del Mioceno muestreadas en el área de estudio, exceptuando la unidad estratigráfica 2. Al contrario que las unidades miocenas, las unidades cuaternarias no se pueden diferenciar al estar todas las muestras procedentes de las mismas clasificadas dentro de los mismos grupos espectrales. Es importante destacar que esta clasificación concuerda con el porcentaje mineral medio mostrado en la Tabla 3.11, pese a que las muestras que posteriormente se incluyeron en grupos correspondientes a otras unidades desvían ligeramente estos contenidos medios.

La asignación de los grupos espectrales a las diferentes unidades estratigráficas muestreadas concuerda perfectamente a excepción de la muestra TES27. En el caso de dicha muestra, la localización geográfica hace que no se pueda corresponder con la unidad estratigráfica asignada al grupo al que pertenece. Sin embargo, esto es comprensible si se tiene en cuenta que el área de estudio está caracterizada por un uso del suelo de tipo agrícola, pudiendo darse cierto removimiento de los suelos originales que podrían conllevar un ligero grado de error.

El segundo fin para el que podrían emplearse técnicas de teledetección en el área de estudio es para la localización de arcillas magnésicas, concretamente esmectitas (saponita y estevensita). Este tipo de arcillas podrían localizarse buscando espectros de iguales características a aquellos incluidos dentro del subgrupo 4.c. Este subgrupo está caracterizado por la presencia de un claro rasgo de absorción a 2295 nm, que indica un carácter trioctaédrico de las arcillas presentes en dichas muestras, mientras que en el resto de los grupos y subgrupos establecidos este rasgo apenas es perceptible o no se ve. La

presencia de este rasgo de absorción en las muestras clasificadas dentro de este grupo es de especial interés por el hecho de haber sido recogidas sobre o en las proximidades de la misma unidad estratigráfica en la que, unos km al norte, se benefician este tipo de minerales.

3.3.3. Conclusiones

El análisis de los espectros y su comparación con los resultados de la semicuantificación realizada a través de DRX permite corroborar que el contenido mineral está directamente correlacionado con la respuesta espectral de las diferentes muestras estudiadas.

La realización de la segunda derivada de los espectros permite realizar una comparativa estadística entre las intensidades relativas de los rasgos de absorción y el contenido mineral semicuantificado mediante DRX. Esta comparación permite identificar el origen de los diferentes rasgos de absorción observables, los cuales están habitualmente referidos en la bibliografía, así como algunos no referidos y otros cuyo origen no se ha podido identificar claramente.

Los rasgos de absorción correlacionados con la plagioclasa, localizados a 1390 y a 2308 nm, se atribuyen a vibraciones originadas por minerales producto de alteración de la plagioclasa.

El rasgo de absorción localizado a 2108 nm se correlaciona con la caolinita si bien no aparece referido en la bibliografía.

El rasgo de absorción localizado a 2341 nm correlacionado con la esmectita se supone realmente originado por la calcita, debido a la habitual coexistencia de ambos minerales. Este hecho puede darse en otros casos, debido a las habituales correlaciones significativas de minerales pertenecientes a paragénesis concretas con los mismos rasgos de absorción, como puede ser el caso de los diferentes tipos de minerales arcillosos de un origen detrítico.

La división en diferentes grupos y subgrupos de acuerdo a la morfología de los espectros permite establecer composiciones mineralógicas promedio para las diferentes morfologías de los espectros observadas. Así mismo, la comparación de la mineralogía de los grupos y subgrupos con respecto de la

mineralogía descrita para las diferentes unidades estratigráficas muestreadas permite asignar una correspondencia entre unos y otras. Esto último es de gran importancia, ya que facilita la realización de una cartografía geológica de detalle de la zona de estudio mediante técnicas de teledetección, ya que la simple observación de los espectros permitiría su catalogación en uno de los grupos o subgrupos descritos, pudiendo asignarle unos límites mineralógicos así como la asignación a la unidades estratigráfica correspondiente. El nivel detalle de la cartografía estará condicionado por la resolución espacial del detector, es decir por el tamaño del pixel en la imagen.

La clasificación en grupos y subgrupos también permite la detección de unidades estratigráficas que contienen arcillas magnésicas. Es interesante destacar que las muestras que presentan el rasgo de absorción indicativo del carácter trioctaédrico de las arcillas magnésicas no son aquellas que presentan mayor contenido en esmectitas, sino que presentan contenidos intermedios considerando todas las muestras estudiadas, por lo que en la zona de estudio las esmectitas no son eminentemente trioctaédricas.

3.4. PROPIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS DE SEPIOLITAS TURCAS

El estudio de las propiedades físico – químicas de las muestras de sepiolitas Turcas se realizó a través de diferentes técnicas instrumentales. La caracterización mineralógica se realizó mediante difracción de Rayos-X así como mediante espectroscopía FTIR y ATR. Los análisis de propiedades físico – químicas se llevaron a cabo mediante técnicas de adsorción – desorción de nitrógeno. Así mismo, se realizaron estudios térmicos / termogravimétricos de todas las muestras de sepiolitas estudiadas.

Las muestras analizadas (Tabla 3.15) fueron provistas por las diferentes compañías mineras que explotan los yacimientos.

Muestra	Descripción	Localización (Compañía)
ANA	Arcilla beige	Polatli (Anatolian Industrial Minerals)
ARC	Arcilla beige	Polatli (Arcadia Group)
GOR	Arcilla marrón amarillenta	Polatli (Tolsa - Gordon Mining)
OZY	Arcilla beige	Oyukt
TOL	Arcilla marrón	Polatli (Tolsa)
TUR	Arcilla con dolomita	Turktacia

Tabla 3.15. Muestras de sepiolitas turcas estudiadas junto a su descripción, localización y empresa que las explota.

3.4.1. Difracción de Rayos-X

La caracterización mineralógica de las muestras mediante difracción de Rayos-X y la semicuantificación de los difractogramas obtenidos permite observar que la composición mineralógica de las seis muestras estudiadas es muy semejante. Todas ellas están compuestas mayoritariamente por sepiolita con la presencia de diferentes impurezas (Fig.3.58).

Los carbonatos representan las principales impurezas identificadas, estando la dolomita presente en diferentes proporciones en todas las muestras, mientras que la calcita está presente únicamente en pequeñas proporciones en

dos de ellas (ARC y GOR). El cuarzo y la palygorskita también se identificaron como impurezas, pero en cantidades menores que las representadas por los carbonatos. La palygorskita se identifica como una pequeña hombreira localizada a rangos ligeramente mayores de 2θ de la reflexión 110 de la sepiolita, a aproximadamente 10.6 \AA (Fig.3.58; 3.59).

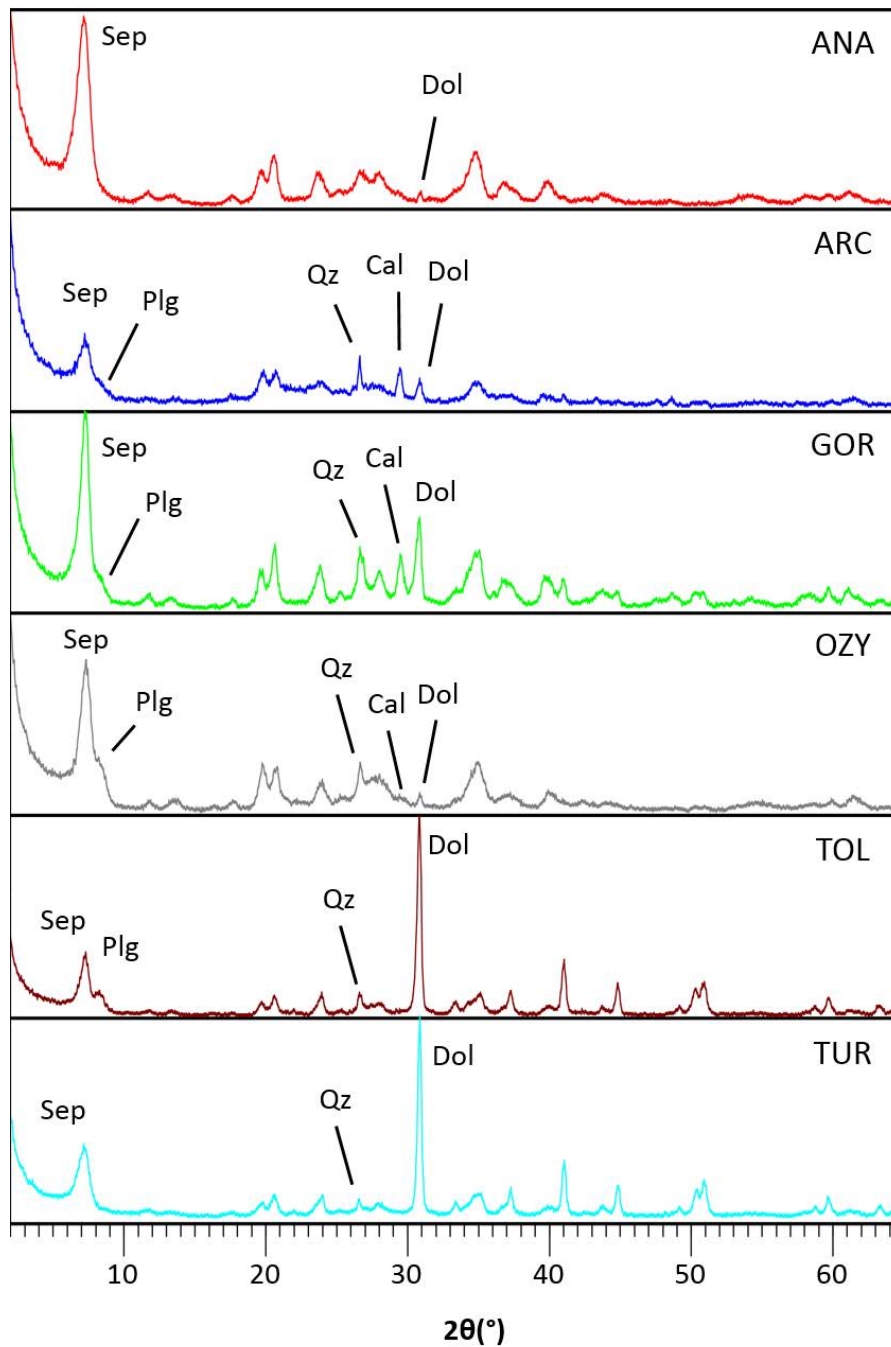


Fig.3.58. Difractogramas de las sepiolitas analizadas. Cal: calcita; Dol: dolomita; Plg: palygorskita; Qz: cuarzo; Sep: sepiolita.

Los minerales identificados son, principalmente, neoformados (sepiolita, palygorskita, calcita y dolomita), pese a que también hay minerales heredados (cuarzo) (Karakaya *et al.*, 2004).

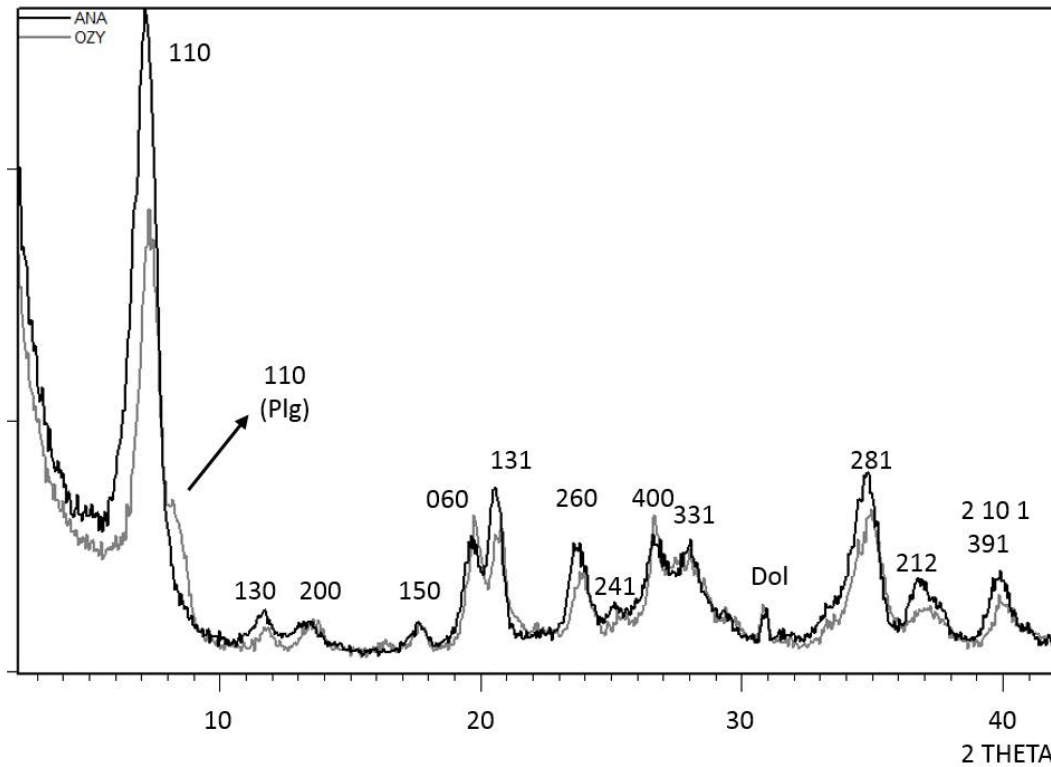


Fig.3.59. Comparación de los difractogramas de las dos muestras de mayor pureza: una muestra sin palygorskita (ANA) y de una muestra con palygorskita (OZY). Plg: palygorskita. La presencia de polisomas de palygorskita produce un ligero desplazamiento de algunas reflexiones hacia mayores valores de 2θ .

La semicuantificación de las muestras (Tabla 3.16) permite agruparlas dentro de tres grupos claramente diferenciados con respecto a la composición mineralógica. El primero de ellos está caracterizado por un mayor contenido en sepiolita, incluyéndose dentro del mismo las muestras ANA y OZY que son muestras de muy alta pureza. El segundo de los grupos establecidos es el que presenta el mayor contenido en carbonatos, en el cual se clasifican las muestras TOL y TUR. Finalmente, el último grupo es aquel en el que el contenido en sepiolita es intermedio e incluye las muestras ARC y GOR.

Muestra	% Sepiolita-palygorskita	%Dolomita	%Calcita	% Cuarzo
ANA	98	2	0	0
OZY	95	2	1	2
ARC	86	6	4	4
GOR	77	13	8	2
TOL	57	41	0	2
TUR	62	36	0	2

Tabla 3.16. Semicuantificación de las muestras estudiadas.

Los difractogramas de Rayos-X obtenidos también permiten medir los valores de los espaciados interplanares y anchura a mitad de altura del pico (FWHM) de la reflexión 110 así como de otras reflexiones de la sepiolita que no se superponen a las de otros minerales presentes en las muestras (Tabla 3.17). Las diferencias observadas para estos parámetros entre las distintas muestras están relacionadas con la cristalinidad y cristaloquímica de la sepiolita (Sánchez del Rio *et al.*, 2011b; Suárez y García-Romero, 2011, 2012).

Los valores descritos en la literatura para el espaciado interplanar de la reflexión 110 varían desde el calculado por Brauner y Preisinger (1956), que le atribuyen un valor de 11.98 Å, hasta los observados en experimentos con radiación de sincrotrón por Post *et al.* (2007) y Sánchez del Rio *et al.* (2011b) de 12.01 Å y 11.96 Å respectivamente. Estas variaciones en el espaciado interplanar son consecuencia de pequeñas diferencias en las celdas unidad de las sepiolitas estudiadas, tal y como se refiere en la literatura (Sánchez del Rio *et al.*, 2011b; Suárez y García-Romero, 2012; Yenyol, 2014). Este último autor (Yenyol, 2014) estudió dos muestras de sepiolita provenientes del norte de Polatli, donde la sepiolita aparece de manera conjunta con otros filosilicatos magnésicos así como con carbonatos, e identificó dos tipos de sepiolita en función del espaciado interplanar de la reflexión 110: una bien cristalizada (12.07 – 12.3 Å) y una mal cristalizada (12.7 – 13.0 Å). Así mismo, la variación en la posición de las reflexiones ha sido relacionada por (Suárez y García-Romero, 2011, 2013) con las variaciones en la composición química debido al intercrecimiento de polisomas de palygorskita. Así, la sepiolita que contiene una importante proporción de polisomas de palygorskita, la sepiolita alumínica,

presenta valores menores del espaciado de las reflexiones $hk0$, apareciendo la 110 a espaciados de 11.8Å.

	110 (FWHM)	130	200	150	060	260	331	281	212
ANA	12.31 (0.787)	7.58	6.62	5.02	4.52	3.75	3.19	2.58	2.44
ARC	12.14 (0.787)	7.61	6.51	5.06	4.46	3.73	3.21	2.57	2.43
GOR	12.13 (0.590)	7.54	6.69	5.01	4.48	3.73	3.19	2.56	2.44
OZY	12.05 (0.688)	7.50	6.48	5.00	4.48	3.72	3.21	2.57	2.42
TOL	12.19 (0.492)	7.52	6.64	5.03	4.50	3.72	3.19	2.55	2.41
TUR	12.22 (0,787)	7.60	6.67	5.04	4.50	3.71	3.19	2.56	2.41

Tabla 3.17. Comparación de valores de espaciados interplanares y anchura a mitad de pico de diversas reflexiones de la sepiolita en las muestras estudiadas.

Las muestras estudiadas presentan unos espaciados de la reflexión 110 que varían entre 12.05 Å y 12.31 Å (Tabla 3.17; Fig.3.60), así como diferencias significativas en el resto de reflexiones medidas. Este hecho indica que todas las muestras presentan diferencias cristalográficas y cristal químicas significativas, pudiendo ser debidas a la presencia de polisomas de palygorskita (Stathopoulou *et al.*, 2011) o de otro tipo de polisomas (Krekeler *et al.*, 2005).

Las variaciones observadas en los espaciados interlaminares son consecuencia, como se ha dicho anteriormente, de diferencias en los parámetros de la celda unidad de la sepiolita. Las dos sepiolitas de mayor pureza (ANA y OZY) presentan ligeras diferencias en la posición de los picos observados (Fig.3.59; Tabla 3.17), especialmente en aquellas en las que el eje *b* tiene mayor influencia. Utilizando los valores de las reflexiones, se han calculado los parámetros de celda de ambas sepiolitas, observándose que la celda de la muestra OZY ($a = 13.47$ Å; $b = 26.90$ Å; $c = 5.21$ Å) es ligeramente más pequeña que de la muestra ANA ($a = 13.81$ Å; $b = 27.10$ Å; $c = 5.26$ Å).

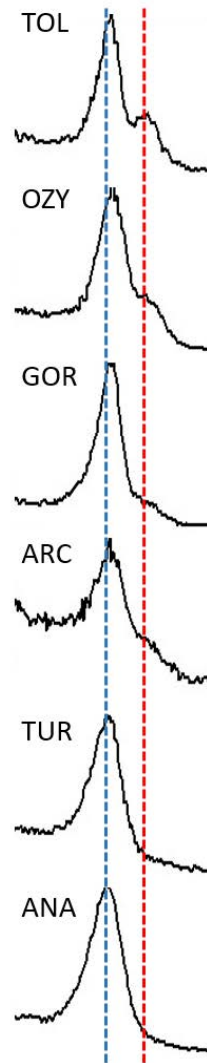


Fig.3.60. Variaciones en la posición de la reflexión 110 de la sepiolita y presencia o ausencia de la reflexión 110 de la palygorskita. Azul: sepiolita; Rojo: palygorskita.

3.4.2. Espectroscopía FTIR y ATR

Los espectros obtenidos a través de la espectroscopía FTIR permiten observar una serie de picos y bandas de absorción muy similares para todas las muestras (Fig.3.61). Este resultado era esperable debido a que todas ellas están formadas por los mismos minerales, por lo que las diferencias observables están relacionadas con la variación de las intensidades relativas de dichos picos y bandas, dependientes del contenido de los minerales que las originan, y de la presencia o ausencia de alguna impureza.

Las muestras con un menor contenido en sepiolita (TOL y TUR) presentan un pico de mayor intensidad a $\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$. Este pico se origina debido a la tensión asimétrica ν_3 del CO_3^{2-} (Gunasekaran *et al.*, 2006). La intensidad de este pico varía de acuerdo al contenido en dolomita, semicuantificado mediante difracción de Rayos-X. En estas dos muestras también pueden observarse unos picos más estrechos localizados a 882 y 727 cm^{-1} originados por las tensiones asimétricas de vibración ν_2 y ν_4 del CO_3^{2-} respectivamente.

El resto de los picos y bandas de absorción observados en los espectros son debidos a la presencia de sepiolita. Estos picos y bandas permiten dividir los espectros en dos regiones, lo cual facilita su estudio: la región en la cual se originan debido al efecto de las vibraciones de tensión de los grupos OH^- , localizada a números de onda mayores, y la región en la cual se originan por las vibraciones de flexión del H_2O , localizada a números de onda menores.

En la región localizada a números de onda mayores se pueden identificar claramente tres bandas de absorción a 3557, 3417 y 3256 cm^{-1} , así como una pequeña hombrera, en función de la muestra, localizada a 3620 cm^{-1} . La muestra ANA, la cual presenta el mayor contenido en sepiolita, presenta una pequeña hombrera localizada a 3680 cm^{-1} (Fig.3.62). Esta hombrera, presente únicamente en la muestra ANA, es la más característica de la sepiolita y está originada por la vibración de tensión de los enlaces trioctaédricos Mg – OH (Frost *et al.*, 2001), siendo la baja resolución a altos números de onda del instrumento utilizado la causa de que únicamente se observe en una muestra. La banda localizada a 3557 cm^{-1} es originada por las vibraciones de tensión del OH^- del agua coordinada y las identificadas a 3417 y 3256 cm^{-1} por las vibraciones de tensión del OH^- del agua (Prost, 1973). La banda de absorción localizada a 3620 cm^{-1} varía en las muestras, pudiéndose identificar como una banda claramente identificable (OZY y TOL) o como un hombrera, como sucede en el resto de las muestras. Esta banda de absorción está originada por la vibración de tensión de enlaces dioctaédricos Mg – OH (Frost *et al.*, 2001).

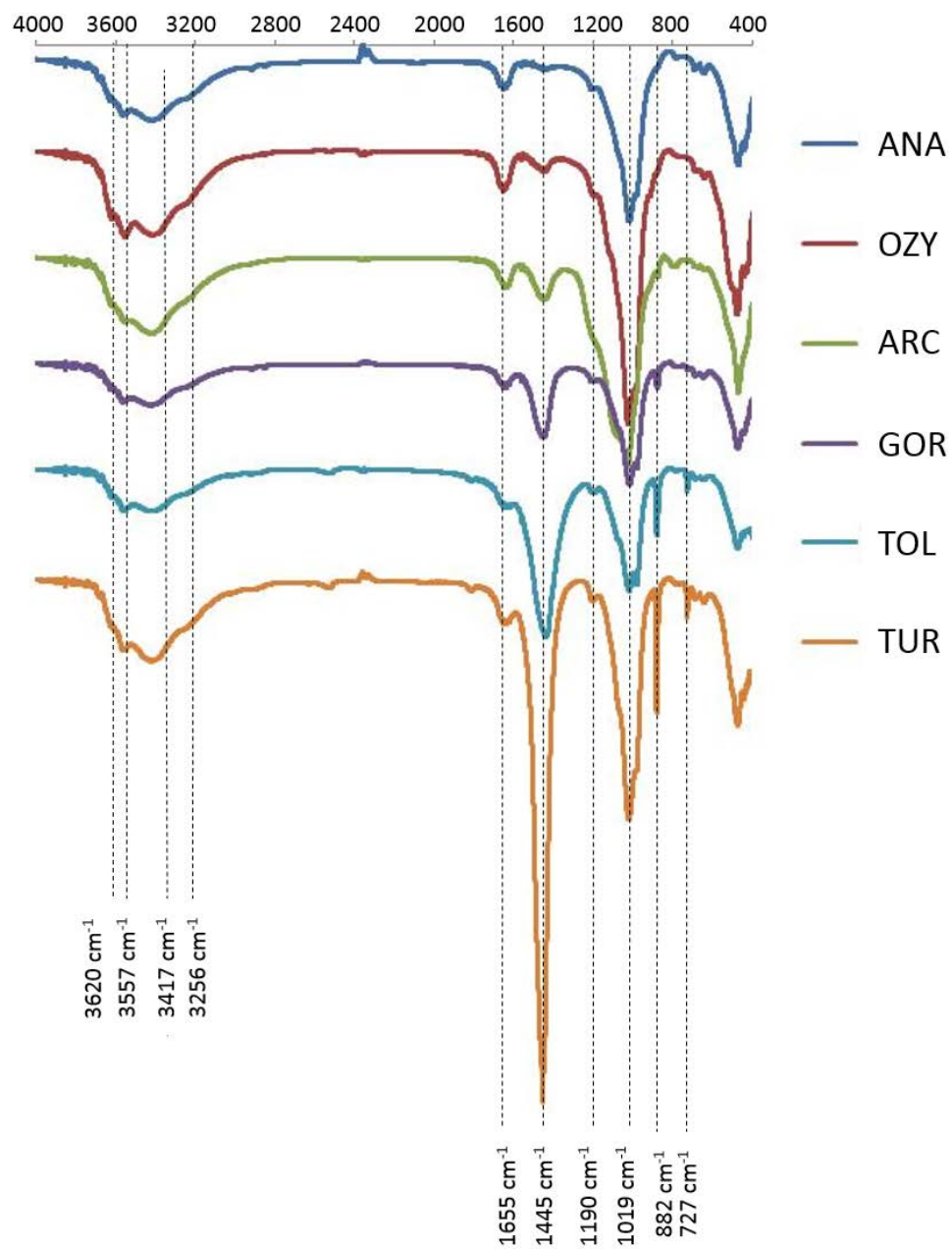


Fig.3.61. Espectros FTIR de las muestras analizadas.

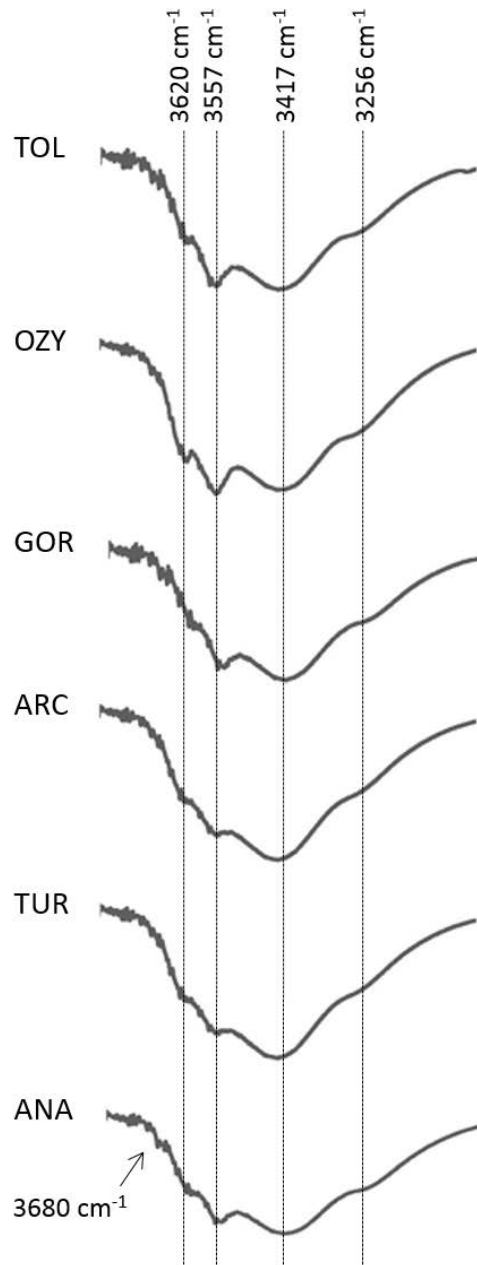


Fig.3.62. Detalle de la región de mayor número de onda de los espectros FTIR.

La zona correspondiente a $3700 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, en la cual la resolución del equipo utilizado es menor, se ha analizado mediante ATR para obtener una resolución mayor (Fig.3.63). En los espectros obtenidos mediante esta técnica se observa que la banda de absorción más característica de la sepiolita, la localizada a 3680 cm^{-1} , está presente en todas las muestras analizadas, así como la banda identificada a 3557 cm^{-1} , observable en estos espectros a 3560

cm^{-1} . La banda identificada a 3620 cm^{-1} en los espectros FTIR ahora se observa desdoblada en dos rasgos localizadas a 3625 y 3615 cm^{-1} . La primera de ellas, de acuerdo con Bukas *et al.* (2013), está originada por la vibración de tensión de los enlaces dioctaédricos Mg – OH. La segunda de estas bandas, localizada a 3615 cm^{-1} , está originada debido a la vibración de los enlaces dioctaédricos Al – OH de la palygorskita (Mendelovici, 1973; Prost, 1973; Frost *et al.*, 1998, 2001; McKeown *et al.*, 2002; Suárez y García-Romero, 2006), la cual fue identificada en los difractogramas en varias de las muestras estudiadas (de mayor a menor proporción TOL, OZY, GOR y ARC).

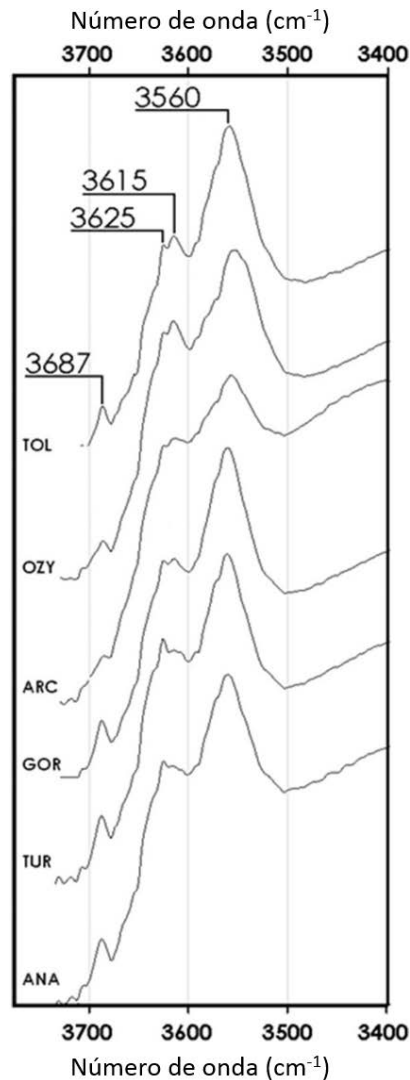


Fig.3.63. Espectros obtenidos mediante ATR en la región comprendida entre $3700 - 3400 \text{ cm}^{-1}$.

En la región en la cual los picos y bandas de absorción están originados por las vibraciones de flexión del H₂O, localizada a bajos números de onda, se observan diferentes rasgos de absorción. A 1655 cm⁻¹ hay un pico de absorción presente en todas las muestras. Este pico está originado por el efecto de las vibraciones de flexión del agua absorbida y del agua zeolítica tanto en la sepiolita como en la palygorskita, por lo que su intensidad varía en función del contenido total en estos minerales.

A menores valores de número de onda se observan los picos de absorción característicos de los silicatos, concretamente entre 1200 y 400 cm⁻¹. Estos picos de absorción se corresponden, principalmente, con los originados por los enlaces Si – O en la capa tetraédrica, así como con las vibraciones de tensión de los enlaces M – O. El pico de absorción más interesante comprendido en este rango es el que se localiza a 1190 cm⁻¹, presente como una hombreira. El origen de dicho pico se atribuye a la vibración de los enlaces Si – O – Si entre distintos polisomas, por lo que se atribuye a la sepiolita y a la palygorskita al ser estos los únicos minerales que presentan inversiones periódicas de los oxígenos apicales en la capa tetraédrica.

3.4.3. Propiedades de superficie

Las isotermas de adsorción – desorción de N₂ obtenidas son todas similares (Fig.3.64), clasificándose todas ellas dentro del Tipo II de la clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), ya que no presentan adsorciones límite a presiones relativas cercanas a 1. Todas las muestras estudiadas, incluyendo aquellas con mayor contenido en dolomita, presentan alta capacidad de adsorción a las presiones relativas más bajas, lo que se corresponde con sólidos microporosos. Así mismo, todas las muestras presentan un pequeño ciclo de histéresis que corresponde al Tipo A (De Boer y Lippens, 1964), indicando la presencia de poros tubulares en todas las muestras.

Las propiedades de superficie de algunas sepiolitas de la región de Polatli han sido estudiadas anteriormente por diferentes autores. La superficie específica (SSA) de estas sepiolitas varía entre 163 m² g⁻¹ y 269 m² g⁻¹, de acuerdo a los estudios de Ünal y Erdoğan (1998), en los cuales se estudiaron

dos variedades diferentes de sepiolitas del área, siendo descritas como por su color como sepiolita beige y marrón respectivamente.

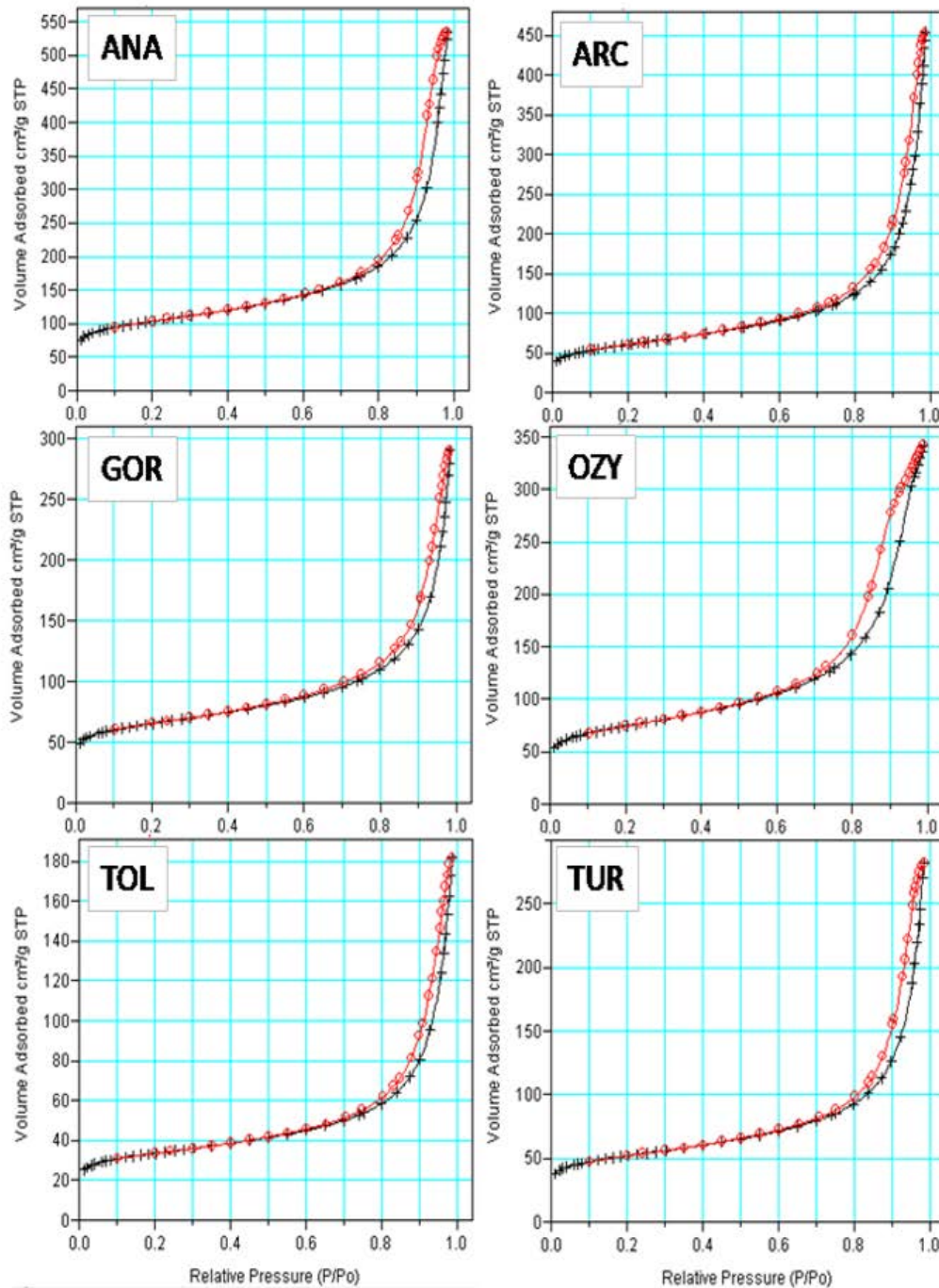


Fig.3.64. Isothermas de adsorción – desorción de N₂ de las muestras estudiadas.

A través del análisis de las isothermas de N₂, se obtuvieron los valores de la SSA a través del método BET (Brunauer *et al.*, 1938) así como la superficie externa, superficie y volumen de microporos a través del método t (De Boer y

Lippens, 1964) (Tabla 3.18). Las muestras con mayor contenido en sepiolita son las que presentan unos mayores valores de la SSA: la muestra ANA tiene 376 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ y la muestra OZY 269 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. La diferencia entre los valores de estas dos muestras está relacionada con la diferencia entre la superficie externa y el área de microporos, así como con el volumen que estos últimos representan. La muestra ANA presenta un volumen de microporos de 0.069 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ y la muestra OZY de 0.046 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Estas diferencias están ligadas, probablemente, a la presencia de palygorskita en la muestra OZY.

Muestra	SSA _{BET} (m^2g^{-1})	SSA _{Ext} (m^2g^{-1})	SSA _{μp} (m^2g^{-1})	V _{μpt} (cm^3g^{-1})	*SSA _{BET} (m^2g^{-1})
ANA	376	208	168	0,069	384
ARC	214	160	55	0,024	249
OZY	269	158	111	0,046	283
GOR	239	117	123	0,050	310
TOL	122	62	60	0,025	214
TUR	188	104	84	0,035	303

Tabla 3.18. Datos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción – desorción de N₂. SSA_{BET}: superficie específica obtenida a través del método BET; SSA_{Ext}: superficie específica externa obtenida a través del método t; SSA_{μp}: área de microporos obtenida a través del método t; V_{μpt}: volumen de microporos obtenido a través del método t; *SSA_{BET}: superficie específica considerando un 100% de sepiolita.

Las diferencias observadas entre las propiedades de superficie de las muestras estudiadas no se pueden relacionar únicamente con el contenido en impurezas. Si se considera que la sepiolita y las pequeñas cantidades de palygorskita presentes en la muestra son los únicos minerales responsables de los valores de la SSA, se puede calcular una SSA para un contenido del 100% de sepiolita (Tabla 3.18). De acuerdo a este cálculo se observa que las sepiolitas con una mayor SSA son las correspondientes a las muestras ANA y TUR. Esta última muestra presenta un contenido en impurezas del 38%, por lo que pone de

manifiesto la influencia que las impurezas presentan en los valores finales de la SSA. Sin embargo, las diferencias de la SSA no se pueden explicar únicamente por el contenido en otros minerales. Si se comparan las dos muestras con mayor contenido en sepiolita (ANA y OZY), las cuales presentan unas cantidades semejantes de dicho mineral, se observan grandes diferencias entre los valores de la superficie externa y del área y volumen de los microporos, siendo su contenido en impurezas (pequeñas cantidades de dolomita y palygorskita en OZY) insuficiente como para justificar dichas diferencias. Es por ello por lo que hay que tener en cuenta otras diferencias entre las muestras, tales como la textura, la cristalinidad y la cristalografía para explicar las diferencias entre las propiedades de superficie.

El valor total de la SSA depende de la superficie externa así como del área y volumen de los microporos (Campelo *et al.*, 1987; Balci, 1999; Shuali *et al.*, 2011; Álvarez *et al.*, 2011). En la sepiolita la microporosidad se atribuye a la microporosidad estructural generada por la inversión periódica de los oxígenos apicales de las capas tetraédricas. Dicha microporosidad tiene un diámetro efectivo de $< 15 \text{ \AA}$ (Shuali *et al.*, 2011) y se corresponde con los túneles paralelos al eje *c* en el interior de las fibras, así como con los canales presentes en la superficie de los cristales (Yariv y Cross, 2002). Suárez y García-Romero (2012) realizaron un estudio comparativo de propiedades de superficie de sepiolita, concluyendo que la microporosidad de este mineral no está únicamente relacionada con la estructura, sino que también lo está con la textura, ya que la SSA y la porosidad de cada sepiolita son resultado de la suma de la microporosidad intracristalina o estructural y la microporosidad textural, originada por la microporosidad que se da en el espacio interfibra y la mesoporosidad.

En la literatura se encuentran diferentes referencias que indican que el N_2 únicamente puede penetrar de manera parcial en los túneles generados por la estructura de la sepiolita (Shuali *et al.*, 2011), lo cual depende de la longitud de las fibras (Suárez y García-Romero, 2012). La presencia de defectos cristalinos, tales como los descritos por Krekeler y Guggenheim (2008), puede dificultar la entrada del N_2 en los túneles o generar micro y mesoporosidad, por lo que podrían influir determinantemente en las propiedades de superficie identificadas. Los defectos cristalinos propuestos por Krekeler y Guggenheim, (*op.cit*) se

clasifican dentro de tres tipologías: omisión de polisomas que generan defectos de canal abierto (*open canal defects*, OCD), defectos de apilamiento planares y defectos de desorden de apilamiento de los polisomas (Fig.3.65). La supresión de diversos polisomas, probablemente debido al crecimiento del cristal por agregación, es característica de la sepiolita (García-Romero y Suárez, 2014) y también puede influir en la variabilidad de las propiedades de superficie del mineral.

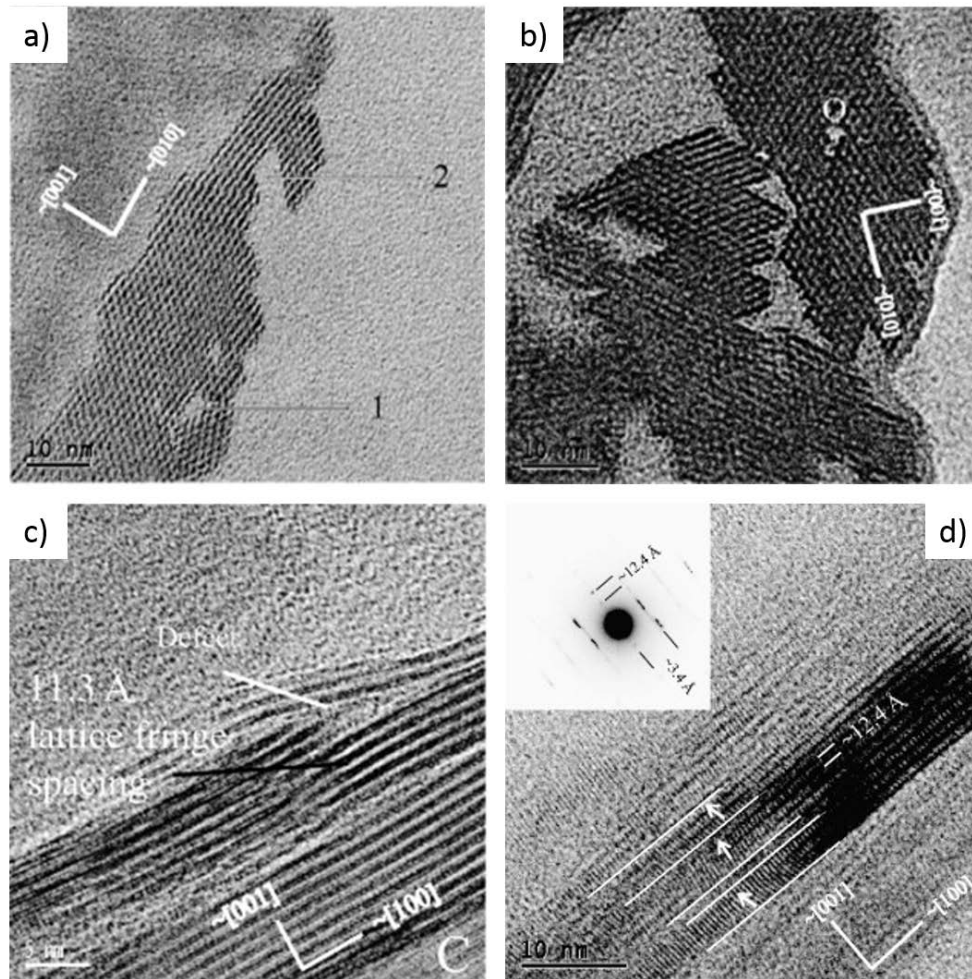


Fig.3.65. a) Imagen de TEM de sepiolita mostrando (1) un OCD y (2) un crecimiento de superficie que podría dar lugar a un OCD; b) Imagen de TEM de sepiolita que muestra los OCD etiquetados como O; c) Imagen de TEM de palygorskita de la Formación Hawthorne en la dirección [010] que muestra un defecto planar – angular; d) Imagen de TEM de yofortierita según la dirección [010] que muestra defectos por desorden de apilamiento de polisomas, junto a un patrón de SAED perpendicular al eje *c* (Krekeler y Guggenheim, 2008).

La importancia que la cristalinidad de la sepiolita representa en los valores de la SSA del mineral está referida en la literatura por Hibino *et al.* (1995) y Suárez y García-Romero (2012). En ambos estudios se concluye que la SSA está relacionada con la FWHM de la reflexión 110 de la sepiolita, probablemente debido a un menor tamaño del cristal en aquellas muestras con una FWHM mayor. En las muestras de sepiolita turcas estudiadas el valor de la FWHM₁₁₀ varía desde 0.492 (TOR) hasta 0.787 (ANA, ARC y TUR). Este parámetro se ha comparado con los valores de SSA de las muestras analizadas, obteniendo un coeficiente de correlación de 0.73. El tratamiento estadístico de la FWHM₁₁₀ con los valores de superficie externa arroja un coeficiente de correlación de 0.77, ligeramente superior que en el caso anterior.

La distribución de la micro y mesoporosidad de las muestras se ha obtenido a través del método BJH (Barrett *et al.*, 1951) (Fig.3.66). La microporosidad textural depende de la distribución de las fibras, por lo que cada muestra presenta unas características propias, hecho que se ha visto al hablar del resto de las propiedades de superficie.

Tanto en la región de la microporosidad, por debajo de un diámetro equivalente de poro de 30 Å, como en la región de los mesoporos (entre 30 y 300 Å de diámetro de poro equivalente) hay una clara diferencia entre las muestras estudiadas. El volumen de poros muestra un máximo para los valores de menor diámetro de poro (Fig.3.66.a), lo cual se relaciona con los microporos estructurales. Las tres sepiolitas beige estudiadas (ANA, ARC y OZY) son las muestras que presentan un mayor volumen de poros de pequeño diámetro. El volumen de poros a este bajo diámetro de poro aumenta con el aumento en cantidad de sepiolita en las muestras pero, sin embargo, la morfología y pendiente de la curva son diferentes en cada una de las 6 muestras estudiadas, lo que indica una diferente contribución de la microporosidad textural debido a defectos cristalinos o por agregación de cristales individuales. La Fig.3.66.b muestra la distribución del diámetro de poro de los mesoporos, observándose que el mayor volumen de poros corresponde, al igual que en el caso de los mesoporos, a las sepiolitas beige estudiadas.

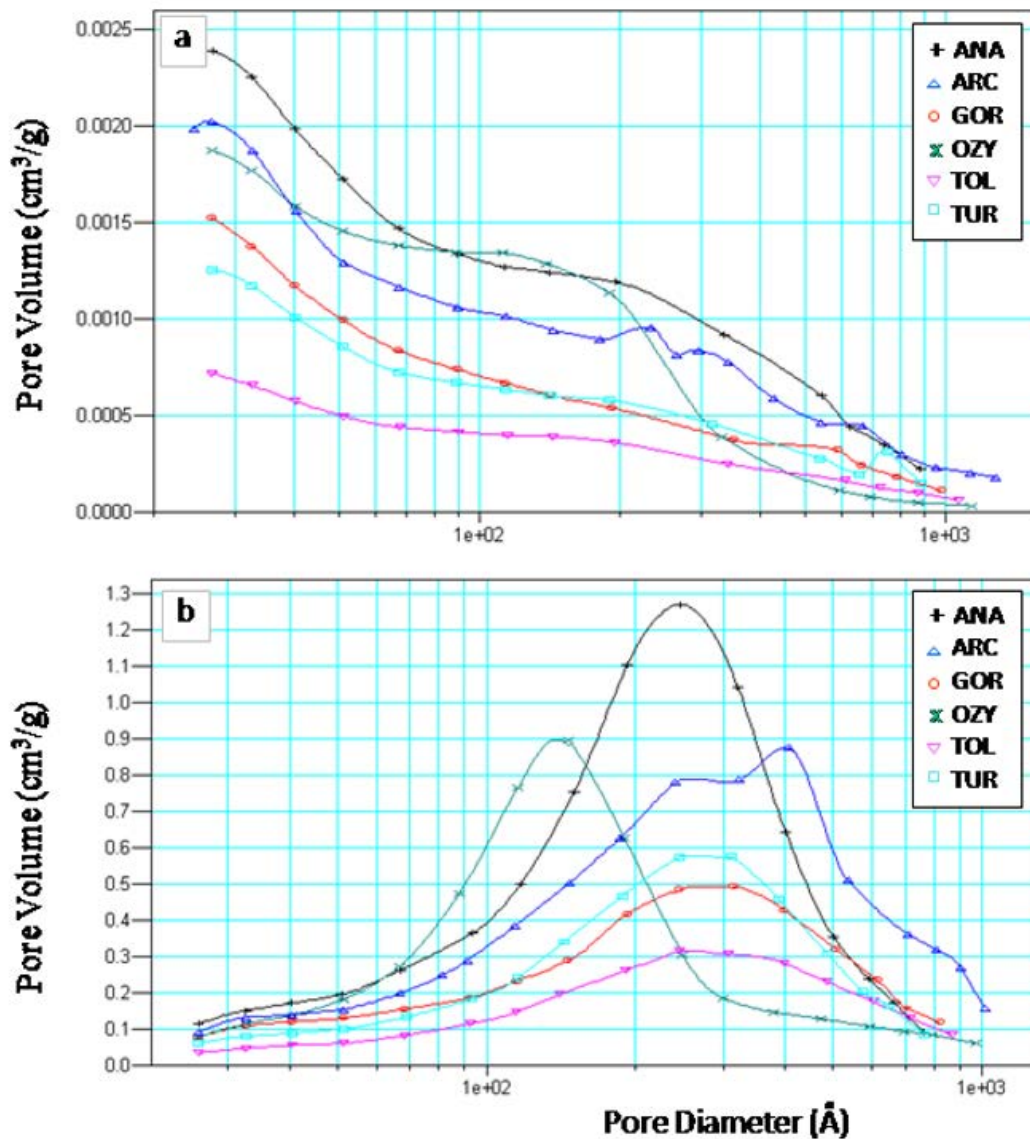


Fig.3.66. a) Gráfico de $dV_{\text{poro}} / dD_{\text{poro}}$ obtenido con los datos de adsorción; b) gráfico de $dV_{\text{poro}} / dD_{\text{poro}}$ obtenido con los datos de desorción.

3.4.4. Análisis térmicos

Los análisis térmicos realizados, consistentes en análisis termogravimétricos (TG / DTG), análisis térmicos diferenciales (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), se muestran en las Fig.3.67 y 3.68.

En la primera de estas figuras (Fig.3.67) se observan las curvas termogravimétricas de todas las muestras de sepiolitas analizadas junto con sus correspondientes derivadas. Se puede observar claramente que todas las muestras presentan una serie de características en común, tales como el cambio

de pendiente a 65°C que indica la pérdida del agua higroscópica y del agua zeolítica, así como la pequeña pérdida de peso a temperaturas comprendidas entre 785 – 810°C, observables principalmente en el DTG a veces como pequeñas inflexiones, que indican la deshidroxilación de la sepiolita (Frost y Ding, 2003; Egrdoğan *et al.*, 2008).

Todas las muestras, con la excepción de la muestra OZY, permiten observar la pérdida de la mitad de las moléculas de agua de coordinación a temperaturas comprendidas entre 265 – 275°C, mientras que la muestra OZY presenta esa inflexión a temperaturas de 215°C. La presencia de un efecto endotérmico a esa temperatura en dicha muestra, que presenta palygorskita, y la presencia de efectos semejantes, con menor intensidad, en las muestras en las cuales también se pudo identificar la presencia de palygorskita mediante DRX, indica que dicho efecto está influenciado por la presencia de polisomas de palygorskita. Diversos autores consideran que hasta temperaturas de aproximadamente 220°C los efectos endotérmicos en la palygorskita son debidos a la pérdida de agua higroscópica y zeolítica, mientras que la pérdida del agua coordinada ocurre a partir de temperaturas de 250°C (Caillere y Hennin, 1961), otros autores consideran que a esta temperatura (215°C) tiene lugar la pérdida de la mitad del agua coordinada de la palygorskita (Hayashi *et al.*, 1969; Galán *et al.*, 1975; Singer, 1989; Artioli *et al.*, 1994; Frost y Ding, 2003; Post y Heney, 2008). Esta última interpretación concuerda con la proximidad de estos efectos endotérmicos respecto a sus homólogos de la sepiolita.

Recientemente, Suárez *et al.* (2018) han mostrado que los términos intermedios de la serie polisomática sepiolita-palygorskita presentan los efectos endotérmicos debidos a la deshidratación parcial del agua coordinada a diferentes temperaturas en función de la proporción de los dos tipos de polisomas sepiolita y palygorskita. La sepiolita con una importante proporción de polisomas de palygorskita, como la muestra OZY presenta los endotérmicos más próximos a los de la palygorskita pura que a los de la sepiolita.

3. Resultados y discusión

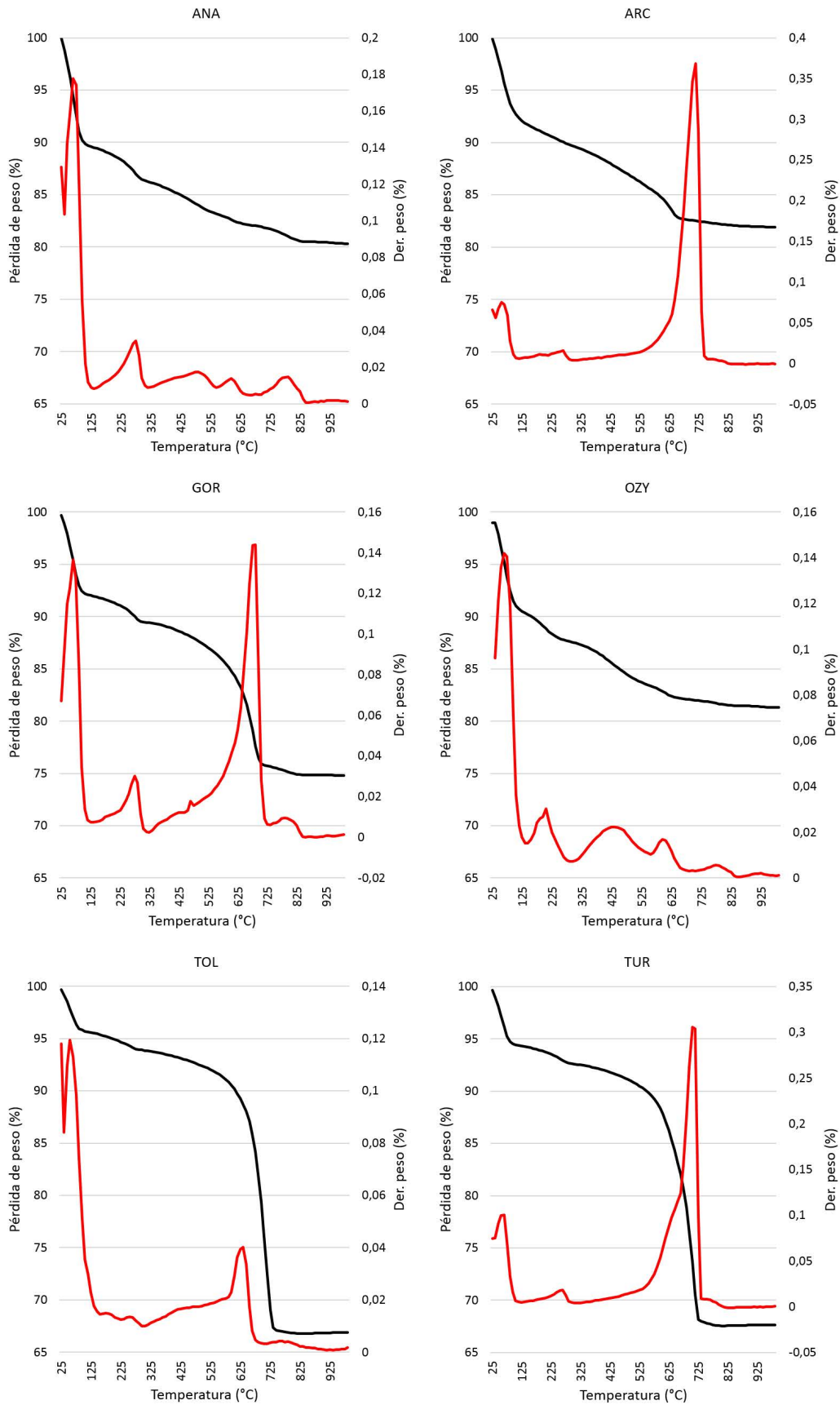


Fig.3.67. TG/DTG de las sepiolitas. Negro: TG; Rojo: DTG.

El segundo efecto endotérmico originado por la pérdida de la segunda mitad de las aguas coordinadas se observa a temperaturas comprendidas entre 425 y 475°C en las muestras ANA, OZY y TOL, mientras que en el resto de muestras dicha pérdida se observa como pequeñas inflexiones en el DTG en las muestras TOL y GOR, y apenas perceptibles en ARC y TUR.

Las muestras ANA, OZY y TOL presentan un efecto endotérmico que no se observa en el resto, a temperatura entre 600 – 620°C. La posible presencia de esmectitas delaminadas dentro de las muestras, que no permiten su identificación y cuantificación, pueden dar lugar a este efecto debido a la deshidroxilación de dichos minerales, ya que tiene lugar a unas temperaturas muy semejantes a las descritas por Earnest (1991).

Finalmente, la última diferencia que se observa en los análisis TG / DTG es la presencia de un efecto térmico a temperaturas de 680 – 715°C en las muestras ARC, GOR y TUR, debido a la descomposición térmica de los carbonatos, principalmente dolomita (McIntosh *et al.*, 1990; Gunasekaran y Anbalagan, 2007; Bennour *et al.*, 2015)

Los análisis DTA / DSC de las muestras permiten observar la misma distribución de los efectos endotérmicos a las mismas temperaturas que en los análisis TG / DTG, pese a que la observación de ciertos efectos se hace algo más complicada en estos análisis debido a su baja intensidad (Fig.3.68).

Finalmente, a las mayores temperaturas, todas las muestras presentan el característico efecto exotérmico de la sepiolita debido a la deshidroxilación del mineral y su transformación a enstatita, a aproximadamente 830°C. Es de destacar que este efecto exotérmico se presenta como un doble pico situado a temperaturas de 795 y 835°C en las muestras TUR y ARC. El primer exotérmico no ha sido citado en relación con la sepiolita y no parece ser debido a impurezas.

3. Resultados y discusión

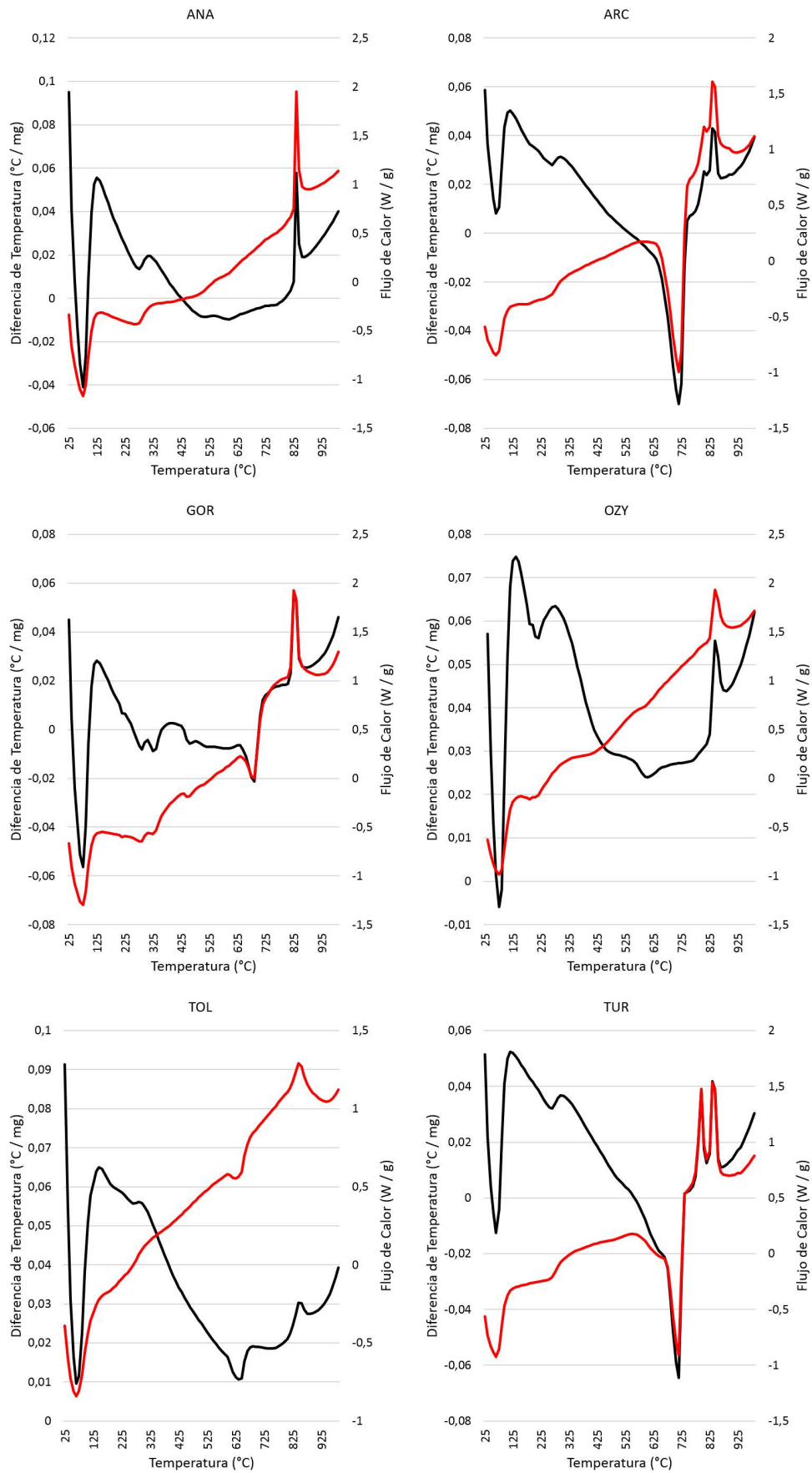


Fig.3.68. DTA/DSC de las sepiolitas turcas. Negro: DTA; Rojo: DSC.

Como se puede observar, los análisis térmicos de las muestras son muy dispares pese a la semejanza mineralógica que presentan. Los únicos rasgos en común que presentan son los efectos endotérmicos de la pérdida del agua higroscópica y zeolítica, así como de la deshidroxilación de la sepiolita, observable en los diagramas TG / DTG, de manera conjunta con los efectos exotérmicos de la descomposición de los carbonatos que se observan en los diagramas DTA / DSC. El resto de efectos observados, ligados a la pérdida de del agua coordinada, se ven afectados por la presencia de cantidades variables de polisomas palygorskita. La posibilidad de que muestras de sepiolita muy semejantes en cuanto a pureza presenten unos análisis térmicos tan diferentes puede ser debida a que se traten de términos intermedios de la serie polisomática sepiolita – palygorskita (Suárez y García-Romero, 2013), por lo que la profundización en la cristalografía de estas muestras podría ayudar a entender más fehacientemente los mecanismos responsables de tales diferencias.

3.4.5. Conclusiones

Las sepiolitas estudiadas provenientes del área de Polatli (Turquía) presentan diferentes impurezas, siendo la principal la dolomita, en proporciones variables. De acuerdo al contenido en sepiolita de las muestras se pueden agrupar en tres grupos: ricas en sepiolita (ANA y OZY), ricas en carbonatos (TOL y TUR) y aquellas que presentan un contenido intermedio en sepiolita (ARC y GOR).

Los difractogramas presentan diferencias tanto en la posición como en la anchura de las reflexiones de la sepiolita. Estas diferencias indican distintos parámetros de celda relacionados con variaciones cristalográficas, ligadas a la presencia de intercrecimientos de palygorskita, que en algunas muestras llega a difractar ligeramente. Las diferencias entre las propiedades de superficies, tanto en la superficie específica como en el área y volumen de microporos, no están únicamente ligadas con el contenido de impurezas, sino que la textura y el contenido de polisomas de palygorskita, es decir del término de la serie

polisomática sepiolita-palygorskita de que se trate, juegan un papel importante en las mismas.

Los análisis térmicos permiten observar que, pese a las semejanzas mineralógicas observadas en los difractogramas, las muestras presentan unas diferencias notables, siendo la pérdida del agua higroscópica y zeolítica los únicos efectos endotérmicos observados en todas las muestras a las mismas temperaturas en los análisis TG / DTG, así como el efecto exotérmico producido por la descomposición térmica de los carbonatos en los análisis DTA / DSC.

3.5. PROPIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS DE PLYGORSKITAS ESPAÑOLAS

El estudio de las propiedades físico – químicas de palygorskitas españolas se realizó a través de diferentes técnicas instrumentales. En primer lugar, se realizó una caracterización mineralógica mediante difracción de Rayos-X. Los análisis texturales se llevaron a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y el estudio cristalquímico de las muestras mediante análisis químicos puntuales utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM / AEM). El estudio de las propiedades físico – químicas se realizó mediante adsorción – desorción de N₂.

Las muestras utilizadas para la realización del trabajo sobre palygorskitas españolas fueron obtenidas en yacimientos localizados en diversos puntos de la geografía española (Fig.3.69), siendo sus orígenes variados, desde sedimentarios hasta hidrotermales. Se trata de explotaciones de palygorskita, tanto en estado de abandono como en activo actualmente, así como de indicios de dicho mineral.

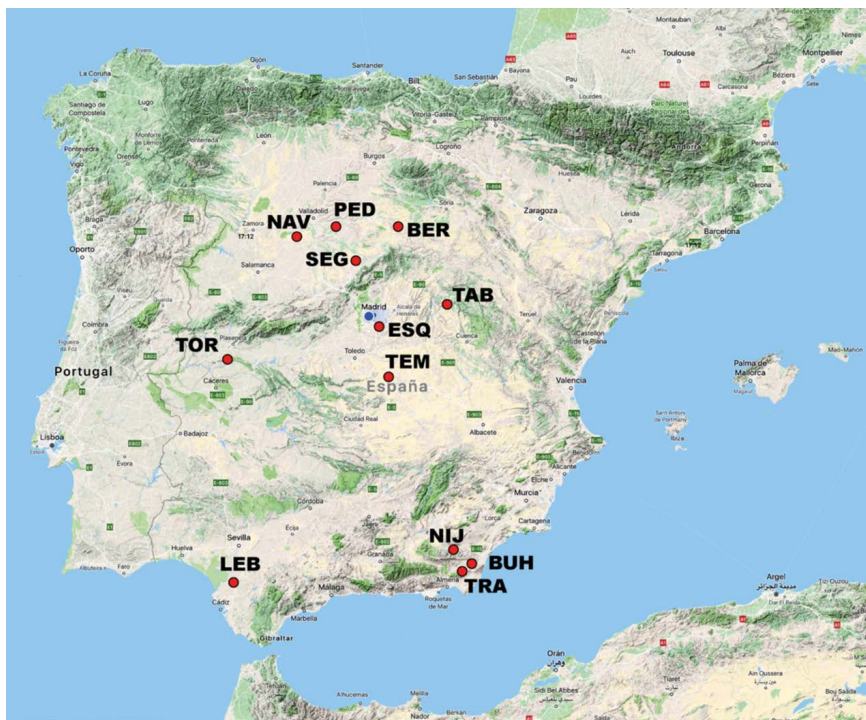


Fig.3.69. Localización geográfica de los depósitos estudiados.

Bercimuel, Segovia (BER) (Fig.3.70). Este yacimiento se localiza en el borde sudeste de la Cuenca del Duero, concretamente en una depresión intracratónica de dirección sureste - noroeste. El yacimiento de Bercimuel se localiza en sedimentos de edad neógena, en la confluencia de las facies distales de dos abanicos aluviales que rellenan la pequeña subcuenca terciaria del río Riaza, procedentes de la Sierra de Honrubia y Somosierra (Fernández Macarro *et al.*, 1988). La formación de la palygorskita en este yacimiento es debida a procesos post-sedimentarios (Suárez *et al.*, 1989) relacionados con la disolución parcial y transformación de interestratificados illita – esmectita como precursores (Suárez *et al.*, 1994, 1995b). El afloramiento en el cual se obtuvieron las muestras se encuentra en un monte en las proximidades de la localidad de Bercimuel, observándose que presenta una gran continuidad lateral y una potencia variable entre 4 y 15 m, con claras evidencias de procesos pedogenéticos, especialmente a muro donde es muy abundante la bioturbación por raíces. El límite a muro está marcado por una costra calcárea, mientras que el límite a techo se trata de una terraza erosiva del río Riaza.

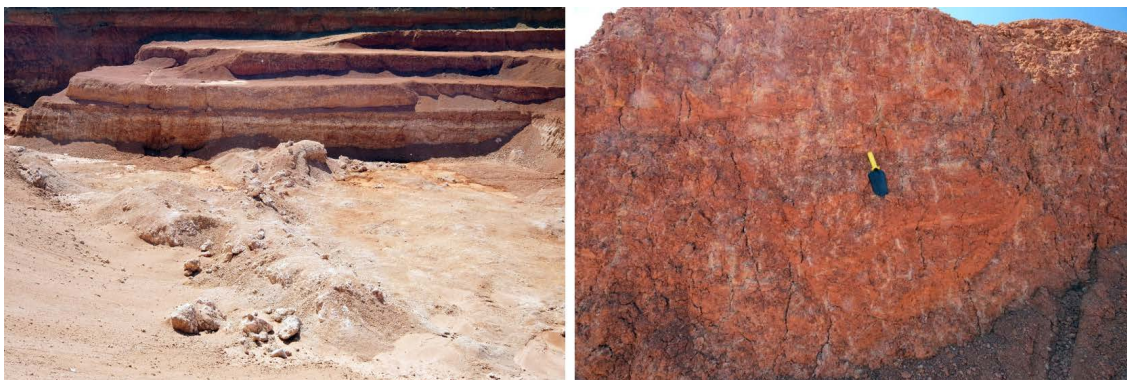


Fig.3.70. Fotografías de campo del yacimiento de Bercimuel. Izquierda: vista general de la cantera en 2016. Derecha: detalle de los materiales bioturbados de muro del yacimiento.

Lebrija, Sevilla (LEB) (Fig.3.71). El yacimiento de palygorskita de Lebrija se localiza en los límites entre las provincias de Cádiz y Sevilla, en la Cuenca del Guadalquivir. Esta cuenca es de gran tamaño y está rellena principalmente por sedimentos marinos y continentales del Terciario y del Cuaternario. El depósito de sepiolita – palygorskita se localiza en sedimentos lacustres continentales de

origen perimarino de edad Plioceno. En estos sedimentos se pueden diferenciar dos unidades: una unidad inferior, con una potencia máxima de 30 m, constituida principalmente por margas que contienen términos intermedios de sepiolita – palygorskita con niveles interestratificados ricos en sepiolita y una unidad superior, de una potencia de 15 m, formada por niveles de palygorskita que presentan una potencia variable entre 0.30 y 3 m y que están interestratificados con calizas y margas. Es en la unidad superior en la cual se encuentran los mayores contenidos en palygorskita. La génesis de sepiolita-palygorskita en este yacimiento es debida a procesos de neoformación así como por transformación de minerales preexistentes, posiblemente controlada por cambio climáticos periódicos (Galán y Ferrero, 1982).



Fig.3.71. Fotografías de campo del yacimiento de Lebrija.

El yacimiento se explotó hasta los años 80 del siglo pasado y se encuentra actualmente abandonado ya que sobre él se localiza la Laguna de Los Tollos que es de gran valor ecológico por ser indispensable para el paso de las aves migratorias en su viaje al continente africano.

Nava del Rey, Valladolid (NAV) (Fig.3.72). Este yacimiento se localiza en la Cuenca del Duero, careciendo de referencias bibliográficas previas excepto la de Pineda *et al.* (2007). La palygorskita se encuentra en una unidad formada por costras calcáreas, de edad Mioceno inferior, desarrollada sobre un

nivel de conglomerados. Estas costras carbonatadas se interpretan como desarrollos edáficos sobre sedimentos continentales de tipo fluvial. Los conglomerados presentan clastos centimétricos de cuarzo y cuarcita con una matriz / cemento de color blanquecino sin presencia alguna de carbonatos. La costra situada a techo de estos conglomerados, en la cual se localiza la palygorskita, fue descrita por Pineda *et al.* (2007) como formada por carbonatos, sin embargo en las muestras estudiadas no se observa la presencia ni de calcita ni de dolomita, por lo que se trataría de una palicreta (Rodas *et al.*, 1994; Stahr *et al.*, 2000). El origen de la palygorskita en estas condiciones está relacionado con el movimiento de aguas freáticas alcalinas (Rodas *et al.*, 1994).

Este yacimiento fue explotado tradicionalmente de manera muy rudimentaria, realizando excavaciones sin maquinaria en las zonas más ricas en el mineral absorbente, para su utilización como clarificante de los vinos de Rueda. No existe una verdadera cantera, sino labores puntuales sobre el escarpe y lleva décadas abandonado.



Fig.3.72. Fotografías de campo del yacimiento de Nava del Rey. A la derecha acceso a una pequeña galería de extracción del mineral.

Tabladillo, Guadalajara (TAB) (Fig.3.73). Este yacimiento se encuentra en el borde noreste de la Cuenca del Tajo. La palygorskita se encuentra en la Formación Alcarria, de edad Oligoceno – Mioceno (Benayas *et al.*, 1960). El

Oligoceno de esta formación está compuesto por una serie compleja de areniscas, conglomerados, calizas, margas lacustres y yesos entre los que, localmente, se intercalan algunos niveles de sepiolita-palygorskita, presentando todos estos niveles abundantes cambios de facies. El Mioceno de la Formación Alcarria se divide en dos unidades diferentes: una inferior datada como Burdigaliense – Vindoboniense y una superior datada como Pontiense. La palygorskita y la sepiolita aparecen en la unidad inferior, relacionadas con margas yesíferas, y su origen se interpreta como debido a procesos de neoformación (Martín Pozas *et al.*, 1981). El acceso al yacimiento es de difícil acceso actualmente, ya que tanto la cantera como los afloramientos colindantes han sido cubiertos por material removido. Los materiales estudiados corresponden a un pequeño afloramiento accesible situado cerca del muro de las labores mineras así como a un pequeño acopio abandonado.



Fig.3.73. Fotografías de campo del yacimiento de Tabladillo.

Tembleque, Toledo (TEM) (Fig.3.74). Este yacimiento se localiza en la zona sudeste de la Cuenca del Tajo. Los niveles en los cuales se encuentra la palygorskita están ubicados en la unidad “Arcillas rojas con niveles de yeso” del Mioceno de la Cuenca del Tajo, sin que se tenga constancia a referencias previas sobre la presencia de palygorskita en dichos niveles. El afloramiento del nivel rico en palygorskita en el cual se obtuvieron las muestras se encuentra en una colina parcialmente erosionada, con una potencia máxima de aproximadamente 6 m. Se trata de un nivel lutítico de color rojizo como se aprecia en las fotografías

de campo (Fig.4.59), homogéneo en cuanto a su composición, que presenta abundante bioturbación por raíces y frecuentes cristales centimétricos de yeso, principalmente a muro. En la actualidad se encuentra en explotación por la empresa Clariant.



Fig.3.74. Fotografías de campo del yacimiento de Tembleque.

Torrejón el Rubio, Cáceres (TOR) (Fig.3.75). Este yacimiento se encuentra en la subcuenca terciaria de Torrejón, la cual está separada de la Cuenca del Tajo por relieves cuarcíticos (las Sierras de Miravete, Corchuelas y Extranjera). En esta cuenca se pueden diferenciar tres unidades: el basamento, un nivel detrítico – arcilloso y un nivel formado por rañas. La palygorskita aparece tanto en el basamento como en el nivel detrítico – arcilloso debido a la alteración de las pizarras ricas en clorita del Cámbrico del basamento, que dio lugar a la precipitación directa de la palygorskita a partir de soluciones ricas en Si, Al y Mg (Galán y Castillo, 1984; Murray *et al.*, 2011). El nivel de palygorskita tiene una potencia máxima de 8 m, aunque la potencia media es de 3 m y presenta los mayores contenidos del mineral en las partes centrales de la cuenca (Fernández-Macarro, 1987; Fernández-Macarro y Blanco-Sánchez, 1990).

El yacimiento fue explotado por la empresa Tolsa mediante una cantera de poca profundidad hasta principios de este siglo, encontrándose actualmente abandonado.



Fig.3.75. Fotografías de campo del yacimiento de Torrejón el Rubio.

Buho y Los Trancos, Almería (BUH y TRA) (Fig.3.76). Ambos indicios se localizan en la región volcánica de Cabo de Gata. Los indicios están asociados a los importantes depósitos de bentonitas de esta región (Leone *et al.*, 1983), originados por la alteración hidrotermal de depósitos cineríticos.



Fig.3.76. Fotografías de campo de los indicios de Búho y Los Trancos.

Esquivias, Toledo (ESQ) (Fig.3.77). Este indicio se localiza en la Cuenca del Tajo. La presencia de indicios de palygorskita en esta zona, concretamente en depósitos lacustres y en facies distales de abanicos aluviales de la Unidad Intermedia del Mioceno, se recoge en diversas referencias bibliográficas (Leguey *et al.*, 1985; Pozo *et al.*, 1985; García-Romero, 1988; Bustillo y García-Romero,

2003; García-Romero *et al.*, 2004; García-Romero y Suárez, 2010). Se localiza al noreste de la localidad de Esquivias, en unos niveles arcillosos finos interestratificados con calcretas / calizas palustres (Bustillo y García-Romero, 2003)., estando la asociación mineral constituida por un término bastante intermedio de la serie sepiolita-palygorskita y calcita, así como por otros minerales como, esmectitas, cuarzo y ópalo. La génesis de la palygorskita en este indicio es debida a la precipitación directa a partir de aguas intersticiales presentes en las calcretas / calizas palustres.



Fig.3.77. Fotografías de campo del indicio de Esquivias.

Serrata de Níjar, Almería (NIJ) (Fig.3.78). Esta palygorskita se encuentra en la región volcánica de Cabo de Gata, localizándose la palygorskita en planos de falla asociados a la zona de falla de Carboneras (García-Romero *et al.*, 2006). Las fibras de palygorskita crecen a lo largo de planos de falla debido a procesos hidrotermales relacionados con la circulación de fluidos en la zona de falla.



Fig.3.78. Fotografías de campo de la palygorskita de Serrata de Níjar que se reconoce a simple vista por su color blanco.

Pedrajas de San Esteban, Valladolid (PED) (Fig.3.79). Este indicio se encuentra en la Cuenca del Duero. Los niveles ricos en palygorskita aparecen por debajo de la unidad Calizas del Páramo, asociados a margas calcáreas y dolomíticas. Estas margas están datadas como Mioceno superior y se formaron como resultado de la sedimentación en charcas estacionales con un alto nivel de salinidad, lo cual se deduce debido a la presencia de pseudomorfos de yeso. Las muestras de palygorskita estudiadas de este indicio son representativas de los niveles margosos ricos en palygorskita, que aparece junto con calcita, dolomita y pequeñas cantidades de cuarzo. Es habitual encontrar mezclas de palygorskita y sepiolita en este indicio, correspondiendo a términos intermedios de la serie polisomática continua sepiolita – palygorskita (Suárez y García-Romero, 2011, 2013).



Fig.3.79. Fotografías de campo del indicio de Pedrajas de San Esteban, situado en la parte alta del cerro.

Segovia, Segovia (SEG) (Fig.3.80). Esta palygorskita se encuentra al sur de la ciudad de Segovia, en la Cuenca del Duero. La muestra utilizada en este estudio se obtuvo en el corte realizado para el trazado del ferrocarril de alta velocidad (AVE) en las proximidades a la estación del AVE de Segovia, donde se localizó palygorskita rellenando fracturas en rocas metamórficas.



Fig.3.80. Fotografías de campo de la palygorskita de Segovia.

3.5.1. Difracción de Rayos-X

La difracción de Rayos-X permitió realizar una caracterización mineralógica y semicuantificar las distintas fases minerales identificadas en las muestras procedentes de los distintos yacimientos (Fig.3.81) e indicios de palygorskita (Fig.3.82) (Tabla 3.19).

Las muestras obtenidas en el yacimiento de Bercimuel (BER) presentan una clara disminución del contenido en palygorskita según se progresa hacia el techo, aumentando el contenido de minerales heredados (cuarzo, mica / illita), presentando los primeros 6 m las mayores concentraciones de palygorskita (60 – 80%) e impurezas constituidas por pequeñas cantidades de carbonatos, feldespato, esmectita, clorita y minerales interestratificados (Suárez *et al.*, 1995b) (Fig.3.81). El estudio cristalquímico y textural se realizó utilizando una muestra proveniente de la base, con un contenido de palygorskita del 80%.

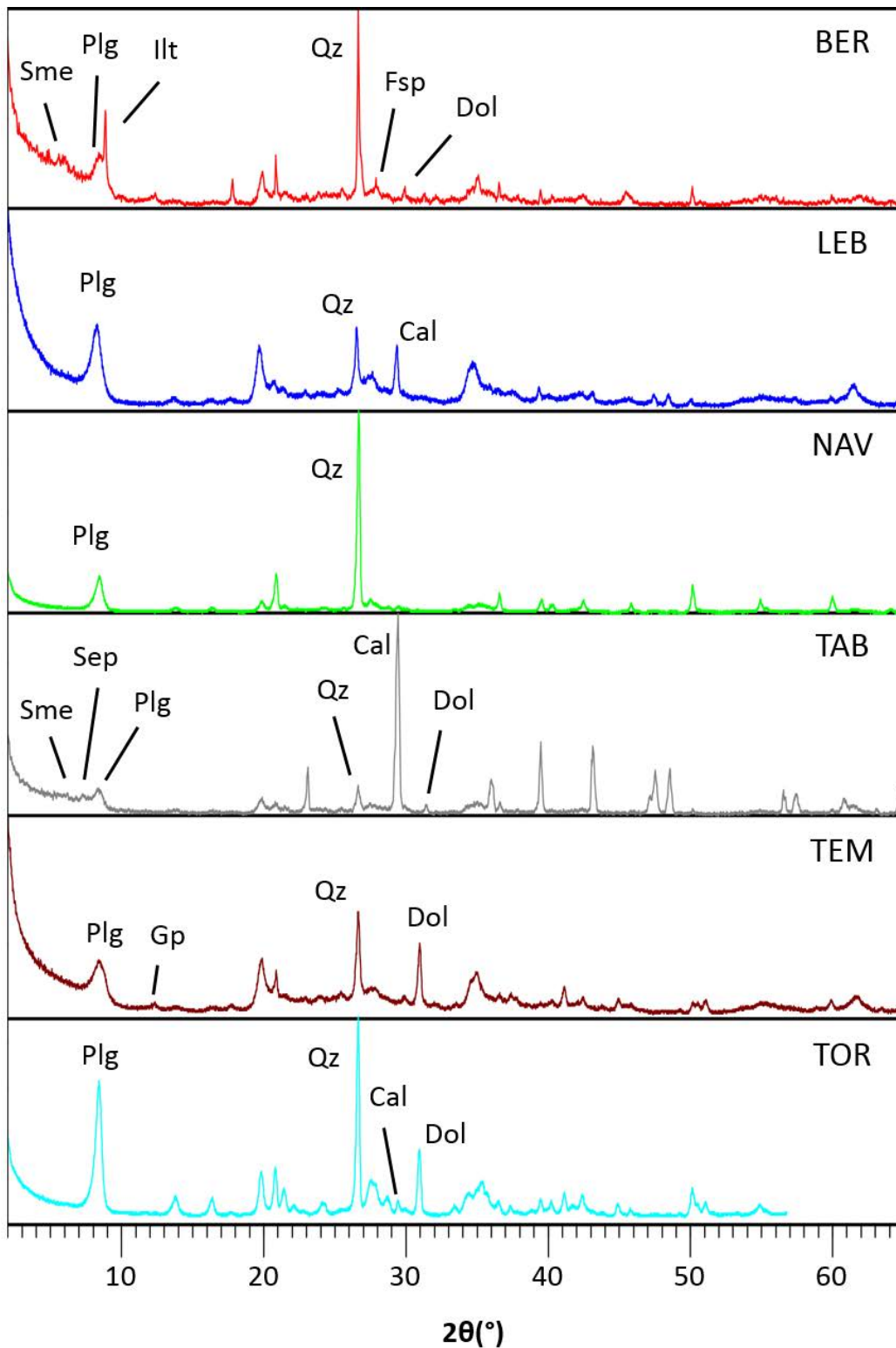


Fig.3.81. Difractogramas de los yacimientos estudiados. Plg: palygorskita; Ill: illita; Qz: cuarzo; Fsp: feldespato; Cal: calcita; Dol: dolomita; Sep: sepiolita; Sme: esmectita; Gp: yeso.

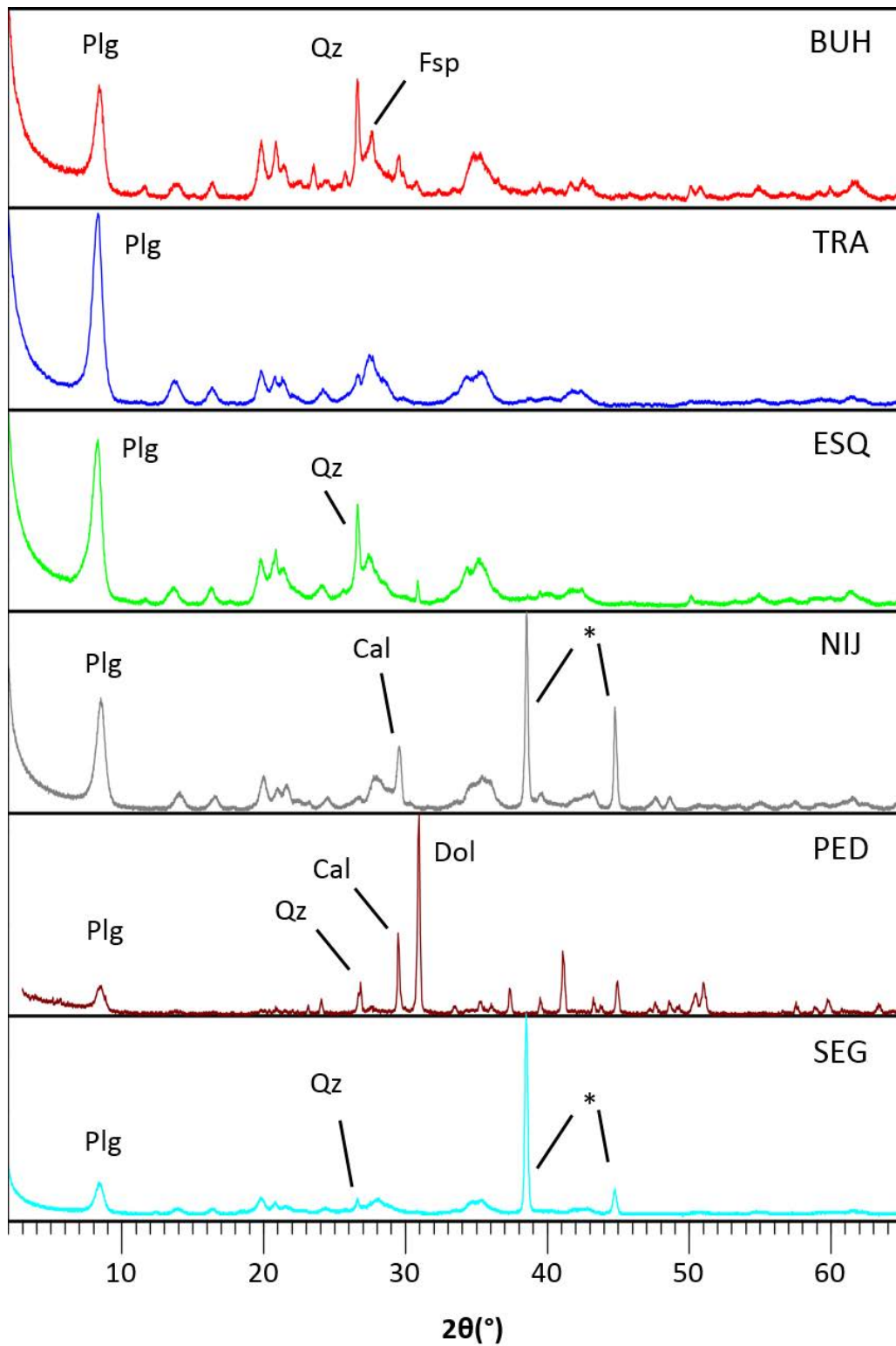


Fig.3.82. Difractogramas de los indicios estudiados. Plg: palygorskita; Fsp: feldespato; Cal: calcita; Dol: dolomita; *: portamuestras de aluminio.

	Localización	Etiqueta	% Plg	Impurezas	Longitud fibra (µm)	Curvatura
Depósitos	Bercimuel (Segovia)	BER	60-80	Qz-Ilt-Sme-Dol-<Fsp	1-10	Curvada a recta
	Lebrija (Sevilla)	LEB	45-80	Qz-Cal-Sep-Dol	<1	Recta
	Nava del Rey (Valladolid)	NAV	75	Qz	1-10	Recta
	Tabladillo (Guadalajara)	TAB	30-65	Qz-Cal-Sme-Sep	1-10	Curvada
	Tembleque (Toledo)	TEM	75-85	Qz-Dol-<Gp	1-10	Recta
	Torrejón el Rubio (Cáceres)	TOR	75-85	Qz-Dol-<Cal	1-10	Recta y rígida
Indicios	Buho (Almería)	BUH	95	Qz-Fsp	<1	Recta
	Esquivias (Toledo)	ESQ	95	<Qz	1-10	Recta
	Níjar (Almería)	NIJ	98	<Cal	>>10	Curvada
	Pedrajas de San Esteban (Valladolid)	PED	70	Cal-Dol-<Qz	1-10	Curvada a recta
	Segovia	SEG	98	<Qz	>>10	Curvada
	Los Trancos (Almería)	TRA	100	-	>>10	Curvada

Tabla 3.19. Localización, etiqueta, porcentaje de palygorskita (% Plg), impurezas y características texturales de las muestras estudiadas. Cal: calcita; Qz: cuarzo; Dol: dolomita; Sme: esmectita; Fsp: feldespato; Ilt: illita; Sep: sepiolita; Gp: yeso.

El contenido de palygorskita de las muestras estudiadas procedentes del yacimiento de Lebrija (LEB) varía entre el 45 y el 80%, siendo calcita la impureza principal (15 – 50%), mientras que el contenido en cuarzo y dolomita es menor (Fig.3.81). Una de las muestras obtenidas presenta un pequeño contenido en sepiolita, correspondiendo a un término intermedio en la serie polisomática continua de sepiolita – palygorskita (Suárez y García-Romero, 2011, 2013). La muestra más rica en palygorskita fue la utilizada para el estudio cristalquímico y textural.

El análisis mineralógico de las muestras de Nava del Rey (NAV) permite observar que el componente mayoritario es palygorskita, representando un 75% del contenido total, y la única impureza identificada se trata de cuarzo, el cual representa el 25% (Fig.3.81).

La única muestra obtenida en Tabladillo (TAB), correspondiente a un antiguo acopio, presenta unos contenidos en palygorskita + sepiolita del 65%,

siendo las principales impurezas calcita, cuarzo, dolomita y esmectita (Fig.3.81), lo cual está de acuerdo con los datos mostrados por Martín Pozas *et al.* (1981).

El contenido en palygorskita de las muestras obtenidas en Tembleque (TEM) varía entre el 75 y el 85 %, siendo el cuarzo la principal impureza, aunque también se observa la presencia de pequeñas cantidades de yeso y de dolomita a muro del nivel. La muestra empleada para el estudio proviene de la zona de a techo del nivel, con un contenido del 85% de palygorskita (Fig.3.81).

Las muestras estudiadas de Torrejón el Rubio (TOR) presentan un contenido en palygorskita entre el 55 y el 75%, siendo el cuarzo la impureza más abundante (25 – 30%), seguido de los carbonatos (Fig.3.81). La calcita, con un contenido del 5 – 10% está presente en dos muestras, mientras que la dolomita (15%), únicamente está presente en una de las muestras. Las muestras de más pureza fueron las utilizadas para el análisis cristalquímico y de propiedades texturales.

La Fig.3.82 muestra los difractogramas de los indicios de palygorskita estudiados, mostrándose en la Tabla 3.19 los resultados de las semicuantificaciones llevadas a cabo. La muestra de Búho (BUH) es de gran pureza, pero presenta pequeñas impurezas de cuarzo y feldespato, mientras que la muestra de Los Trancos (TRA) está constituida únicamente por palygorskita. La muestra estudiada procedente del indicio de Esquivias (ESQ) fue obtenida en un nivel situado en la parte superior del depósito, estudiado previamente por otros autores (García-Romero *et al.*, 2004, García-Romero y Suárez, 2010; Stathopoulou *et al.*, 2011), donde la palygorskita es prácticamente pura, siendo el cuarzo la única impureza detectada (< 5%), al igual que la procedente de Segovia (SEG). La palygorskita del indicio de Serrata de Níjar (NIJ) es también de gran pureza, presentando únicamente pequeños contenidos de calcita. La muestra de Pedrajas de San Esteban (PED) empleada para el estudio cristalquímico y textural es la que menor contenido en palygorskita presenta (70%), con impurezas de carbonatos (calcita y dolomita) y pequeñas cantidades de cuarzo.

Sintetizando los datos de DRX, se puede observar que todas las muestras analizadas contienen palygorskita como mineral principal y, en ocasiones, como único mineral, tal y como se ve en las figuras 3.81 y 3.82. Todas las muestras analizadas, a excepción de la muestra de Los Trancos (Fig.3.81; Tabla 3.19), presentan por tanto impurezas que son, principalmente, cuarzo, calcita, dolomita y pequeñas cantidades de feldespato, así como otros minerales de la arcilla como illita, esmectita y sepiolita.

Las posiciones e intensidades relativas de las distintas reflexiones de la palygorskita varían en las distintas muestras estudiadas. Se ha estudiado la posible relación entre los espaciados reticulares e intensidades relativas no sólo con respecto a la intensidad máxima sino también relaciones de intensidad entre distintas reflexiones mediante una matriz de correlación bivariada (Tabla 3.20). Las reflexiones seleccionadas fueron la 110, 200, 040 y 310, ya que ninguna de las impurezas presentes en las diferentes muestras tiene reflexiones en esos rangos de 2θ .

Como puede observarse en la Tabla 3.20, los valores de las intensidades relativas de todas las reflexiones medidas presentan coeficientes de correlación significativos. Lo mismo sucede con los valores de los espaciados reticulares que están todos ellos significativamente correlacionados. Estos hechos son esperables debido a que tanto la posición como la intensidad relativa de los picos dependen de la estructura de la palygorskita, por lo que están relacionados entre sí. En el caso de las relaciones de intensidades relativas, la relación $R_{110 / 040}$ se correlaciona positivamente con las relaciones $R_{110 / 310}$ y $R_{310 / 040}$, pero no con la relación $R_{110 / 020}$. Esta última relación ($R_{110 / 020}$) únicamente se correlaciona significativa y negativamente con la relación de intensidades relativas $R_{310 / 040}$.

3. Resultados y discusión

		I ₁₁₀	I ₂₀₀	I ₀₄₀	I ₃₁₀	d ₁₁₀	d ₂₀₀	d ₀₄₀	d ₃₁₀	R _{110/200}	R _{110/040}	R _{110/310}	R _{310/040}
I ₁₁₀	Correlación de Pearson	1											
	Sig. (bilateral)												
I ₂₀₀	Correlación de Pearson	.973**	1										
	Sig. (bilateral)	.000											
I ₀₄₀	Correlación de Pearson	.730**	.729**	1									
	Sig. (bilateral)	.007	.007										
I ₃₁₀	Correlación de Pearson	.878**	.910**	.842**	1								
	Sig. (bilateral)	.000	.000	.001									
d ₁₁₀	Correlación de Pearson	.428	.303	.236	.115	1							
	Sig. (bilateral)	.165	.338	.459	.723								
d ₂₀₀	Correlación de Pearson	.218	.043	.070	-.049	.853**	1						
	Sig. (bilateral)	.497	.895	.829	.881	.000							
d ₀₄₀	Correlación de Pearson	.089	-.014	.249	-.076	.822**	.798**	1					
	Sig. (bilateral)	.784	.965	.436	.814	.001	.002						
d ₃₁₀	Correlación de Pearson	.421	.303	.197	.189	.809**	.801**	.687*	1				
	Sig. (bilateral)	.172	.339	.540	.556	.001	.002	.014					
R _{110/200}	Correlación de Pearson	-.197	-.357	.027	-.311	.315	.375	.393	.273	1			
	Sig. (bilateral)	.539	.255	.934	.326	.318	.230	.206	.391				
R _{110/040}	Correlación de Pearson	.470	.451	-.101	.224	.131	.121	-.257	.294	-.327	1		
	Sig. (bilateral)	.123	.141	.754	.485	.686	.708	.420	.354	.299			
R _{110/310}	Correlación de Pearson	.238	.143	-.108	-.146	.572	.487	.338	.546	.286	.669*	1	
	Sig. (bilateral)	.456	.658	.737	.650	.052	.109	.283	.066	.367	.017		
R _{310/040}	Correlación de Pearson	.532	.587*	.088	.550	-.215	-.235	-.571	-.009	-.631*	.792**	.129	1
	Sig. (bilateral)	.075	.045	.785	.064	.502	.463	.052	.977	.028	.002	.689	

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa en el nivel 0,05 (bilateral).

Tabla 3.20. Matriz de correlación considerando las intensidades (I), espaciados reticulares (d) y relaciones de intensidades (R) de las reflexiones 110, 200, 040 y 310 de la palygorskita.

3.5.2. Estudio textural

Las imágenes obtenidas mediante SEM permiten observar que todas las muestras de palygorskita estudiadas presentan el hábito fibroso característico del mineral. Las figuras 3.83 y 3.84 muestran imágenes representativas de la textura de los distintos materiales correspondientes a los depósitos estudiados en las cuales se pueden ver las características de cada uno de ellos.

Las figuras 3.83 y 3.84 muestran imágenes tomadas a los mismos aumentos, lo cual permite comparar las muestras y observar las diferencias tan significativas que hay en cuanto al tamaño y curvatura de las fibras en función de la muestra analizada, resumidas en la Tabla 3.19. García-Romero y Suárez (2013) propusieron una clasificación morfológica de las fibras de sepiolita y palygorskita de acuerdo a la longitud, la relación longitud / anchura y la curvatura de las mismas. Las observaciones realizadas por dichas autoras permitieron concluir que hay una variación continua en la longitud de las fibras, pudiendo variar desde menos de 1 μm hasta centímetros (fibras macroscópicas).

La longitud más habitual de las fibras en los depósitos estudiados varía entre 1 y 10 μm (Fig.3.83, 3.84; Tabla 3.19). Las fibras con una longitud comprendida en ese rango se clasifican dentro del grupo 2 (longitud intermedia), de acuerdo a la clasificación de García-Romero y Suárez (2013). Todas las muestras, excepto las de Lebrija (LEB), Buho (BUH), Níjar (NIJ), Segovia (SEG) y Los Trancos (TRA) pertenecen a este grupo.

Las muestras LEB y BUH presentan un tamaño inferior a 1 μm , por lo que se clasifican dentro del grupo 1. Las muestras NIJ, SEG y TRA, cuya génesis está ligada a eventos hidrotermales, presentan unos tamaños de fibra mucho mayores, superiores a 10 μm , pero sin llegar a presentar un carácter macroscópico, y se clasifican por tanto dentro del grupo 3.

La textura de las palygorskitas estudiadas no depende únicamente de la longitud de las fibras, sino que su curvatura juega un papel importante. Las muestras con fibras de menor tamaño (< 1 μm), clasificadas dentro del grupo 1, no presentan una curvatura apreciable a simple vista, por lo que tienen morfología recta.

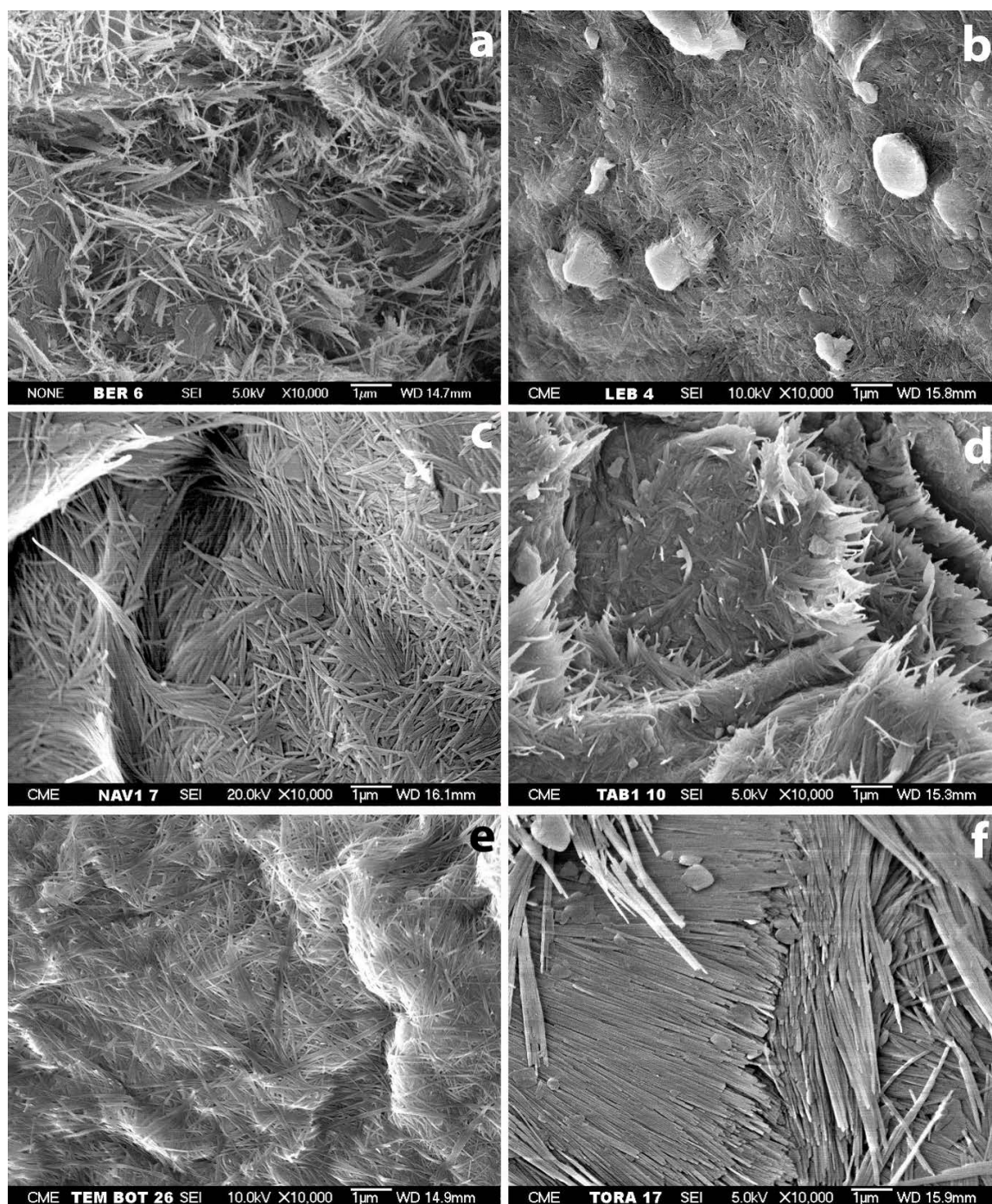


Fig.3.83. Fotografías de SEM mostrando una vista general. a) Bercimuel; b) Lebrija; c) Nava del Rey; d) Tabladillo; e) Tembleque, f) Torrejón el Rubio.

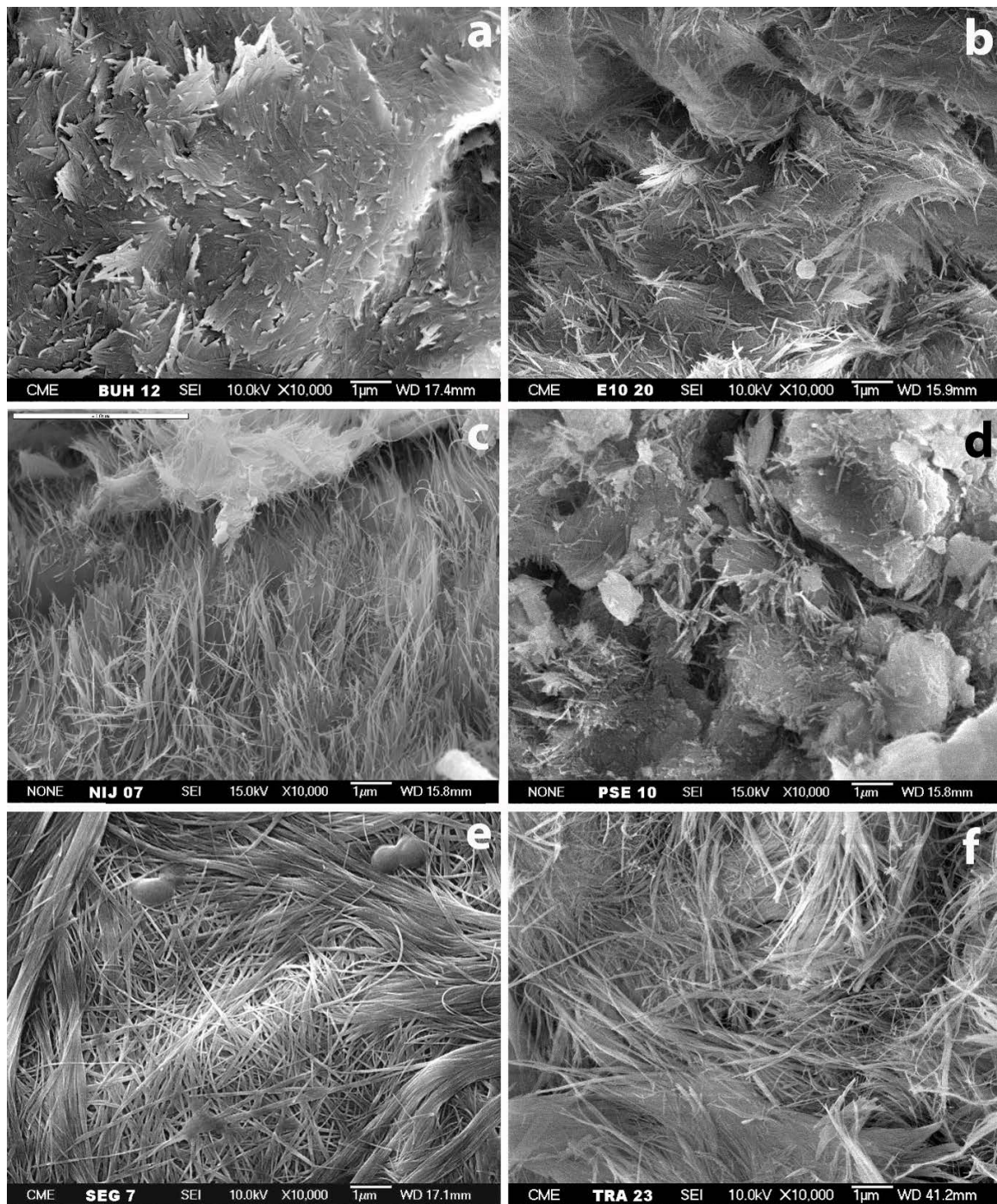


Fig.3.84. Fotografías de SEM mostrando una vista general. a) Buho, b) Esquivias, c) Nijar, d) Pedrajas de San Esteban, e) Segovia, f) Los Trancos.

Las muestras cuyas fibras presentan longitudes intermedias (1 – 10 μm) presentan una morfología recta de las fibras en muchas de las muestras estudiadas, tales como NAV, TEM, TOR y ESQ, aunque también pueden presentar una morfología ligeramente más curvada, como en las muestras BER, TAB y PED. Las muestras clasificadas dentro del grupo 3, con unos tamaños de fibra superiores a 10 μm , presentan en todos los casos una morfología curvada. Hay que recalcar que, de todas las muestras que presentan morfología recta, únicamente las fibras de la muestra TOR presenta un alto grado de *rigidez*. También es destacable que ninguna de las muestras estudiadas presenta una morfología rizada de las fibras como ha sido descrita para palygorskitas de otras procedencias (García-Romero y Suárez 2013).

3.5.3. Análisis cristalográfico

Los análisis puntuales obtenidos mediante Analytical Electron Microscopy (AEM) utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) permiten calcular las fórmulas estructurales de las palygorskitas estudiadas (Tabla 3.21). Los resultados obtenidos a través de esta técnica permiten observar una gran variabilidad con respecto a la fórmula ideal de la palygorskita, así como entre ellas mismas.

La muestra de Níjar (NIJ) es la que presenta una composición más cercana a la fórmula ideal. Todas las muestras analizadas, a excepción de la muestra de Los Trancos (TRA), presentan sustituciones tetraédricas de Si^{4+} por Al^{3+} .

El contenido de la capa octaédrica marca claramente la presencia de dos grupos de muestras diferenciados. Las muestras ESQ, PED, TAB, TOR y TRA presentan un mayor contenido de cationes octaédricos, debido a un contenido mayor en Mg^{2+} , siendo la suma de los mismos superior a 4. Esto indica un mayor carácter trioctaédrico de este grupo de muestras frente a las restantes. De acuerdo a la clasificación de Suárez *et al.* (2007) y Suárez y García-Romero (2011), estas palygorskitas se clasifican dentro del Tipo III o palygorskitas magnésicas, correspondiendo a términos intermedios de la serie polisomática continua sepiolita – palygorskita.

Muestra	Si ⁴⁺	^{IV} Al ³⁺	$\Sigma\tau$	^{VI} Al ³⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Σo	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺
BER	7.90	0.12	8.02	1.60	0.39	1.98	3.97	0.05	0.04	0.00
BUH	7.76	0.24	8.00	1.86	0.32	1.72	3.90	0.07	0.12	0.00
ESQ	7.91	0.11	8.02	1.05	0.17	3.02	4.25	0.04	0.04	0.09
LEB	7.66	0.34	8.00	1.59	0.60	1.66	3.85	0.10	0.23	0.00
NAV	7.99	0.07	8.05	1.36	0.22	2.25	3.83	0.24	0.02	0.00
NIJ	7.96	0.05	8.01	1.93	0.08	1.92	3.93	0.03	0.01	0.20
PED	7.89	0.21	8.04	1.14	0.26	2.84	4.24	0.07	0.05	0.06
SEG	7.90	0.11	8.02	1.97	0.06	1.85	3.88	0.05	0.01	0.16
TAB	7.86	0.15	8.00	1.27	0.31	2.59	4.16	0.05	0.11	0.00
TEM	7.43	0.57	8.00	1.98	0.50	1.41	3.88	0.11	0.14	0.20
TOR	7.88	0.12	8.00	1.43	0.38	2.28	4.09	0.01	0.02	0.00
TRA	8.02	0.02	8.03	1.20	0.15	2.83	4.19	0.05	0.02	0.00

Tabla 3.21. Fórmulas estructurales obtenidas mediante análisis puntuales utilizando AEM ajustadas para 21 cargas negativas.

El resto de las muestras, BER, BUH, LEB, NAV, NIJ, SEG y TEM, tienen menos de 4 cationes octaédricos por fórmula, por lo que tienen un carácter más dioctaédrico que las anteriores. Según la clasificación anteriormente citada, las muestras de este grupo se pueden clasificar en dos tipos. Las muestras BER, NAV, NIJ y SEG se clasifican como de Tipo II o palygorskitas comunes, suma de cationes octaédricos próxima a 4 y Al ligeramente menor que Mg, mientras que las muestras BUH, LEB y TEM se clasifican como de Tipo IV o palygorskitas aluminicas por tener menor contenido octaédrico y Al>Mg.

La clasificación de las muestras en estas diferentes tipologías, en función de su composición química, puede observarse claramente a través de una simple proyección de contenido tetraédrico versus contenido octaédrico (Fig.3.85). Las muestras clasificadas dentro del Tipo III presentan un contenido octaédrico claramente superior a 4 cationes octaédricos, como se había dicho anteriormente. Las muestras clasificadas como de Tipo II presentan menos de 4 cationes octaédricos y más de 8 cationes tetraédricos. Finalmente, las muestras clasificadas como de Tipo IV presentan menos de 4 cationes octaédricos y exactamente 8 cationes tetraédricos.

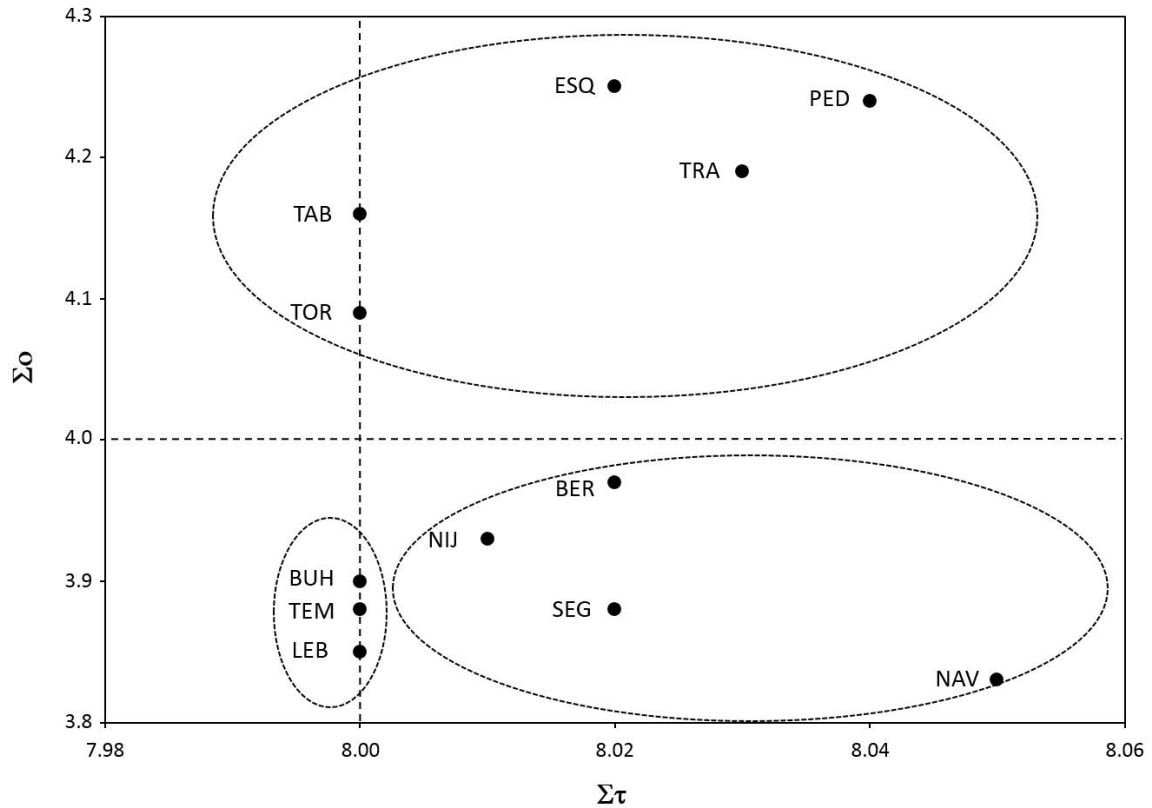


Fig.3.85. Representación del número de cationes octaédricos versus número de cationes tetraédricos de las palygorskitas estudiadas.

Las diferencias en el radio iónico producen variaciones en el espaciado interplanar de algunas familias de planos. Esto posibilita que, a través de los diagramas de Rayos-X, se pueda calcular el contenido de la capa octaédrica utilizando las siguiente fórmulas (Suárez *et al.*, 2007):

$${}^{\text{VI}}\text{Al} = 49.1617 - 7.4401 d_{200} \quad (1)$$

$$\text{OV} = 24.0047 - 3.6065 d_{200} \quad (2)$$

siendo OV el número de posiciones octaédricas vacantes. El contenido en Al^{3+} octaédrico se ha calculado para todas las muestras utilizando la fórmula (1), para lo cual hay que medir el espaciado de la reflexión 200. En la Fig.3.86 se puede observar la comparación del valor de Al^{3+} octaédrico medido a través de AEM y el calculado a través de la fórmula. Hay un alto grado de acuerdo entre ambos datos para todas las muestras, exceptuando el caso de la muestra PED.

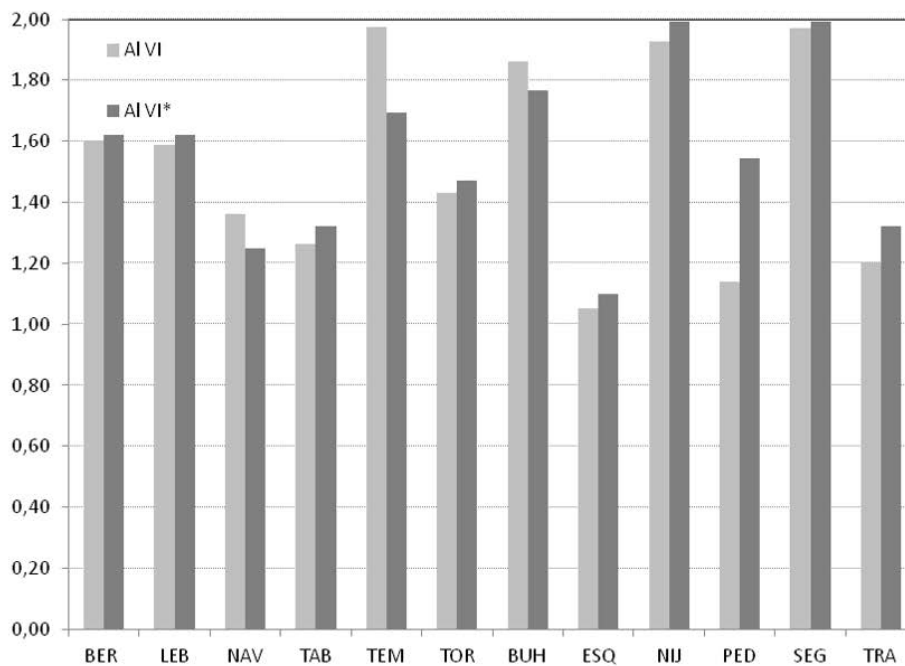


Fig.3.86. Número de Al octaédrico obtenidos mediante AEM (AIVI) y número de cationes octaédricos de Al calculados mediante la fórmula (1) (AIVI*).

Utilizando los resultados de las fórmulas estructurales de las palygorskitas analizadas, se ha realizado una matriz de correlación considerando dichos resultados frente a los espaciados reticulares, intensidades relativas y relación de intensidades relativas mencionados previamente en el apartado de difracción de Rayos-X (Tabla 3.22) con la intención de comparar el efecto del contenido de los distintos cationes en los parámetros de celda de la palygorskita.

Fijándonos en los espaciados reticulares, se puede observar que el K^+ , presente como catión de cambio, presenta un coeficiente de correlación significativo con el espaciado de la reflexión 040. Esto indica que la presencia de dicho catión está relacionada principalmente con el eje b de la palygorskita. Esto puede ser debido a que a mayor contenido en polisomas de sepiolita en el mineral b_0 es mayor, como es lógico, y el tamaño de algunos túneles y canales zeolíticos también por lo que la cantidad de cationes de cambio que pueden alojarse en dichos espacios es mayor. La correlación significativa negativa más importante que se observa es la existente entre el valor de la reflexión 200 y el

Al³⁺ octaédrico. Dicha correlación ratifica la fórmula de Suárez *et al.* (2007) empleada anteriormente para el cálculo teórico del Al³⁺ octaédrico presente en las muestras estudiadas, ya que a valores mayores de espaciados de la reflexión 200 hay un menor contenido en dicho catión octaédrico.

		I ₁₁₀	I ₂₀₀	I ₀₄₀	I ₃₁₀	d ₁₁₀	d ₂₀₀	d ₀₄₀	d ₃₁₀	R ₁₁₀ / 200	R ₁₁₀ / 040	R ₁₁₀ / 310	R ₃₁₀ / 040
Si ⁴⁺	Correlación de Pearson	.460	.492	-.106	.371	.019	-.099	-.341	.062	-.536	.605*	.115	.744**
	Sig. (bilateral)	.133	.104	.743	.235	.954	.761	.278	.847	.072	.037	.722	.005
IVAl ³⁺	Correlación de Pearson	-.511	-.556	.014	-.448	-.060	.113	.297	-.068	.552	-.499	-.021	-.693*
	Sig. (bilateral)	.089	.061	.966	.144	.853	.726	.348	.834	.063	.099	.947	.012
Στ	Correlación de Pearson	.144	.071	-.284	-.068	-.083	.005	-.303	-.030	.000	.677*	.493	.473
	Sig. (bilateral)	.654	.825	.371	.833	.799	.989	.338	.926	1.000	.016	.103	.121
VIAl ³⁺	Correlación de Pearson	-.270	-.150	.255	-.022	-.448	-.678*	-.175	-.543	.083	-.615*	-.461	-.399
	Sig. (bilateral)	.396	.641	.423	.945	.145	.015	.587	.068	.797	.033	.131	.199
Fe ³⁺	Correlación de Pearson	-.440	-.520	-.043	-.367	.222	.404	.540	.365	.687*	-.521	.021	-.691*
	Sig. (bilateral)	.153	.083	.894	.240	.488	.193	.070	.243	.014	.083	.948	.013
Mg ²⁺	Correlación de Pearson	.384	.327	-.228	.148	.285	.426	-.080	.333	-.396	.750**	.376	.626*
	Sig. (bilateral)	.218	.299	.475	.646	.369	.168	.806	.290	.203	.005	.228	.029
Σo	Correlación de Pearson	.262	.246	-.242	.079	.234	.382	-.074	.332	-.419	.645*	.301	.518
	Sig. (bilateral)	.411	.442	.448	.808	.464	.221	.820	.291	.175	.024	.342	.085
Ca ²⁺	Correlación de Pearson	-.180	-.323	-.068	-.250	-.066	.131	.086	-.070	.527	-.102	.128	-.243
	Sig. (bilateral)	.575	.306	.834	.434	.838	.684	.789	.829	.079	.753	.691	.446
K ⁺	Correlación de Pearson	-.509	-.573	-.136	-.516	.321	.404	.620*	.246	.491	-.535	.065	-.741**
	Sig. (bilateral)	.091	.051	.673	.086	.309	.193	.032	.441	.105	.073	.841	.006
Na ⁺	Correlación de Pearson	-.045	.047	.201	.051	-.433	-.573	-.447	-.736**	-.111	-.112	-.168	.003
	Sig. (bilateral)	.890	.885	.531	.874	.159	.051	.145	.006	.731	.729	.601	.993

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

* . La correlación es significativa en el nivel 0,05 (bilateral).

Tabla 3.22. Matriz de correlación considerando los análisis químicos puntuales, intensidades (I), espaciados reticulares (d) y relaciones de intensidades (R) de las reflexiones 110, 200, 040 y 310 de la palygorskita.

Finalmente, se observa otra correlación significativa negativa entre el Na^+ y el valor del espaciado de la reflexión 310.

Respecto a las intensidades de las reflexiones, ninguno de los cationes que de las palygorskitas analizadas presenta un coeficiente de correlación significativo con ellas. Sin embargo, si se presta atención a las diferentes relaciones de intensidad calculadas, sí que se pueden observar correlaciones significativas. Este es el caso de la relación $R_{110 / 200}$, la cual se correlaciona significativamente con el Fe^{3+} octaédrico. La relación $R_{110 / 040}$ se correlaciona significativamente con el Si^{4+} , con el Mg^{2+} y con el contenido total de cationes tanto tetraédricos como octaédricos. Esta misma relación de intensidad ($R_{110 / 040}$) se correlaciona significativamente de manera negativa con el Al^{3+} octaédrico. La relación $R_{310 / 040}$ también presenta correlaciones significativas positivas con el Si^{4+} y el Mg^{2+} , así como correlaciones significativas negativas con el Al^{3+} tetraédrico, el Fe^{3+} octaédrico y el K^+ interlaminaar. Es interesante ver cómo, pese a que las intensidades no se vean afectadas directamente por el contenido en determinados cationes, las relaciones entre ciertas reflexiones sí que parecen estarlo. Todas estas correlaciones anteriormente referidas confirman la existencia de distintos términos intermedios de la serie polisomática sepiolita-palygorskita. A mayor contenido en Mg, menor en Al, menor de Si, mayor proporción de sepiolita por lo que, como ya se ha dicho, el parámetro b_0 será mayor y las relaciones de intensidades con $0k0$ en el denominador mayores.

3.5.4. Propiedades de superficie

Las propiedades de superficie de las diferentes palygorskitas estudiadas se midieron a través de adsorción – desorción de N_2 . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.23.

Las isothermas de adsorción de N_2 obtenidas de todas las muestras se clasifican dentro del tipo II, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Thommes *et al.*, 2015), debido a que no presentan adsorciones límite a presiones relativas cercanas a 1. Todas las isothermas presentan curvas de histéresis de tipo H3 – H4, las cuales indican la presencia de micro, meso y macroporos, es decir, dentro de todos los rangos posibles de porosidad.

Muestra	SSA _{BET} (m ² g ⁻¹)	SSA _{Ext} (m ² g ⁻¹)	SSA _{μp} (m ² g ⁻¹)
BER	168	92	76
BUH	117	97	20
ESQ	263	153	110
LEB	150	123	27
NAV	40	34	6
NIJ	125	78	47
PED	30	26	4
SEG	173	120	53
TAB	52	39	13
TEM	177	149	29
TOR	105	51	54
TRA	251	143	94

Tabla 3.23. Datos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción – desorción de N₂. SSA_{BET}: superficie específica obtenida a través del método BET; SSA_{Ext}: superficie externa obtenida a través del método t; SSA_{μp}: área de microporos obtenida a través del método t.

Las superficies específicas obtenidas varían entre 30 m²g⁻¹ y 263 m²g⁻¹, en las muestras PED y ESQ respectivamente. Es evidente que la presencia de diferentes impurezas dentro de las muestras influye en los valores totales de la SSA, dependiendo de la naturaleza y cantidad de las mismas. Las muestras con mayor contenido en impurezas (PED, TAB y NAV) son un claro ejemplo, ya que tienen los valores más bajos de SSA. Sin embargo, estos valores presentan una gran variación incluso para muestras con contenidos semejantes de palygorskita. Las muestras NAV, TEM y TOR muestran un contenido semejante de palygorskita, representando esta un ~75%, mientras que su SSA es de 40, 105 y 170 m²g⁻¹ respectivamente. Esto mismo se observa en las muestras más puras (BUH, ESQ, NIJ, SEG y TRA), con contenidos en palygorskita superiores al 95%, y cuyos valores de SSA varían entre 117 y 263 m²g⁻¹. Las diferencias de la SSA para contenidos minerales semejantes indican, al igual que en las sepiolitas turcas estudiadas, que diversos factores como la textura y la cristalografía juegan un papel importante en las propiedades de superficie.

Hay un gran número de referencias bibliográficas sobre los valores de la SSA de la palygorskita. Los menores valores encontrados en la literatura indican una SSA de $48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Rusmin *et al.*, 2016) y de $49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Islem *et al.*, 2016), siendo dolomita la principal impureza en ambos casos. El valor más elevado de SSA de la palygorskita encontrado en la literatura es de $268 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, obtenido mediante el estudio de una palygorskita rusa, cuya localización es desconocida, por Rusek *et al.* (2009). La mayor parte de las palygorskitas presentan unos valores de SSA comprendidos entre $100 - 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, siendo diversos los factores que influyen en la misma. Las impurezas presentes en las muestras suelen ser cuarzo, feldespatos y carbonatos, los cuales no contribuyen a un aumento de la SSA, pero también pueden tratarse de otras arcillas tales como sepiolita y esmectitas, que sí contribuyen al aumento de esta propiedad. La textura juega un papel importante en las propiedades de superficie (Suárez y García-Romero, 2012), tal como se ha indicado anteriormente, por lo que siempre hay que tenerla en cuenta.

Aparte de los aspectos intrínsecos a las muestras como las impurezas, composición y textura, las cuales pueden variar incluso para muestras tomadas dentro del mismo yacimiento, hay que considerar que el pretratamiento ya sea la pulverización, la desgasificación, etc... ha de ser tenido en cuenta. La palygorskita de Hudson (Australia) tiene unos valores de SSA de 87 y $48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Liu *et al.*, 2016; Rusmin *et al.*, 2016, respectivamente) y la palygorskita de Jiangsu (China) de 216 y $138 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Xu *et al.*, 2011; Shi *et al.*, 2016, respectivamente), siendo estas diferencias posiblemente originadas por las diferencias en el pretratamiento. Un claro ejemplo es la palygorskita de Torrejón el Rubio en la cual se observa un valor de la SSA de $105 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mientras que otros autores indican valores de 146 y $112 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Galan, 1996; Lindgreen *et al.*, 2008, respectivamente). La influencia del pretratamiento de las muestras fue observada por Liu *et al.* (2012), los cuales obtuvieron valores entre 153 y $215 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en función del tiempo de molido al cual se sometieron las muestras. En lo concerniente a las muestras de palygorskitas españolas estudiadas aquí, el pretratamiento realizado fue idéntico en todas ellas, por lo que las diferencias observadas dependen únicamente de su mineralogía, textura y cristalquímica.

El área de microporos y la superficie externa obtenidas varían, al igual que la SSA, para las diferentes muestras estudiadas, siendo el área de microporos inferior a la superficie externa en todos los casos. Los valores más altos de área de microporos encontrados en la bibliografía son de la palygorskita de Anhui (China), con valores de 94 y 84 m^2g^{-1} (Liu *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2015, respectivamente). Los valores de área de microporos en las muestras ESQ y TRA son mayores, con valores de 110 y 94 m^2g^{-1} , respectivamente. Estas muestras son palygorskitas magnésicas, con una composición intermedia en la serie polisomática continua sepiolita – palygorskita (Suárez y García-Romero, 2011, 2013), por lo que la presencia de polisomas de sepiolita implica la presencia de canales intracrystalinos de un mayor tamaño que si únicamente se tratase de polisomas de palygorskita. Esto causa que la accesibilidad a dichos canales por parte de las moléculas de N_2 sea mayor, dando valores de microporosidad estructural mayor. Al igual que al hablar de la SSA, hay que destacar que la presencia de estos canales no es el único origen de la microporosidad de la palygorskita, sino que la textura de las muestras es importante. Un ejemplo de esto es la presencia de microporos interfibra en haces de fibras cuasi paralelas (Suárez y García-Romero, 2012), como es el caso de las muestras TOR y BER, que presentan unos valores de área de microporos elevados.

Al igual que se hizo con los análisis de cristalografía, se ha realizado una matriz de correlación considerando los valores de superficie específica obtenidos (superficie específica, superficie externa y área de microporos) respecto a los datos obtenidos mediante difracción de Rayos-X (Tabla 3.24). Esta tabla permite observar que únicamente el espaciado de la reflexión 110 se correlaciona significativamente con los valores de superficie específica, por lo que a mayores valores de dicha reflexión, mayores serían los valores de superficie específica de las muestras de palygorskita. El valor del espaciado de esta reflexión también presenta una correlación positiva, con coeficientes superiores a 0.5 respecto a la superficie externa así como al área de microporos, lo cual apunta a una relación entre las propiedades de superficie y el espaciado interplanar. Esta interpretación coincide con lo planteado anteriormente respecto al mayor valor de área de microporos de las muestras

ESQ y TRA, ya que los mayores valores de espaciado de la reflexión 110 implican unos canales intracristalinos de mayor tamaño. Cuanto mayor es la proporción de polisomas de sepiolita mayor es la accesibilidad de N₂ y por tanto más altos son los valores obtenidos de las propiedades de superficie.

		d₁₁₀	d₂₀₀	d₃₄₀	d₃₁₀
SSA_{BET}	Correlación de Pearson	.604*	.259	.295	.326
	Sig. (bilateral)	.038	.417	.352	.301
SSA_{Ext}	Correlación de Pearson	.551	.238	.395	.232
	Sig. (bilateral)	.064	.456	.203	.469
SSA_{μp}	Correlación de Pearson	.529	.222	.102	.343
	Sig. (bilateral)	.077	.489	.752	.276

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

* . La correlación es significativa en el nivel 0,05 (bilateral).

Tabla 3.24. Matriz de correlación de SSA_{BET} (superficie específica obtenida a través del método BET), SSA_{Ext} (superficie externa obtenida a través del método t), SSA_{μp} (área de microporos obtenida a través del método t) y de los espaciados de las reflexiones 110, 040 y 310 de la palygorskita.

3.5.5. Conclusiones

Las muestras de palygorskita estudiadas se formaron en diferentes ambientes (sedimentario, hidrotermal y en planos de falla), lo cual condiciona la presencia de determinadas impurezas dentro de las muestras. Las impurezas identificadas consisten principalmente en cuarzo y en carbonatos, aunque la presencia de feldespatos, illita, sepiolita y esmectita también es frecuente.

Cristaloquímicamente, las muestras presentan una gran variabilidad con respecto a la fórmula ideal de la palygorskita, variando entre palygorskitas magnésicas y palygorskitas aluminicas. Estas diferencias son observables inclusive entre muestras cuyas génesis son semejantes.

El análisis estadístico de las medidas hechas sobre las reflexiones 110, 200, 040 y 310 de la palygorskita permiten observar una serie de correlaciones

significativas entre los valores de determinados espaciados y el contenido en determinados cationes, tal y como es el caso de la reflexión 200, correlacionada de manera inversa con el contenido en Al^{3+} octaédrico. Pese a que ninguna intensidad relativa se correlaciona con ningún catión, ciertas relaciones de intensidades relativas sí que lo hacen. Esto es importante, ya que dichas relaciones de intensidad pueden suministrar información respecto a la composición química de la palygorskita.

El tamaño de fibra de todas las muestras estudiadas está comprendido generalmente entre 1 y 10 μm . Sin embargo, las muestras formadas por procesos hidrotermales presentan unas longitudes mucho mayores que el resto, superando las 10 μm , así como una morfología mucho más curvada que las fibras del resto de las muestras estudiadas.

La superficie específica varía ampliamente, estando comprendidos sus valores entre 30 m^2g^{-1} y 263 m^2g^{-1} . Las propiedades de superficie no dependen únicamente de las impurezas de las muestras, sino que la textura y la cristalografía juegan un papel importante. La variabilidad textural de las muestras está condicionada por sus condiciones de génesis, las cuales originan palygorskitas con diferentes características (longitud de fibra, curvatura, grado de agregación y compactación, porosidad), repercutiendo directamente en sus propiedades físico – químicas. Las palygorskitas magnéticas son las que presentan valores mayores de superficie específica, debido a la presencia de polisomas de sepiolita intercrecidos con los de palygorskita. La mayor superficie específica en estas muestras (palygorskitas magnéticas) se justifica debido a que los canales de la sepiolita presentan una anchura mayor que los de la palygorskita, contribuyendo a un aumento en la microporosidad y a una mayor accesibilidad del N_2 .

El análisis estadístico de los valores correspondientes a los resultados de los análisis químicos puntuales y los valores de superficie específica muestran que no hay correlación entre la composición química y los valores de superficie. Sin embargo, el análisis estadístico realizado entre los valores de espaciados de las reflexiones 110, 200, 040 y 310 y los valores de superficie específica muestran una correlación significativa entre el espaciado de la reflexión 110 y la superficie específica. Esto indica unos mayores valores de superficie específica

cuando el valor de la reflexión 110 es mayor, lo cual concuerda con las interpretaciones realizadas de mayores valores de superficie específica cuando hay presencia de polisomas de sepiolita.

4. CONCLUSIONES GENERALES

4. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se han abordado distintos problemas relacionados con las arcillas magnésicas: la estructura cristalina de la palygorskita, la génesis de bentonitas en la Cuenca del Tajo y su posible prospección mediante Teledetección utilizando espectroscopía VNIR – SWIR, y finalmente, la caracterización y estudio de propiedades de sepiolitas y palygorskitas. En todos y cada uno de ellos, por separado, se puede profundizar y constituir por si solos un objetivo de tesis doctoral, pero en este caso se ha pretendido realizar un acercamiento a distintas problemáticas y métodos de estudio de este grupo de minerales industriales.

El estudio en detalle de la estructura de la palygorskita mediante difracción de Rayos-X con radiación de sincrotrón, tanto para difracción de polvo como para difracción de fibra orientada, y su comparación con las simulaciones de los patrones de difracción teóricos, tanto en 2D como en 1D, permite observar una serie de diferencias importantes. Estas diferencias se manifiestan principalmente por la presencia de unas reflexiones no identificadas en los patrones experimentales que no aparecen en los calculados, pudiendo observarse en las imágenes en 2D de microdifracción de fibra orientada que se localizan en el plano $hk1$, indicando que son originadas por la palygorskita y no por la presencia de ninguna de las impurezas identificadas. Así mismo, se observa la inversión de las intensidades relativas de diferentes reflexiones en los resultados experimentales frente a las teóricas que debieran manifestar. Las discrepancias identificadas entre los resultados experimentales y las simulaciones teóricas ponen de manifiesto la necesidad de profundizar aún más en el conocimiento de la estructura de este mineral.

El estudio realizado sobre la génesis de bentonitas de la Cuenca del Tajo, abordado principalmente mediante el estudio geoquímico y de biomarcadores, ha permitido definir cuatro asociaciones minerales diferentes: bentonítica, carbonatada, illítica y arenosa. La geoquímica permite observar que tanto la asociación illítica como la arenosa tienen un carácter eminentemente detrítico, mientras que la carbonatada presenta un carácter autigénico. La asociación bentonítica presenta un mayor carácter detrítico en el caso de las *arcillas verdes* y un mayor carácter autigénico en el de las *arcillas rosas*. El tratamiento

estadístico de los análisis químicos permite correlacionar el MgO y el F con las esmectitas autigénicas y el MnO, CaO y Sr con los carbonatos autigénicos, mientras que el resto de los elementos analizados se correlacionan con una génesis detrítica. La mayor diferencia entre *arcillas verdes* y *rosas* se observa en el contenido en LILE, REE y en los otros elementos trazas analizados, ya que permiten una clara separación entre ellas, indicando, como se ha dicho, un mayor carácter detrítico para las *arcillas verdes*. El estudio de los biomarcadores permite identificar el origen de la materia orgánica presente en las muestras, siendo esta tanto de origen terrestre como de origen acuático. Sin embargo, estos análisis no permiten determinar claramente el origen de los diferentes materiales analizados, ya que muestras pertenecientes a las mismas asociaciones minerales se interpretan de manera diferente, debido a la posible influencia de los procesos postsedimentarios que dieron lugar a la degradación de la materia orgánica. Los biomarcadores, en el caso de las *arcillas rosas* muestran una tendencia acorde a las interpretaciones de los datos geoquímicos, indicando un medio reductor. La combinación de los análisis geoquímicos y de biomarcadores ha permitido aumentar el conocimiento sobre la génesis de estas bentonitas, pese a que siguen existiendo diversos interrogantes en la Cuenca del Tajo tales como el origen del MgO y del F que dio lugar a la génesis de las arcillas magnésicas, así como el papel que juega la materia orgánica en su formación.

El estudio espectroscópico VNIR – SWIR de muestras superficiales de la Cuenca del Tajo se realizó para analizar la viabilidad de la prospección de esmectitas trioctaédricas en el área de estudio y de la realización de cartografía de detalle mediante técnicas de teledetección. Los resultados de los análisis espectroscópicos permitieron realizar una clasificación en grupos y subgrupos de acuerdo a la morfología de sus espectros, que están condicionados por su composición mineral. Estos grupos y subgrupos corresponden a distintas asociaciones minerales cuya composición mineralógica promedio presenta un alto grado de acuerdo respecto a la cartografía geológica, posibilitando su asignación a las diferentes unidades estratigráficas muestreadas. Puesto que un espectro corresponde a un pixel en una imagen de Teledetección, y cada espectro se puede asignar a una mineralogía promedio, los resultados obtenidos

en este estudio muestran que la clasificación espectral de las imágenes permitirá el análisis y clasificación de las mismas en términos de composición mineralógica. Ello posibilitará la realización de cartografía litológica de detalle (tanto como permita la resolución espacial de la imagen) y la prospección de arcillas especiales en la zona de estudio.

La caracterización mineralógica y de propiedades de superficie de sepiolita – palygorskita realizada con sepiolitas provenientes de la Cuenca de Polatli (Turquía) y palygorskitas procedentes de diferentes puntos de la geografía española indica que la presencia de impurezas en las muestras influye, obviamente, en la superficie específica y el resto de las propiedades texturales de estos minerales, pero no justifica las importantes diferencias observadas. La textura de las diferentes muestras influye en la superficie específica y microporosidad, principalmente si la disposición de las fibras genera microporosidad. Finalmente, otro de los factores que determina ampliamente las propiedades de superficie de la sepiolita y de la palygorskita, es la presencia de intercrecimientos de sepiolita en palygorskita y viceversa, es decir que la muestra estudiada corresponda a un término intermedio de la serie sepiolita-palygorskita. Estos intercrecimientos, los cuales son deducibles mediante difracción de Rayos-X y los análisis cristaloquímicos, afectan notablemente tanto a la microporosidad estructural correspondiente a los túneles intracristalinos, como a la superficie externa relacionada con los canales superficiales, ya que ambas son mayores para los polisomas de sepiolita debido a su mayor tamaño en comparación con los de palygorskita.

4. GENERAL CONCLUSIONS

4. GENERAL CONCLUSIONS

In this work, different problems regarding Mg-rich clays have been approached: the crystalline structure of palygorskite, the genesis of magnesian bentonites in the Tajo Basin and their possible prospection through remote sensing techniques using VNIR – SWIR spectroscopy and, finally, the characterization and study of properties of sepiolite and palygorskite. In each and every one of them, a deepening in their knowledge can be made, constituting by themselves an objective for a Ph.D. Thesis, but in this case an approach to the different problems and methods of study of this group of industrial minerals has been made.

The study in detail of the structure of palygorskite through X-Ray diffraction using synchrotron radiation, both for powder and oriented fiber diffraction, and the comparison of the experimental data with theoretical simulations of the X-Ray diffraction patterns, both in 2D and 1D, allows to observe several important differences. These differences consist mainly of unidentified reflections observed at the experimental 2D microdiffraction patterns of the oriented fiber at the $hk1$ plane, indicating that they are originated by palygorskite and not by the presence of the identified impurities, which are not present at the theoretical simulations. The inversion of the relative intensities of different reflections in comparison with their theoretical values is also observed in the experimental results. These discrepancies observed between the experimental results and the theoretical simulations show the necessity of deepening even more in the knowledge of the structure of this mineral.

The study performed regarding the genesis of bentonites of the Tajo Basin, mainly performed through geochemical and biomarker analyses, allowed to determine four different mineralogical associations: bentonitic, carbonatic, illitic and sandy. The geochemistry allows to observe that the illitic and sandy associations have a detrital character while the carbonatic association has an authigenic character. The bentonitic association has a more detrital character in the case of the *green clays* and a more authigenic character in the case of *pink clays*. The statistical treatment of the chemical analyses allow to correlate MgO and F with the authigenic smectites and MnO, CaO and Sr with the authigenic

carbonates, while the rest of the elements analyzed correlate with a detrital genesis. The greatest difference between *green clays* and *pink clays* is observed in the concentration of LILE, REE and the other trace elements analyzed, which allow a clear differentiation and implying, as it has been previously said, a more detrital character of the *green clays*. The study of the biomarkers allows the identification of the origin of the organic matter present within the samples, being both of terrestrial and aquatic origin. However, these analyses do not allow to clearly identify the origin of the different materials analyzed, since samples belonging to the same mineralogical associations are interpreted in a different way, possibly due to the influence of postsedimentary processes which lead to the degradation of the organic matter. Biomarkers, in the case of the *pink clays*, show an according tendency with the interpretation of the geochemical data, which indicate a reductive environment. The combination of geochemical and biomarker analyses has allowed to increase the knowledge on the genesis of these bentonites, although several questions on the Tajo Basin still exist, such as the origin of MgO and F which lead to the genesis of magnesian clays and the role that organic matter played in their formation.

The VNIR – SWIR spectroscopic study of superficial samples of the Tajo Basin was performed in order of analyzing the viability of prospecting trioctahedral smectites and the performance of a detailed mapping of the area of study through remote sensing techniques. The results of the spectroscopic analyses allows to perform a classification of the samples in groups and subgroups according to the morphology of their spectra, which are marked by their mineralogical composition. These groups and subgroups correspond to different mineralogical associations whose mean mineralogical composition show a high degree of agreement respect to the geological cartography of the area, enabling their assignation to the different stratigraphic units sampled. Considering that each spectrum corresponds to a pixel in a remote sensing image and that each spectrum can be assigned to a mean mineralogy, the results obtained in this study show that the spectral classification of the images will allow their analysis and classification in terms of mineralogical composition. This will allow to perform a detailed lithological mapping (depending on the

spatial resolution of the images) and the prospection of magnesian clays in the area of study.

The characterization of the mineralogical and surface properties of sepiolite – palygorskite performed using sepiolites from the Polatli Basin (Turkey) and palygorskites from different locations of the Spanish geography point to the fact that impurities play an obvious role in the specific surface and the rest of the textural properties of these minerals but does not explain the observed differences. The texture of the different samples influences the specific surface and the microporosity, mainly if the disposition of the fibers generates microporosity. Finally, other of the factors that widely determines the surface properties of sepiolite and palygorskite is the presence of intergrowths of sepiolite within palygorskite and vice versa, therefore, having an intermediate term of the sepiolite – palygorskite polysomatic series. These intergrowths, which are inferable through X-Ray diffraction and crystallochemical analyses, affect notably both the structural microporosity originated due to the intracrystalline tunnels and the external surface originated by the superficial channels, since both of them are higher for sepiolite polysomes due to their higher size in comparison with palygorskite polysomes.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Abdul-Latif, N., y Weaver, C.E. (1969): Kinetics of acid-dissolution of palygorskite (attapulgite) and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 169–178.
- Alberdi Alonso, M.T., Hoyos Gómez, M., Junco Aguado, F., López Martínez, N., Morales, J., Sesé, C., y Soria, D. (1983): Biostratigraphie et evolution sedimentaire du Neogene continental de l'aire de Madrid. Pp. 15–18 in: *Interim Colloquium on Mediterranean Neogene Continental Paleoenvironments and Paleoclimatic Evolution*, R.C.M.N.S. Montpellier.
- Alietti, A., y Mejsner, J. (1980): Structure of a talc/saponite mixed-layer mineral. *Clays and Clay Minerals*, **28**, 388–390.
- Alonso-Zarza, A.M., Calvo, J.P., y García del Cura, M.A. (1992a): Palustrine sedimentation and associated features—grainification and pseudo-microkarst—in the Middle Miocene (intermediate unit) of the Madrid Basin, Spain. *Sedimentary Geology*, **76**, 43–61.
- Alonso-Zarza, A.M., Wright, V.P., Calvo, J.P., y García del Cura, M.A. (1992b): Soil-landscape and climatic relationships in the middle Miocene of the Madrid Basin. *Sedimentology*, **39**, 17–35.
- Alonso-Zarza, A.M., Calvo, J.P., y García Del Cura, M.A. (1993): Paleogeomorphological controls on the distribution and sedimentary styles of alluvial systems, Neogene of the NE of the Madrid Basin (Central Spain). Pp. 277–292 in: *Alluvial Sedimentation* (M. Marzo y C. Puigdefábregas, editores). Special Publication of the International Association of Sedimentologists, 17, Blackwell, Oxford.
- Alonso-Zarza, A.M., Calvo, J.P., Silva, P.G., y Torres, T. (2004): Cuenca del Tajo. Pp. 556–561 in: *Geología de España* (J.A. Vera, editor). SGE-IGME, Madrid.
- Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A., y Aparicio, P. (2011): Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. *Development in Clay Science*, **3**, 281–298.

- Alvaro, M., Capote, R., y Vegas, R. (1979): Un modelo de evolución geotectónica para la Cadena Celtibérica. *Acta Geologica Hispanica*, **14**, 172–177.
- Aoki, S., Kohyama, N., y Hotta, H. (1996): Hydrothermal clay minerals found in sediment containing yellowish-brown material from the Japan Basin. *Marine Geology*, **129**, 331–336.
- Aparicio Yagüe, A., Barrera Morata, J.L., Caraballo y Ortega, J.M., Peinado Moreno, M., y Tíñao Alcocer, J.M. (1975): Los materiales graníticos hercínicos del Sistema Central Español. *Memorias del I.G.M.E.*, **88**, 145 pp.
- Armenteros, I., Bustillo, M.A., y Blanco, J.A. (1995): Pedogenic and groundwater processes in a closed Miocene basin (northern Spain). *Sedimentary Geology*, **99**, 17–36.
- Armijo, F., Maraver, F., Pozo, M., Carretero, M.I., Armijo, O., Fernández-Torán, M.Á., Fernández-González, M.V., y Corvillo, I. (2016): Thermal behaviour of clays and clay-water mixtures for pelotherapy. *Applied Clay Science*, **126**, 50–56.
- Arning, E.T., Birgel, D., Schulz-Vogt, H.N., Holmkvist, L., Jørgensen, B.B., Larson, A., y Peckmann, J. (2008): Lipid Biomarker Patterns of Phosphogenic Sediments from Upwelling Regions. *Geomicrobiology Journal*, **25**, 69–82.
- Arribas, M.E. (1986): Estudio litoestratigráfico de una unidad de edad Paleógena. Sector N de la cuenca terciaria del Tajo (provincia de Guadalajara). *Estudios Geológicos*, **42**, 103–116.
- Artioli, G. y Galli, E. (1994): The Crystal Structures of Orthorhombic and Monoclinic Palygorskite. *Materials Science Forum*, **166–169**, 647–652.
- Artioli, G., Galli, E., Burattini, E., Cappuccio, G., y Simeoni, S. (1994): Palygorskite from Bolca, Italy - A characterization by high-resolution synchrotron-radiation powder diffraction and computer modeling. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte*, 217–229.

- Asutay, H.J., Küçükyaman, A., y Gözler, M.Z. (1989): Dağköplü (Eskişehir kuzeyi) ofiyolit karmaşığının stratigrafisi, yapısal konumu ve kmülatların petrografisi. *MTA Dergisi*, **109**, 1–8.
- Bailey, S.W., Brindley, G.W., Johns, W.D., Martin, R.T., y Ross, M. (1971): Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clays and Clay Minerals*, **19**, 129–132.
- Bailey, S.W. (1980). Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist*, **65**, 1–7.
- Balci, S. (1999): Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite. *Clay Minerals*, **34**, 647–655.
- Baldermann, A., Mavromatis, V., Frick, P.M., y Dietzel, M. (2018): Effect of aqueous Si/Mg ratio and pH on the nucleation and growth of sepiolite at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **227**, 211–226.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., y Halenda, P.P. (1951): The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, **73**, 373–380.
- Bellanca, A., Calvo, J.P., Censi, P., Neri, R., y Pozo, M. (1992): Recognition of lake-level changes in Miocene lacustrine units, Madrid Basin, Spain. Evidence from facies analysis, isotope geochemistry and clay mineralogy. *Sedimentary Geology*, **76**, 135–153.
- Bellanca, A., Karakaş, Z., Neri, R., y Varol, B. (1993): Sedimentology and isotope geochemistry of lacustrine dolomite-evaporite deposits and associated clays (Neocene, Turkey): environmental implication. *Mineralogica et Petrographica Acta*, **36**, 245–264.
- Bellmann, B., Muhle, H., y Ernst, H. (1997): Investigations on health-related properties of two sepiolite samples. *Environmental Health Perspectives*, **105**, 1049–1052.

- Ben Dor, E., Ong, C., y Lau, I.C. (2015): Reflectance measurements of soils in the laboratory: Standards and protocols. *Geoderma*, **245–246**, 112–124.
- Benayas, J., Pérez Mateos, J., y Riba, O. (1960): Asociaciones de minerales detríticos en los sedimentos de la Cuenca del Tajo. *Anales de edafología y agrobiología*, **11**, 633–670.
- Bennour, A., Mahmoudi, S., Srasra, E., Hatira, N., Boussen, S., Ouaja, M., y Zargouni, F. (2015): Identification and traditional ceramic application of clays from the Chouamekh region in south-eastern Tunisia. *Applied Clay Science*, **118**, 212–220.
- Birsoy, R. (2002): Formation of sepiolite–palygorskite and related minerals from solution. *Clays and Clay Minerals*, **50**, 736–745.
- Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., y Brown, A.J. (2008): Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentine, chlorites and micas. *Clay Minerals*, **43**, 35–54.
- Blumstein, A. (1961): Etude des Polymérisations en Couche Adsorbée. 1. *Bulletin de la Société Chimique de France*, **5**, 899–906.
- Blumstein, A. (1965): Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of clay-polymer complex. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, **3**, 2653–2664.
- Bonatti, E. y Joensuu, O. (1968): Palygorskite from Atlantic deep sea sediments. *American Mineralogist*, **53**, 925–983.
- Botha, G.A., y Hughes, J.C. (1992): Pedogenic palygorskite and dolomite in a late Neogene sedimentary succession, northwestern Transvaal, South Africa. *Geoderma*, **53**, 139–154.
- Bouna, L., Rhouta, B., Maury, F., Jada, A., Senocq, F., y Lafont, M.C. (2014): Photocatalytic activity of TiO₂ / stevensite nanocomposites for the removal of Orange G from aqueous solutions. *Clay Minerals*, **49**, 417–428.

- Bourbonniere, R.A. y Meyers, P.A. (1996): Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography*, **41**, 352–359.
- Boyes, R.G.H. (1972): Uses of bentonites in civil engineering. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers*, **52**, 25–37.
- Boynton, W.V. (1984): Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. Pp. 63–114 in: *Developments in Geochemistry* (P. Henderson, editor). Elsevier.
- Bradley, W.F. (1940): The structural scheme of attapulgite. *American Mineralogist*, **25**, 405–410.
- Brauner, K. y Preisinger, A. (1956): Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **6**, 120–140.
- Bray, E. y Evans, E. (1961): Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **22**, 2–15.
- Brell, J.M., Doval, M., y Caramés, M. (1985): Clay mineral distribution in the evaporitic Miocene sediments of the Tajo Basin, Spain. *Mineralogica et Petrografica Acta*, **29**, 267–276.
- Brindley, G.W., Bish, D.L., y Wan, H.M. (1977): The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. *Mineralogical Magazine*, **41**, 443–452.
- Brindley, G.W., y Brown, G. (1980): *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, Colchester and London, 539 pp.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., y Teller, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309–319.

- Bukas, V.J., Tsampodimou, M., Gionis, V., y Chryssikos, G.D. (2013): Synchronous ATR infrared and NIR-spectroscopy investigation of sepiolite upon drying. *Vibrational Spectroscopy*, **68**, 51–60.
- Bustillo, M.A. y Capitán, J. (1990): Secuencias ópalo-arcillosas en zonas de borde de lago (Vicálvaro, Cuenca del Tajo). *Boletín Geológico y Minero*, **101(6)**, 108–120.
- Bustillo, M.A. y García-Romero, E. (2003): Arcillas fibrosas anómalas en encostramientos y sedimentos superficiales: características y génesis (Esquivias, Cuenca de Madrid). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **42**, 289–297.
- Bustillo, M.A. y Alonso-Zarza, A.M. (2007): Overlapping of pedogenesis and meteoric diagenesis in distal alluvial and shallow lacustrine deposits in the Madrid Miocene Basin, Spain. *Sedimentary Geology*, **198**, 255–271.
- Caballero, E., Reyes, E., Delgado, A., Huertas, F., y Linares, J. (1992): The formation of bentonite: mass balance effects. *Applied Clay Science*, **6**, 265–276.
- Caillière, S., y Hénin, S. (1961): Palygorskite. Pp. 343–353 in: *X-Ray identification and cristal structures of clay minerals* (G. Brown, editor). London.
- Callen, R.A. (1977): Late Cainozoic environments of part of northeastern South Australia. *Journal of the Geological Society of Australia*, **24**, 151–169.
- Callen, R.A. (1984): Clays of the Palygorskite-Sepiolite Group: Depositional Environment, Age and Distribution. Pp. 1–37 in: *Palygorskite - Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology* (A. Singer y E. Galán, editores). Elsevier.
- Calvo, J.P., Alonso-Zarza, A.M., y García del Cura, M.A. (1986): Depositional sedimentary controls on sepiolite occurrences in Paracuellos del Jarama, Madrid Basin. *Geogactea*, **1**, 25–28.
- Calvo, J.P., Ordóñez, A., García Del Cura, M.A., Hoyos, M., Alonso-Zarza, A.M., Sanz-Rubio, E., y Rodríguez-Aranda, J.P. (1989): Sedimentología de los

- complejos lacustres miocenos de la Cuenca de Madrid. *Acta Geologica Hispanica*, **24**, 281–298.
- Calvo, J.P., Alonso-Zarza, A.M., García Del Cura, M.A., Ordóñez, S., Rodríguez-Aranda, J.P., y Sanz Montero, M.E. (1996): Sedimentary evolution of lake systems through the Miocene of the Madrid Basin: paleoclimatic and paleohydrological constraints. Pp. 272–277 in: *Tertiary Basins of Spain. The Stratigraphic Record of Crustal Kinematics* (P.F. Friend y C.J. Dabrio, editores). Cambridge University Press.
- Campelo, J.M., Garcia, A., Luna, D., y Marinas, J.M. (1987): Surface properties of sepiolites from Vallecas-Madrid, Spain, and their catalytic activity in cyclohexene skeletal isomerization. *Reactivity of Solids*, **3**, 263–272.
- Cañaveras, J.C., Calvo, J.P., Hoyos, M., y Ordóñez, S. (1996): Paleomorphologic features of an intra-Vallesian paleokarst, Tertiary Madrid Basin: significance of paleokarstic surfaces in continental basin analysis. Pp. 278–284 in: *Tertiary Basins of Spain. The Stratigraphic Record of Crustal Kinematics* (P.F. Friend y C.J. Dabrio, editores). Cambridge University Press.
- Cann, J.R. (1979): Metamorphism in the ocean crust. Pp. 230–238 in: *Maurice Ewing Series* (M. Talwani, C.G. Harrison, y D.E. Hayes, editores). American Geophysical Union, Washington, D. C.
- Carretero, M.I. y Pozo, M. (2009): Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. *Applied Clay Science*, **46**, 73–80.
- Carretero, M.I., Pozo, M., Martín-Rubí, J.A., Pozo, E., y Maraver, F. (2010): Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas. *Applied Clay Science*, **48**, 506–515.
- Cao, L., Fei, X., Zhang, T., Yu, L., Gu, Y., y Zhang, B. (2014): Modification of C.I. pigment red 21 with sepiolite and lithopone in its preparation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **53**, 31–37.

- Cas, R.A.F. y Wright, J.V. (1988): *Volcanic Successions Modern and Ancient*. P. in.: Springer Netherlands, Dordrecht.
- Chang, Y., y Hocheng, H. (2001): The flowability of bentonite bonded green molding sand. *Journal of Materials Processing Technology*, **113**, 238–244.
- Chiari, G., Giustetto, R., y Ricchiardi, G. (2003): Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction. *European Journal of Mineralogy*, **15**, 21–33.
- Chisholm, J.E. (1990): An X-ray powder-diffraction study of palygorskite. *The Canadian Mineralogist*, **28**, 329–339.
- Chisholm, J.E. (1992): Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite. *The Canadian Mineralogist*, **30**, 61–73.
- Christ, C.L., Hathaway, J.C., Hostetler, P.B., y Shepard, A.O. (1969): Palygorskite: New X-ray data. *American Mineralogist*, **54**, 198–205.
- Christ, C.L., Hostetler, P.B., y Siebert, R.M. (1973): Studies in the system MgO-SiO₂-CO₂-H₂O: III. *American Journal of Science*, **273**, 65–83.
- Christidis, G.E., y Dunham, A.C. (1997): Compositional Variations in Smectites. Part II: Alteration of Acidic Precursors, A Case Study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*, **32**, 253–270.
- Christidis, G.E., Scott, P.W., y Dunham, A.C. (1997): Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science*, **12**, 329–347.
- Christidis, G.E., y Kosiari, S. (2003): Decolorization of vegetable oils: a study of the mechanism of adsorption of X-carotene by an acid-activated bentonite from Cyprus. *Clays and Clay Minerals*, **51**, 327–333.
- Christidis, G.E. (2006a): Layer charge of smectites: linking crystal structure with physical properties. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, **62(a1)**, s63–s63.

- Christidis, G.E. (2006b): Genesis and compositional heterogeneity of smectites. Part III: Alteration of basic pyroclastic rocks--A case study from the Troodos Ophiolite Complex, Cyprus. *American Mineralogist*, **91**, 685–701.
- Christidis, G.E. y Huff, W.D. (2009): Geological Aspects and Genesis of Bentonites. *Elements*, **5**, 93–98.
- Cisneros-Rosado, D.E., Paz-Aluche, E.F., y Uribe-Calderon, J.A. (2017) The effect of surface modification of Palygorskite on the morphology, mechanical, and thermal properties of Nylon6/Palygorskite nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer Composites*.
- Clark, R.N., King, T.V.V., Klejwa, M., Swayze, G.A., y Vergo, N. (1990): High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research*, **95**, 12653–12680.
- Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R.A., Livo, K.E., Hoefen, T.M., Kokaly, R.F., y Sutley, S.J. (2007): *USGS Digital Spectral Library splib06a*. Data Series, Report, Reston, VA.
- Cloutis, E., Hawthorne, F., Mertzman, S., Krenn, K., Craig, M., Marcino, D., Methot, M., Strong, J., Mustard, J., y Blaney, D. (2006): Detection and discrimination of sulfate minerals using reflectance spectroscopy. *Icarus*, **184**, 121–157.
- Cloutis, E.A., Craig, M.A., Kruzelecky, R.V., Jamroz, W.R., Scott, A., Hawthorne, F.C., y Mertzman, S.A. (2008): Spectral reflectance properties of minerals exposed to simulated Mars surface conditions. *Icarus*, **195**, 140–168.
- Correlo, V.M., Oliveira, J.M., Mano, J.F., Neves, N.M., y Reis, R.L. (2011): Natural Origin Materials for Bone Tissue Engineering – Properties, Processing, and Performance. Pp. 557-586 in: *Principles of Regenerative Medicine (Second Edition)* (A. Atala, R. Lanza, J.A. Thomson, R. Nerem, editores). Academic Press.

- Cranwell, P.A., Eglinton, G., y Robinson, N. (1987): Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II. *Organic Geochemistry*, **11**, 513–527.
- Crowley, J.K. (1986): Visible and near-infrared spectra of carbonate rocks: Reflectance variations related to petrographic texture and impurities. *Journal of Geophysical Research*, **91**, 5001–5012.
- Cuevas, J., Pelayo, M., Rivas, P., y Leguey, S. (1993): Characterization of Mg-clays from the Neogene of the Madrid Basin and their potential as backfilling and sealing material in high level radioactive waste disposal. *Applied Clay Science*, **7**, 383–406.
- Cuevas, J., Vigil De La Villa, R., Ramírez, S., Pétit, S., Meunier, A., y Leguey, S. (2003): Chemistry of Mg smectites in lacustrine sediments from the Vicalvaro sepiolite deposit, Madrid Neogene Basin (Spain). *Clays and Clay Minerals*, **51**, 457–472.
- Cuevas, J., Vigil de la Villa, R., Ramírez, S., Sánchez, L., Fernández, R., y Leguey, S. (2006): The alkaline reaction of FEBEX bentonite: a contribution to the study of the performance of bentonite/concrete engineered barrier systems. *Journal of Iberian Geology*, **32**, 151–174.
- Cuevas, J., F. Barrenechea, J., García-Romero, E., Leguey, S., y Luque, J. (2010): Field Trip Guide and Abstracts of the sepiolite symposium. 2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays. 65 pp.
- Cuevas, J., Leguey, S., y Ruiz, A.I. (2011): Evidence for the Biogenic Origin of Sepiolite. Pp 219–238 in: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials. Developments in Clay Science* (E. Galán y A. Singer, editores). Elsevier, Amsterdam.
- Cuevas, J., Ruiz, A.I., de Soto, I.S., Sevilla, T., Procopio, J.R., Da Silva, P., Gismera, M.J., Regadío, M., Sánchez Jiménez, N., Rodríguez Rastro, M., y Leguey, S. (2012): The performance of natural clay as a barrier to the diffusion of municipal solid waste landfill leachates. *Journal of Environmental Management*, **95**, S175–S181.

- Cuevas, J., Ruiz, A.I., Fernández, R., Torres, E., Escribano, A., Regadío, M., y Turrero, M.J. (2016): Lime mortar-compacted bentonite-magnetite interfaces: An experimental study focused on the understanding of the EBS long-term performance for high-level nuclear waste isolation DGR concept. *Applied Clay Science*, **124–125**, 79–93.
- Darragi, F., y Tardy, Y. (1987): Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and Mg-concentrations in alkaline lakes. *Chemical Geology*, **63**, 59–72.
- Ddani, M., Meunier, A., Zahraoui, M., Beaufort, D., EL Wartiti, M., Fontaine, C., Boukili, B., y EL Mahi, B. (2005): Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou volcanic massif (northeast Morocco). *Clays and Clay Minerals*, **53**, 250–267.
- De Boer, J. y Lippens, B.C. (1964): Studies on pore systems in catalysts II. The shapes of pores in aluminum oxide systems. *Journal of Catalysis*, **3**, 38–43.
- Deer, W.A., Howie, R.A., y Zussman, J. (1966): *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. P. in.: Longman, 528 pp.
- del Buey, P., Cabestrero, O., Arroyo, X., y Sanz-Montero, M.E. (2018): Microbially induced palygorskite-sepiolite authigenesis in modern hypersaline lakes (Central Spain). *Applied Clay Science*, **160**, 9–21.
- Deocampo, D.M. (2005): Evaporative evolution of surface waters and the role of aqueous CO₂ in magnesium silicate precipitation: Lake Eyasi and Ngorongoro Crater, northern Tanzania. *South African Journal of Geology*, **108**, 493–504.
- Deocampo, D.M. (2015): Authigenic clay minerals in lacustrine mudstones. Pp. 49–64 in: *Paying attention to mudrocks: Priceless!* (D. Larsen, S.O. Egenhoff y N.S. Fishman, editores). Geological Society of America Special Paper, **515**.

- Didi, M.A., Makhoukhia, B., Azzouz, A., y Villemin, D. (2009): Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Applied Clay Science*, **42**, 336–344.
- Dixon, J.B., Kannewischer, I., Tenorio Arvide, M.G., y Barrientos Velazquez, A.L. (2008): Aflatoxin sequestration in animal feeds by quality-labeled smectite clays: an introductory plan. *Applied Clay Science*, **40**, 201–208.
- Dizman, B., Badger, J.C., Elasri, M.O., y Mathias, L.J. (2007): Antibacterial fluoromicas: a novel delivery medium. *Applied Clay Science*, **38**, 57–63.
- Dohrmann, R., Kaufhold, S., y Lundqvist, B. (2013): The Role of Clays for Safe Storage of Nuclear Waste. Pp 677–710 in: *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 5* (F. Bergaya y G. Lagaly, editores). Elsevier, Amsterdam.
- Domínguez Díaz, M.C. (1994): Mineralogía y sedimentología del Neógeno del sector centro-occidental de la Cuenca del Tajo. Ph.D. Thesis. Universidad Complutense de Madrid, Spain.
- Domínguez Díaz, M.C., Brell, J.M., Doval, M., y García-Romero, E. (1997): Análisis de los minerales de la arcilla y sus procesos genéticos en las formaciones arcillosas de la Cuenca del Tajo. *Estudios Geológicos*, **53**, 185–196.
- Doval, M., García Santiago, P., Domínguez Díaz, M.C., y Brell, J.M. (1985a): Mineralogía de las arcillas de las facies evaporíticas de la Cuenca del Tajo. *Trabajos de Geología*, **15**, 267–274
- Doval, M., Domínguez Díaz, M.C., Brell, J.M., y García-Romero, E. (1985b): Mineralogía y sedimentología de las facies distales del borde norte de la cuenca del Tajo. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **8**, 257–269.
- Drits, V.A. y Sokolova, G.V. (1971): Structure of palygorskite. *Soviet Physics Crystallography*, **16**, 183–185.

- Earnest C.M. (1991): Thermal analysis of selected illite and smectite clay minerals. Part II. Smectite clay minerals. Pp. 288–312 in: *Thermal Analysis in the Geosciences* (W. Smykatz-Kloss y S.S.J. Warne, editores). *Lecture Notes in Earth Sciences*, **38**. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Eberl, D.D., Jones, G., y Khoury, H.N. (1982): Mixed-layer kerolite/stevensite from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 115–133.
- Ece, Ö.İ. y Çoban, F. (1994): Geology, occurrence, and genesis of Eskişehir sepiolites, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 81–92.
- Eglinton, G. y Hamilton, R.J. (1967): Leaf Epicuticular Waxes. *Science*, **156**, 1322.
- Egrdoğan Alver, B., Sakici, M., Yörükoğullari, E., Yilmaz, Y., Güven, M. (2008): Thermal behavior and water adsorption of natural and modified sepiolite having dolomite from Turkey. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **94**, 835–840.
- Eisenhour, D.D. y Brown, R.K. (2009): Bentonite and Its Impact on Modern Life. *Elements*, **5**, 83–88.
- Etminan, H. y Hoffmann, C.F. (1989): Biomarkers in fluid inclusions: A new tool in constraining source regimes and its implications for the genesis of Mississippi Valley-type deposits. *Geology*, **17**, 19.
- Faust, G.T. y Murata, K.J. (1953): Stevensite redefined as a member of the montmorillonite group. *American Mineralogist*, **38**.
- Faust, G.T., Hathaway, J.C., y Millot, G. (1959): A restudy of stevensite and allied minerals. *American Mineralogist*, **44**, 342–370.
- Fauth, F., Peral, I., Popescu, C., y Knapp, M. (2013): The new Material Science Powder Diffraction beamline at ALBA Synchrotron. *Powder Diffraction*, **28**, S360–S370.

- Fauth, F., Boer, R., Gil-Ortiz, F., Popescu, C., Vallcorba, O., Peral, I., Fullà, D., Benach, J., y Juanhuix, J. (2015): The crystallography stations at the Alba synchrotron. *The European Physical Journal Plus*, **130**, 1–13.
- Fei, X., Su, F., Zhu, S., y Liu, L. (2016): Effect of inorganic cores on dye properties of inorganic-organic hybrid pigments yellow 12. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **89**, 2035–2042.
- Fernández, R., Cuevas, J., y Mäder, U.K. (2010): Modeling experimental results of diffusion of alkaline solutions through a compacted bentonite barrier. *Cement and Concrete Research*, **40**, 1255–1264.
- Fernández-González, M.V., Martín-García, J.M., Delgado, G., Párraga, J., Carretero, M.I., y Delgado, R. (2017): Physical properties of peloids prepared with medicinal mineral waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). *Applied Clay Science*, **135**, 465–474.
- Fernández-Macarro, B. (1987): Evolución morfológica de la Depresión de Talavan - Torrejón el Rubio y génesis del yacimiento de palygorskita asociado. Bachelor Thesis, Universidad de Salamanca, Spain, 194 pp.
- Fernández-Macarro, B., Armenteros, I., y Blanco, J.A. (1988): Procesos de alteración y paleosuelos ligados a la sedimentación miocena del noreste de Segovia, Depresión del Duero. *Acta Geologica Hispanica*, **23**, 269–281.
- Fernández-Macarro, B., y Blanco-Sánchez, J.A. (1990): The palygorskite-containing paleosols of the Talavan - Torrejon el Rubio basin (Caceres, Spain): Mineralogical and geochemical evolution. *Chemical Geology*, **5**, 54–57.
- Fernández-Pérez, M., Flores-Céspedes, F., González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Perez-Garcia, S., y Garrido-Herrera, F.J. (2004): Use of activated bentonites in controlled-release formulations of atrazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**, 3888–3893.

- Ferraris, G., Makovicky, E., y Merlino, S. (2008): *Crystallography of Modular Materials*. P. in.: Oxford University Press.
- Ficken, K., Li, B., Swain, D., y Eglinton, G. (2000): An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, **31**, 745–749.
- Fiore, S., Huertas, F.J., Huertas, F., y Linares, J. (2001): Smectite formation in rhyolitic obsidian as inferred by microscopic (SEM-TEM-AEM) investigation. *Clay Minerals*, **36**, 489–500.
- Frost, R.L., Cash, G.A., y Kloprogge, J.T. (1998): “Rocky Mountain leather”, sepiolite and attapulgite—an infrared emission spectroscopic study. *Vibrational Spectroscopy*, **16**, 173–184.
- Frost, R.L., Locos, O.B., Ruan, H., y Kloprogge, J.T. (2001): Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. *Vibrational Spectroscopy*, **27**, 1–13.
- Frost, R.L., y Ding, Z. (2003): Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites. *Thermochimica Acta*, **397**, 119–128.
- Fuentes-Montero, L., Montero-Cabrera, M.E., y Fuentes-Cobas, L. (2011): The software package ANAELU for X-ray diffraction analysis using two-dimensional patterns. *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 241–246.
- Furquim, S.A.C., Graham, R.C., Barbiero, L., Neto, J.P.D., y Valles, V. (2008): Mineralogy and genesis of smectites in an alkaline-saline environment of Panatal Wetland, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, **56**, 579–595.
- Gaffey, S.J. (1986): Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35-2.55 microns): calcite, aragonite, and dolomite. *American Mineralogist*, **71**, 151–162.
- Galán. E., Brell, J.M., La Iglesia, A., y Robertson, H.S. (1975): The Cáceres palygorskite deposit, Spain. Pp. 81–94 in: *Proceedings of the International Clay Conference*. Illinois.

- Galán, E. y Ferrero, A. (1982): Palygorskite-Sepiolite Clays of Lebrija, Southern Spain. *Clays and Clay Minerals*, **30**, 191–199.
- Galán, E. y Castillo, A. (1984): Sepiolite - Palygorskite in Spanish Tertiary Basins: Genetical Patterns in Continental Environments. Pp. 87–124 in: *Palygorskite - Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology* (A. Singer y E. Galán, editores). Elsevier.
- Galán, E. (1996): Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. *Clay Minerals*, **31**, 443–453.
- Galán, E. (2006): Genesis of Clay Minerals. Pp. 1129–1162 in: *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science* (F. Bergaya, B.K.G. Theng, y G. Lagaly, editores). Elsevier.
- Galán, E. y Pozo, M. (2011): Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings. Pp. 125–173 in: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials. Developments in Clay Science* (E. Galán y A. Singer, editores). Elsevier.
- García Del Cura, M.A., Ordóñez, S., y López-Aguayo, F. (1979): Estudio petrográfico de la “Unidad Salina” de la Cuenca del Tajo. *Estudios Geológicos*, **35**, 325–339.
- García Del Cura, M.A., Ordóñez, S., y Calvo, J.P. (1986): La Unidad salina (Mioceno) en el área de Madrid. Características petrológicas y mineralógicas. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **9**, 329–338.
- García-Rivas, J., Sánchez del Río, M., García-Romero, E., y Suárez, M. (2017): An insight in the structure of a palygorskite from Palygorskaja: Some questions on the standard model. *Applied Clay Science*, **148**, 39–47.
- García-Romero, E. (1988): Estudio mineralógico y estratigráfico de las arcillas de las facies centrales del Neógeno del borde sur de la Cuenca del Tajo. Ph.D. Thesis, Universidad Complutense de Madrid, Spain, 441 pp.

- García-Romero, E., Brell, J.M., Doval, M., y Navarro, J.V. (1990): Caracterización mineralógica y estratigráfica de las formaciones neógenas del borde sur de la Cuenca del Tajo (Comarca de la Sagra). *Boletín Geológico y Minero*, **101**, 945–956.
- García-Romero, E. (2004): Génesis de arcillas magnésicas en la cuenca de Madrid: interrogantes planteados. *Boletín Geológico y Minero*, **115**, 629–640.
- García-Romero, E., Suárez Barrios, M., y Bustillo Revuelta, M.A. (2004): Characteristics of a Mg-palygorskite in Miocene rocks, Madrid Basin (Spain). *clays and clay minerals*, **52**, 484–494.
- García-Romero, E., Vegas, J., Baldonado, J.L., y Marfil, R. (2005): Clay minerals as alteration products in basaltic volcanoclastic deposits of La Palma (Canary Islands, Spain). *Sedimentary Geology*, **174**, 237–253.
- García-Romero, E., Suárez, M., Oyarzun, R., López-García, J.A., y Regueiro, M. (2006): Fault-hosted palygorskite from the Serrata de Níjar deformation zone (SE Spain). *Clays and Clay Minerals*, **54**, 324–332.
- García-Romero, E. y Suárez, M. (2008): Sobre la Composición Química de Sepiolita y Palygorskita. *Macla*, **9**, 111–112.
- García-Romero, E. y Suárez, M. (2010): On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, **58**, 1–20.
- García-Romero, E. (2012): *Bentonitas del sureste de la Península Ibérica. Guía de campo*. P. in.: Sociedad Española de Arcillas, 48 pp.
- García-Romero, E. y Suárez, M. (2013): Sepiolite–palygorskite: Textural study and genetic considerations. *Applied Clay Science*, **86**, 129–144.
- García-Romero, E. y Suárez, M. (2014): Sepiolite-palygorskite polysomatic series: Oriented aggregation as a crystal growth mechanism in natural environments. *American Mineralogist*, **99**, 1653–1661.

- García-Siñeriz, J.L., Villar, M.V., Rey, M., y Palacios, B. (2015): Engineered barrier of bentonite pellets and compacted blocks: State after reaching saturation. *Engineering Geology*, **192**, 33–45.
- Gard, J.A. y Follett, E.A.C. (1968): A Structural Scheme for Palygorskite. *Clay Minerals*, **7**, 367–370.
- Gates, W. P., Anderson, J. S., Raven, M. D., y Churchman G. J. (2002): Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland Australia and characterisation of its acid activation products. *Applied Clay Science*, **20**, 189–197.
- Gibbs, A.E., Hein, J.R., Lewis, S.D., y McCulloch, D.S. (1993): Hydrothermal palygorskite and ferromanganese mineralization at a central California margin fracture zone. *Marine Geology*, **115**, 47–65.
- Giulieri, F., Ovarlez, S., y Chaze, A.M. (2012): Indigo/sepiolite nanohybrids: Stability of natural pigments inspired by Maya blue. *International Journal of Nanotechnology*, **9**, 605–617.
- Giustetto, R. y Chiari, G. (2004): Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction. *European Journal of Mineralogy*, **16**, 521–532.
- González, F., Pesquera, C., y Benito, I. (1989): Mechanism of acid activation of magnesian palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 258–262.
- González López, J.M., Bauluz, B., Fernández-Nieto, C., y Oliete, A.Y. (2005): Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: the Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chemical Geology*, **214**, 1–19.
- González-Pradas, E., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., Martínez Lopez, F., y Flores-Céspedes, F. (1999): Use of bentonites and humic acids as modifying agents in alginate-based controlled-release formulations of imidacloprid. *Pesticide Science*, **55**, 546–552.

- Golden, D.C., Dixon, J.B., Shadfan, H., y Kippenberger, L.A. (1985): Palygorskite and sepiolite alteration to smectite under alkaline conditions. *Clays and Clay Minerals*, **33**, 44–50.
- Golden, D.C., y Dixon, J.B. (1990): Low-temperature alteration of palygorskite to smectite. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 401–408
- Gopinath, S., y Sugunan, S. (2007): Enzymes immobilized on montmorillonite K 10: effect of adsorption and grafting on the surface properties and the enzyme activity. *Applied Clay Science*, **35**, 67–75.
- Grim, R.E. (1953): *Clay Mineralogy*. P. in.: 1st edition. McGraw-Hill, New York, 384 pp.
- Grim, R.E., y Guven, N. (1972): Properties and Uses of Bentonite. *Developments in Sedimentology*, **24**, 217–248.
- Grim, R.E. y Güven, N. (1978): *Bentonites: Geology, mineralogy, properties and uses*. P. in.: Elsevier, Amsterdam, 256 pp.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T., y Stanjek, H. (2006): Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Minerals*, **41**, 863–877.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T., y Stanjek, H. (2007): Erratum: Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association International pour l'etude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. *Clay Minerals*, **42**, 575–576.
- Gunasekaran, S., Anbalagan, G., y Pandi, S. (2006): Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 892–899.

- Gunasekaran, S., y Anbalagan, G. (2007): Thermal decomposition of natural dolomite. *Bulletin of Materials Science*, **30**, 339–344.
- Guven, N., y Carney, L.L. (1979): The hydrothermal transformation of sepiolite to stevensite and the effect of added chlorides and hydroxides. *Clays and Clay Minerals*, **27**, 253–260.
- Guven, N., d’Espinoze de la Caillerie, J.B., y Fripiat, J.J. (1992): The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure. *Clays and Clay Minerals*, **40**, 457.
- Haddad, R.I., Martens, C.S., y Farrington, J.W. (1992): Quantifying early diagenesis of fatty acids in a rapidly accumulating coastal marine sediment. *Organic geochemistry*, **19**, 205–2016.
- Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M., Fitch, A.N., y Hausermann, D. (1996): Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, **14**, 235–248.
- Harder, H. (1972): The role of magnesium in the formation of smectite minerals. *Chemical Geology*, **10**, 31–39.
- Hay, R.L., Pexton, R.E., Teague, T.T., y Kyser, T.K. (1986): Spring-related carbonate rocks, Mg clays, and associated minerals in Pliocene deposits of the Amargosa Desert, Nevada and California. *Geological Society of America Bulletin*, **97**, 1488–1503.
- Hay, R.L., Hughes, R.E., Kyser, T.K., Glass, H.D., y Liu, J. (1995): Magnesium-Rich Clays of the Meerschaum Mines in the Amboseli Basin, Tanzania and Kenya. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 455–466.
- Hayashi, H., Otsuka, R., y Imai, N. (1969): Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *American Mineralogist*, **53**, 1613–1624.
- Hedges, J.I. y Prahl, F.G. (1993): Early Diagenesis: Consequences for Applications of Molecular Biomarkers. Pp. 237–253 in: *Organic Geochemistry: Principles and Applications* (M.H. Engel y S.A. Macko, editores). Springer US, Boston, MA.

- Hibino, T., Tsunashima, A., Yamazaki, A., y Otsuka, R. (1995): Model Calculation of Sepiolite Surface Areas. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 391–396.
- Hillier, S., y Pharande, A.L. (2008): Contemporary pedogenic formation of palygorskite in irrigation-induced, saline-sodic, shrink-swell soils of Maharashtra, India. *Clays and Clay Minerals*, **56**, 531–548.
- Ho, E.S., y Meyers, P.A. (1994): Variability of early diagenesis in lake sediments: Evidence from the sedimentary geolipid record in an isolated tarn. *Chemical Geology*, **112**, 309–324.
- Hunt, G.R. y Salisbury, J.W. (1970): Visible and Near-Infrared Spectra of Minerals and Rocks: I. Silicate Minerals. *Modern Geology*, **1**, 283–300.
- Hunt, G.R. y Salisbury, J.W. (1971): Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: II. Carbonates. *Modern Geology*, **2**, 23–30.
- Hunt, G.R. y Salisbury, J.W. (1976): Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: XI. Sedimentary rocks. *Modern Geology*, **5**, 211–217.
- Hunt, G.R. (1977): Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics*, **42**, 501–513.
- Hunt, G.R. y Ashley, R.P. (1979): Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. *Economic Geology*, **74**, 1613–1629.
- Hutton, J.T. y Dixon, J.C. (1981): The chemistry and mineralogy of some South Australian calcretes and associated soft carbonates and their dolomitization. *Journal of the Geological Society of Australia*, **28**, 71–79.
- Imai, N., Otsuka, R., Nakamura, T., y Tsunashima, A. (1970): Stevensite from the Akatani Mine, Niigata Prefecture, Northeastern Japan. *Clay Science*, **4**, 11–29.
- Imai, N. y Otsuka, R. (1984): Sepiolite and Palygorskite in Japan. Pp. 211–232 in: *Palygorskite - Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology* (A. Singer y E. Galán, editores). Elsevier.

- Irkeç, T. y Ünlü, T. (1993): An example to sepiolite formation in volcanic belts by hydrothermal alteration: Kibriscik (Bolu) sepiolite occurrence. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, **115**, 49–68.
- Ishii, R., Teshima, N., Ebina, T., y Mizukami, F. (2010): Increasing particle size of a synthetic smectite for polymer nanocomposites using a supercritical hydrothermal treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, **348**, 313–321.
- Ishimaru, S., Yamauchi, M., y Ikeda, R. (2003): A new semiconducting organic–inorganic nanocomposite, 1,5-diaminophthalene–saponite intercalation compound. *Solid State Communications*, **127**, 57–59.
- Islem, C., Kamel, J., Emna, F., Fakher, J., y Adel, M. (2016): Use of Tunisian raw clay to remove dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Geosciences*, **9**, 564.
- Jaynes, W.F., Zartman, R.E., y Hudnall, W.H. (2007): Aflatoxin B1 adsorption by clays from water and corn meal. *Applied Clay Science*, **36**, 197–205.
- Jones, B.F. (1983): Occurrence of clay minerals in surficial deposits of southwestern Nevada. *Sciences Géologiques. Mémoire*, **72**, 81–92.
- Jones, B.F. (1986): Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *U.S. Geological Survey Bulletin*, **1578**, 291–300.
- Jones, B.F., y Galán, E. (1988): Sepiolite and palygorskite. Pp 631–674 in: *Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **19** (S.W. Bailey, editor). Mineralogical Society of America, Washington.
- Jones, T.R. (1983): The properties and uses of clays which swell in organic solvents. *Clay Minerals*, **18**, 399–410.
- Juárez, E., Ronquillo de Jesús, E., Nieto-Camacho, A., Kaufhold, S., García-Romero, E., Suárez, M., y Cervini-Silva, J. (2016): The role of sepiolite and palygorskite on the migration of leukocyte cells to an inflammation site. *Applied Clay Science*, **123**, 315–319.

- Junco Aguado, F. y Calvo, J.P. (1983): Cuenca de Madrid. Pp. 534–543 in: *Libro Jubilar de J.M. Ríos. Geología de España* (J.A. Comba, editor). IGME, Madrid.
- Kadir, S., Baş, H., y Karakaş, Z. (2002): Origin of sepiolite and loughlinitite in a Neocene volcano-sedimentary lacustrine environment, Mihaliçık-Eskişehir, Turkey. *The Canadian Mineralogist*, **40**, 1091–1102.
- Kadîr, S., Erkoyun, H., Eren, M., Huggett, J., y Önalgil, N. (2016): Mineralogy, Geochemistry, and Genesis of Sepiolite and Palygorskite in Neogene Lacustrine Sediments Eskişehir Province, West Central Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **64**, 145–166.
- Kadir, S., Külâh, T., Önalgil, N., Erkoyun, H., y Elliott, W.C. (2017): Mineralogy, Geochemistry, and Genesis of Bentonites in Miocene Volcanic-sedimentary Units of the Ankara-Çankiri Basin, Central Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **65**, 64–91.
- Karakaya, M.Ç., Karakaya, N., y Temel, A. (2011): Mineralogical and geochemical characteristics and genesis of the sepiolite deposits at Polatlı Basin (Ankara, Turkey). *Clays and Clay Minerals*, **59**, 286–314.
- Karakaya, N., Karakaya, M.Ç., Temel, A., Küpeli, Ş., y Tunoğlu, C. (2004): Mineralogical and chemical characterization of sepiolite occurrences at Karapınar (Konya Basin, Turkey). *clays and clay minerals*, **52**, 495–509.
- Karnland O., Olsson S., Nilsson U., y Sellin P. (2006): Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials. SKB Report TR-06-30, 117 pp.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R., y Ogura, K. (1987): Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. *Organic Geochemistry*, **11**, 251–264.
- Kawatra, S.K., y Ripke, S.J. (2002): Effects of bentonite fiber formation in iron ore pelletization. *International Journal of Mineral Processing*, **65**, 141–149.

- Khassin, A.A., Yurieva, T.M., Kustova, G.N., Plyasova, L.M., Krieger, T.A., Itenberg, I.S., Demeshkina, M.P., Larina, T.V., Anufrienko, V.F., y Parmon, V.N. (2001): Evolution of the structure of Co stevensite during its treatment in the air, inert gas flow and flowing hydrogen. *Material Research Innovations*, **4**, 0251–0261.
- Khoury, H.N., Eberl, D.D., y Jones, B.F. (1982): Origin of Magnesium Clays from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, **30**, 327–336.
- Khurana, I.S., Kaur, S., Kaur, H., y Khurana, R.K. (2015): Multifaceted role of clay minerals in pharmaceuticals. *Future Science OA*, **1**.
- Kieffer, J. y Wright, J.P. (2013): PyFAI: a Python library for high performance azimuthal integration on GPU. *Powder Diffraction*, **28**, S339–S350.
- Kim, S.G., Du, H.H., Dai, W., Zhang, X.F., y Xu, Z.R. (2009): Influence of montmorillonite on cadmium accumulation in carp, *Cerassius auratus*. *Applied Clay Science*, **43**, 473–476.
- Kissel, L. (2000): RTAB: the Rayleigh scattering database. *Radiation Physics and Chemistry*, **59**, 185–200.
- Kocaoba, S. (2009): Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite. *Desalination*, **244**, 24–30.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., y Kamigaito, O. (1993a): Synthesis of nylon-6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with epsilon-caprolactam. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **31**, 983–986.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., y Kamigaito, O. (1993b): Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, **8**, 1185–1189.
- Komadel, P., y Madejova, J. (2013): Acid Activation of Clay Minerals. Pp 385–409 in: *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 5* (F. Bergaya y G. Lagaly, editores). Elsevier, Amsterdam.

- Kooli, F. y Jones, W. (1997): Characterization and Catalytic Properties of a Saponite Clay Modified by Acid Activation. *Clay Minerals*, **32**, 633–643.
- Krekeler, M.P.S., Hammerly, E., Rakovan, J., y Guggenheim, S. (2005): Microscopy Studies of the Palygorskite-to-Smectite Transformation. *Clays and clay minerals*, **53**, 92–99.
- Krekeler, M.P.S. y Guggenheim, S. (2008): Defects in microstructure in palygorskite–sepiolite minerals: A transmission electron microscopy (TEM) study. *Applied Clay Science*, **39**, 98–105.
- La Iglesia, A. (1977): Precipitación por disolución homogénea de silicatos de aluminio y magnesio a temperatura ambiente. Síntesis de la palygorskita. *Estudios Geológicos*, **33**, 535–544.
- La Iglesia, A. (1978): Síntesis de la Sepiolita a temperatura ambiente por precipitación homogénea. *Boletín Geológico y Minero*, **89**, 258–265.
- Lagaly, G. (1995): Surface and interlayer reactions. Pp 137–144 in: *Proceedings of the 10th International Clay Conference* (G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick y R.A., Eggleton, editores). CSIRO Publishing, Melbourne, Australia.
- Lan, T., y Pinnavaia, T.J. (1994): Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chemistry of Materials*, **6**, 2216–2219.
- Lang, H.R., Bartholomew, M.J., Grove, C.I., y Paylor, E.D. (1990): Spectral Reflectance Characterization (0.4 To 2.5 and 8.0 To 12.0 μm) of Phanerozoic Strata, Wind River Basin and Southern Bighorn Basin Areas, Wyoming. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, **Vol. 60**.
- Langevin, Y. (2005): Sulfates in the North Polar Region of Mars Detected by OMEGA/Mars Express. *Science*, **307**, 1584–1586.
- de Lapparent, J. (1936): Formula and structure of attapulgite. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **202**, 1728–1731.
- Leeds, A.R. (1873): Contributions to mineralogy. *American Journal of Science*, **6 (31)**, 22–26. 3.

- Leguey, S., Pozo, M., y Medina, J.A. (1985): Polygenesis of sepiolite and palygorskite in a fluvio-lacustrine environment in the Neogene Basin of Madrid. *Mineralogica Petrogräfica Acta*, **29A**, 287–301.
- Leguey, S., y Doval, M. (1987): Sepiolita, palygorskita y bentonita de la Cuenca del Tajo (Madrid-Toledo). In: *Guía de excursiones. The Sixth Meeting of the European Clay Groups* (M. Ortega, editor). Sevilla, Spain.
- 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.
- Lei, M., Peng, L., Tie, B., Liao, B., Hills, C.D., Song, Z., y Tang, Z. (2017): Effect of Mineral-Based Amendments on Rice (*Oryza sativa* L.) Growth and Cadmium Content in Plant and Polluted Soil. *Environmental Engineering Science*, **34**, 854–860.
- Leone, G., Cortecchi, G., Pochini, A., Reyes, E., y Linares, J. (1983): Genesis of Bentonites from Cabo de Gata, Almeria, Spain: A Stable Isotope Study. *Clay Minerals*, **18**, 227–238.
- Li, J., y Xu, Y. (2018): Effects of clay combined with moisture management on Cd immobilization and fertility index of polluted rice field. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **158**, 182–186.
- Lindgreen, H., Geiker, M., Krøyer, H., Springer, N., y Skibsted, J. (2008): Microstructure engineering of Portland cement pastes and mortars through addition of ultrafine layer silicates. *Cement and Concrete Composites*, **30**, 686–699.
- Liu, E., Sarkar, B., Wang, L., y Naidu, R. (2016): Copper-complexed clay/polyacrylic acid composites: Extremely efficient adsorbents of ammonia gas. *Applied Clay Science*, **121–122**, 154–161.
- Liu, Y., Wang, W., y Wang, A. (2012): Effect of dry grinding on the microstructure of palygorskite and adsorption efficiency for methylene blue. *Powder Technology*, **225**, 124–129.

- Long, L.H., Zhang, Y.T., Wang, X.F., y Cao, Y.X. (2009): Montmorillonite adsorbs urea and accelerates urea excretion from the intestine. *Applied Clay Science*, **46**, 57–62.
- López-Galindo, A., Ben Aboud, P., Fenoll Hach-Ali, P., y Casas Ruiz, J. (1996): Mineralogical and geochemical characterization of palygorskite from Gabasa (NE Spain). Evidence of a detrital precursor. *Clay Minerals*, **31**, 33–44.
- Mackenzie, R.C., Wilson, M.J., y Mashhady, A.S. (1984): Origin of Palygorskite in Some Soils of the Arabian Peninsula. Pp. 177–186 in: *Palygorskite - Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology* (A. Singer y E. Galán, editores). Elsevier.
- Madejová, J., Pentrák, M., Pálková, H., y Komadel, P. (2009): Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. *Vibrational Spectroscopy*, **49**, 211–218.
- Madejová, J., Balan, E., y Petit, S. (2011): Application of Vibrational Spectroscopy to the Characterization of Phyllosilicates and other Industrial Minerals. Pp. 171–226 in: *Advances in the Characterization of Industrial Minerals* (G. Ferraris y G.E. Christidis, editores). European Mineralogical Union.
- Manuella, F.C., Carbone, S., y Barreca, G. (2012): Origin of Saponite-Rich Clays in a Fossil Serpentinite-Hosted Hydrothermal System in the Crustal Basement of the Hyblean Plateau (Sicily, Italy). *Clays and Clay Minerals*, **60**, 18–31.
- Martin de Vidales, J.L., Pozo, M., Alia, J.M., Garcia-Navarro, F., y Rull, F. (1991): Kerolite-stevensite mixed-layers from the Madrid Basin, central Spain. *Clay Minerals*, **26**, 329.
- Martín Pozas, J.M. (1975): Analisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. P. in: *Método de Debye-Scherrer* (J. Saja, editor). ICE Universidad de Valladolid.

- Martín Pozas, J.M., Sánchez Camazano, M., y Martín Vivaldi, J.L. (1981): La palygorskita de Tabladillo (Guadalajara). *Boletín Geológico y Minero*, **92**, 395–402.
- Mata, G., Trujillano, R., Vicente, M.A., Belver, C., Fernández-García, M., Korili, S.A., y Gil, A. (2007): Chromium–saponite clay catalysts: Preparation, characterization and catalytic performance in propene oxidation. *Applied Catalysis A: General*, **327**, 1–12.
- Mayayo, M.J., Bauluz, B., y Lopez, J.M.G. (2000): Variations in the chemistry of smectites from the Calatayud Basin (NE Spain). *Clay Minerals*, **35**, 365–374.
- Mc Intosh, R.M., Sharp, J.H., y Wilburn, F.W. (1990): The thermal decomposition of dolomite. *Thermochimica Acta*, **165**, 281–296.
- McKeown, D.A., Post, J., y Etz, E.S. (2002): Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, **50**, 667–680.
- McLennan, S.M., Nance, W.B., y Taylor, S.R. (1980): Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 1833–1839.
- Mejías, A.G., Leguey, S., y Ordóñez, S. (1982): Interpretación tectonosedimentaria de la génesis de fibrosos de la arcilla en series detríticas continentales (Cuencas de Madrid y del Duero). España. Pp. 427–439 in: *Quinto Congreso Latinoamericano de Geología, Actas, II*. Argentina.
- Mejías, A.G., Ordóñez, S., y Calvo, J.P. (1983): Nuevas aportaciones al conocimiento geológico de la Cuenca de Madrid. *Revista Materiales y Procesos Geológicos*, **1**, 163–191.
- Mendelovici, E. (1973): Infrared Study of Attapulgitite and HCl Treated Attapulgitite. *Clays and Clay Minerals*, **21**, 115–119.

- Mendiroz, S., Pajares, J. A., Benito, I., Pesquera, C., González, F., y Blanco, C. (1987): Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment: change from H3 to H2 type of hysteresis. *Langmuir*, **3**, 676–681.
- Meng, N., Zhou, N.L., Zhang, S.Q., y Shen, J. (2009): Synthesis and antibacterial activities of polymer/montmorillonite-chlorhexidene acetate nanocomposite films. *Applied Clay Science*, **42**, 667–670.
- Messersmith, P.B., Giannelis, E.P. (1993a): Polymer-layered silicates nanocomposites—in-situ intercalative polymerization of epsilon-caprolactone in layered silicates. *Chemistry of Materials*, **5**, 1064–1066.
- Messersmith, P.B., Giannelis, E.P. (1993b): Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. *Chemistry of Materials*, **6**, 1719–1725.
- Meyer, K. (1980): Pelletizing of Iron Ores. Springer, Berlin, 302 pp.
- Michalski, J.R., Dobrea, E.Z.N., Niles, P.B., y Cuadros, J. (2017): Ancient hydrothermal seafloor deposits in Eridania basin on Mars. *Nature Communications*, **8**, 15978.
- Middelburg, J., Vanderweijden, C., y Woittiez, J. (1988): Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chemical Geology*, **68**, 253–273.
- Migeon, G. (1936): Contribution à l'étude de la définition des sépiolites. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, **59**, 6–133.
- Millot, G. (1964): *Géologie des argiles*. Mason et Cie, Paris, 510 pp.
- Mills, G.A., Holmes, J., y Cornelius, E. B. (1950): The Acid Activation of Some Bentonite Clays. *The Journal of Physical Chemistry*, **54**, 1170–1185.
- Miyoshi, H., Ohno, H., Sakai, K., Okamura, N., y Kourai, H. (2010): Characterization and photochemical and antibacterial properties of highly stable silver nanoparticles prepared on montmorillonite clay in n-hexanol. *Journal of Colloid and Interface Science*, **345**, 433–441.

- Möller, P. y Bau, M. (1993): Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters*, **117**, 671–676.
- Morales, J., Alcalá, L.M., Amezua, L., Antón, M., Fraile, S., Gómez, E., Montoya, P., Nieto, M., Pérez, B., Salesa, M.J., y Sánchez, I.M. (2000): Mioceno superior: El yacimiento de El Cerro de los Batallones. Pp 178–189 in: *Patrimonio paleontológico de la Comunidad de Madrid* (J. Morales, M. Nieto, I. Amezua, S. Fraile, E. Gómez, F. Herráez, P. Peláez-Campomanes, M.J. Salesa, I.M. Sánchez y D. Soria, editores). Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid.
- Moreno, A., Pozo, M., y Martín Rubí, J.A. (1995): Geoquímica del yacimiento de arcillas magnéticas de Esquivias (Cuenca de Madrid). *Boletín Geológico y Minero*, **106**, 559–570.
- Moreno-Maroto, J.M., González-Corrochano, B., Alonso-Azcárate, J., Rodríguez, L., y Acosta, A. (2017): Development of lightweight aggregates from stone cutting sludge, plastic wastes and sepiolite rejections for agricultural and environmental purposes. *Journal of Environmental Management*, **200**, 229–242.
- Morton, N., Girty, G.H., y Rockwell, T.K. (2012): Fault zone architecture of the San Jacinto fault zone in Horse Canyon, southern California: A model for focused post-seismic fluid flow and heat transfer in the shallow crust. *Earth and Planetary Science Letters*, **329–330**, 71–83.
- Mosser, C., Brillanceau, A., y Besnus, Y. (1991): Relationship between sediments and their igneous source rocks using clay mineral multi-element chemistry: the Cenozoic lacustrine Anloua basin (Adamaoua, Cameroon). *Chemical Geology*, **90**, 319–342.
- Murray, H.H. (1999): Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, **34**, 39–49.
- Murray, H.H. (2006a): Bentonite Applications. Pp. 111–130 in: *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins*,

- Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Developments in Clay Science* (H.H. Murray, editor). Elsevier.
- Murray, H.H. (2006b): Palygorskite and Sepiolite Applications. Pp. 131–140 in: *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Developments in Clay Science* (H.H. Murray, editor). Elsevier.
- Murray, H.H. (2006c): Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. Pp. 7–31 in: *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Developments in Clay Science* (H.H. Murray, editor). Elsevier.
- Murray, H.H., Pozo, M., y Galán, E. (2011): An Introduction to Palygorskite and Sepiolite Deposits—Location, Geology and Uses. Pp. 85–99 in: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on These Nanomaterials. Developments in Clay Science* (E. Galán y A. Singer, editores). Elsevier, Amsterdam.
- Nagy, B. y Bradley, W.F. (1955): Structure of sepiolite. *American Mineralogist*, **40**, 885–892.
- Navas-Martos, F.J., Yebra-Rodríguez, Á., y La Rubia, M.D. (2018): Laser transmission welding of poly(lactic acid) and polyamide66/sepiolite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **135**, 46638.
- Newman, A.C.D. y Brown, G. (1987): The chemical constitution of clays. Pp. 1–128 in: *Chemistry of Clays and Clay Minerals* (A.C.D. Newman, editor). London. Monograph No. 6, Mineralogical Society and Longman.
- Nir, S., El-Nahhal, Y., Undabeytia, T., Rytwo, G., Polubesova, T., Mishael, Y., Rabinovitz, O., y Rubin, B. (2013): Clays, Clay Minerals, and Pesticides. Pp 645–662 in: *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 5* (F. Bergaya y G. Lagaly, editores). Elsevier, Amsterdam.

- Nott, C.J., Xie, S., Avsejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M., y Evershed, R.P. (2000): n-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Organic Geochemistry*, **31**, 231–235.
- Ordóñez, S., López-Aguayo, F., y García Del Cura, M.A. (1977): Contribución al conocimiento de la mineralogía del yacimiento de sales de Villarrubia de Santiago (Toledo). *Estudios Geológicos*, **33**, 161–171.
- Ordóñez, S., Menduiña, J., y García Del Cura, M.A. (1982): El sulfato sódico natural en España. *Tecniterrae*, **46**, 16–32.
- Ortí, F., Pueyo, J.J., y San Miguel, A. (1979): Petrogénesis del yacimiento de sales sódicas de Villarubia de Santiago (Terciario continental de la Cuenca del Tajo). *Boletín Geológico y Minero*, **94**, 347–373.
- Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., y Sinninghe Damsté, J.S. (2002): Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Organic Geochemistry*, **33**, 675–690.
- Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Nikolopoulou, A., Li, H., Yin, S., Tsugio, S., y Katsuki, H. (2013): Palygorskite-TiO₂ nanocomposites: Part1. Synthesis and characterization. *Applied Clay Science*, **83-84**, 191–197.
- Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Nikolopoulou, A., Christoforidis, K., Fernández-García M., Li H., Shu, Y., y Sato, T. (2013): Palygorskite-TiO₂ nanocomposites: Part 2. photocatalytic activities in decomposing air and organic pollutants. *Applied Clay Science*, **83-84**, 198–202.
- Papoulis, D., Panagiotaras, D., Tsigrou, P., Christoforidis, K., Petit, C., Apostolopoulou, A., Stathatos, E., Komarneni, S., y Koukouvelas, I. (2018): Halloysite and sepiolite-TiO₂ nanocomposites: Synthesis characterization and photocatalytic activity in three aquatic wastes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **85**, 1–8.

- Pérez-González, A. (1982): Neógeno y Cuaternario de la llanura manchega y sus relaciones con la Cuenca del Tajo. Ph.D. Thesis, Universidad Complutense de Madrid, Spain, 503 pp.
- Pergher, S.B.C., Corma, A., y Fornes, V. (1999): Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Química Nova*, **22**, 693–709.
- Petit, S., Decarreau, A., Martin, F., y Buchet, R. (2004): Refined relationship between the position of the fundamental OH stretching and the first overtones for clays. *Physics and Chemistry of Minerals*, **31**, 585–592.
- Pineda, A., Camarera, Y., y Salazar, A. (2007): *Memoria de la Hoja nº 427 (Medina del Campo). Mapa Geológico de España E. 1:50.000 (MAGNA), Segunda Serie, Primera edición*. P. in.: IGME, Madrid, 75 pp.
- Pletsch, T., Daoudi, L., Chamley, H., Deconinck, J.F., y Charroud, M. (1996): Paleogeographic controls on palygorskite occurrence in mid-Cretaceous sediments of Morocco and adjacent basins. *Clay Minerals*, **31**, 403–416.
- Portero, J.M. y Olivé, A. (1983): El Terciario del borde meridional del Guadarrama y Somosierra. Pp. 527–543 in: *Libro Jubilar de J.M. Ríos. Geología de España* (J.A. Comba, editor). IGME, Madrid.
- Post, J.E., Bish, D.L., y Heaney, P.J. (2007): Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite. *American Mineralogist*, **92**, 91–97.
- Post, J.E. y Heaney, P.J. (2008): Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorskite. *American Mineralogist*, **93**, 667–675.
- Post, J.L. y Noble, P.N. (1993): The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites. *Clays and clay minerals*, **41**, 639–639.
- Poulet, F., Bibring, J.P., Mustard, J.F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R.E., Gondet, B., Gomez, C., y el Omega Team (2005):

- Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature*, **438**, 623–627.
- Poynter, J.G., Farrimond, P., Robinson, N., y Eglinton, G. (1989): Aeolian-Derived Higher Plant Lipids in the Marine Sedimentary Record: Links with Palaeoclimate. Pp. 435–462 in: *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport* (M. Leinen y M. Sarnthein, editores). Springer Netherlands, Dordrecht.
- Pozo, M., Medina, J.A., y Leguey, S. (1985): Mineralogénesis de paligorskita en la zona central de la Cuenca de Madrid. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **8**, 271–283.
- Pozo, M., Leguey, S., y Medina, J.A. (1990): Sepiolite and palygorskite genesis in carbonate lacustrine environments (Duero Basin, Spain). *Chemical Geology*, **84**, 290–291.
- Pozo, M., Moreno, A., Casas, J., y Martín Rubí, J.A. (1996): Estudio geoquímico de litofacies con arcillas magnésicas en depósitos lacutres-palustres de la Cuenca de Madrid. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **19**, 71–83.
- Pozo, M. y Casas, J. (1999): Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals*, **34**, 395–395.
- Pozo, M., Moreno, A., y Martín Rubí, J.A. (1999): Distribución de Li y F en depósitos de kerolitas y esmectitas magnésicas de la cuenca de Madrid. Implicaciones genéticas. *Boletín Geológico y Minero*, **110**, 197–214.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Maraver, F., Pozo, E., Gómez, I., Armijo, F., y Rubí, J.A.M. (2013): Composition and physico-chemical properties of peloids used in Spanish spas: A comparative study. *Applied Clay Science*, **83–84**, 270–279.
- Pozo, M., Carretero, M.I., y Galán, E. (2016): Approach to the trace element geochemistry of non-marine sepiolite deposits: Influence of the

- sedimentary environment (Madrid Basin, Spain). *Applied Clay Science*, **131**, 27–43.
- Preisinger, A. (1959): X-ray Study of the Structure of Sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, **6**, 61–67.
- Preisinger, A. (1963): Sepiolite and related compounds: its stability and application. *Clays and Clay Minerals*, **10**, 365–371.
- Prost, R. (1973): Spectre infrarouge de l'eau presente dans l'attapulгите et la sepiolite. *Bulletin du Groupe Française des Argiles*, **25**, 53–63.
- Quakernaat, J. (1970): A new occurrence of a macrocrystalline form of saponite. *Clay Minerals*, **8**, 491–493.
- Racero, A. (1988): Exploración petrolífera en la Cuenca del Tajo. Contribución a su conocimiento. Pp. 62–82 in: *VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia*. Oviedo.
- Riaza, A., Mediavilla, R., y Santisteban, J.I. (2000): Mapping geological stages of climate-dependent iron and clay weathering alteration on lithologically uniform sedimentary units using Thematic Mapper imagery (Tertiary Duero Basin, Spain). *International Journal of Remote Sensing*, **21**, 937–950.
- Rielley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., y Eglinton, G. (1991): The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.—I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry*, **17**, 901–912.
- Ríos, L.M., Baretino, D., Racero, A., Galera, J.M., Silva, P.G., y Ortiz, I. (2002): *Mapa geológico y Memoria de la Hoja nº 487 (Ledanca)*. Mapa Geológico de España E. 1:50.000 (MAGNA), Segunda Serie, Primera edición. P. in.: IGME, Madrid, 78 pp.
- Ripke, S.J., y Kawatra, S.K. (2000): Can Fly-Ash Extend Bentonite Binder for Iron Ore Agglomeration?. *International Journal of Mineral Processing*, **60**, 659–682.

- Robinson, C. (1994): Lago Grande di Monticchio, southern Italy: a long record of environmental change illustrated by sediment geochemistry. *Chemical Geology*, **118**, 235–254.
- Rodas, M., Luque, F.J., Mas, R., y Garzon, M.G. (1994): Calcretes, Palycreres and Silcretes in the Paleogene Detrital Sediments of the Duero and Tajo Basins, Central Spain. *Clay Minerals*, **29**, 273–285.
- Rodríguez-Aranda, J.P., Calvo, J.P., y Sanz-Montero, M.E. (2002): Lower Miocene gypsum palaeokarst in the Madrid Basin (central Spain): dissolution diagenesis, morphological relics and karst end-products. *Sedimentology*, **49**, 1385–1400.
- Rogers, L.E.R., Quirk, J.P., y Norrish, K. (1956): Occurrence of an aluminium–sepiolite in a soil having unusual water relationships. *Journal of Soil Science*, **7**, 177–184.
- Rommerskirchen, F., Eglinton, G., Dupont, L., Güntner, U., Wenzel, C., y Rullkötter, J. (2003): A north to south transect of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: Relationship between aerosol transport and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **4**, 1101.
- Ross, C.S. y Kerr, P.F. (1931): The clay minerals and their identity. *Journal of Sedimentary Petrology*, **1**, 55–65.
- Ross, C.S. y Hendricks, S.B. (1945): *Minerals of the montmorillonite group, their origin and relation to soils and clays*. Professional Paper, Report.
- Rubio Pascual, F.J., Mediavila López, R., Portero Urroz, J., Sanz Montero, M.E., Rodríguez Aranda, J.P., Galán de Frutos, L.A., Vivar, V., y Baltuille Martín, J.M. (2001): *Mapa geológico y Memoria de la Hoja nº 605 (Aranjuez). Mapa Geológico de España E. 1:50.000 (MAGNA), Segunda Serie, Primera edición*. P. in.: IGME, Madrid, 78 pp.

- Ruiz-García, C., Heras, F., Gilarranz, M.Á., Aranda, P., y Ruiz-Hitzky, E. (2018): Sepiolite-carbon nanocomposites doped with Pd as improving catalysts for hydrodechlorination processes. *Applied Clay Science*, **161**, 132–138.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A. (2011): Advanced materials and new applications on sepiolite. Pp 393–452 in: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials. Developments in Clay Science* (E. Galán y A. Singer, editores). Elsevier, Amsterdam.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M., Fernandes, F.M. (2013): Fibrous Clay Mineral–Polymer Nanocomposites. Pp 721–741 in: *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 5* (F. Bergaya y G. Lagaly, editores). Elsevier, Amsterdam.
- Rusek, P., Hubicki, Z., Wójcik, G., y Debczak, A. (2009): Application of the FT-IR/PAS and DRS Methods for Studying Heavy Metal Ions Sorption on the Inorganic Sorbents. *Acta Physica Polonica A*, **116**, 407–409.
- Rusmin, R., Sarkar, B., Biswas, B., Churchman, J., Liu, Y., y Naidu, R. (2016): Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Applied Clay Science*, **134**, 95–102.
- Said, R.M., Kamal, M.R.M., Miswan, N.H., y Ng, S.J. (2018): Optimization of moulding composition for quality improvement of sand casting. *Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **12**, 301–310.
- Sánchez del Río, M., Gutiérrez-León, A., Castro, G.R., Rubio-Zuazo, J., Solís, C., Sánchez-Hernández, R., Robles-Camacho, J., y Rojas-Gaytán, J. (2008): Synchrotron powder diffraction on Aztec blue pigments. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **90**, 55–60.
- Sánchez Del Río, M., Boccaleri, E., Milanesio, M., Croce, G., Van Beek, W., Tsiantos, C., Chyssikos, G.D., Gionis, V., Kacandes, G.H., Suárez, M., y García-Romero, E. (2009): A combined synchrotron powder diffraction and vibrational study of the thermal treatment of palygorskite-indigo to produce Maya blue. *Journal of Materials Science*, **44**, 5524–5536.

- Sánchez del Río, M. y Dejus, R.J. (2011): XOP v2.4: recent developments of the x-ray optics software toolkit. P. 814115 in: (M. Sanchez del Rio y O. Chubar, editores).
- Sánchez del Río, M., Doménech, A., Doménech-Carbó, M.T., Vázquez de Agredos Pascual, M.L., Suárez, M., y García-Romero, E. (2011a): The maya Blue pigment. Pp. 453–481 in: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials. Developments in Clay Science* (E. Galán y A. Singer, editores). Elsevier, Amsterdam.
- Sánchez del Río, M., Garcia-Romero, E., Suarez, M., da Silva, I., Fuentes-Montero, L., y Martinez-Criado, G. (2011b): Variability in sepiolite: Diffraction studies. *American Mineralogist*, **96**, 1443–1454.
- Sánchez del Río, M. (2016): *Some X-ray diffraction simulations for sepiolite and palygorskite*. P. in.: ESRF.
- Sánchez-Roa, C., Jiménez-Millán, J., Abad, I., Faulkner, D.R., Nieto, F., y García-Tortosa, F.J. (2016): Fibrous clay mineral authigenesis induced by fluid-rock interaction in the Galera fault zone (Betic Cordillera, SE Spain) and its influence on fault gouge frictional properties. *Applied Clay Science*, **134**, 275–288.
- Santarén, J., Sanz, J., y Ruiz-Hitzky, E. (1990): Structural fluorine in sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 63–68.
- de Santiago Buey, C., Suárez Barrios, M., García-Romero, E., Domínguez Díaz, M.C., y Doval Montoya, M. (1998): Electron microscopic study of the illite–smectite transformation in the bentonites from Cerro del Aguila (Toledo, Spain). *Clay Minerals*, **33**, 501–510.
- de Santiago Buey, C., Suárez Barrios, M., García-Romero, E., y Doval Montoya, M. (2000): Mg-rich smectite “precursor” phase in the Tagus Basin, Spain. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 366–373.

- Sanz, M.E., Alonso-Zarza, A.M., y Calvo, J.P. (1995): Carbonate pond deposits related to semi-arid alluvial systems: examples from the Tertiary Madrid Basin, Spain. *Sedimentology*, **42**, 437–452.
- Sanz, M.E. (1996): Sedimentología de las formaciones Neógenas del sur de la Cuenca de Madrid. Ph.D. Thesis, Universidad Complutense de Madrid, Spain, 245 pp.
- Savchenkov, T.V. (1862): Palygorskit. *Sankt Petersburg: Verhandlungen der Russisch Kaiserlichen Gesellschaft für Mineralogie*, 102–104.
- Shadfan, H. y Dixon, J.B. (1984): Occurrence of Palygorskite in the Soils and Rocks of the Jordan Valley. Pp. 187–198 in: *Palygorskite - Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology* (A. Singer y E. Galán, editores). Elsevier.
- Shi, Y., Yang, Z., Wang, B., An, H., Chen, Z., y Cui, H. (2016): Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported Cu₂O–TiO₂ composite. *Applied Clay Science*, **119**, 311–320.
- Shipman, H. y Adams, J.B. (1987): Detectability of minerals on desert alluvial fans using reflectance spectra. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **92**, 10391–10402.
- Shuali, U., Nir, S., y Rytwo, G. (2011): Adsorption of Surfactants, Dyes and Cationic Herbicides on Sepiolite and Palygorskite. Pp. 351–374 in: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials. Developments in Clay Science* (E. Galán y A. Singer, editores). Elsevier, Amsterdam.
- Siffert, B., y Wey, R. (1962): Synthèse d'une sépiolite à température ordinaire. *C.R. Academie des Sciences de France*, **245**, 1460-1463.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., y Bourbonniere, R.A. (1996): Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Organic Geochemistry*, **24**, 463–472.

- Silva, G.T.M., Silva, C.P., Gehlen, M.H., Oake, J., Bohne, C., y Quina, F.H. (2018): Organic/inorganic hybrid pigments from flavylum cations and palygorskite. *Applied Clay Science*, **162**, 478–486.
- Singer, A., y Norrish, K. (1974): Pedogenic palygorskite occurrences in Australia. *American Mineralogist*, **59**, 508–517.
- Singer, A. (1979): Palygorskite in sediments: Detrital, diagenetic or neoformed — A critical review. *Geologische Rundschau*, **68**, 996–1008.
- Singer, A. (1984): Pedogenic palygorskite in the arid environment. Pp 169–177 in: *Palygorskite–Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology*, 37. (A. Singer, E. Galán, editores). Elsevier, Amsterdam.
- Singer, A. (1989): Palygorskite and Sepiolite Group Minerals. Pp. 829–872 in: Minerals in Soil Environments (J.B. Dixon y S.B. Weed, editores). Soil Science Society of America, Madison.
- Smith, J.V. (1974): *Feldspar Minerals 2: Chemical and Textural Properties*. P. in.: Springer, Berlin.
- Somogyi, A., Drakopoulos, M., Vincze, L., Vekemans, B., Camerani, C., Janssens, K., Snigirev, A., y Adams, F. (2001): ID18F: a new micro-x-ray fluorescence end-station at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF): preliminary results. *X-Ray Spectrometry*, **30**, 242–252.
- Spinthaki, A., Petratos, G., Matheis, J., Hater, W., y Demadis, K.D. (2018): The precipitation of “magnesium silicate” under geothermal stresses. Formation and characterization. *Geothermics*, **74**, 172–180.
- Stahr, K., Kühn, J., Trommler, J., Papenfuß, K.H., Zarei, M., y Singer, A. (2000): Palygorskite-cemented crusts (palycretes) in Southern Portugal. *Australian Journal of Soil Research*, **38**, 169–188.
- Starkey, H.C., y Blackmon, P.D. (1979): Clay mineralogy of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, **1061**, 38pp.

- Stathopoulou, E.T., Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez del Río, M., Kacandes, G.H., Gionis, V., y Chryssikos, G.D. (2011): Trioctahedral entities in palygorskite: Near-infrared evidence for sepiolite-palygorskite polysomatism. *European Journal of Mineralogy*, **23**, 567–576.
- Suárez, M., Armenteros, I., Navarrete, J., y Martín Pozas, J.M. (1989): El yacimiento de palygorskita de Bercimuel (Segovia, Spain). Génesis y propiedades tecnológicas. *Studia Geologica Salmanticensia*, **26**, 27–46.
- Suárez, M., Robert, M., Elsass, F., y Martín Pozas, J.M. (1994): Evidence of a precursor in the neoformation of palygorskite - New data by Analytical Electron Microscope. *Clay Minerals*, **29**, 255–264.
- Suárez, M., Flores, L.V., Vicente Rodríguez, M.A., y Martín Pozas, J.M. (1995a): Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties. *Applied Clay Science*, **10**, 247–258.
- Suárez, M., Flores, L.V., y Martín Pozas, J.M. (1995b): Mineralogical Data for Palygorskite from Bercimuel (Segovia, Spain). *Clay Minerals*, **30**, 261–266.
- Suárez, M., de Santiago Buey, C., García-Romero, E., y Martín Pozas, J.M. (2001): Textural and structural modifications of saponite from Cerro del Aguila by acid treatment. *Clay Minerals*, **36**, 483–488.
- Suárez, M., García-Romero, E., y Sánchez del Río, M. (2006): Aproximación a la composición química de la palygorskita a partir de los datos de difracción de Rayos-X. *Macla*, **6**, 467–470
- Suárez, M. y García-Romero, E. (2006): FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science*, **31**, 154–163.
- Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez del Río, M., Martinetto, P., y Dooryhée, E. (2007): The effect of the octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell. *Clay Minerals*, **42**, 287.

- Suárez, M. y García-Romero, E. (2011): Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite. Pp. 33–65 in: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials* (E. Galán y A. Singer, editores). *Developments in Clay Science*, Elsevier.
- Suárez, M. y García-Romero, E. (2012): Variability of the surface properties of sepiolite. *Applied Clay Science*, **67–68**, 72–82.
- Suárez, M. y García-Romero, E. (2013): Sepiolite–Palygorskite: A Continuous Polysomatic Series. *Clays and Clay Minerals*, **61**, 461–472.
- Suárez, M., García-Romero, E., Morales, J., y San-Gregorio, E. (2018): Thermal behavior of different terms of the sepiolite-palygorskite polysomatic series. *Proceedings of the 55th annual meeting of The Clay Minerals Society. International Clay Conference* (pp. 225). Urbana, Illinois.
- Summons, R.E., Brassell, S.C., Eglinton, G., Evans, E., Horodyski, R.J., Robinson, N., y Ward, D.M. (1988): Distinctive hydrocarbon biomarkers from fossiliferous sediment of the Late Proterozoic Walcott Member, Chuar Group, Grand Canyon, Arizona. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2625–2637.
- Sun, V.Z., y Milliken, R.E. (2015): Ancient and recent clay formation on Mars as revealed from a global survey of hydrous minerals in crater central peaks. *Journal of Geophysical Research*, **120**, 2293–2332.
- Suquet, H., de la Calle, C., y Pezerat, H. (1975): Swelling and structural organization of saponite. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 1–9.
- Svanberg, L.F. (1840): Saponit och Rosit, tvenne nya mineralier. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 153–166.
- Tartera, J., Traveria-Cros, A., y Amico, J.J. (1970): X-ray and thermal study of bentonites for molding sands. *Revista de Metalurgia*, **6**, 18–23.
- Temel, A., Yürür, T., Alici, P., Varol, E., Gourgau, A., Bellon, H., y Demirbağ, H. (2010): Alkaline series related to Early-Middle Miocene intra-continental

- rifting in a collision zone: An example from Polatlı, Central Anatolia, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, **38**, 289–306.
- Tenzer, G.E., Meyers, P.A., Robbins, J.A., Eadie, B.J., Morehead, N.R., y Lansing, M.B. (1999): Sedimentary organic matter record of recent environmental changes in the St. Marys River ecosystem, Michigan–Ontario border. *Organic Geochemistry*, **30**, 133–146.
- Tettenhorst, R., y Moore, G.E. (1978): Stevensite oolites from the Green River formation of Central Utah. *Journal of Sedimentary Petrology*, **48**, 587–594.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., y Sing, K.S.W. (2015): Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **87**.
- Thompson, G. (1983): Hydrothermal Fluxes in the Ocean. Pp. 271–337 in: *Chemical Oceanography* (J.P. Riley y R. Chester, editores). Elsevier.
- Thomson, A.J.B., Hauff, P.L., y Robitaille, A.J. (1999): Alteration mapping in exploration: application of short-wave infrared (SWIR) spectroscopy. *Society of Economic Geology, Newsletter*, **39**, 16–27.
- Tornos, R., Delgado, A., Casquet, C., y Galindo, C. (2000): 300 Million years of episodic hydrothermal activity: stable isotope evidence from hydrothermal rocks of the Eastern Iberian Central System. *Mineralium Deposita*, **35**, 551–569.
- Torres-Ruíz, J., López-Galindo, A., González-López, J.M., y Delgado, A. (1994): Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits: Genetic considerations based on trace elements and isotopes. *Chemical Geology*, **112**, 221–245.
- Trauth, N. (1977): Argiles puaporitiques dans les sedimentations carbonates et epicontinentales tertiaires. Bassin de Paris, Mormoiron et Salenelles (France), l'el Ghassoul (Maroc). *Sciences Geologiques Memorie*, **49**, 195pp.

- Ugolini, F.C. (1974): Hydrothermal origin of the clays from the upper slopes of Mauna Kea, Hawaii. *Clays and Clay Minerals*, **22**, 189–194.
- Ünal, H.İ. y Erdoğan, B. (1998): The use of sepiolite for decolorization of sugar juice. *Applied Clay Science*, **12**, 419–429.
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. (1993): Synthesis of Nylon 6-clay hybrid. *Journal of Material Research*, **8**, 1179–1184.
- Van der Meer, F. (1995): Spectral reflectance of carbonate mineral mixtures and bidirectional reflectance theory: Quantitative analysis techniques for application in remote sensing. *Remote Sensing Reviews*, **13**, 67–94.
- Vanden Heuvel, R.C. (1966): The occurrence of sepiolite and palygorskite in the calcareous zone of a soil near Las Cruces, New Mexico. *Clays and Clay Minerals*, **13**, 193–207.
- Velde, B. (1985): Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrences. *Developments in Sedimentology*, **40**, 187–198.
- Vicente Rodríguez, M.A., Suárez Barrios, M., López González, J.D., y Bañares Muñoz, M.A. (1994a): Acid activation of a ferrous saponite (griffithite): Physico-chemical characterization and surface area of the products obtained. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 724–730.
- Vicente Rodríguez, M.A., López González, J.D., y Bañares Muñoz, M.A. (1994b): Acid activation of a spanish sepiolite: Physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. *Clay Minerals*, **29**, 361–367.
- Vicente Rodríguez, M. A., Suárez, M., López, J. C., y Bañares, M. A. (1996): Characterization, surface area and porosity analyses of the solids obtained by acid leaching of a saponite. *Langmuir*, **12**, 566–572.
- Villar, M.V., Iglesias, R.J., y García-Siñeriz, J.L. (2018): State of the in situ Febex test (GTS, Switzerland) after 18 years: a heterogeneous bentonite barrier. *Environmental Geotechnics*.

- Viscarra Rossel, R.A., Bui, E.N., de Caritat, P., y McKenzie, N.J. (2010): Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible–near-infrared reflectance spectra. *Journal of Geophysical Research*, **115**.
- Waasmaier, D. y Kirfel, A. (1995): New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, **51**, 416–431.
- Wang, W., Wang, F., Kang, Y., y Wang, A. (2015): Nanoscale dispersion crystal bundles of palygorskite by associated modification with phytic acid and high-pressure homogenization for enhanced colloidal properties. *Powder Technology*, **269**, 85–92.
- Watts, N.L. (1976): Paleopedogenic palygorskite from the basal Permo-Triassic of northwest Scotland. *American Mineralogist*, **61**, 299–302.
- Watts, N.L. (1980): Quaternary pedogenic palygorskite from the Kalahari (South Africa): mineralogy, genesis and diagenesis. *Sedimentology*, **27**, 661–686.
- Weaver, C.E., y Beck, K.C. (1977): Miocene of the S.E. United States: a model for chemical sedimentation in a peri–marine environment. *Sedimentary Geology*, **17**, 1–234.
- Webster, D.M., y Jones, B.F. (1994): Paleoenvironmental implications of lacustrine clay minerals from the Double Lakes Formation, Southern High Plains, Texas. Pp 159–168 in: *Sedimentology and Geochemistry of Modern and Ancient Saline Lakes. SEPM Special Publication Tulsa, 50* (R.W. Renault y W.M. Last, editores).
- Wedepohl, K.H. (1978): *Handbook of geochemistry. Vol. II*. P. in.: Springer, Berlin.
- Weiss, A., Koch, G., y Hoffmann, U. (1955): Zur Kenntnis von Saponit. *Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft*, **32**, 12–17.
- Wicklein, B., Darder, M., Aranda, P., y Ruiz-Hitzky, E. (2010): Bio-organoclays based on phospholipids as immobilization hosts for biological species. *Langmuir*, **26**, 5217–5225.

- Williams, L.A., Parks, G.A., y Crerar, D.A. (1985): Silica diagenesis. I. Solubility controls. *Journal of Sedimentary Petrology*, **50**, 301–311.
- Wollast, R., Mackenzie, F.T., y Bricker, O.P. (1968): Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth-surface conditions. *American Mineralogist*, **53**, 1645–1662.
- Wright, V.P., Alonso-Zarza, A.M., Sanz, M.E., y Calvo, J.P. (1997): Diagenesis of Late Miocene micritic lacustrine carbonates, Madrid Basin, Spain. *Sedimentary Geology*, **114**, 81–95.
- Wu, S., Duan, Z., Hao, F., Xiong, S., Xiong, W., Lv, Y., Liu, P., y Luo, H. (2017): Preparation of acid-activated sepiolite/Rhodamine B@SiO₂ hybrid fluorescent pigments with high stability. *Dyes and Pigments*, **137**, 395–402.
- Wu, S., Cui, H., Wang, C., Hao, F., Liu, P., y Xiong, W. (2018): In situ self-assembled preparation of the hybrid nanopigment from raw sepiolite with excellent stability and optical performance. *Applied Clay Science*, **163**, 1–9.
- Xu, G.Y., Fan, J.S., y Jiao, K. (2008): Immobilizing DNA on clay mineral modified carbon paste electrodes. *Applied Clay Science*, **40**, 119–123.
- Xu, J., Zhang, J., Wang, Q., y Wang, A. (2011): Disaggregation of palygorskite crystal bundles via high-pressure homogenization. *Applied Clay Science*, **54**, 118–123.
- Xu, S., Sheng, G., y Boyd, S.A. (1997): Use of organo-clays in pollution abatement. *Advances in Agronomy*, **59**, 25–62.
- Xu, Y., Liang, X., Xu, Y., Qin, X., Huanq, Q., Wang, L., y Sun, Y. (2017): Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A review. *Pedosphere*, **27**, 193–204.
- Yaalon, D.H., y Wieder, M. (1976): Pedogenic palygorskite in some arid brown (calciorthid) soils of Israel. *Clay Minerals*, **11**, 73–80.

- Yang, Q., Saito, T., y Isogai, A. (2013): Transparent, flexible, and high-strength regenerated cellulose/saponite nanocomposite films with high gas barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **130**, 3168–3174.
- Yao, D., Yu, Z., Li, N., Hou, Y., Xu, J., y Yang, D. (2017): Copper-modified palygorskite is effective in preventing and treating diarrhea caused by *Salmonella typhimurium*. *Journal of Zhejiang University. Science. B*, **18**, 474–480.
- Yariv, S. y Cross, H. (2002): *Organo-clay complexes and interactions*. P. in.: Marcel Dekker, New York, 688 pp.
- Yebra Rodríguez, A., Martín-Ramos, J.D., del Rey, F., Viseras, C., y López-Galindo, A. (2003): Effect of acid treatment on the structure of sepiolite. *Clay Minerals*, **38**, 353–360.
- Yeniyol, M. (2014): Characterization of two forms of sepiolite and related Mg-rich clay minerals from Yenidoğan (Sivrihisar, Turkey). *Clay Minerals*, **49**, 91–108.
- Yildiz, A. y Kuşcu, M. (2007): Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Başören, Kütahya, W Anatolia, Turkey. *Clay Minerals*, **42**, 399–414.
- Yin, X., Xu, Y., Huang, R., Huang, Q., Xie, Z., Cai, Y., y Liang, X. (2017): Remediation mechanisms for Cd-contaminated soil using natural sepiolite at the field scale. *Environmental Science: Processes and Impacts*, **19**, 1563–1570.
- Zaini, N., van der Meer, F., y van der Werff, H. (2012): Effect of Grain Size and Mineral Mixing on Carbonate Absorption Features in the SWIR and TIR Wavelength Regions. *Remote Sensing*, **4**, 987–1003.
- Zaini, N., van der Meer, F., y van der Werff, H. (2014): Determination of Carbonate Rock Chemistry Using Laboratory-Based Hyperspectral Imagery. *Remote Sensing*, **6**, 4149–4172.

Zhou, X., Huang, Q., Chen, S., y Yu, Z. (2005): Adsorption of the insecticidal protein of *Bacillus thuringiensis* on montmorillonite, kaolinite, silica, goethite and Red soil. *Applied Clay Science*, **30**, 87–93.

Zhou, Y., Xia, M., Ye, Y., y Hu, C. (2004): Antimicrobial ability of Cu^{2+} -montmorillonite. *Applied Clay Science*, **27**, 215–218.

Zvyagin, B.B., Mishchenko, K.S., y Shitov, V.A. (1963): Electron diffraction data on the structures of sepiolite and palygorskite. *Soviet Physics Crystallography*, **8**, 148–153.

6. ARTÍCULOS

6. ARTÍCULOS

En este apartado se detallan los artículos que forman parte de la presente Tesis Doctoral, todos ellos incluidos dentro de revistas indexadas en el Journal of Citation Reports.

6.1. ARTÍCULO 1

An insight in the structure of a palygorskite from Palygorskaja: Some questions on the standard model

García-Rivas, J^{1,2}, Sánchez del Río, M.³, García-Romero, E.^{2,4}, Suárez, M.¹

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España.

² Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.

³ European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Francia.

⁴ Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

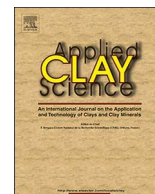
Applied Clay Science, 2017, **148**, 39 – 47

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.006>

Resumen

En este trabajo se ha analizado en detalle una muestra de palygorskita de Palygorskaja. El análisis cristalográfico de esta palygorskita se ha realizado en el contexto de los estudios existentes utilizando técnicas de difracción de Rayos-X de polvo, utilizando radiación tanto convencional como de sincrotrón. Además, se ha realizado un estudio novedoso de microdifracción de Rayos-X sobre nanofibras, observándose patrones de difracción en 2D altamente estructurados que permiten descifrar cierta información de su estructura, evitando la

incertidumbre originada en el estudio de muestras de mayor tamaño que contienen mezclas e impurezas. A partir de los datos estructurales provistos por Chisholm (1992) se realizaron simulaciones de patrones de difracción de polvo y de fibra de palygorskita orientada en 1D y 2D, las cuales fueron comparadas con los resultados experimentales. El estudio de las simulaciones de polvo y de fibra orientada se centró en la región de interés cuyos espaciados varían entre 4.0 y 4.5 Å. La posición e intensidad relativa de las reflexiones de la palygorskita en la región de interés se corresponden con una palygorskita rómbica pura. La conclusión más destacable es la diferencia entre los resultados experimentales y las simulaciones realizadas de acuerdo a los grupos espaciales aceptado, tanto rómbico como monoclinica. Los resultados experimentales presentan unas reflexiones que no se observan en las simulaciones, las cuales se interpretan como pertenecientes a los planos $hk1$ de la palygorskita. Estas reflexiones no coinciden con ninguna de las correspondientes a una estructura rómbica ni a una estructura monoclinica de la palygorskita por lo que no se debe a una mezcla de fases ni tampoco corresponde a impurezas, reforzando la interpretación de que son intrínsecas a la estructura del mineral. Estas observaciones sugieren que la estructura comúnmente aceptada de la palygorskita ha de ser revisada.



Research paper

An insight in the structure of a palygorskite from Palygorskaja: Some questions on the standard model

Javier García-Rivas^{a,b,*}, Manuel Sánchez del Río^c, Emilia García-Romero^{b,d}, Mercedes Suárez^a^a Department of Geology, University of Salamanca, Plaza de la Merced s/n, 37008 Salamanca, Spain^b Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avd. José Antonio Novais s/n, 28040 Madrid, Spain^c ESRF, The European Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France^d Department of Crystallography and Mineralogy, Complutense University of Madrid, Avd. José Antonio Novais s/n, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Palygorskite
 Palygorskaja
 X-ray diffraction
 Powder diffraction
 Fiber diffraction

ABSTRACT

In this study we analyze in detail a palygorskite from Palygorskaja. This palygorskite is situated in the context of the existing studies using X-ray powder diffraction analysis. Moreover, a novel microdiffraction study on a small bunch of fibers shows highly structured 2D diffraction patterns that allow to decipher some information on the microstructure, thus overcoming the uncertainty usually originated by large samples containing mixtures and impurities. Structural data provided by Chisholm (1992) are used to simulate 1D and 2D powder and fiber diffraction patterns for palygorskite, which are compared with the experimental results. We performed simulations for powder and fiber diffraction and we centered our attention in the region of interest with d-spacings between 4.0 and 4.5 Å. This palygorskite is consistent with a purely orthorhombic palygorskite, based on good agreement of data with simulations. The experimental results present some reflections not found in the simulations. These reflections are interpreted as corresponding to other *hk1* planes of palygorskite. They do not match any reflection from the monoclinic structural model nor from probable impurities, reinforcing the interpretation of them being intrinsic to the structure of the mineral. Our findings suggest a revision of the commonly accepted structure of palygorskite. They correspond to *hk1* planes of palygorskite, and they do not match any reflection neither from the monoclinic structural model nor from possible impurities, and thus reinforcing the idea of them being intrinsic to the structure of the mineral, suggesting the necessity of a revision of the commonly accepted structure of palygorskite.

1. Introduction

Palygorskite is a modulated phyllosilicate mineral with a structure formed by 2:1 layer type polysomes which are linked by periodic inversions of the apical oxygen of the continuous tetrahedral sheet, and the octahedral sheets is the modulated component, having the following structural formula: $\text{Si}_8(\text{Mg}_2\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Chisholm (1990) indicated that although the X-ray diffraction patterns of this mineral can be unequivocally interpreted as palygorskite, the diffractograms of different samples vary not only in the position and relative intensities of the peaks, but also in the number of peaks, demonstrating the structural complexity of this mineral. The first structural model was proposed by Bradley (1940) who considered a monoclinic structure with *C2/m* space group for the palygorskite from Attapulgis (Georgia, USA). All the later proposals about the structure of this mineral, with the exception of those by Gard and Follett (1968), are

based on the model by Bradley. Different space groups have been proposed with either monoclinic and orthorhombic structures: Zvyagin et al. (1963) proposed a monoclinic structure belonging to the *P2/C* space group, while at the same year, Preisinger (1963) assumed an orthorhombic structure but with a *Pbmn* space group for palygorskite from Palygorskaja. Gard and Follett (1968) suggested an orthorhombic structure, having a *Pmam* space group and named orthopalygorskite by analogy with the chrysotiles, in which three and one chains polysomes alternate. Drita and Sokolova (1971) also studied a monoclinic palygorskite with a *C2/m* space group. The first comparative study on a group of palygorskites was published by Christ et al. (1969); they reviewed the structures of palygorskites comparing samples from five localities and finding that the structure of three samples corresponded to monoclinic and the other two to orthorhombic system, concluding that palygorskite can occur in structurally closely-related orthorhombic and monoclinic forms. For these authors there are two diagnostic

* Corresponding author at: Department of Geology, University of Salamanca, Plaza de la Merced s/n, 37008 Salamanca, Spain.
 E-mail address: javiergr_89@usal.es (J. García-Rivas).

regions in the diffraction patterns: 4.0–4.5 Å and 2.5–2.6 Å. Later, Chisholm (1990) made also a comparative study with samples from thirteen localities studied by two methods: Debye-Scherrer photography and diffractometry, both from powders; this allowed him to conclude that, 1) as the intensities of reflections in a group are the same order for both methods, the differences found among the samples are not the result of preferred-orientation but of structural differences, 2) the effects of the particle size, morphology, and structural disorder are not large enough to explain the variation, and 3) the variations in the powder patterns suggest that palygorskite consists of two or more phases present in varying proportions in each sample. These phases are probably different variants of a palygorskite structure-type and having similar or related unit cells. Two years later, the same author (Chisholm, 1992) provided an interesting study based on the calculation of powder diffraction patterns for the various structural models proposed and on the comparison with observed patterns. The calculation of the powder diffraction patterns was made combining ideal orthorhombic and monoclinic structures provided by Bradley (1940) and Preisinger (1963), respectively, and analyzing the impact of these models in different reflections of the diffractogram, mainly in those Christ et al. (1969) defined as discriminative for an orthorhombic structure and a new diagnostic region at about 3.05–3.3 Å. Interestingly, inspecting reflections corresponding to *d*-spacings between 4.0 and 4.5 Å, hereafter called “Chisholm zone”, one may visually determine in a glance whether the palygorskite under study is mainly orthorhombic, monoclinic or either a mixture of both phases. In recent years a complete characterization of many samples from different origins indicate a great variability in the composition (García-Romero and Suárez, 2010), morphology and textures (García-Romero and Suárez, 2013) that obviously could have influence in the powder diffraction patterns, as discussed by Christ et al. (1969) and Chisholm (1992). There are a few recent studies of different palygorskites applying Rietveld refinement that also propose a structure containing two different crystalline phases, orthorhombic and monoclinic. Rietveld refinements of the palygorskite structure, although in appearance satisfactory, present problems or at least leave open questions. Artioli and Galli (1994) and Artioli et al. (1994) studied a palygorskite from Bolca (Italy), performing a quantification of the percentages of both orthorhombic and monoclinic palygorskite and later performing a refinement considering the two phase model. Later on, both Chiari et al. (2003) and Giustetto and Chiari (2004) adjusted their experimental data to the two phases model, thus allowing a high degree of freedom (doubling the free parameters) and they do not include the 110 reflection (the most important and intense reflection of palygorskite). Post and Heaney (2008) performed a Rietveld refinement also considering a two phase model and, in this case, considering the 110 reflection, but the relative intensities of the diffractogram differ significantly from the observed.

In this work, we study a palygorskite from Palygorskaja. The name of palygorskite was approved to be precedential over other names by the nomenclature committee of the Clay Mineral Society in 1971 (Bailey et al., 1971) because of the mineral source in Palygorskaja, Russia. This name was also accepted by the Commission on new minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association (IMA) to the detriment of attapulgit because the first reference to this mineral was made as palygorskite by Savchenkov (1862) describing the mountain-skin and mountain-cork varieties found in the Palygorsk Division Mine, in the Russian Perm Province. The name of attapulgit, although discredited by IMA, is very well known and is commonly used as an industrial name, due to the industrial interest of this mineral (Galan, 1996; Alvarez et al., 2011). Attapulgit is a very well-known source of palygorskite in Georgia (USA) and the genesis, properties, and texture of the mineral from that source have been widely studied in literature (Patterson, 1974; Weaver, 1984; Frost et al., 2001; Frost and Ding, 2003; Krekeler et al., 2004, 2005). However, it is paradoxical that no studies on palygorskite from Palygorskaja have been found, except the one from Preisinger (1963). In recent

Table 1

Data for orthorhombic (a) and monoclinic (b) structural models for palygorskite, modified from Chisholm (1992). OH - structural hydroxyl, BW - “bound” H₂O, ZW - zeolitic water. a) Relative displacement of SiO₄ tetrahedral sheets on either side of the strips of MgO₆ tetrahedra is 2zc or the equivalent (1 - 2z)c. For idealised structure, z = 1/3 and the relative displacement of the tetrahedral sheets on either side of each octahedral strip is c/3. b) If sc = relative displacement of tetrahedral sheets on either side of octahedral strips, relative displacement across unit cell = 2sc, tan(180 - β) = d(100) / 2sc and a = d(100) / sinβ, being d(100) = 12.78 Å. In the idealised structure, s = 1/3, β = 105,20° and a = 13,24 Å. For s = 1/4, β = 101,52° and a = 13,04 Å. For s = 5/12, β = 108,76° and a = 13,50 Å.

Orthorhombic				Monoclinic			
Space group: <i>Pbmn</i>				Space group: <i>C2/m</i>			
Cell dimensions: a 12,78 Å b 17,89 Å c 5,21 Å				Cell dimensions: a 12,78 Å b 17,89 Å c 5,21 Å			
Atomic coordinates				Atomic coordinates			
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Al	0	1/12	1/2	Al	0	1/12	1/2
Mg	0	1/6	0	Mg	0	1/6	0
Si 1	5/24	1/12	z + 1/2	Si 1	5/24	1/12	-(1/24) (acosβ/c)
Si 2	5/24	1/6	z	Si 2	5/24	1/6	1/2 - (1/24) (acosβ/c)
OH 1	1/12	0	z	OH 1	1/12	0	1/2 - (1/6) (acosβ/c)
O 1	1/12	1/12	z + 1/2	O 1	1/12	1/12	-(1/6)(acosβ/c)
O 2	1/12	1/6	z	O 2	1/12	1/6	1/2 - (1/6) (acosβ/c)
BW	1/12	1/4	z + 1/2	BW	1/12	1/4	-(1/6)(acosβ/c)
O 3	1/4	0	z + 1/2	O 3	1/4	0	0
O 4	1/4	1/4	z	O 4	1/4	1/4	1/2
O 5	1/4	1/8	z + 1/4	O 5	1/4	1/8	1/4
O 6	1/4	1/8	z - 1/4	O 6	1/4	1/8	3/4
ZW 1	0	1/3	1/2	ZW 1	0	1/3	1/2
ZW 2	0	5/12	0	ZW 2	0	5/12	0

papers, Suárez and García-Romero (2011, 2013) suggest that the sample from Palygorskaja can be classified as an end member of the continuous polysomatic series sepiolite-palygorskite, according to its structural formula, not having sepiolite polysomes.

This paper studies a sample from this source with threefold interest: 1) characterizing, from a structural point of view, a sample from the type locality of palygorskite, 2) providing the first oriented fiber 2D XRD images of palygorskite that allow indexation, possible due to the macroscopic character of the sample, and 3) providing a series of simulations for powder diffractograms and for 2D XRD images for both orthorhombic and monoclinic structures. These simulations permit comparison with other samples to better interpret data.

2. Materials and methods

The palygorskite sample studied here comes from Palygorskaja, Russia. It was obtained from a private collection. This sample was chosen because it presents a macroscopic character (García-Romero and Suárez, 2013) and because its chemical formula (Si_{7.93}Al_{0.07})₂₀(Mg_{2.05}Al_{1.90}Fe_{0.02}³⁺)(OH)₂(OH₂)₄Ca_{0.04}Na_{0.10}K_{0.02} is close to the ideal palygorskite with 8 Si, 2 Al and 2 Mg (García-Romero and Suárez, 2010).

There are two possible orientations of the crystallographic axes. 1) *a* and *b* parallel to the tetrahedral and octahedral sheets and consequently *c* in the stacking 2:1 discontinuous layers, like in phyllosilicates, and 2) *c* in the fiber direction like in inosilicates. Both have been used in crystallographic studies and here we use the last one because its common use in the palygorskite bibliography.

High-resolution X-ray powder diffraction patterns were collected at

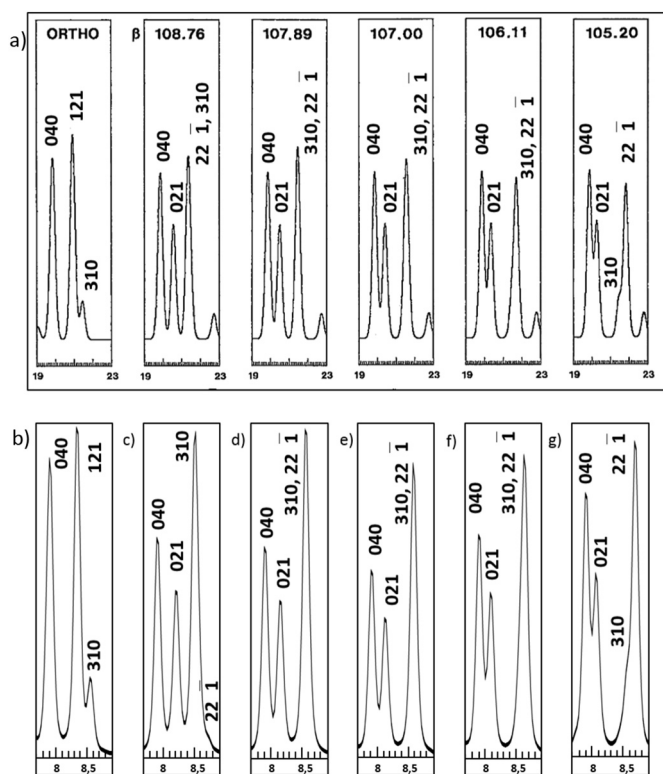


Fig. 1. a) Diffraction patterns in the “Chisholm zone” simulated by Chisholm (1992) for CuK α radiation. b–g) Simulation for polygorskite with a wavelength of $\lambda = 0.619 \text{ \AA}$ for different structures, orthorhombic (b), and monoclinic with $\beta = 108.76^\circ$ (c), $\beta = 107.89^\circ$ (d), $\beta = 107.00^\circ$ (e), $\beta = 106.11^\circ$ (f), and $\beta = 105.20^\circ$ (g).

the Spanish beamline (SpLine) BM25A at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The recorded data are from different experimental runs, using a wavelength of 0.619 \AA (20 keV). Powdered samples were placed inside a 1 mm diameter capillary, which was rotated during exposure. The data were collected in a continuous 2θ -scan mode from 2 to 27° , with an angular step of 0.005° and an acquisition time of 7 s.

The experimental data for fiber diffraction were collected by synchrotron radiation microdiffraction experiments at the ESRF ID18F beamline (Somogyi et al., 2001). A monochromatic X-ray beam ($14,400 \text{ eV}$ or 0.861 \AA) was focused to a beam diameter of about $5 \mu\text{m}$ using aluminum compound refractive lenses. A Mar-Research CCD detector (2048×2048 pixels) was located at approximately 114 mm from the sample and collected the X-ray diffraction patterns with a variable exposure time of up to 120 s . The diffraction images were calibrated using alumina as a reference compound for refining the geometrical parameters. Using the previous parameters, 1D conventional diffraction patterns were obtained by azimuthally integrating the 2D patterns. For the calibration and the azimuthal integrations we used several codes, FIT2D (Hammersley et al., 1996), PyFAI (Kieffer and Wright, 2013) and XOP/XPLOT2D (Sánchez del Río and Dejus, 2011), which was also used for visualization and further analysis. This technique allowed scanning sample inhomogeneities and provided textural and orientational information, optimizing sample area selection and enabling more robust data interpretation.

Other diffraction images were also collected at the High Pressure/Micro Diffraction station of the Materials Science Beamline (MSPD) at the ALBA synchrotron (Fauth et al., 2013, 2015) using a monochromatic X-ray beam ($38,927.5 \text{ eV}$ or 0.318 \AA) with a size of $300 \mu\text{m}$. The acquisition of the X-ray diffraction patterns was performed with a Rayonix SX165 CCD camera (2048×2048 pixels) with a variable exposure of up to 180 s .

The simulations of the ideal 2D diffraction patterns have been calculated using the ANAELU software package (Fuentes-Montero et al., 2011), which outputs the 2D diffraction pattern of all the possible reflections of a crystal with axial texture from the inverse pole figure and builds the direct pole figures out of them. It can also be used for recreating powder patterns by calculating the 2D patterns for a high and representative number of orientations and finally summing them up. Powder patterns have also been calculated using the XOP/XPOWDER software.

Approximately 200 images from the ID18F experiment were studied, as well as 60 images from the MSPD experiment. Only the images from ID18F are displayed here because they have the best quality.

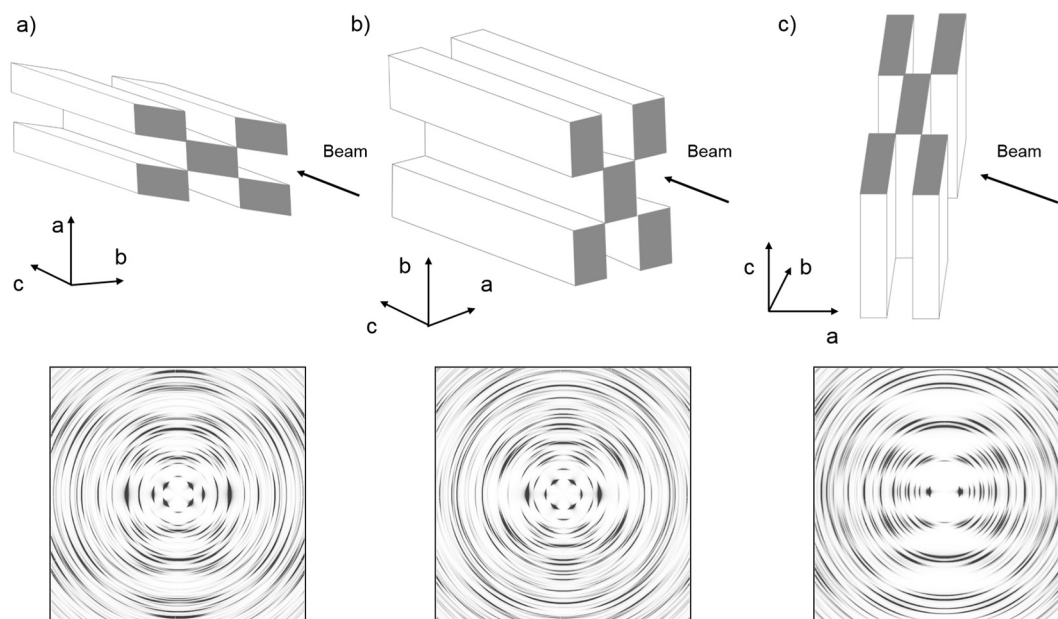


Fig. 2. Simulated 2D diffraction patterns for an orthorhombic polygorskite with beam direction in the horizontal plane, for different fiber orientations: left) axis a on the vertical, b) axis b on the vertical, and c) axis c parallel to the vertical.

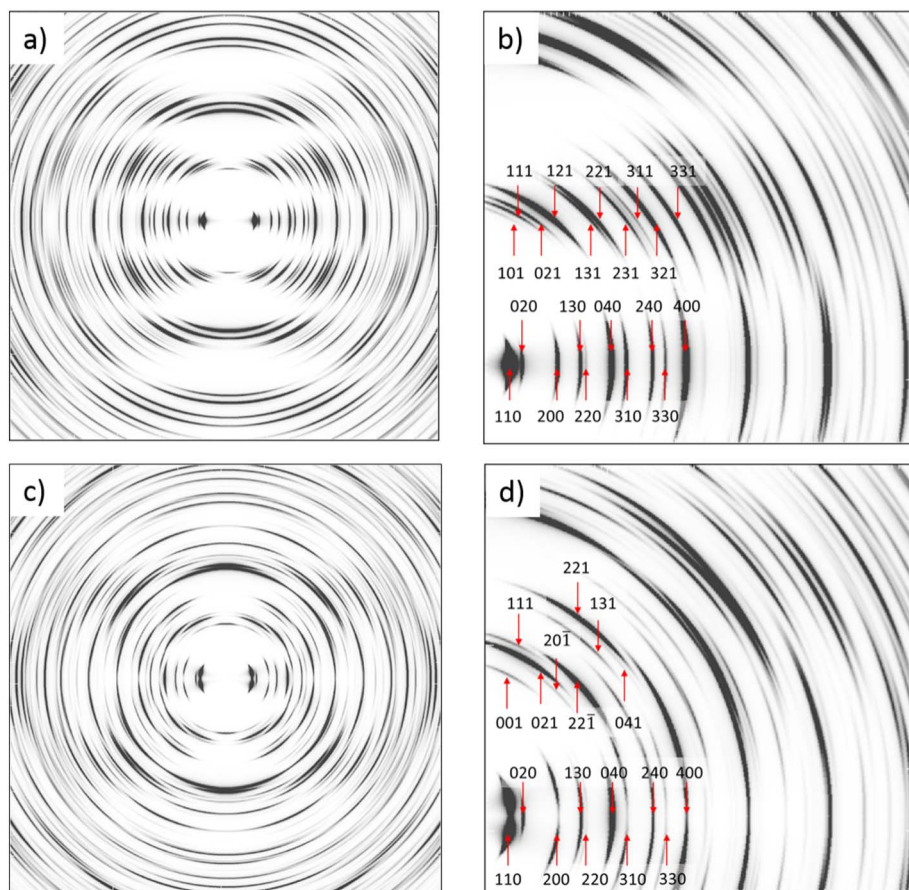


Fig. 3. a) Simulated 2D fiber diffraction pattern for orthorhombic palygorskite with beam perpendicular to the c axis. b) Detail of the $hk0$ and $hk1$ reflections for orthorhombic palygorskite. c) Simulated 2D fiber diffraction pattern for monoclinic palygorskite ($\beta = 106.11^\circ$) with beam perpendicular to c axis. d) Detail of the $hk0$ and $hk1$ reflections for monoclinic palygorskite.

3. Results and discussion

3.1. Simulated X-ray 2D patterns and 1D diffractograms

3.1.1. Powder diffraction

Simulated X-ray diffraction patterns for both orthorhombic and monoclinic structures have been calculated by the XOP software (Sánchez del Río and Dejus, 2011) using two codes, XPOWDER_FML that uses as calculation engine the CRYSFML library (Rodríguez-Carvajal and González-Platas, 2003), and XPOWDER with an ad-hoc model (also available as in a separate python code (Sánchez del Río, 2016)). The structural model used is the one published by Chisholm (1992) with some modifications: The Mg1 site is removed from the structural model. Also, we consider the Mg2 site as an Al site, which better agrees with the structural formula of palygorskite, with Al and Mg octahedral cations, in agreement with Guven et al. (1992), and specially with Suárez and García-Romero (2006) from their studies by FTIR spectroscopy for this palygorskite. In the case of the monoclinic palygorskite, five different values for the β angle have been considered: 105.20, 106.11, 107, 107.89 and 108.76°, the first one corresponding to the ideal structure. The coordinates of the atoms in the asymmetric unit from Chisholm (1992) are in Table 1. Simulations were performed using a wavelength of 0.619 Å in order to match our experimental conditions from SpLine, instead of CuK α radiation (1.54 Å) in Chisholm model. The change of wavelength does not significantly change the intensity of the reflections.

The calculated results agree with the data shown by Chisholm. Fig. 1 shows the original calculations from Chisholm and our calculations. Some differences in peak intensities are appreciated for the monoclinic structures with β values of 105.20 and 106.11°. The results from Chisholm show a distribution of the 4.0–4.5 Å diagnostic region where the 040 reflection is the most intense, followed by the 22 $\bar{1}$, 021

and the 310 (Fig. 1-a), while in our model the most intense reflection is the 22 $\bar{1}$, followed by the 040, 021 and the 310 (Fig. 1-f and g).

The small differences that we found may be due to several reasons. One is that we considered a modified structure with a vacant on the cell origin in the M1 position and Al replacing Mg in the M2 position. Simulations using the structure provided by Chisholm gave the same results, thus concluding that was not the cause of the differences found. Another fact is that we calculated the diffractograms for a different wavelength. Calculations with the CuK α wavelength gave very similar results in peak intensity, so this is not the cause of discrepancies. The only other reason could be the different atomic tabulations of the atomic factors used to build the structure factor. We used data from Kissel (2000) parametrized as described in Waasmaier and Kirfel (1995), but data used by Chisholm are not referred.

3.1.2. Fiber diffraction

In the same way, we also simulated the results for fiber diffraction, both in 1D and 2D. For this, we have used the ANAELU software to simulate the images for palygorskite for both structural models (orthorhombic and monoclinic) with three different orientations, where one of the a , b and c axes of the palygorskite is along the vertical direction (perpendicular to the beam). The wavelength considered for these simulations was 0.861 Å, in order to match the experimental conditions from ID18F.

In Fig. 2 we can observe the different ways to orientate the fibers with respect to the beam. Experimentally it is difficult to set a or b axis perpendicular to the beam, and the natural setup is with c axis perpendicular to the beam, because the section of the crystals is nanometric (García-Romero and Suárez, 2014).

Fig. 3 shows the simulation for orthorhombic and monoclinic structures, including the indexation. From this graphic it is interesting to remark how reflections are split when going from the orthorhombic

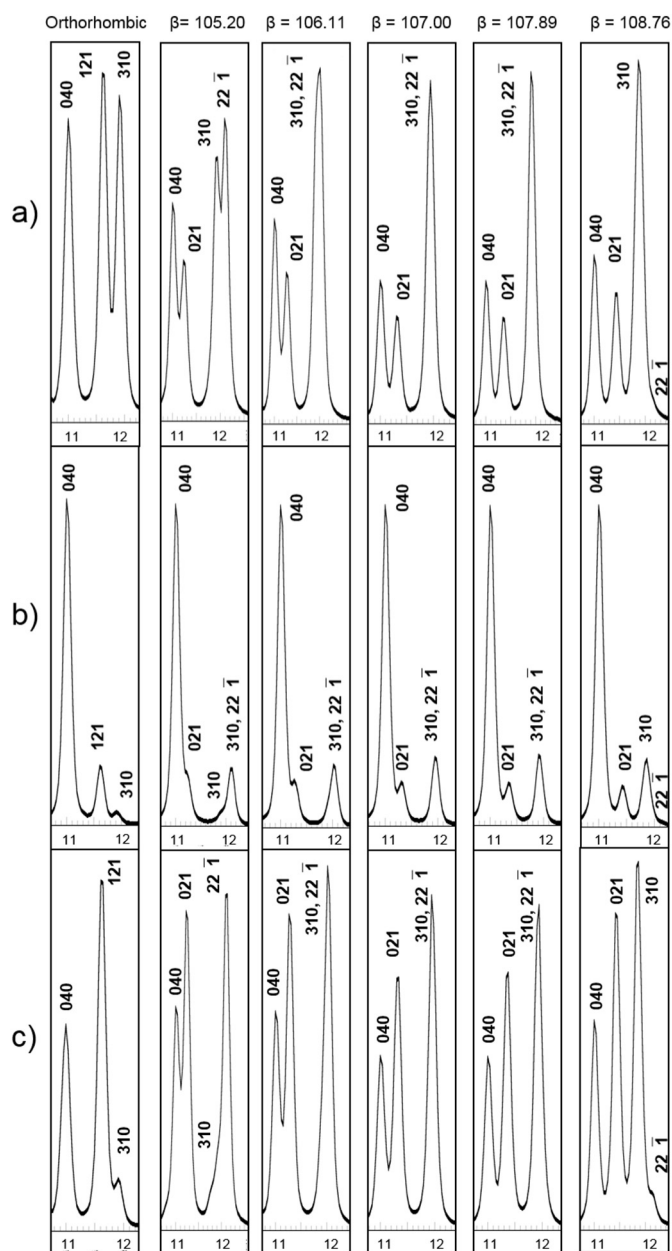


Fig. 4. Simulated fiber diffraction patterns with $\lambda = 0.861 \text{ \AA}$ for orthorhombic and monoclinic palygorskite with different orientations of the axis respect to the beam: a) Oriented with the a axis perpendicular to the beam. b) Oriented with the b axis perpendicular to the beam. c) Oriented with the c axis perpendicular to the beam.

($\beta = 90^\circ$) to the monoclinic ($\beta \neq 90^\circ$). For instance, at the equator, the reflections $0k0$ remain aligned with the equator axis, whereas the other $hk0$ with $h \neq 0$ are split azimuthally, as expected considering $\alpha = \gamma = 90^\circ$ and $\beta \neq 90^\circ$. The strength of the splitting depends on how much beta separates from 90° . For the same reason, the reflections with $l \neq 0$ are also split forming a pattern much more complex than the orthorhombic one.

The azimuthal integration of the simulated profiles shows completely different diffractograms depending on the orientation of the beam. Details of the Chisholm zone are shown in Fig. 4.

3.2. Experimental results

3.2.1. Powder diffraction

The diffraction pattern in Fig. 5 shows remarkable high crystallinity (as compared with other palygorskites that normally present broader

reflections). A close inspection of the Chisholm zone shows that the 121 peak is more intense than the 040, in both experimental and simulations, but the ratio I_{040}/I_{121} is about 0.9 in the simulations, and only 0.55 in the experimental data. Nevertheless, the most important observation in that “diagnostic region” is that the 310 reflection is almost absent which, after looking at the Chisholm (1992) and our calculations (Fig. 1), suggests that this sample can be preliminary classified as mostly orthorhombic (or limit the monoclinic phase to a very small fraction), according to Christ et al. (1969). This is an interesting fact, because the existence of a single phase simplifies the discussion due to the reduction of parameters, and even more if the predominant phase is the simpler one (orthorhombic). Preisinger (1963) also assigned palygorskite from Palygorskaja to the orthorhombic system, more precisely to the $Pbmn$ space group.

In the diffractogram can also see an impurity corresponding to an alkali feldspar, more precisely orthoclase. It was identified due to the d-spacing values of its $11\bar{1}$, 130 , $11\bar{2}$, 220 , $20\bar{2}$ and 002 reflections.

We have calculated the a , b and c cell parameters using the 110, 040 and 121 reflections from the powder diffractogram, obtaining the following values: $a = 12.696 \text{ \AA}$, $b = 17.774 \text{ \AA}$ and $c = 5.195 \text{ \AA}$. These values are very similar to the ones obtained from fiber diffractograms, which are later shown, although there are small differences, probably caused by a higher standard deviation originating from the higher amount of diffracted crystals.

3.2.2. Fiber diffraction

2D diffraction images give richer information than the powder diffraction patterns when the samples have dominant orientations, textures or are deformed in an anisotropic way. In addition, using micro-diffraction (i.e., a micrometric beam) the volume of the mineral under study is small so impurities can be avoided. For fibrous samples, the diffraction patterns are a function of the main orientation of the fiber. We present here results of 2D diffraction pattern recorded at ID18F on a sample consisting in an aggregate of fibers which have been carefully separated from a bulk sample and attached to a scotch tape to be able to orientate them. The sample was scanned in front of a $5 \mu\text{m}^2$ beam. About 200 diffraction images were recorded with the beam hitting the sample in different places in order to optimize the image quality.

In Fig. 6-a, we can see an experimental 2D diffraction pattern of the Palygorskaja sample. It shows the typical pattern of a sample with a notorious orientation. The lack of cylindrical distribution of the Debye-Scherrer rings and the higher intensities of the reflections manifest from the preferential orientation of the fibers. A rough four quadrant symmetry is observed. The fibers which are illuminated by the beam are oriented with their c axis (the axis of the fibers) perpendicular to the beam. At the equator of the image we have the symmetrical axis of the image which contains the $hk0$ reflections. Perpendicular to the equator (meridian axis) we have the direction which contains the $00l$ reflections. In an almost parallel way to the equator we have the $hk \pm 1$, $hk \pm 2$, etc. reflections. These lines follow hyperbolas as a consequence of the finite radius of the Ewald sphere. It is possible to identify separated reflections up to $\sim 17^\circ$ (corresponding to d-spacings of 3 \AA), but towards higher angles the diffraction spots appear close to each other, some of them overlapping, making difficult to identify and index them. The 2D patterns were azimuthally integrated for obtaining the 1D diffractograms. Note that the resulting diffractograms are different in the relative intensities than the powder diffractograms because of the fiber orientation.

In order to compare simulated data with the experimental data we have simulated new 2D patterns of palygorskite using a , b and c cell parameters obtained from the experimental 110, 040 and 121 reflections that show high relative intensities. Table 2 gives the d-spacing at which the most intense reflections are shown. The resulting cell parameters are: $a = 12.697 \text{ \AA}$; $b = 17.773 \text{ \AA}$; $c = 5.216 \text{ \AA}$ (to compare with those of Preisinger, 1963: $a = 12.65 \text{ \AA}$, $b = 17.9 \text{ \AA}$, $c = 5.26 \text{ \AA}$; Chisholm (1992): $a = 12.78 \text{ \AA}$; $b = 17.89 \text{ \AA}$; $c = 5.21 \text{ \AA}$). We can

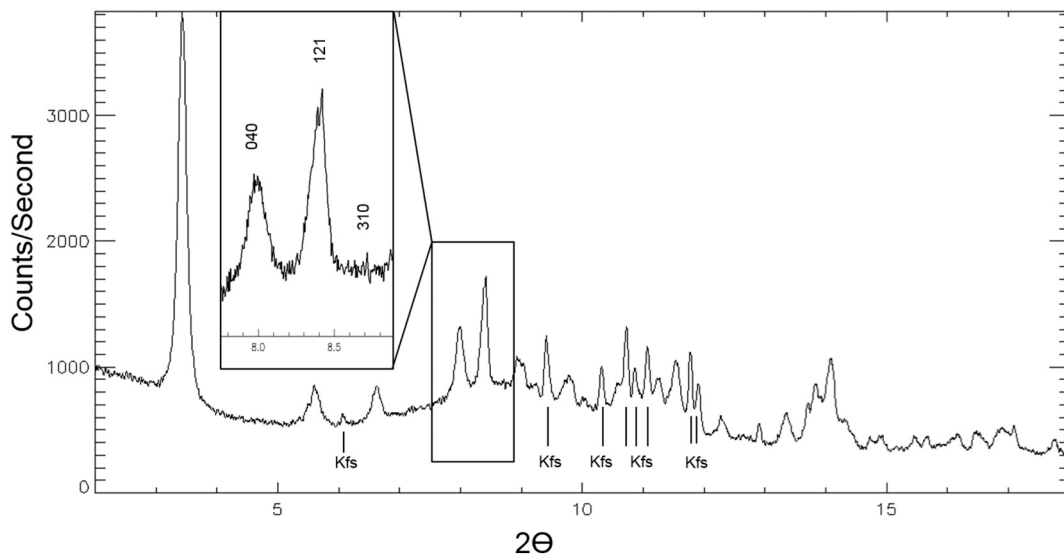


Fig. 5. Experimental powder diffractograms of palygorskite from Palygorskaja measured at SpLine beamline using photon wavelength of 0.619 Å. The inset shows the “Chisholm zone” zoomed and the reflections originated by the diffraction of K-feldspar.

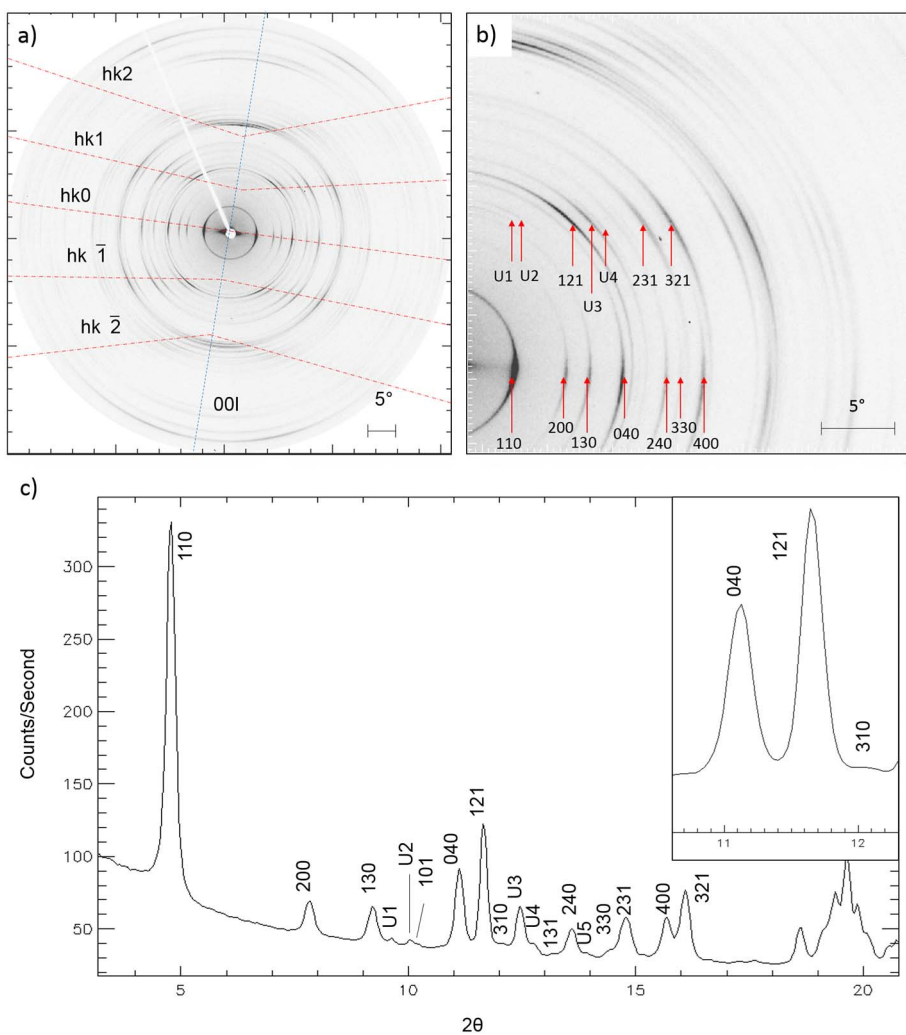


Fig. 6. a) Experimental 2D fiber diffraction pattern of a sample with the *c* axis perpendicular to the beam measured at the ID18F beamline, using a 5 μm² photon beam of wavelength 0.861 Å; b) indexation of the experimental 2D fiber diffraction pattern; c) azimuthal integration and detail of the Chisholm zone.

observe small differences between the cell parameters previously obtained from powder diffraction, probably caused by a lower resolution and a higher amount of diffracted particles, giving place to a higher standard deviation. Fig. 6-b shows 2D experimental diffraction patterns

indexed by direct comparison with the simulated 2D patterns with the beam perpendicular to the *c* axis. It contains as well some unknown reflections. We observe that there is a good agreement between the *d*-spacings observed and the simulated ones, except in the case of the 200

Table 2

Calculated and observed d-spacings in Å and normalized intensities of different reflections using the cell parameters obtained from our experimental results.

	Calculated		Observed	
	d-Spacing	IntNorm	d-Spacing	IntNorm
110	10.331	100.000	10.331	100.000
200	6.349	4.665	6.311	9.077
130	5.369	3.351	5.358	9.336
U1			5.129	1.465
U2			4.925	1.282
101	4.825	0.201	4.827	0.953
040	4.443	12.991	4.443	21.140
121	4.240	16.352	4.240	32.088
310	4.117	2.989	4.119	2.697
U3			3.967	11.450
U4			3.879	2.577
221	3.670	6.549	3.686	1.789
240	3.640	2.931	3.637	6.660
U5			3.549	0.811
150	3.423	0.006	3.429	2.457
231	3.332	2.644	3.346	11.082
141	3.268	0.134	3.262	0.923
400	3.174	15.352	3.155	11.271
321	3.082	10.638	3.076	17.984

reflection. The latter is a very sensitive reflection that is highly influenced by the octahedral content (Suárez et al., 2007), which plays a role in its d-spacing. The variation in the normalized intensities is probably caused by slightly different orientations in the experimental configuration. It is also remarkable that in the case of the 400 and the 321 reflections, the normalized intensities are inverted regarding the simulated ones.

The reflections observed in the Chisholm zone (4.0–4.5 Å) in the experimental diffraction patterns (Fig. 6-c) agree with an orthorhombic structure for this palygorskite in accord with the results of Preisinger (1963).

Comparing the experimental patterns with the simulated ones, we do not observe any splitting characteristic of the monoclinic structure (as it can be appreciated comparing Fig. 6 with Fig. 3) thus confirming that this sample from Palygorskaja is a pure orthorhombic palygorskite.

A careful inspection of all experimental 2D patterns permitted to discover new facts. A few experimental diffractograms evidence the presence of sepiolite (Fig. 7), manifested by the presence of 110 and 130 sepiolite reflections at 12 and 7,47 Å, respectively. The overlapping of these reflections on top of the palygorskite pattern is the only

difference observed. It is also appreciable that sepiolite reflections have a different azimuthal orientation as compared with those of palygorskite. This indicates that sepiolite is presented, with fiber forming an angle of about 45° with the main palygorskite fibers. The few 2D patterns which contain sepiolite appeared in the middle of other patterns showing only palygorskite, and recorded while scanning the sample. This indicates that the small bunch of sepiolite fibers, inserted in larger bunch of palygorskite, crossed the beam at a given point. This is an example of how 2D diffraction patterns permit to differentiate peaks resulting from different phases or impurities: in addition to distinguish them using the 2θ position as done in conventional powder diffraction, the different orientation of the impurities originates now peaks at different azimuthal positions.

There are also some reflections which do not match any reflections from the simulated diffractograms. These reflections are located at low ranges of 2θ, corresponding to d-spacings values of 5.12, 4.92, 3.97, 3.87 and 3.55 Å (Fig. 8). From now on, these reflections will be called U1, U2, U3, U4 and U5 respectively. They appear both at powder and fiber diffraction data (Figs. 5 and 6). Using the cell parameters of this palygorskite, we calculated the d-spacing values of all the possible reflections for orthorhombic palygorskite ignoring the structure factors (thus including forbidden reflections) but none of them matched these experimental reflections, except U5, which matches a forbidden reflection (050).

This was also corroborated taking a look at the simulated 2D diffraction patterns and 1D diffractograms (Fig. 8). In this figure it is observed that all the unknown reflections do not match any of the simulated diffractograms. Both U1 and U2 fall along some reflections that can be indexed, but as observable on the image, they are present as small shoulders next to them. In the case of the reflections U3 and U4, none of the possible reflections for the structure of palygorskite fall within a range of 0.4 Å close to them.

Considering that for several authors (Artioli and Galli, 1994; Artioli et al., 1994; Chiari et al., 2003; Giustetto and Chiari, 2004; Post and Heaney, 2008) some palygorskites are a mixture of both orthorhombic and monoclinic phases, we analyze whether the unknown reflections could originate from impurities or mixtures of monoclinic palygorskite. The search for all possible reflections for different values of β was conducted in the same manner as for the orthorhombic phase. This was unsuccessful and did not provide a possible match. In addition, the presence of sepiolite neither does justify the presence of these unindexed reflections.

Even more, these un-indexed reflections are found at the same azimuthal orientation in the 2D diffractogram as the main palygorskite

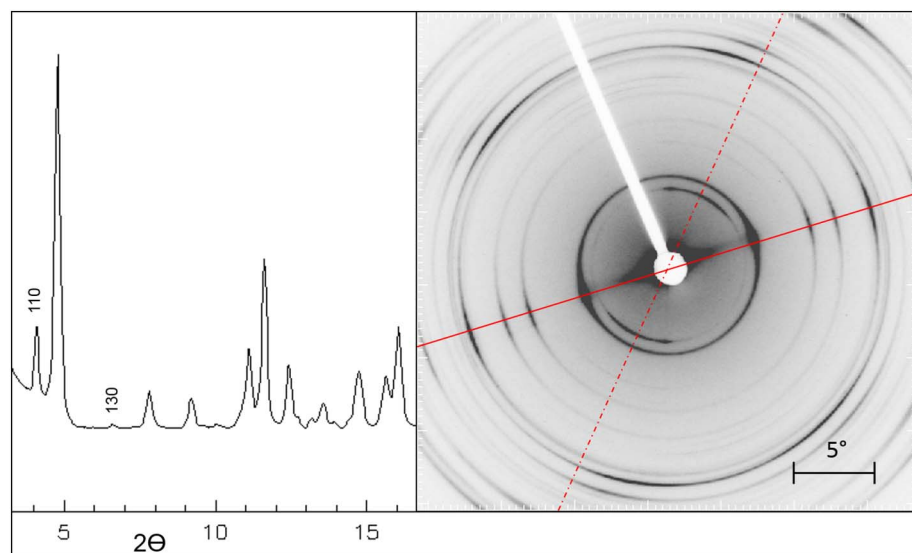


Fig. 7. Evidence of the presence of sepiolite among the fibers of palygorskite. The continuous line represents the $hk0$ axis of palygorskite and the dotted line represents the $hk0$ axis of sepiolite.

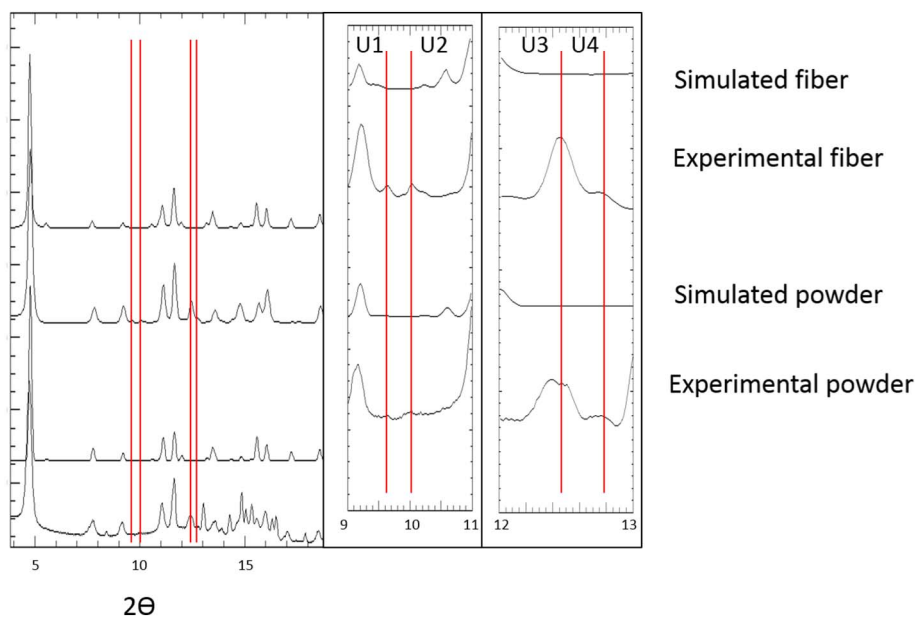


Fig. 8. Comparison of experimental and simulated data at the regions where the un-indexed reflections appear.

reflections (see Fig. 6). They are found along the $hk1$ plane, they are present in all diffractograms, and their relative intensities remain constant from one diffractogram to another, thus demonstrating that they are intrinsic to the palygorskite structure and their possible origin from impurities has to be discarded.

Some other discrepancies between the simulations and the experimental results are noted. In the simulations the 020 reflection is present at a 2θ value of 5.55° while in the experimental results it is not seen. Another remarkable difference found was the inversion of the relative intensities between the 400 and the 321, being the first higher than the second one in the simulations and the opposite in the experimental diffractograms.

With these diffraction results and given the constraints of the nature of the sample materials and the best diffraction data available, the interpretation that these reflections are caused by the structure of palygorskite itself, and not by an admixture of differing palygorskite structures nor impurities. It is acknowledged that further detailed studies are necessary to propose a new crystal structure compatible with the experimental results. This diffraction study points to potential complexities not recognized in the structural details of this mineral from Palygorskaja.

4. Summary and conclusions

In this work we have analyzed in great detail a palygorskite from Palygorskaja from both powder and fiber diffraction data. Comparing the experimental results with the simulations and focusing on the region of interest defined between 4.0 and 4.5 \AA , we can consider this sample as a purely orthorhombic palygorskite. Some 2D XRD diffractograms show small amounts of sepiolite, which is presented in form of impurity.

The experimental diffractograms present some reflections which were impossible to index because they are not present in the simulations. Vice versa, simulations present at least one reflection that is lacking in the experimental diffractogram. Unknown reflections correspond precisely to the $hk1$ planes of palygorskite, thus suggesting that they come from the palygorskite structure and not from impurities. These reflections were present in all the diffractograms reinforcing the interpretation that they are intrinsic to the structure of the mineral. New diffraction data from this study strongly suggest that a new structure for the palygorskite from Palygorskaja exists.

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx>.

doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.006.

Acknowledgements

Financial support by MINECO (CGL2012-35475) is acknowledged. Javier García-Rivas thanks the MINECO grant (BES-2013-065092), the University of Salamanca, and the ESRF for financing his stay at the ESRF.

The powder diffraction experiments were performed BM25 (Spline) beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France. The 2D diffraction patterns shown in this work were recorded at the ID18F beamline at the ESRF. Other patterns for the same sample (not shown here) were recorded at the MSPD beamline at ALBA Synchrotron. We are grateful to local contact and beamline staff at the ESRF for providing assistance in using ESRF beamlines BM25 and ID18F. We also thank the staff of MSPD ALBA for their collaboration.

References

- Alvarez, A., Santaren, J., Esteban-Cubillo, A., Aparicio, P., 2011. Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. In: Galán, E., Singer, A. (Eds.), *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Look at these Nanomaterials. Developments in Clay Science 3*. Elsevier, Amsterdam, pp. 281–298.
- Artioli, G., Galli, E., 1994. The crystal structures of orthorhombic and monoclinic Palygorskite. *Mater. Sci. Forum* 166–169, 647–652.
- Artioli, G., Galli, E., Burattini, E., Cappuccio, G., Simeoni, S., 1994. Palygorskite from Bolca, Italy – a characterization by high-resolution synchrotron-radiation powder diffraction and computer modeling. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte* 217–229.
- Bailey, S.W., Brindley, G.W., Johns, W.D., Martin, R.T., Ross, M., 1971. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clay Clay Miner.* 19, 129–132.
- Bradley, W.F., 1940. The structural scheme of attapulgite. *Am. Mineral.* 25, 405–410.
- Chiari, G., Giustetto, R., Ricchiardi, G., 2003. Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction. *Eur. J. Mineral.* 15, 21–33.
- Chisholm, J.E., 1990. An X-ray powder-diffraction study of palygorskite. *Can. Mineral.* 28, 329–339.
- Chisholm, J.E., 1992. Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite. *Can. Mineral.* 30, 61–73.
- Christ, C.L., Hathaway, J.C., Hostetler, P.B., Shepard, A.O., 1969. Palygorskite: new X-ray data. *Am. Mineral.* 54, 198–205.
- Drits, V.A., Sokolova, G.V., 1971. Structure of palygorskite. *Sov. Phys. Crystallogr.* 16, 183–185.
- Fauth, F., Peral, I., Popescu, C., Knapp, M., 2013. The new material science powder diffraction beamline at ALBA synchrotron. *Powder Diffract.* 28, S360–S370.
- Fauth, F., Boer, R., Gil-Ortiz, F., Popescu, C., Vallcorba, O., Peral, I., Fullà, D., Benach, J., Juanhuix, J., 2015. The crystallography stations at the Alba synchrotron. *Eur. Phys. J. Plus* 130, 1–13.

- Frost, R.L., Ding, Z., 2003. Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites. *Thermochim. Acta* 397, 119–128.
- Frost, R.L., Locos, O.B., Ruan, H., Klopogge, J.T., 2001. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. *Vib. Spectrosc.* 27, 1–13.
- Fuentes-Montero, L., Montero-Cabrera, M.E., Fuentes-Cobas, L., 2011. The software package ANAELU for X-ray diffraction analysis using two-dimensional patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 44, 241–246.
- Galan, E., 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Miner.* 31, 443–453.
- García-Romero, E., Suárez, M., 2010. On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clay Clay Miner.* 58, 1–20.
- García-Romero, E., Suárez, M., 2013. Sepiolite–palygorskite: textural study and genetic considerations. *Appl. Clay Sci.* 86, 129–144.
- García-Romero, E., Suárez, M., 2014. Sepiolite-palygorskite polysomatic series: oriented aggregation as a crystal growth mechanism in natural environments. *Am. Mineral.* 99, 1653.
- Gard, J.A., Follett, E.A.C., 1968. A structural scheme for palygorskite. *Clay Miner.* 7, 367–370.
- Giustetto, R., Chiari, G., 2004. Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction. *Eur. J. Mineral.* 16, 521–532.
- Güven, N., d'Espinose de la Caillerie, J.B., Fripiat, J.J., 1992. The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure. *Clay Clay Miner.* 40, 457.
- Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M., Fitch, A.N., Hausermann, D., 1996. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Res.* 14, 235–248.
- Kieffer, J., Wright, J.P., 2013. PyFAI: a Python library for high performance azimuthal integration on GPU. *Powder Diffract.* 28, S339–S350.
- Kissel, L., 2000. RTAB: the Rayleigh scattering database. *Radiat. Phys. Chem.* 59, 185–200.
- Krekeler, M.P.S., Guggenheim, S., Rakovan, J., 2004. A microtexture study of palygorskite-rich sediments from the Hawthorne formation, Southern Georgia, by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. *Clay Clay Miner.* 52, 263–274.
- Krekeler, M.P.S., Hammerly, E., Rakovan, J., Guggenheim, S., 2005. Microscopy studies of the palygorskite-to-smectite transformation. *Clay Clay Miner.* 53, 92–99.
- Patterson, S.H., 1974. Fuller's Earth and Other Industrial Mineral Resources of the Meigs-Attapulugus-Quincy District, Georgia and Florida. (Professional Paper, Report).
- Post, J.E., Heaney, P.J., 2008. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorskite. *Am. Mineral.* 93, 667–675.
- Preisinger, A., 1963. Sepiolite and related compounds: its stability and application. *Clay Clay Miner.* 10, 365–371.
- Rodríguez-Carvajal, G.P., González-Platas, J., 2003. CrysFML: a library to develop crystallographic programs in FORTRAN 95. *J. Compcomm. Newsl.* 1, 50–58.
- Sánchez del Río, M., 2016. Some X-ray Diffraction Simulations for Sepiolite and Palygorskite. P. ESRF.
- Sánchez del Río, M., Dejus, R.J., 2011. In: Sanchez del Rio, M., Chubar, O. (Eds.), XOP v2.4: Recent Developments of the X-ray Optics Software Toolkit, P. 814115.
- Savchenkov, T.V., 1862. Palygorskite. Sankt Petersburg: Verhandlungen der Russisch Kaiserlichen Gesellschaft für Mineralogie. pp. 102–104.
- Somogyi, A., Drakopoulos, M., Vincze, L., Vekemans, B., Camerani, C., Janssens, K., Snigirev, A., Adams, F., 2001. ID18F: a new micro-x-ray fluorescence end-station at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF): preliminary results. *X-Ray Spectrom.* 30, 242–252.
- Suárez, M., García-Romero, E., 2011. Advances in the crystal chemistry of sepiolite and palygorskite. In: Galán, E., Singer, A. (Eds.), *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Look at these Nanomaterials. Developments in Clay Science 3.* Elsevier, Amsterdam, pp. 33–35.
- Suárez, M., García-Romero, E., 2006. FTIR spectroscopic study of palygorskite: influence of the composition of the octahedral sheet. *Appl. Clay Sci.* 31, 154–163.
- Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez del Río, M., Martinetto, P., Dooryhée, E., 2007. The effect of the octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell. *Clay Miner.* 42, 287.
- Suárez, M., García-Romero, E., 2013. Sepiolite–palygorskite: a continuous polysomatic series. *Clays Clay Miner.* 61, 461–472.
- Waasmaier, D., Kirfel, A., 1995. New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* 51, 416–431.
- Weaver, C.E., 1984. Origin and geologic implications of the palygorskite deposits of S.E. United States. In: *Developments in Sedimentology.* Elsevier, pp. 39–58.
- Zvyagin, B.B., Mishchenko, K.S., Shitov, V.A., 1963. Electron diffraction data on the structures of sepiolite and palygorskite. *Sov. Phys. Crystallogr.* 8, 148–153.

6.2. ARTÍCULO 2

Geochemistry and biomarker analysis of the bentonites from Esquivias (Toledo, Spain)

García-Rivas, J. ^{1,2}, Suárez, M. ¹, Torres, T. ³, Sánchez-Palencia, Y. ³, García-Romero, E. ^{2,4}, Ortiz, J.E. ³

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España.

² Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.

³ Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular, Universidad Politécnica de Madrid, España.

⁴ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

Minerals, 2018, **8**, 291.

DOI: <https://doi.org/10.3390/min8070291>


Resumen

La Cuenca del Tajo es una de las cuencas más ricas en arcillas magnésicas de todo el mundo. En esta zona, bentonitas magnésicas, conocidas como arcillas rosas y arcillas verdes por su diferente coloración en campo, alternan en los sedimentos de la Unidad Intermedia del Mioceno. Este trabajo pretende aportar nuevos datos realizando, por primera vez, un estudio de los biomarcadores presentes en estas arcillas y su relación con la mineralogía y la geoquímica. El estudio genético realizado con un enfoque novedoso permite obtener una serie de criterios discriminatorios entre las arcillas rosas y las arcillas verdes. Las muestras se obtuvieron en una cantera en explotación de bentonitas magnésicas en las proximidades de Esquivias (Toledo, España). Se realizó una caracterización y semicuantificación de las muestras mediante difracción de

Rayos-X, permitiendo establecer 4 asociaciones minerales diferentes en función de unos límites de composición mineralógica bien definidos. Los análisis de geoquímica están claramente relacionados con la mineralogía y proveen de criterios para identificar las diferentes génesis de los materiales estudiados en buen acuerdo con trabajos previos de otros autores. En este sentido, la génesis de las arcillas verdes se interpreta como más detrítica que la de las arcillas rosas, la cual presenta un mayor carácter autigénico. Los biomarcadores estudiados (*n*-alcanos y ácidos *n*-alcanoicos) no presentan una clara relación con la mineralogía, al contrario que en el caso de la geoquímica, pero suministran información interesante respecto al origen y la degradación de la materia orgánica presente en las muestras. Las arcillas rosas presentan un contenido mayor en biomarcadores que las arcillas verdes, estableciendo un claro criterio diferenciador entre ambas.

Article

Geochemistry and Biomarker Analysis of the Bentonites from Esquivias (Toledo, Spain)

Javier García-Rivas ^{1,2,*}, Mercedes Suárez ¹, Trinidad Torres ³, Yolanda Sánchez-Palencia ³, Emilia García-Romero ^{2,4} and José E. Ortiz ³ 

¹ Department of Geology, University of Salamanca, 37008 Salamanca, Spain; msuarez@usal.es

² Instituto de Geociencias (IGEO) (Complutense University of Madrid—Consejo Superior de Investigaciones Científicas), 28040 Madrid, Spain; mromero@geo.ucm.es

³ Laboratory of Biomolecular Stratigraphy, Polytechnic University of Madrid, 28003 Madrid, Spain; trinidad.torres@upm.es (T.T.); yolanda.sanchezpalencia@upm.es (Y.S.-P.); joseeugenio.ortiz@upm.es (J.E.O.)

⁴ Department of Mineralogy and Petrology, Complutense University of Madrid, 28040 Madrid, Spain

* Correspondence: javiergr_89@usal.es

Received: 16 May 2018; Accepted: 6 July 2018; Published: 9 July 2018



Abstract: The Tajo Basin is one of the richest in Mg-clays known around the world. Mg-bentonites, known as pink clays and green clays, alter in the Intermediate Unit of the Miocene sediments. In this work, a new approach to the genesis of these bentonites is performed by studying for the first time the biomarkers present in these clays in relation to the mineralogy and geochemistry, as well as using discriminatory criteria between green and pink clays. Samples were collected at a quarry of Mg-bentonites, in the proximities of Esquivias (Toledo, Spain). Mineralogical characterization and semi-quantification (X-ray diffraction (XRD)) allowed a well-defined classification according to the mineralogical content of the samples to be established, differentiating four associations. Geochemical analyses are clearly linked to the mineralogy and provide criteria to differentiate the genesis of the materials studied. In this regard, green clays are interpreted as having a more detrital character than pink clays, which present a more authigenic character. Biomarkers (*n*-alkanes and *n*-alkanoic acids) were studied, not showing a clear link with the mineralogy as in the case of the geochemistry, but providing interesting information about the origin and degradation of the organic matter. Pink clays have higher contents in biomarkers than green clays, providing a discriminative criterion.

Keywords: bentonite; saponite; authigenic clays; geochemistry; biomarker analysis

1. Introduction

The Tajo Basin is an intracratonic basin located in central Spain, formed as a result of the Alpine deformation. During the Miocene, the basin was mainly filled by alluvial fan, lacustrine and palustrine deposits distributed in a concentric pattern, whose origin was the weathering of the rocks from the surrounding mountain ranges (Cordillera Ibérica, Sierra de Altomira, Sistema Central and Montes de Toledo). The detrital facies are located at the margins of the basin, grading into mudflat and evaporitic facies at the central part. Its nature, characteristics and distribution have been described by several authors [1–4].

This basin is particularly interesting because it is one of the richest in Mg-clays, mainly sepiolite and Mg-smectite, which need high magnesium and silica contents to be formed, and the lack of potential source rocks with high Mg content to explain their formation [5]. These clays, which are intensively mined because of their high economic value, develop at the Intermediate Unit of the Miocene of the basin [6–9]. Sepiolite deposits are related to arkosic facies, sometimes with some

content of palygorskite [10,11], while smectites are more concentrated in mudflat facies, more precisely in the “Green Clays Unit” [4,12–17], comprising both green and pink clayey levels. Green levels consist mainly of saponites of high purity, while pink levels are described as stevensitic [18,19] or kerolitic-stevensitic [20,21]. Their origins differ, being the green clays formed in a lacustrine environment while the pink ones correspond to palustrine environments [22]. Several geochemical studies have been performed on these clayey materials, both regarding the smectites [22–24] and the sepiolite–palygorskite deposits [25–27], establishing different correlations between certain elements and the probable origin of the clays in this. On the other hand, no biogeochemical analyses from these deposits have been found, although they are thought to reveal important information referring to the paleoenvironments in which they were formed.

The aim of this work is to study both green and pink clays, among other lithologies, of a locality in the proximities of Esquivias (Toledo, Spain). Both types of clays were characterized according to mineralogical, geochemical and biomarker analyses. These analyses were also aimed at deepening the knowledge of the different genesis of the clayey levels.

2. Materials and Methods

2.1. Sampling

28 samples were collected (ESB1–ESB28) in stratigraphic order in an exposure of a quarry in the proximities of the locality of Esquivias (Toledo, Spain) (Figure 1), corresponding to the Intermediate Unit of the Miocene of the Madrid Basin. Materials were classified as four simple lithologies, according to the non-sedimentological analysis, as green clays, pink clays, carbonates and micaceous sands, and the thickness of the sequence accounts a total of 10 m (Figure 2). Three samples were collected along the same pink clay bed (RESB3, RESB6, and RESB11) to observe lateral variations of the mineralogy.

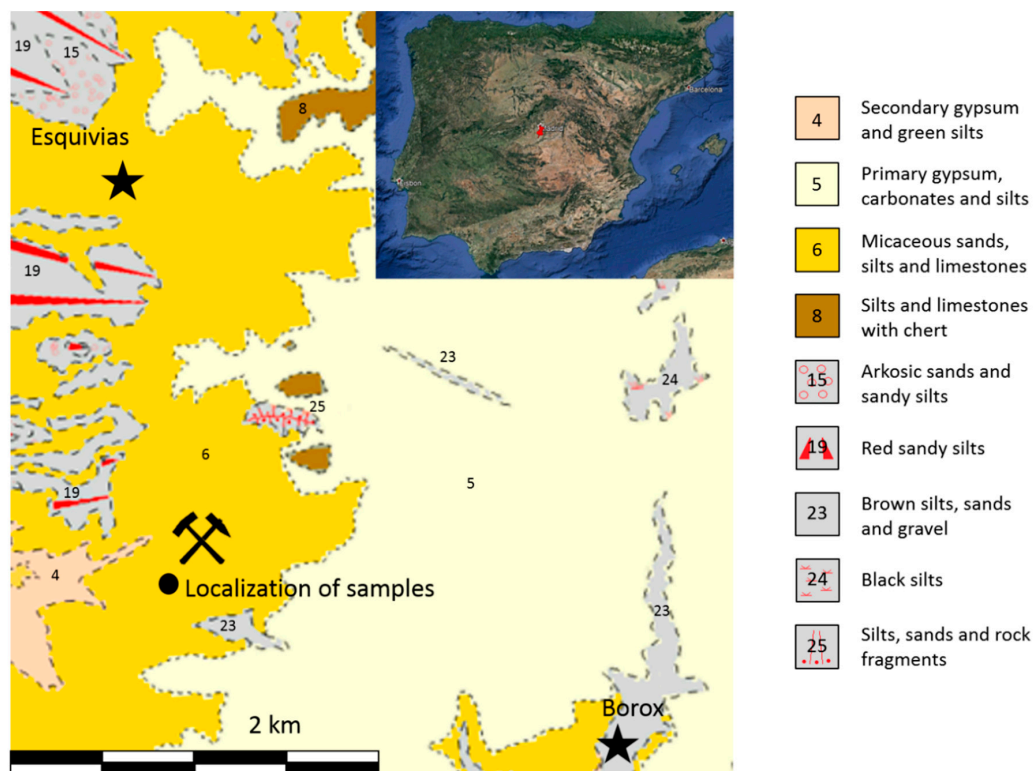


Figure 1. Geographical localization [28]. Universal Transverse Mercator (UTM) coordinates: 30T 434,662.31 m E 4,437,322.5 m N.

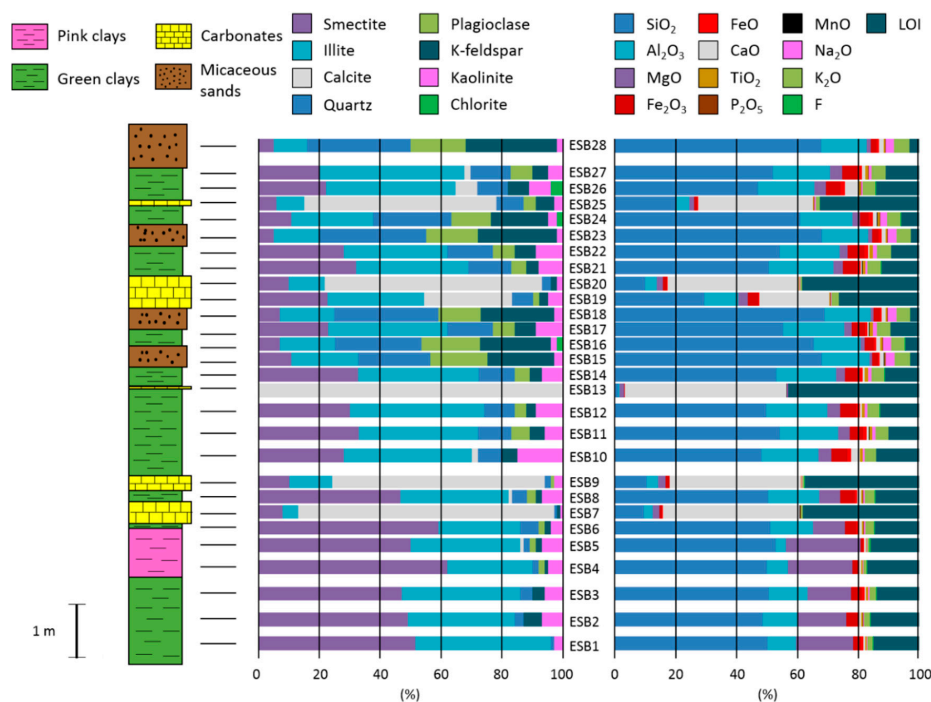


Figure 2. Schematic stratigraphic column of the succession along with the location of the samples, mineral content (%) and major element composition in weight percentage.

2.2. Analytical Methods

Mineralogical characterization of the samples was carried out by X-ray diffraction (XRD) using a SIEMENS D-500 diffractometer with Cu K α radiation and a graphite monochromator, at a scanning speed of 0.05° 2 θ /1 s. The XRD studies were carried out on powdered samples (scanned from 2° to 65° 2 θ) and on oriented air-dried samples, after solvation with ethylene glycol and after heating at 550 °C (scanned from 2° to 45° 2 θ). Semi-quantification was performed through the reflective powers method [29].

Geochemical analyses of major and trace elements were performed at Activation Laboratories Ltd. (ACTLABS). For these analyses, 2 g of powdered sample were digested with aqua regia, along with appropriate international reference materials for the metals of interest, and diluted to 250 mL volumetrically. Major elements, along with Sc, Be, V, Sr, Zr and Ba, were analyzed by lithium metaborate/tetraborate fusion—inductively coupled plasma (ICP) and trace elements were analyzed by ICP-mass spectrometry (ICP-MS). The content in FeO was measured by titration and the content in F was measured by lithium metaborate/tetraborate fusion—ion selective electrode.

Biomarkers were studied in order to obtain the origin and the degree of degradation of the organic matter at the Laboratory of Biomolecular Stratigraphy of the Madrid School of Mines and Energy. Dried samples were ground and biomarkers extracted using accelerated solvent extraction (Dionex ASE 200). Free lipids were extracted with dichloromethane/methanol (2:1) at 1500 psi (10.34 MPa) and 175 °C. The heating phase was 8 min and the static extraction time 5 min. The extract was concentrated using rotary evaporation. Prior to analysis using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS), samples were methylated with trimethylsilyldiazomethane. Samples were injected into an HP 6890 gas chromatograph equipped with a selective mass detector (HP 5973) and an ATM-5 column (25 m \times 0.25 mm; 0.20 μ m). Helium was the carrier gas and we used decafluorobiphenyl an internal standard. The oven temperature was programmed from 60 to 300 °C (held 20 min) with a heating rate of 6 °C/min, and the injector was maintained at 275 °C. The identification and quantification of the *n*-alkanes was determined by the fragmentation ion $m/z = 57$, while the *n*-alkanoic acids were determined by the ion $m/z = 74$.

For the statistical analysis of data, we used SPSS and PAST [30] software.

3. Results and Discussion

3.1. Mineralogy

The XRD characterization allowed us to obtain the mineral composition of the samples: calcite (Cal), plagioclase (Pl), potassium feldspar (Kfs) and quartz (Qz), along with phyllosilicates such as chlorite (Chl), illite (Ill), kaolinite (Kln) and smectite (Sme). The smectites found were identified as trioctahedral according to the d-spacing value of the 060 reflection at the bentonitic levels, located at the bottom of the column. The values of this reflection acquire both a di- and a trioctahedral character to the top of the column, due to the coexistence of dioctahedral illite and trioctahedral smectite, although we cannot discard the presence of dioctahedral inherited smectite.

Through the semi-quantification, we obtained the percentages these minerals represent in the mineral assemblage (Table 1) (Figure 2). According to the contents in the main minerals, we established 4 different mineralogical associations. Although all the aforementioned minerals were considered, though in different proportions, feldspars, kaolinite and chlorite were always minor components while the relative contents of smectite, illite, quartz and calcite played the main role in the establishment of the associations:

- Bentonitic samples: >45% smectite (ESB1, ESB2, ESB3, ESB4, ESB5, ESB6, ESB8, RESB3, RESB6, RESB11)
- Illitic samples: >35% illite and illite > smectite (ESB10, ESB11, ESB12, ESB14, ESB17, ESB21, ESB22, ESB26, ESB27)
- Sandy samples: >50% quartz + k-feldspar + plagioclase (ESB15, ESB16, ESB18, ESB23, ESB24, ESB28)
- Carbonatic samples: >30% calcite (ESB7, ESB9, ESB13, ESB19, ESB20, ESB25)

Table 1. Semi-quantification of the mineral content of the samples from X-ray diffraction (XRD). Calcite (Cal), chlorite (Chl), illite (Ill), kaolinite (Kln), plagioclase (Pl), potassium feldspar (Kfs), smectite (Sme) and quartz (Qz).

Sample	% Cal	% Kfs	% Pl	% Qz	% Chl	% Ill	% Kln	% Sme
ESB1				2		44	3	51
ESB2		6		3		35	7	49
ESB3		4		4		39	6	47
ESB4		1	2	2		28	5	62
ESB5	1	2	2	2		36	7	50
ESB6		2	2	6		27	4	59
ESB7	84	1		1		5	1	8
ESB8	1	2	3	5		36	7	47
ESB9	69		1	3		14	3	10
ESB10	2	5		8		42	15	28
ESB11		5	6	11		39	6	33
ESB12		3	4	10		44	9	30
ESB13	100							
ESB14		4	5	12		40	7	33
ESB15		22	19	24		22	3	11
ESB16		23	19	29	2	18	2	7
ESB17		7	7	15		39	9	23
ESB18		24	14	34		18	3	7
ESB19	29	3	2	7		32	5	23
ESB20	72	2		3		12	2	10
ESB21		4	5	14		37	8	32
ESB22		7	7	15		34	9	28
ESB23		26	17	35		15	2	5
ESB24		19	13	26	2	27	3	11
ESB25	63	6	4	9		9	3	6
ESB26	7	7		11	4	42	7	22
ESB27	2	5	7	14		47	5	20
ESB28		30	18	34		11	2	5
RESB3	1	2	1	2		24	5	65
RESB6	1	1	1	1		44		52
RESB11	4	1	1	2		29		62

All these associations corresponded either to detrital/inherited levels (sandy and illitic) or to probable authigenic levels (bentonitic and carbonatic), corresponding to different natures of the source area, such as periods of a higher energy (detrital input) or low energy. The bentonitic association includes both green and pink clays.

3.2. Geochemistry

We analyzed both major, including F (Table 2), and trace elements through ICP-MS. The trace elements considered were the high field strength elements (HFSE), transition trace elements (TTE), large-ion lithophile elements (LILE) and rare earth elements (REE), as well as other trace elements such as Be, Ga, Ge, As, Y, Mo, Ag, In, Sn, Sb, W and Bi (Table 3), of 31 representative samples distributed vertically and horizontally. These analyses allowed the interpretation of the origin of the detrital materials through different means, such as the content in heavy non-soluble elements or different relations such as Th/U.

Regarding major elements, we observed that the composition matches with the mineralogy (Figure 2). Sandy samples are characterized by a higher concentration of SiO₂ while carbonatic samples have the highest content of CaO and MnO. Illitic samples present the highest content in Al₂O₃ and TiO₂, and also tend to have a higher concentration of Fe₂O₃ and FeO (Table 2), although these last two majors also show high concentrations in some bentonitic and sandy samples respectively, playing an important role in their color due to hematite pigment formation [31,32]. Bentonitic samples show higher contents in MgO and F over all the other groups, matching the common references of F being related to authigenic processes [24,25]. Regarding the differences of major elements between pink and green clays, we can observe significant higher percentages of MgO and F in pink clays over green clays and of FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃, K₂O, TiO₂ and P₂O₅ in green clays over pink clays (Table 2), allowing the discrimination between the two types of bentonites.

Table 2. Weight percentage (wt %) of major elements.

Sample	Al ₂ O ₃	CaO	F	FeO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	LOI	Total
ESB 1	9.64	0.61	0.22	0.7	2.73	1.71	18.82	0.032	0.18	0.11	50.39	0.416	15.31	100.7
ESB 2	11.52	0.67	0.21	0.4	3.7	2.02	15.9	0.039	0.27	0.11	48.55	0.524	15.96	99.73
ESB 3	12.76	0.53	0.17	0.9	3.49	2.22	14.58	0.038	0.4	0.08	50.8	0.602	14.09	100.6
ESB 4	6.9	0.62	0.29	0.3	2.06	1.16	21.17	0.024	0.19	0.08	49.84	0.329	17.05	99.78
ESB 5	3.4	0.74	0.45	0.2	0.96	0.63	24.97	0.014	0.12	0.07	53.4	0.154	16.29	101
ESB 6	14.01	0.77	0.23	0.9	3.88	2.91	10.4	0.033	0.48	0.2	50.75	0.478	14.56	99.52
ESB 7	3.06	45.4	0.06	<0.1	1.01	0.61	2.19	0.072	0.09	0.1	9.42	0.102	38.63	100.7
ESB 8	16.76	1.17	0.16	0.8	5.03	3.4	6.96	0.051	0.46	0.18	50.79	0.575	14.52	100.8
ESB 9	3.8	43.02	0.06	<0.1	1.32	0.77	2.45	0.104	0.11	0.14	10.21	0.126	37.71	99.81
ESB 10	18.64	2.81	0.11	1.1	5.35	3.81	4.29	0.062	0.53	0.16	47.82	0.775	14.07	99.59
ESB 11	19.38	0.76	0.07	1.2	4.52	4.21	3.72	0.056	1.16	0.12	54.35	0.867	10.17	100.7
ESB 12	19.99	0.57	0.09	1.2	5.37	4.2	4.23	0.054	0.71	0.11	49.67	0.847	12.9	99.95
ESB 13	0.37	52.63	0.07	<0.1	0.16	0.08	1.63	0.083	0.07	0.18	0.89	0.017	42.7	98.86
ESB 14	19.82	0.56	0.07	0.9	4.89	4.44	2.99	0.05	1.02	0.07	53.06	1.06	11.39	100.3
ESB 15	15.62	1.36	0.01	0.5	1.99	5.19	0.98	0.028	2.94	0.13	68.3	0.382	3.01	100.5
ESB 16	15.44	1.35	0.03	0.7	3.22	4.57	1.33	0.041	2.67	0.24	65.24	0.595	4.71	100.2
ESB 17	20.13	0.53	0.05	0.7	4.45	4.39	2.62	0.048	1.45	0.06	55.57	1.09	9.57	100.6
ESB 18	15.21	1.42	0.02	0.5	2.09	4.56	1.06	0.033	2.88	0.17	69.4	0.462	2.99	100.8
ESB 19	11.09	22.56	0.09	0.4	3.39	2.34	3.13	0.052	0.3	0.12	28.92	0.371	26.1	98.82
ESB 20	3.73	42.71	0.06	0.1	1.35	0.75	2.09	0.063	0.1	0.13	9.77	0.138	38.18	99.15
ESB 21	20.83	0.44	0.08	1.2	4.49	4.48	3.21	0.053	0.61	0.05	49.86	0.983	12.3	98.69
ESB 22	19.5	0.57	0.06	1	5.54	4.59	2.86	0.055	1.35	0.08	54.03	1.008	9.21	99.94
ESB 23	15.36	1.43	0.03	0.7	2.41	4.72	1.2	0.04	2.86	0.18	67.93	0.496	2.78	100.2
ESB 24	17.31	1.51	0.05	1.2	3.04	4.64	2.37	0.051	2.21	0.22	61.24	0.748	6.05	100.8
ESB 25	4.54	38	0.05	0.3	0.97	1.3	1.69	0.123	0.56	0.18	19.97	0.136	32.88	100.7
ESB 26	18.67	4.3	0.07	1.2	5.1	4.43	3.75	0.064	0.46	0.11	47.12	0.863	14.35	100.6
ESB 27	19.06	1.01	0.08	1.2	5.42	4.81	3.91	0.058	0.91	0.14	52.17	0.932	11.09	100.8
ESB 28	15.11	1.44	0.03	0.7	1.93	4.97	1.34	0.035	2.82	0.2	67.7	0.467	3.32	100.1
RESB3	6.49	1.5	0.28	0.4	1.89	1.06	20.63	0.022	0.21	0.05	50.57	0.312	17.71	100.9
RESB6	4.17	0.43	0.34	0.2	1.25	0.69	24.63	0.036	0.15	0.04	53.06	0.205	15.72	100.6
RESB11	3.98	1.65	0.39	<0.1	1.22	0.61	23.8	0.023	0.14	0.04	51.55	0.178	17.39	100.6

Table 3. Trace element content ($\mu\text{g/g}$).

Sample	Hf	Nb	Ta	Th	Tl	U	Zr	Co	Cr	Cu	Ni	Sc	V	Zn	W
ESB 1	1.4	9.8	1.26	10	0.68	11.6	60	6	40	10	<20	8	76	60	5.3
ESB 2	2.1	13.5	1.72	13	0.73	12.8	81	8	50	10	<20	10	84	80	7.4
ESB 3	2.3	14.4	1.79	13.6	0.77	11.9	84	8	50	10	<20	11	72	70	7.9
ESB 4	2	6.6	0.94	7.99	0.47	17.1	74	7	40	10	<20	6	80	50	4.1
ESB 5	1.3	4.1	0.49	4.07	0.21	21.2	49	3	30	<10	<20	3	64	30	2.2
ESB 6	2.3	12.5	1.46	13.7	0.74	23.5	90	8	60	30	<20	11	104	100	6
ESB 7	0.6	3	0.31	2.91	0.18	16.1	19	<1	30	10	<20	3	25	<30	1.9
ESB 8	2.3	13.8	1.61	13.9	0.91	21.4	93	10	60	30	20	14	118	110	6.8
ESB 9	0.6	3.1	0.33	3.36	0.27	26.9	24	4	30	10	<20	3	27	<30	2.4
ESB 10	2.5	20.6	2.52	20.2	1.18	25	87	12	60	30	<20	16	89	120	9.9
ESB 11	5.1	24.2	2.97	24.8	1.14	12.8	185	15	60	30	<20	17	79	110	7.4
ESB 12	3.1	23.5	2.6	21.3	1.17	16.9	105	20	70	20	20	18	96	140	7.9
ESB 13	0.2	1.1	0.06	0.53	0.13	2.08	6	<1	20	<10	<20	<1	<5	<30	0.9
ESB 14	4.6	28.1	3.16	24.8	1.04	14.9	190	12	70	20	<20	19	72	110	7.6
ESB 15	6.8	8.4	1.13	18.5	1.09	4	262	5	40	<10	<20	6	29	50	2.2
ESB 16	26.6	11.6	1.59	68.5	1.07	11.8	1115	6	50	10	<20	9	41	60	3.1
ESB 17	9.8	26.6	3.03	35.9	1.15	16.6	392	10	70	20	<20	18	69	90	7.9
ESB 18	9.9	9.4	1.19	21.2	1.03	5.56	406	5	50	<10	<20	7	32	50	3.1
ESB 19	2.3	9.7	1.1	10	0.64	28.3	65	9	50	20	20	9	72	80	4.8
ESB 20	0.8	3.6	0.38	3.62	0.23	31.3	24	1	30	10	<20	3	28	30	1.8
ESB 21	2.9	25.3	3.03	23.1	1.42	25.6	96	13	70	30	<20	20	75	140	7.7
ESB 22	6.9	25.8	3.12	27	1.99	19.2	265	14	70	30	<20	18	87	120	6.6
ESB 23	9.3	10.2	1.39	25.6	1.36	6.66	377	8	50	10	<20	8	39	60	2.1
ESB 24	11.4	17.2	2.1	29.6	1.18	8.98	454	10	50	<10	<20	13	51	80	4.7
ESB 25	3.4	3.2	0.38	8.3	0.33	28.6	120	<1	30	20	<20	2	28	<30	1.8
ESB 26	3.2	22.8	2.69	20.6	1.08	10.4	102	13	70	30	<20	17	114	110	7.8
ESB 27	5.3	24.6	2.89	22.9	1.22	8.42	203	13	70	10	20	18	106	120	7
ESB 28	10.1	8.9	1.21	26.8	0.99	5.42	456	5	40	<10	<20	8	39	50	2.4
RESB3	2	7.1	0.89	7.54	0.21	13.5	62	4	40	<10	<20	6	74	40	5.1
RESB6	1.5	3.6	0.55	5.2	0.22	15.8	50	6	40	<10	<20	4	76	30	3
RESB11	1.3	3.5	0.51	4.33	0.16	13.4	41	6	40	<10	<20	3	65	<30	3.2
Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
ESB 1	23	50.2	5.77	21.7	4.55	0.639	3.73	0.6	3.25	0.59	1.54	0.217	1.34	0.194	16.3
ESB 2	29.8	64.3	7.31	27.8	6.01	0.833	4.97	0.84	4.49	0.81	2.16	0.297	1.98	0.275	23.1
ESB 3	29.5	63.7	7.34	27.6	6.04	0.757	5.01	0.8	4.35	0.8	2.18	0.307	1.92	0.281	22.5
ESB 4	18.3	39.3	4.52	16.7	3.59	0.475	2.72	0.43	2.5	0.47	1.21	0.184	1.2	0.185	12.9
ESB 5	9.65	20.4	2.47	9.11	2.06	0.276	1.87	0.3	1.91	0.39	1.06	0.168	1.08	0.155	10.7
ESB 6	28.9	59.2	7.22	27.4	6.09	0.861	4.61	0.74	4.14	0.76	2.05	0.288	1.94	0.279	21.4
ESB 7	12	25.5	2.72	10.4	2.23	0.373	2.05	0.33	1.88	0.36	0.95	0.14	0.83	0.125	11.1
ESB 8	26.6	49.2	6.52	24.4	5.16	0.741	3.96	0.62	3.44	0.61	1.66	0.243	1.48	0.232	17.3
ESB 9	15.4	39.5	3.61	14.1	3.25	0.504	3.01	0.5	2.99	0.56	1.56	0.219	1.42	0.202	16.3
ESB 10	37.9	71.8	9.66	35.4	7.54	1.01	5.85	0.96	5.13	0.9	2.39	0.342	2.27	0.327	25.4
ESB 11	55.1	119	13.6	51.2	11.1	1.44	9.13	1.46	8.49	1.54	4.28	0.608	3.98	0.577	44.3
ESB 12	47.6	104	11.8	44.2	9.26	1.27	7.84	1.24	6.67	1.24	3.25	0.471	3.03	0.419	34.9
ESB 13	3.52	7.28	0.68	2.71	0.79	0.163	1.03	0.2	1.32	0.29	0.84	0.123	0.71	0.107	9.5
ESB 14	42.8	86	10.9	41.5	9	1.15	7.55	1.22	7.08	1.34	3.76	0.559	3.59	0.534	39.4
ESB 15	39.1	77	8.76	31.6	6.15	0.854	4.57	0.73	4.13	0.79	2.38	0.355	2.39	0.382	24
ESB 16	136	280	32.5	116	20.9	1.29	15.1	2.26	12.7	2.46	7.35	1.11	7.84	1.22	73.4
ESB 17	43.9	83.1	12	49.5	11.4	1.37	9.31	1.47	8.18	1.5	4.28	0.633	4.31	0.656	41.6
ESB 18	42.5	90.1	10.7	40.2	8.28	1	6.95	1.17	6.74	1.31	3.95	0.606	3.86	0.602	40.8
ESB 19	23.9	50.7	5.95	22.1	4.92	0.722	4.16	0.65	3.62	0.63	1.69	0.261	1.58	0.232	18.7
ESB 20	14	27.9	2.87	11.8	2.61	0.414	2.5	0.43	2.49	0.52	1.47	0.206	1.27	0.191	19.4
ESB 21	54.6	128	14.9	57	12.8	1.68	10	1.6	9.01	1.55	4.19	0.575	3.86	0.538	42.7
ESB 22	56	124	14.4	53.9	11.7	1.36	9.47	1.51	8.53	1.56	4.29	0.654	4.11	0.626	46
ESB 23	54	114	13.1	48.9	9.96	1.03	8.56	1.31	7.6	1.51	4.13	0.624	4.14	0.64	44.7
ESB 24	59.4	124	14.4	54.7	11.2	1.2	9.35	1.53	8.97	1.7	4.84	0.732	5.06	0.757	51.9
ESB 25	21.3	44.4	4.9	18.6	3.92	0.479	3.36	0.57	3.46	0.66	1.84	0.283	1.8	0.268	21.1
ESB 26	45.5	96.1	11.4	42.9	9.23	1.25	7.85	1.28	7.2	1.35	3.68	0.525	3.38	0.487	39.1
ESB 27	49.6	105	12.4	45.9	10	1.23	8.06	1.37	7.52	1.42	3.96	0.584	3.91	0.564	41.6
ESB 28	52.4	108	12.7	47.3	9.67	0.96	7.69	1.22	7.24	1.42	4.12	0.637	4.38	0.694	43.7
RESB3	16.8	36.1	4.16	15.3	3.34	0.452	2.62	0.43	2.29	0.42	1.18	0.171	1.1	0.168	12.5
RESB6	11.1	24	2.71	10.2	2.1	0.286	1.63	0.28	1.63	0.3	0.79	0.118	0.74	0.122	8.5
RESB11	9.73	21.4	2.39	9.42	1.79	0.247	1.54	0.25	1.4	0.26	0.76	0.111	0.72	0.119	7.7

Table 3. Cont.

Sample	Ba	Cs	Rb	Sr	Pb	Be	Ga	Ge	As	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Bi
ESB 1	190	8.6	113	264	6	3	15	1.1	27	<2	<0.5	<0.1	7	1.1	0.3
ESB 2	243	11.2	144	276	7	4	19	1.6	26	<2	0.5	0.1	8	1	0.3
ESB 3	180	11.2	141	261	14	4	19	1.4	25	<2	0.5	0.1	9	1	0.5
ESB 4	95	6.1	78	298	20	2	11	0.9	16	2	<0.5	<0.1	4	1	<0.1
ESB 5	131	3.2	43	245	6	1	6	0.6	8	<2	<0.5	<0.1	2	1	<0.1
ESB 6	234	12.3	152	339	40	4	22	1.3	29	3	0.5	0.1	9	2	0.4
ESB 7	470	2.5	32	493	7	1	5	<0.5	11	<2	<0.5	<0.1	2	1.3	<0.1
ESB 8	243	13.8	167	332	34	5	24	1.4	23	3	0.6	0.2	10	1.9	0.3
ESB 9	66	2.9	36	524	11	1	6	<0.5	35	14	<0.5	<0.1	2	1.1	<0.1
ESB 10	242	16.8	205	278	29	6	30	1.8	158	66	0.5	0.2	13	2.4	1
ESB 11	323	17.6	219	181	24	7	30	2	19	5	0.7	0.2	14	0.9	1
ESB 12	314	18.3	223	217	27	6	32	1.9	27	17	0.5	0.2	14	1.1	0.9
ESB 13	19	0.3	4	1622	<5	<1	<1	<0.5	<5	<2	<0.5	<0.1	<1	0.6	<0.1
ESB 14	335	18.6	232	569	20	6	32	2.2	10	8	0.7	0.2	15	0.7	1
ESB 15	484	9.9	206	264	25	4	20	1.9	28	<2	0.8	<0.1	6	0.7	0.3
ESB 16	427	10.9	195	326	22	5	22	2.1	11	3	2.9	0.1	8	0.6	0.4
ESB 17	345	17	221	206	10	6	31	2.1	13	6	1.3	0.2	15	0.8	0.7
ESB 18	430	9.5	180	187	21	5	19	1.8	21	2	1.2	<0.1	6	0.7	0.3
ESB 19	181	9.2	114	431	29	4	18	1	98	48	<0.5	<0.1	6	1.9	0.5
ESB 20	78	3.1	37	651	8	2	6	<0.5	40	56	<0.5	<0.1	2	0.9	<0.1
ESB 21	294	20	232	202	22	8	34	2.2	17	43	<0.5	0.2	16	0.8	0.5
ESB 22	355	18.2	228	190	28	6	30	2.4	70	16	0.9	0.2	15	1.1	1
ESB 23	455	11.4	207	157	33	5	20	2	26	2	1.2	<0.1	7	0.7	0.3
ESB 24	448	13.5	197	168	19	6	24	2.2	15	<2	1.3	0.1	10	0.7	0.8
ESB 25	132	2.6	50	778	18	2	6	0.7	26	3	0.6	<0.1	2	1	<0.1
ESB 26	278	18	220	256	30	7	31	2.3	92	4	0.6	0.2	14	1.8	1.1
ESB 27	340	18.7	234	241	24	7	31	2.3	28	<2	0.8	0.2	15	1.5	1
ESB 28	505	9.8	189	151	22	4	19	2.1	<5	<2	1.3	<0.1	6	0.6	0.3
RESB3	144	5.8	74	240	7	3	11	0.9	11	<2	<0.5	<0.1	4	0.8	<0.1
RESB6	61	3.6	47	229	12	2	7	0.8	15	4	<0.5	<0.1	3	0.9	<0.1
RESB11	52	3.2	41	275	19	1	6	0.6	9	2	<0.5	<0.1	2	0.7	<0.1

HFSE show higher concentrations in both sandy and illitic samples (Table 3), indicating a correlation with the detrital minerals. Sandy samples in general have higher concentrations of Zr, Hf and Th, while illitic samples have higher concentrations of Nb, Ta and U. The concentration of these elements in these samples is explained by their relative immobility and their association with heavy and more resistant minerals [33,34], in good agreement with the detrital origin proposed. Considering only the bentonitic samples, we find differences in the concentrations of Nb, Tl and Th between green and pink clays, being higher in the former than in the latter, indicating a more detrital character. Therefore, pink clays show a more authigenic character.

Th and U are commonly fractionated during external processes [35], being the Th/U ratios high in weathered profiles due to the relative high solubility of U in oxidizing conditions in comparison with relative immobility of Th. Under reducing conditions, U is insoluble and therefore the Th/U ratio shows lower values. We observe remarkable differences between the different types of samples (Figure 3), this ratio being higher than 1 in sandy and illitic samples, although this last group presents two samples with a value slightly lower than 1. The illitic association is a mixture of detrital quartz, illite, feldspar and neoformed smectite, therefore explaining its intermediate character between sandy and bentonitic samples. Bentonitic and carbonatic samples both present values below 1, except two bentonitic samples. Focusing on the differences between pink and green clays, we can observe a clear discrimination, having green clays values comprised between 0.6 and 1.15, while the values of this ratio for pink clays range between 0.2 and 0.55. As previously stated, lower values of the Th/U ratio are linked to reducing conditions and higher values to oxidizing conditions, therefore the interpretation of this ratio for bentonitic samples matches previous studies which indicate that pink clays were formed in reductive palustrine environments and green clays in oxidizing lacustrine environments [22].

From the TTE, Ni cannot be taken into consideration, because all samples present values at or under the limit of detection. Samples from the illitic association show higher concentrations in all of these elements (Table 2), suggesting a correlation with elements belonging to this group, with the exception of V, which shows a wide variability within all the groups. We can observe within bentonitic samples that green clays present higher concentrations of Sc and Zn than pink clays.

LILE show a wider distribution than all the previous elements mentioned before (Table 3). Pb shows a high variability within each of the mineralogical associations, thus not being directly associated with any of them. Carbonatic samples present the highest amount of Sr, which can go up to 1622 $\mu\text{g/g}$ as in sample ESB13. Illitic samples have higher concentrations of Cs and sandy samples present higher concentrations of Ba, while Rb is equally concentrated in these two groups of samples. These elements show remarkable differences in the concentrations of bentonitic samples, except Sr and Pb, being more concentrated in green than pink clays.

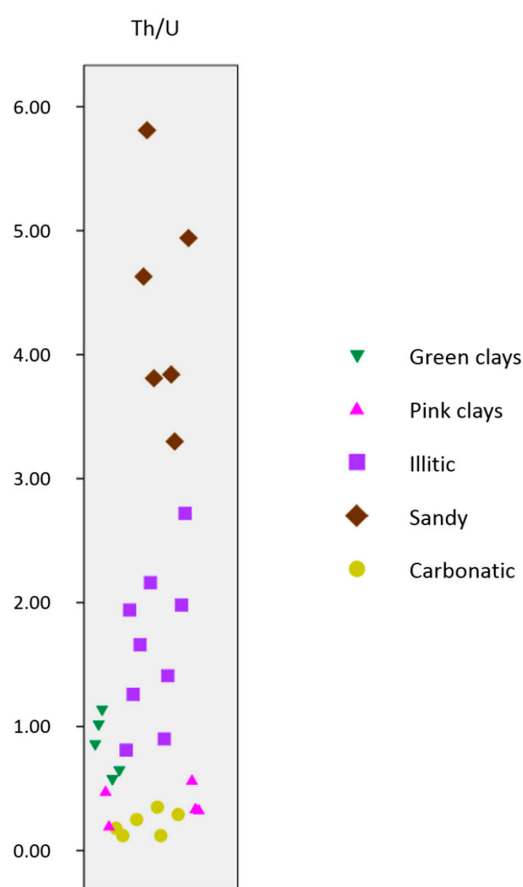


Figure 3. Th/U ratio of the different mineral associations.

All the REE present higher concentrations at sandy and illitic samples, due to their low solubility and their preferential accumulation in the terrigenous fraction of the sediments [36]. As expected, green clays present higher concentrations of REE than pink clays. After chondrite normalization [37] (Figure 4), we can observe that all the samples show a relative enrichment in light REE (LREE) and a relative depletion in heavy REE (HREE), regardless of their mineral association. These relative enrichments and depletions are probably originated by a fractioning of the REE. We can also observe that there is always a negative Eu anomaly and that, in some bentonitic and illitic samples, there is a negative Ce anomaly, indicating a granitic rock source. Some carbonatic samples present positive Ce anomaly, linked to alkaline, carbonate-rich, aerobic lake waters [38].

The other trace elements show different associations, in one part because many of them show values below their detection limit (Mo, In, Ag and Bi) and in another due to the lack of correlatable characteristics. Be, Ga, Sn, W and Bi are present in higher concentrations in illitic samples (Table 3). Ge presents the highest concentrations in illitic and sandy samples. Y and Ag show their highest values in sandy samples, although illitic samples also show similar values. Mo shows a wide variation in its concentration, but it is more abundant at illitic and carbonatic samples. Sb also shows a wide variation, but in this case its content does not show remarkable contents in any of the mineral associations established. The lowest concentrations of As are found in the bentonitic samples, more precisely in pink clays, while in the remaining samples it appeared with similar concentrations values. Finally, In shows similar values within all the mineralogical associations, due to the fact that half the samples present contents in this element below de detection limits. The concentrations of these trace elements show notable differences between green and pink clays, except in the case of Be, Mo and Sb where some values overlap, and in the case of Ag, which does not allow any kind of differentiation of these two types of bentonitic samples, because they are all at or below the detection limit, except sample ESB8.

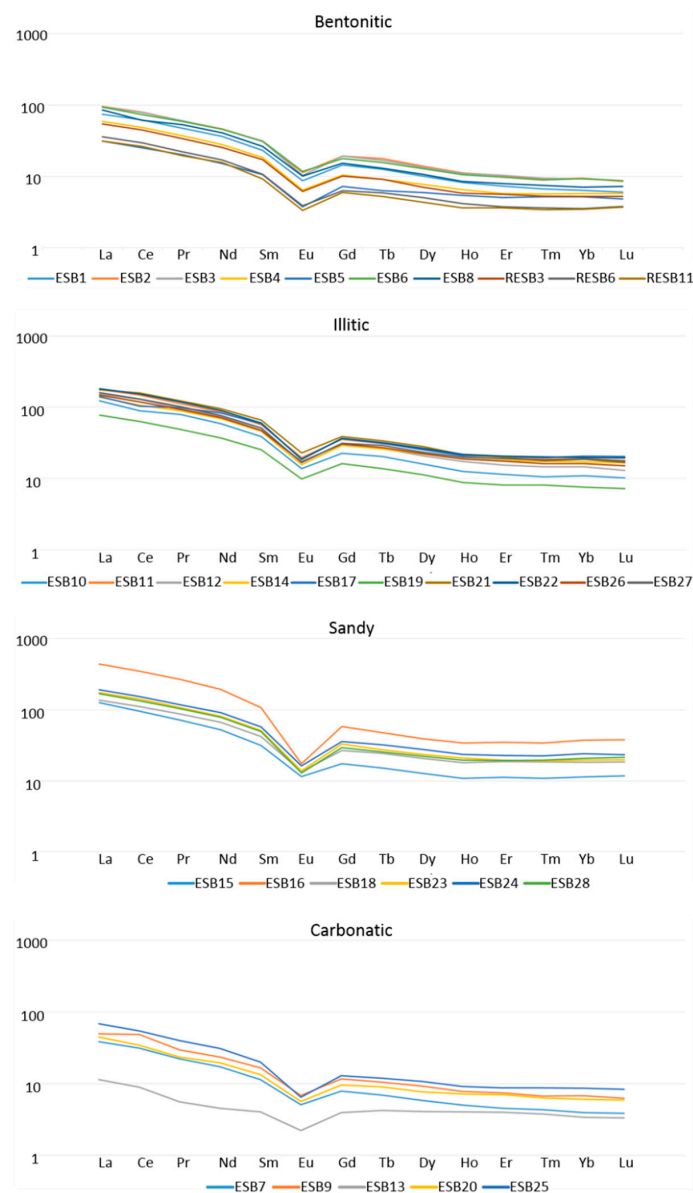


Figure 4. Chondrite normalized rare earth element (REE) patterns.

The results of the geochemical analyses match the predictable tendency for both major and trace elements. We are able to distinguish elements associated with a detrital origin more concentrated in illitic and sandy samples as well as elements of neof ormation linked to bentonitic and carbonatic samples. We can also observe these differences within the bentonitic samples, being able to determine a higher detrital character of green clays with respect to pink clays. Bearing this in mind, we proceeded to perform a statistical treatment of the data.

A principal component analysis (PCA) was performed (Figure 5) considering in the X axis the principal component 1 and in the Y axis the principal component 3. This statistical procedure helps analyze large size data sets with a large number of interrelated variables, reducing its dimensions while retaining as much as possible of the variation present in the data set [39]. It is important to remark that several elements which are below the detection limit within several samples (Mo, In, Ag and Bi) have not been considered for this type of analysis. The components used in the PCA were chosen after carefully examining a bivariate correlation matrix, which determines the empirical relationship between the different variables, and considering the comparison between them the most reliable. The resulting groups obtained through this method were easily assigned to the mineral associations established when considering the bivariate correlation matrix previously mentioned. F and MgO show significant correlation coefficients with each other as well as with smectite, being the only elements analyzed, along with V and W, which show this tendency (Table 4). CaO, MnO and Sr show significant correlation coefficients with each other as well as with calcite, in contrast to the rest of the elements analyzed (Table 5). U, which falls within this group, only shows a significant correlation with MnO. Considering the PCA as well as the bivariate correlation matrixes, we can state that only elements which show significant correlation coefficients with each other and with a certain mineral should be considered linked to that precise mineral. Therefore, MgO and F are attributed to the bentonitic samples and CaO, MnO and Sr to carbonatic samples. The rest of the elements, which fall within a range which is hardly differentiable at some points, are attributed to the illitic and sandy samples. While the groups linked to bentonitic and carbonatic samples are interpreted as being linked to neof ormation processes, the other group is considered to have a detrital origin. This matches the associations of HFSE, Y and Ti being related to heavy and immobile minerals, such as monazite and zircon, present as accessory minerals in small quantities within sandy samples [33,34,40–42], and Rb and Ba to potassium feldspar [43].

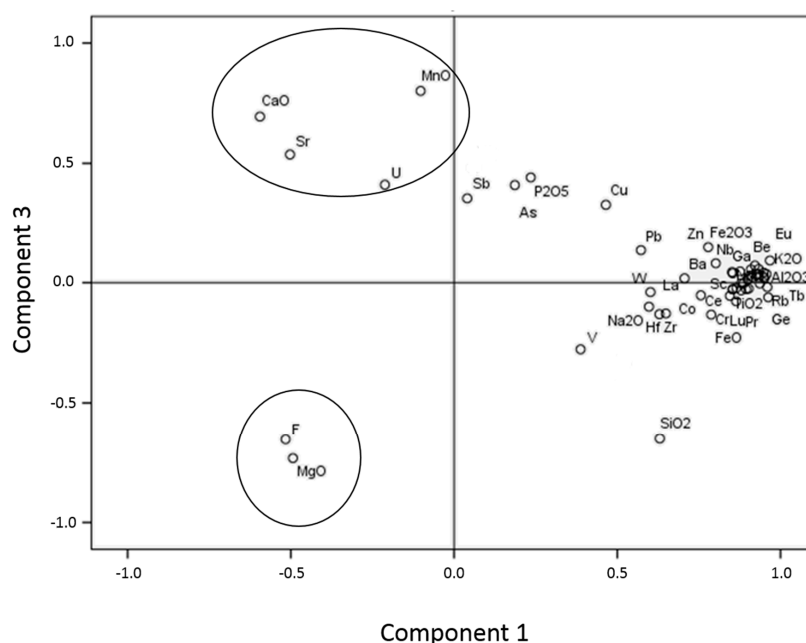


Figure 5. Principal component analysis (PCA) of the geochemical data.

Multivariate clustering was performed with all the geochemical data (Figure 6), obtaining pretty good grouping of the different mineral associations established according to the XRD data. There are some samples that do not group, which is probably due to its composition being close to the mineralogical limits marking the different groups. As the main purpose of this paper is to obtain discrimination criteria between the two types of bentonitic samples (green and pink clays), we also performed multivariate clusters. Green and pink clays (Figure 7) cannot be separated when we consider the mineralogy, major elements, HFSE and TTE, but when the clustering is performed considering LILE, REE and the other trace elements analyzed, we observe a good grouping of these samples. It is important to remark that, when performing the cluster considering the other trace elements we have not considered the elements that have a high percentage of samples below the detection limit (Ag, In, Mo and Bi).

All these mineralogical associations established correspond either to detrital/inherited levels (sandy and illitic) or to probable authigenic levels (bentonitic and carbonatic), corresponding to different sedimentary environments, such as periods of a higher energy (detrital input) or low energy. The bentonitic association includes both green and pink clays.

Table 4. Bivariate correlation matrix of F, MgO, Ag, In, V, W and smectite.

	Variable	F	MgO	V	W	Smectite
F	Pearson Correlation Sig. (2-tailed)	1				
MgO	Pearson Correlation Sig. (2-tailed)	0.965 ** 0.000	1			
V	Pearson Correlation Sig. (2-tailed)	0.339 0.062	0.317 0.082	1		
W	Pearson Correlation Sig. (2-tailed)	−0.028 0.881	−0.009 0.962	0.801 ** 0.000	1	
Smectite	Pearson Correlation Sig. (2-tailed)	0.849 ** 0.000	0.861 ** 0.000	0.644 ** 0.000	0.380 * 0.035	1

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed). * Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Table 5. Bivariate correlation matrix of MnO, CaO, Sr, U and calcite.

	Variable	MnO	CaO	Sr	U	Calcite
MnO	Pearson Correlation Sig. (2-tailed)	1				
CaO	Pearson Correlation Sig. (2-tailed)	0.732 ** 0.000	1			
Sr	Pearson Correlation Sig. (2-tailed)	0.561 ** 0.001	0.790 ** 0.000	1		
U	Pearson Correlation Sig. (2-tailed)	0.360 * 0.047	0.298 0.104	0.042 0.821	1	
Calcite	Pearson Correlation Sig. (2-tailed)	0.714 ** 0.000	0.995 ** 0.000	0.815 ** 0.000	0.247 0.180	1

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed). * Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

3.3. Biogeochemistry

We analyzed *n*-alkanes (Table 6) and *n*-alcanoic acids (Table 7) in all the samples from the sampled section through gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). The biomarkers indicated low mature organic matter as expected, i.e., clays studied here were not buried substantially and diagenetic processes were not significant. Therefore, the information provided by the biomarkers here

is centered in the origin and the degree of degradation of the organic matter. In the case of *n*-alkanes, the chain lengths analyzed went from 15 to 36 carbon atoms while the *n*-alkanoic acids had chain lengths from 12 to 33 carbon atoms.

Several indexes were employed in the study of the *n*-alkanes, such as the carbon preference index (CPI) [44], predominant chain length (PCL), average chain length (ACL) [45], *Paq* [46] and the terrigenous/aquatic ratio for hydrocarbons (TAR_{HC}) [47]. The proxies employed for *n*-alkanoic acids were the PCL and the terrigenous/aquatic acid ratio for fatty acids (TAR_{FA}) [48,49].

Regarding the *n*-alkanes, we observe an odd-over-even predominance of carbon number, indicating immature samples. This observation coincides with the interpretation of the carbon preference index (CPI; [44]), calculated as $1/2 [(\sum C_i + C_{i+2} + \dots + C_{i+8}) / (\sum C_{i-1} + C_{i+1} + \dots + C_{i+7}) + (\sum C_i + C_{i+2} + \dots + C_{i+8}) / (\sum C_{i+1} + C_{i+3} + \dots + C_{i+9})]$, with $i = 25$, which is commonly used to discriminate between mature and immature organic matter in sediments, because it indicates the predominance of odd-over even numbered *n*-alkanes of a certain chain length. The CPI ratio shows values superior to 2, except in samples ESB13 and ESB16 (Figure 8a), that present values close to 1. Samples with CPI values > 2 are interpreted as not having suffered an important maturity of the organic matter, while when the CPI value is close to 1, microbial degradation or diagenetic processes are responsible for this [50]. This interpretation matches with the macroscopical aspect of sample ESB13, which is a non-lithified vein clearly formed due to post-sedimentary processes, being composed by calcite in its totality.

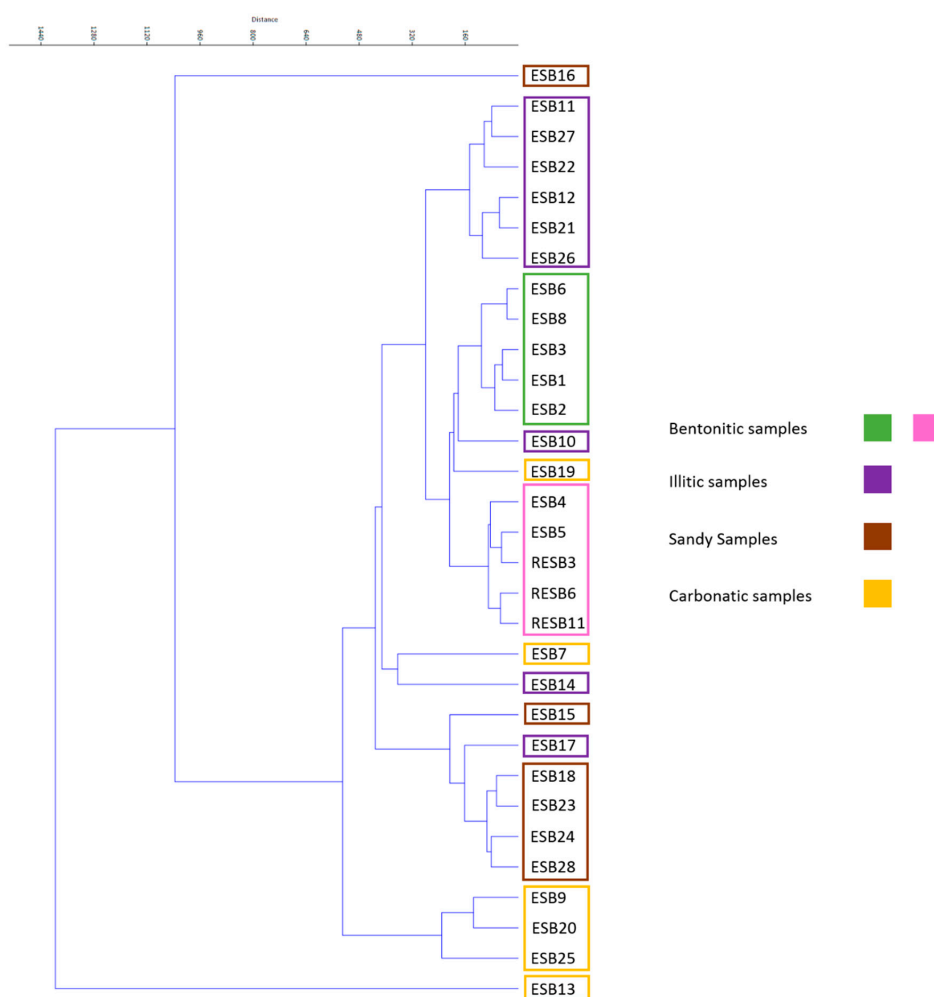


Figure 6. Multivariate cluster of the geochemical data.

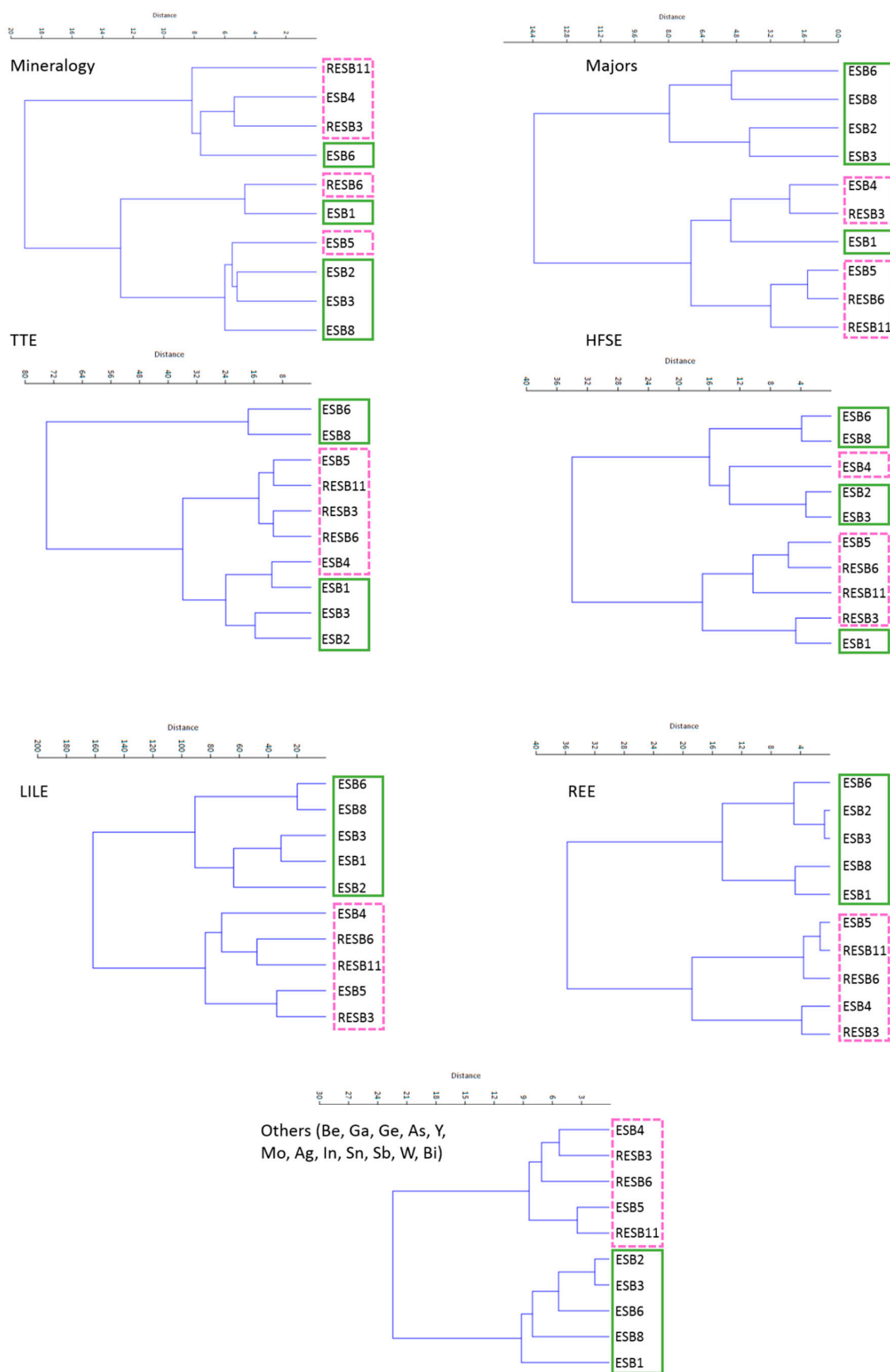


Figure 7. Multivariate clusters of the different elements analyzed for green (continuous line) and pink (discontinuous line) clays.

Table 6. *n*-alkanes content ($\mu\text{g/g}$) of the samples analyzed.

Sample	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c21	c22	c23	c24	c25	c26
ESB1	0.00	0.00	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.09	0.08	0.17	0.09
ESB2	0.00	0.01	0.02	0.05	0.07	0.10	0.17	0.18	0.20	0.17	0.36	0.14
ESB3	0.00	0.00	0.11	0.15	0.20	0.27	0.38	0.37	0.46	0.34	0.70	0.42
ESB4	0.00	0.00	0.07	0.10	0.13	0.22	0.53	0.58	1.14	0.82	2.45	1.48
ESB5	0.00	0.02	0.04	0.07	0.09	0.17	0.30	0.34	0.60	0.48	1.86	0.77
ESB6	0.00	0.00	0.06	0.08	0.11	0.13	0.29	0.19	0.29	0.19	0.39	0.20
ESB7	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.07	0.05	0.11	0.10	0.28	0.15
ESB8	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.06	0.05	0.13	0.10	0.29	0.15
ESB9	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.06	0.03	0.15	0.06
ESB10	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.08	0.04
ESB11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05	0.01
ESB12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.07	0.02
ESB13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
ESB14	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01
ESB15	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01
ESB16	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.05	0.03
ESB17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01
ESB18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
ESB19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.15	0.02
ESB20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.07	0.02
ESB21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.01	0.01	0.05	0.01
ESB22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01
ESB23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.01
ESB24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
ESB25	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01
ESB26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.09	0.04
ESB27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
ESB28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.07	0.01
RESB3	0.00	0.00	0.27	0.00	0.61	0.78	1.24	1.40	2.16	1.84	4.93	2.21
RESB6	0.00	0.00	0.39	0.00	0.77	0.93	1.57	1.72	3.03	1.92	7.35	3.00
RESB11	0.00	0.00	0.25	0.00	0.43	0.57	0.92	1.04	1.46	0.97	3.87	1.60
Sample	c27	c28	c29	c30	c31	c32	c33	c34	c35	c36	Sume	
ESB1	0.20	0.08	0.19	0.04	0.19	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	1.44	
ESB2	0.31	0.11	0.28	0.05	0.21	0.00	0.04	0.21	0.00	0.04	2.73	
ESB3	0.96	0.26	0.75	0.15	0.43	0.02	0.06	0.43	0.02	0.06	6.54	
ESB4	5.42	1.50	6.88	0.98	6.90	0.34	1.57	6.90	0.34	1.57	39.93	
ESB5	2.81	0.55	1.69	0.21	1.16	0.05	0.26	1.16	0.05	0.26	12.93	
ESB6	0.47	0.17	0.37	0.11	0.27	0.03	0.06	0.27	0.03	0.06	3.79	
ESB7	0.46	0.16	0.38	0.11	0.34	0.04	0.10	0.02	0.01	0.00	2.46	
ESB8	0.47	0.18	0.39	0.13	0.41	0.03	0.12	0.00	0.00	0.00	2.57	
ESB9	0.20	0.06	0.19	0.06	0.23	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	1.26	
ESB10	0.10	0.05	0.15	0.03	0.21	0.02	0.08	0.00	0.00	0.00	0.80	
ESB11	0.03	0.02	0.06	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	
ESB12	0.07	0.03	0.08	0.02	0.07	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.42	
ESB13	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.09	
ESB14	0.02	0.01	0.03	0.01	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.17	
ESB15	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.20	
ESB16	0.05	0.08	0.15	0.21	0.28	0.25	0.19	0.14	0.07	0.05	1.58	
ESB17	0.04	0.02	0.07	0.02	0.08	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.32	
ESB18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	
ESB19	0.05	0.02	0.04	0.02	0.06	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.46	
ESB20	0.07	0.02	0.07	0.02	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.39	
ESB21	0.25	0.31	0.84	0.01	0.48	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	2.21	
ESB22	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.16	
ESB23	0.01	0.01	0.04	0.03	0.06	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.32	
ESB24	0.03	0.02	0.05	0.02	0.06	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.26	
ESB25	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	
ESB26	0.11	0.06	0.18	0.04	0.20	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.82	
ESB27	0.02	0.01	0.04	0.01	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	
ESB28	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	
RESB3	7.39	2.03	10.99	1.31	8.60	0.53	1.73	0.00	0.00	0.00	48.01	
RESB6	12.75	3.32	18.45	3.20	17.31	0.93	3.07	0.00	0.00	0.00	79.72	
RESB11	6.00	1.56	6.68	0.94	7.31	0.28	1.34	0.00	0.00	0.00	35.25	

Table 7. *n*-alkanoic acids content ($\mu\text{g/g}$) of the samples analyzed.

Sample	c12	c13	c14	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c21	c22	c23
ESB1	0.00	0.00	0.05	0.04	0.73	0.07	0.40	0.05	0.11	0.09	0.31	0.17
ESB2	0.04	0.01	0.05	0.04	0.67	0.08	0.35	0.08	0.12	0.10	0.24	0.15
ESB3	0.44	0.01	0.10	0.27	1.24	0.24	0.70	0.28	0.44	0.48	1.50	1.01
ESB4	0.15	0.03	0.11	0.08	1.31	0.11	0.76	0.28	0.56	0.59	1.50	1.49
ESB5	0.07	0.01	0.06	0.04	0.72	0.06	0.39	0.10	0.22	0.24	0.77	0.65
ESB6	0.38	0.01	0.07	0.07	0.93	0.21	0.63	0.38	0.41	0.38	0.77	0.48
ESB7	0.00	0.00	0.04	0.04	0.51	0.02	0.18	0.05	0.08	0.08	0.19	0.14
ESB8	0.00	0.00	0.08	0.06	0.88	0.04	0.35	0.02	0.07	0.08	0.35	0.26
ESB9	0.00	0.00	0.05	0.03	0.54	0.02	0.28	0.01	0.03	0.02	0.08	0.03
ESB10	0.00	0.00	0.10	0.06	0.87	0.03	0.30	0.01	0.03	0.01	0.10	0.06
ESB11	0.00	0.00	0.03	0.02	0.46	0.02	0.15	0.00	0.01	0.01	0.05	0.02
ESB12	0.00	0.00	0.07	0.05	0.49	0.02	0.15	0.01	0.02	0.01	0.06	0.03
ESB13	0.00	0.00	0.01	0.04	0.09	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
ESB14	0.00	0.00	0.04	0.03	0.36	0.01	0.11	0.00	0.01	0.00	0.06	0.02
ESB15	0.00	0.00	0.01	0.01	0.14	0.01	0.05	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01
ESB16	0.00	0.00	0.01	0.01	0.16	0.01	0.08	0.00	0.03	0.00	0.03	0.01
ESB17	0.00	0.00	0.02	0.01	0.25	0.01	0.10	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01
ESB18	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
ESB19	0.00	0.00	0.06	0.04	0.78	0.03	0.30	0.01	0.03	0.02	0.13	0.03
ESB20	0.00	0.00	0.05	0.04	1.30	0.05	0.37	0.01	0.04	0.02	0.18	0.04
ESB21	0.00	0.00	0.12	0.07	1.15	0.04	0.38	0.00	0.03	0.01	0.12	0.04
ESB22	0.00	0.00	0.05	0.05	0.63	0.02	0.23	0.00	0.03	0.01	0.08	0.01
ESB23	0.00	0.00	0.02	0.01	0.20	0.01	0.08	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00
ESB24	0.00	0.00	0.13	0.08	1.20	0.04	0.37	0.00	0.04	0.01	0.12	0.03
ESB25	0.00	0.00	0.02	0.01	0.18	0.01	0.06	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01
ESB26	0.00	0.00	0.13	0.07	1.28	0.05	0.46	0.01	0.06	0.04	0.32	0.14
ESB27	0.00	0.00	0.13	0.08	1.10	0.04	0.36	0.01	0.03	0.01	0.11	0.03
ESB28	0.00	0.00	0.01	0.00	0.11	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
RESB3	0.00	0.00	0.31	0.41	2.45	0.52	1.67	0.86	1.32	1.40	3.22	3.29
RESB6	0.00	0.00	0.32	0.34	3.14	0.50	2.08	1.13	1.91	2.13	6.34	5.88
RESB11	0.00	0.00	0.22	0.25	2.07	0.53	1.46	0.74	1.24	1.20	2.87	2.10
Sample	c24	c25	c26	c27	c28	c29	c30	c31	c32	c33	Sume	
ESB1	0.30	0.29	0.28	0.13	0.28	0.05	0.08	0.01	0.01	0.00	3.46	
ESB2	0.24	0.17	0.17	0.10	0.15	0.04	0.06	0.01	0.02	0.00	2.86	
ESB3	1.69	1.48	1.47	0.66	1.31	0.23	0.41	0.05	0.09	0.10	14.19	
ESB4	3.72	3.83	5.91	4.12	9.80	2.87	5.29	1.05	1.85	0.16	45.58	
ESB5	1.38	1.55	2.08	1.14	2.96	0.45	0.86	0.13	0.22	0.02	14.15	
ESB6	0.70	0.77	0.64	0.27	0.59	0.11	0.18	0.05	0.06	0.02	8.11	
ESB7	0.25	0.20	0.35	0.12	0.36	0.05	0.09	0.02	0.02	0.00	2.78	
ESB8	0.54	0.79	1.03	0.50	1.54	0.26	0.49	0.10	0.14	0.03	7.60	
ESB9	0.05	0.07	0.08	0.03	0.12	0.02	0.05	0.01	0.01	0.00	1.51	
ESB10	0.21	0.22	0.31	0.12	0.36	0.07	0.15	0.02	0.04	0.00	3.07	
ESB11	0.04	0.09	0.07	0.02	0.08	0.01	0.04	0.00	0.01	0.00	1.13	
ESB12	0.10	0.09	0.15	0.05	0.14	0.03	0.05	0.01	0.01	0.00	1.52	
ESB13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	
ESB14	0.04	0.04	0.05	0.02	0.05	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.87	
ESB15	0.03	0.04	0.07	0.01	0.06	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.52	
ESB16	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.46	
ESB17	0.03	0.01	0.06	0.01	0.06	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.67	
ESB18	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	
ESB19	0.07	0.15	0.13	0.05	0.19	0.02	0.05	0.01	0.02	0.00	2.13	
ESB20	0.09	0.13	0.12	0.04	0.16	0.02	0.04	0.00	0.01	0.00	2.74	
ESB21	0.10	0.15	0.12	0.05	0.11	0.02	0.04	0.00	0.01	0.00	2.59	
ESB22	0.04	0.03	0.06	0.02	0.05	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	1.33	
ESB23	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.44	
ESB24	0.08	0.18	0.06	0.02	0.08	0.01	0.04	0.00	0.01	0.00	2.50	
ESB25	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.43	
ESB26	0.39	0.65	0.58	0.22	0.64	0.13	0.31	0.05	0.10	0.00	5.62	
ESB27	0.09	0.09	0.13	0.04	0.11	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	2.38	
ESB28	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.26	
RESB3	6.47	4.46	6.37	3.70	6.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	43.02	
RESB6	11.91	7.24	11.16	6.50	13.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	73.84	
RESB11	3.19	1.72	2.38	1.08	2.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	23.34	

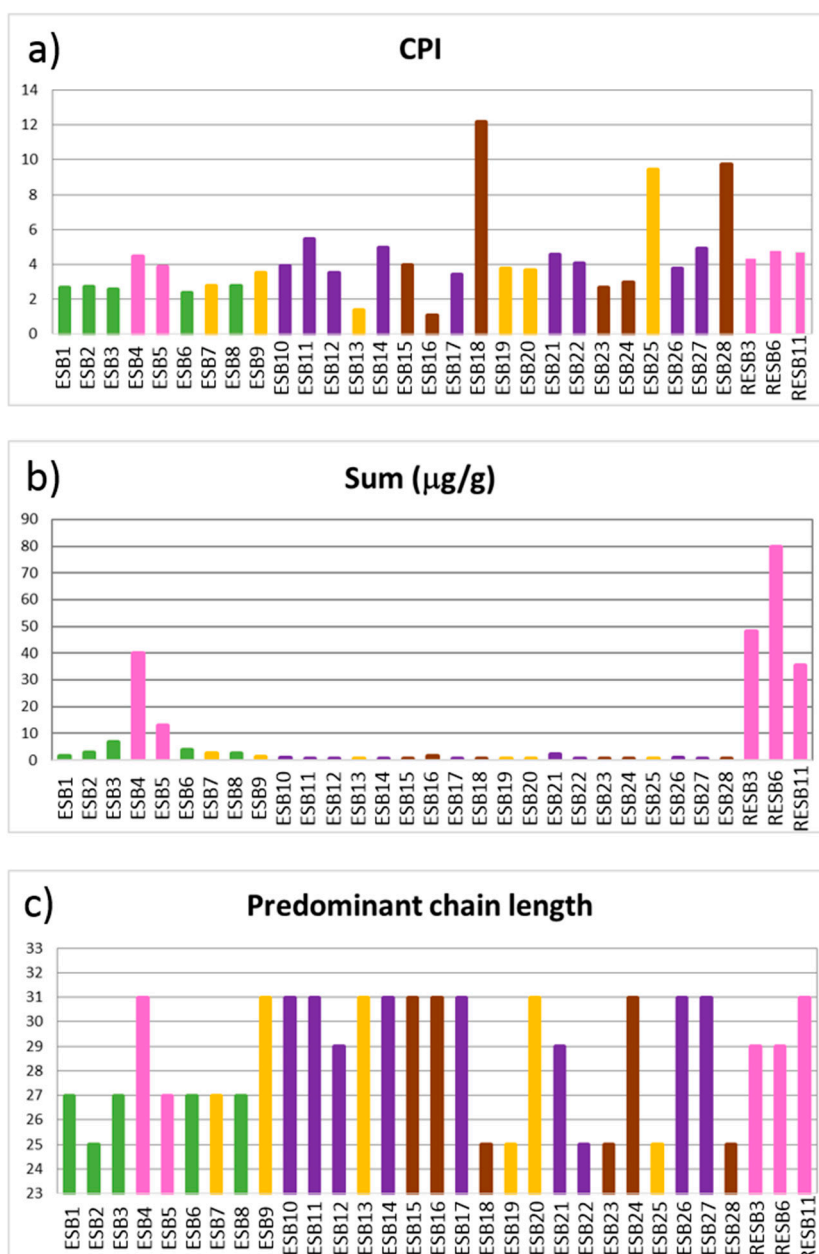


Figure 8. Projection of the proxies from the *n*-alkanes. (a) Carbon preference index (CPI); (b) Sum of the concentration of all the *n*-alkanes; (c) Predominant chain length (PCL). (Green): green clays; (Pink): pink clays; (Purple): illitic samples; (Brown): sandy samples; (Yellow): carbonatic samples.

The predominant *n*-alkane chain varies between C_{25} , C_{27} , C_{29} or C_{31} . (Figure 8c) indicating a major input from aquatic macrophytes and terrestrial plants as the C_{25} homologue is predominant in the former [46], and C_{27} , C_{29} or C_{31} are abundant in the latter [45,51–54]. This interpretation coincides with that of the average chain length (ACL; [55], calculated as $[(C_i \times i + C_{i+1} \times (i + 1) + C_{i+2} \times (i + 2) \dots + C_n \times n)] / (\Sigma C_{n+1} + C_{n+2} + \dots + C_n)$, with $i = 13$, $n = 33$], which is a good proxy for distinguishing between the predominance of low vs. high molecular weight *n*-alkanes [54,56]. The ACL oscillates between 25 and 29 (Figure 9a), linked to a major input from aquatic macrophytes and terrestrial plants. However, there is no evidence of a relationship with the mineralogy because these values differ in samples from within the same association.

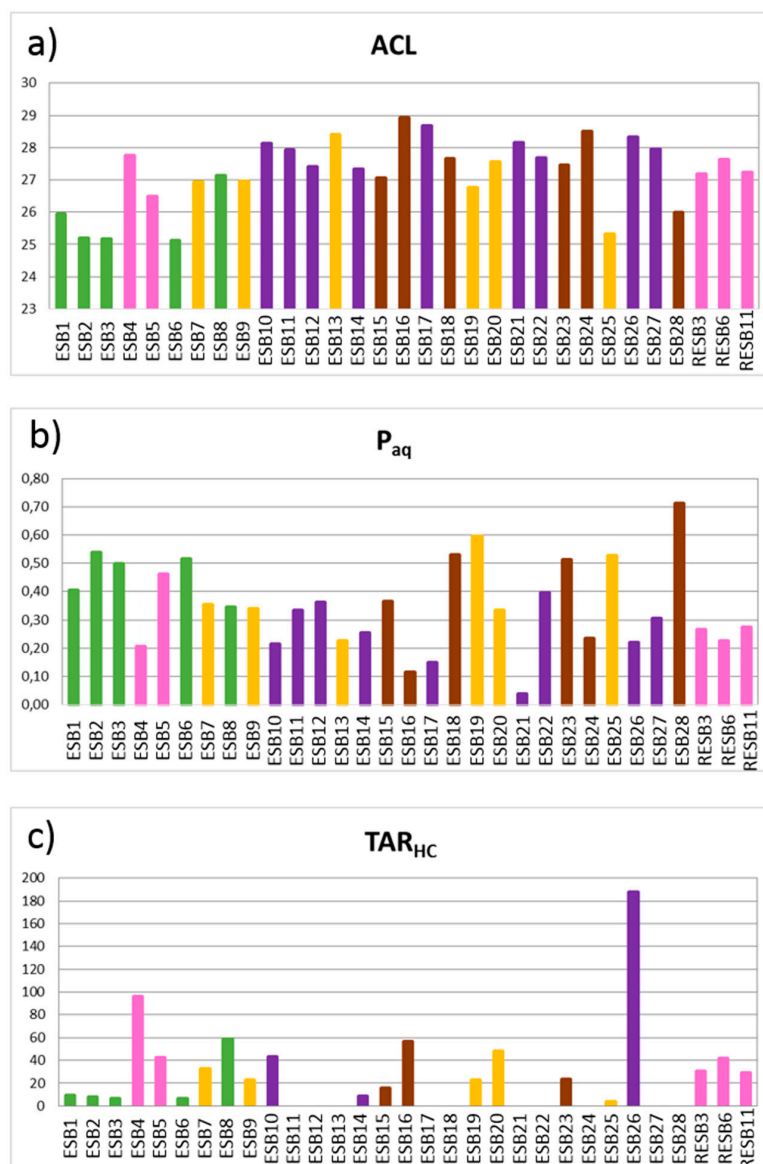


Figure 9. Projection of the proxies from the *n*-alkanes. (a) Average chain length (ACL); (b) Paq index; (c) Terrigenous/aquatic acid ratio (TAR_{HC}). (Green): green clays; (Pink): pink clays; (Purple): illitic samples; (Brown): sandy samples; (Yellow): carbonatic samples.

In this regard, some bentonitic (ESB1, ESB2, ESB3 and ESB6), carbonatic (ESB25) and sandy samples (ESB28) have low ACL values, probably indicating a similar source of the organic matter. According to bibliographical references [54], these samples are linked to important aquatic macrophytes input. Therefore, samples having an aquatic origin belong to different groups of samples, according to these data. The remaining samples show higher ACL values, indicating a terrestrial origin, although with certain influence of aquatic macrophytes.

Focusing on the abundance of *n*-alkanes, the highest values are linked to the bentonitic samples, more obviously in the pink clays (Figure 8b). The correlation matrix between mineralogy and biomarker concentrations shows that the only mineral which presents a positive significant correlation is smectite (Table 8), justifying the higher concentrations at the bentonitic samples. This higher concentration within bentonitic samples, especially within pink clays, can be justified by the high specific surface area of these materials, being higher in pink clays [19] than in green clays [57].

Table 8. Correlation matrix of the total content in *n*-alkanes ($\mu\text{g/g}$) and mineral content of the samples.

	Variable	Qz	Kfs	Pl	Cal	Sme	Chl	Ill	Kln
<i>n</i> -alkanes	Pearson Correlation	−0.363 *	−0.285	−0.27	−0.177	0.594 **	−0.122	0.161	−0.269
	Sig. (2-tailed)	0.045	0.12	0.141	0.341	0	0.515	0.388	0.143

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed). * Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

The *Paq* index, calculated as the $(C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$ ratio [46], was postulated to reflect the relative contribution of emergent and submerged/floating aquatic macrophytes, which typically maximize at C_{23} and C_{25} . In general, the *Paq* index (Figure 9b) shows values comprised between 0.1 and 0.6, indicating a mixed input of aquatic macrophytes and terrestrial plants [46], coinciding with the interpretation of the *n*-alkane predominant chain length and ACL values. However, an illitic (ESB21) and a sandy sample (ESB28) fall out of this range.

The terrigenous/aquatic ratio (TAR_{HC}) index (Figure 9c), calculated as $(C_{31} + C_{29} + C_{27}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ [47], was studied in order of distinguishing between land plants and algal input, its being higher values associated with a higher input of land plants and lower values with a higher algal input. It must be highlighted that it was not possible to obtain this proxy for several samples, due to lack of low molecular weight *n*-alkanes. There are two families of samples, characterized by values over and below 20, regardless of their mineralogy. Samples with lower values are bentonitic (ESB1, ESB2, ESB3 and ESB6), illitic (ESB14), sandy (ESB15) and carbonatic (ESB25), and are interpreted according to [47] as having a mixed origin of organic matter, while samples with a higher value are interpreted as having a more important input of terrestrial organic matter.

The *n*-alkanoic acid predominant chain length show a unimodal distribution maximizing at C_{16} (Figure 10a), although several samples show a bimodal distribution maximizing at C_{24} and C_{28} . The samples with a bimodal distribution are bentonitic, both pink and green clays. It is important to remark that not all of the bentonitic samples show the same distribution. The lack of correspondence between the PCL and ACL of *n*-alkanes and *n*-alkanoic acids (Figures 9 and 10) suggests a certain preferential microbial synthesis of long-chain saturated fatty acids from primary organic matter (OM) and/or bacterial activity producing an increase in short chain homologues (mainly C_{16} and C_{18}), i.e., *n*-alkanoic acids in lake sediments typically originate from multiple sources (algae, aquatic macrophytes, land plants), but they are more sensitive to degradation and modification than other types of lipid biomarker [58]. Thus, the *n*-alkanoic acid content reveals not only the OM source but can also be used to evaluate the degree of preservation, especially when the *n*-alkanes distribution does not coincide with the *n*-alkanoic acid one.

We calculated the terrigenous/aquatic ratio for fatty acids (TAR_{FA}) as $(C_{24} + C_{26} + C_{28}) / (C_{12} + C_{14} + C_{16})$ [47] to distinguish between algal (low TAR_{FA} values) vs. land plant sources (high TAR_{FA} values). However, selective degradation and diagenetic processes commonly overprint *n*-alkanoic acid distributions. Short-chain acids are often preferentially degraded by microbes during early diagenesis [59,60] and they produce higher TAR_{FA} values [49]. On the other hand, the microbial synthesis of secondary fatty acids from primary OM produces short-chain components [60] and can depress TAR_{FA} values. The low TAR_{FA} values (Figure 10c), along with the unimodal distribution of *n*-alkanoic acids, maximizing mainly at C_{16} , and the most abundant alkanes being C_{25} to C_{31} , point to the occurrence of microbial degradation of high molecular weight *n*-alkanoic acids from primary organic matter, a process that produces short-chain homologues [61], with the exception of samples ESB3, ESB4, ESB5, ESB8, RESB3, RESB6 and RESB11, as will be further discussed.

The TAR_{FA} index (Figure 10c) shows two different groups of samples. On one hand, we have samples with values lower than 1 and, on the other, samples whose values are higher than 1. The latter group is formed by eight bentonitic samples (ESB3, ESB4, ESB5, ESB6, ESB8, RESB3, RESB6 and RESB11) and one carbonatic sample (ESB7). The values of the TAR_{FA} index indicate that the organic matter present in these samples did not suffer important degradation processes as in the other samples [48,49].

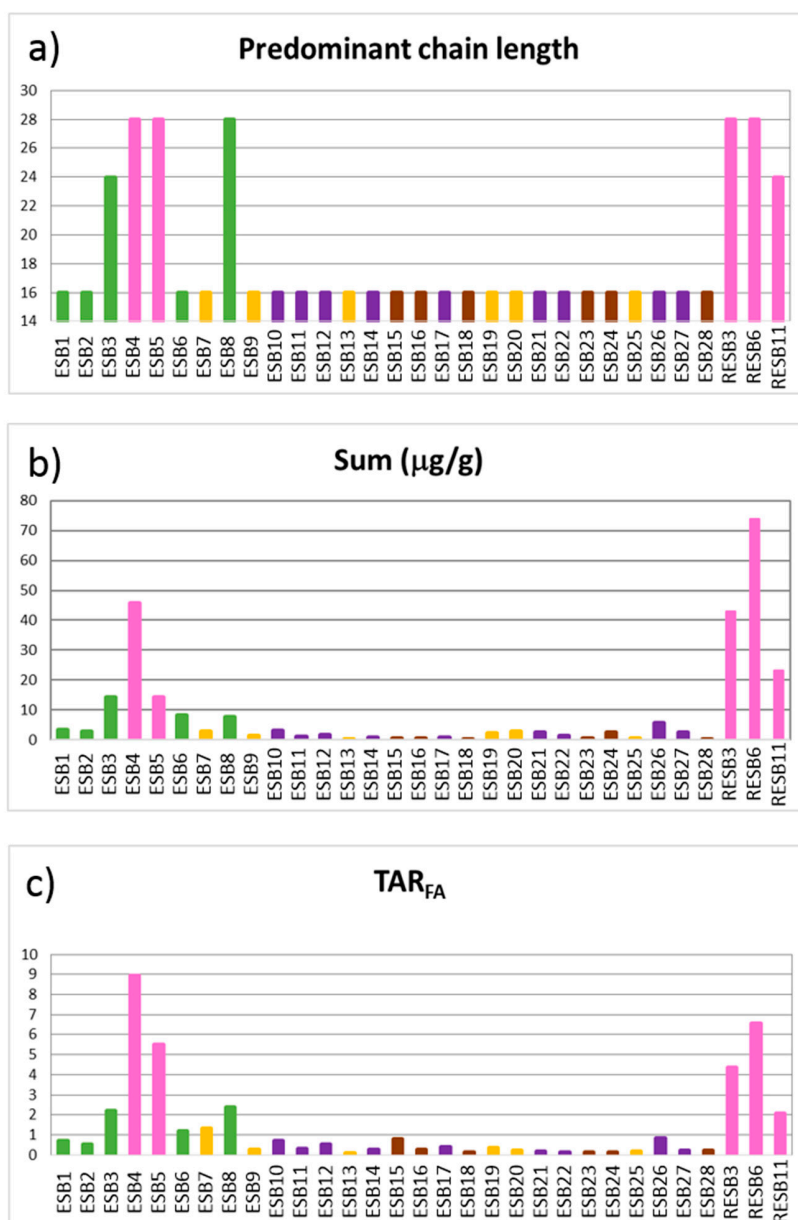


Figure 10. Projection of the proxies from the *n*-alkanoic acids. (a) Predominant chain length (PCL); (b) Sum of the concentration of all the *n*-alkanoic acids; (c) Terrigenous/aquatic acid ratio (TAR_{FA}). (Green): green clays; (Pink): pink clays; (Purple): illitic samples; (Brown): sandy samples; (Yellow): carbonatic samples.

As in the case of the *n*-alkanes, it is possible to observe a higher concentration of *n*-alkanoic acids in the bentonitic samples, and especially in the pink clays (Figure 10b). The correlation values of the mineralogy and biomarkers also show the same tendency (Table 9), smectite being the only mineral significantly correlated to the alkanolic acids.

Summarizing the interpretations of the biomarkers analyzed, we can observe several clashes between them. Different proxies employed for the study of *n*-alkanes reveal that pink clays have a more important input of organic matter of terrestrial origin, while green clays show a higher input of aquatic macrophytes (PCL, ACL and *Paq*). The *Paq* index values indicate that a pink clay (ESB5) has more aquatic macrophytes input than the rest of the pink clays, clashing with all the other proxies studied.

The *n*-alkanoic acid PCL indicates that three green clays (ESB1, ESB2 and ESB6) have suffered important organic matter degradation, while the TAR_{FA} values show that only two green clays (ESB1, ESB2) have undergone important organic matter degradation. The rest of the bentonitic samples are interpreted, according to both proxies, as not having suffered important organic matter degradation.

The PCL of the *n*-alkanes shows all pink clays and one green clay (ESB2) as having a major input of organic matter of terrestrial origin, which is corroborated by the *n*-alkanoic acid PCL values, these latter also indicate that all the pink clays and one green clay (ESB8) did not suffer important organic matter degradation. This is confirmed with the low TAR_{HC} values in all pink clays and one green clay (ESB8), together with TAR_{FA} values, showing that all pink clays and three green clays (ESB3, ESB6, ESB8) have a major input from land plants and suffered less important organic matter degradation). These differences are probably caused by selective degradation and diagenetic processes, which commonly overprint *n*-alkanoic acid distributions.

A multivariate cluster analysis of the biomarkers data was performed (*n*-alkanes + *n*-alkanoic acids) (Figure 11a), not grouping well in respect to the mineralogical associations established. This indicates that the biomarker content is not related to the mineralogical characteristics of the samples, in an opposite way to the geochemical data. Performing a multivariate analysis including biomarkers and geochemical data (Figure 11b), it is possible to observe the same cluster than when considering only the geochemical data (Figure 6), reinforcing the idea that biomarkers do not help in the discrimination between the different mineralogical associations established.

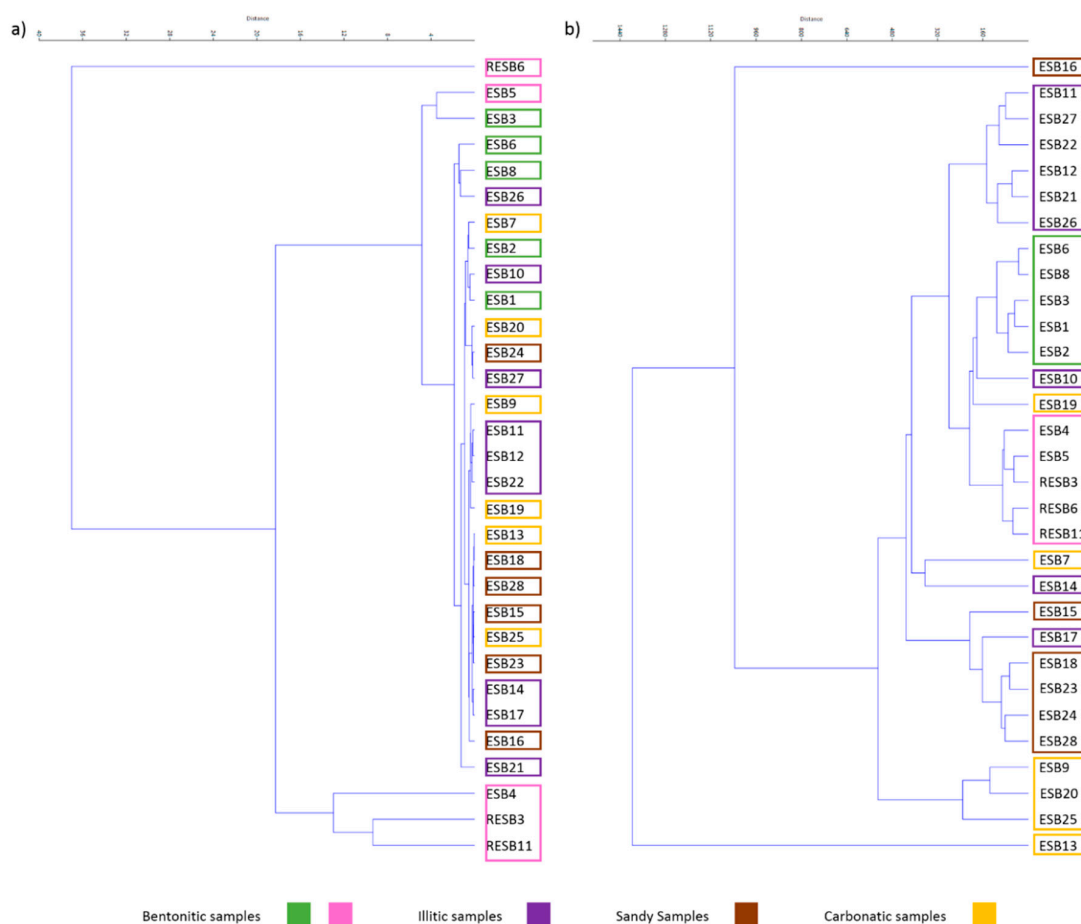


Figure 11. (a) Multivariate cluster of the biomarkers' content; (b) Multivariate cluster of the biomarker plus geochemical contents.

Table 9. Correlation matrix of the total content in *n*-alkanoic acids ($\mu\text{g/g}$) and mineral content of the samples.

Variable		Qz	Kfs	Pl	Cal	Sme	Chl	Illt	Kln
<i>n</i> -alkanoic acids	Pearson Correlation	−0.393 *	−0.316	−0.309	−0.197	0.625 **	−0.097	0.207	−0.209
	Sig. (2-tailed)	0.029	0.083	0.09	0.288	0	0.604	0.265	0.259

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed). * Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Thus, it seems evident that biomarkers, in contrast to the geochemical analyses, are not related to the mineralogy. Only the total concentration of both *n*-alkanes and *n*-alkanoic acids seems to be directly correlated to smectite, and therefore to the bentonitic samples. The interpretation of biomarkers also discards the idea that samples having similar mineral associations belong to similar sedimentary environments, as can be seen from different proxies obtained from the *n*-alkanes analysis. Biomarkers also give contradictory sedimentological interpretations with those from bibliographical references of the Tajo Basin, such as pink clays being formed in a reducing palustrine environment and green clays in an oxidizing lacustrine one [22], which agree with the geochemical analysis presented in this paper; therefore, having different ratios of organic matter degradation, clashing with the interpretation of the TAR_{FA} proxy of the *n*-alkanoic acids. It must be highlighted that organic matter incorporates during the sedimentation processes many sources (algal, aquatic macrophytes, land plants) and also has variable degree of preservation. During diagenesis original organic matter suffers alteration when sinking to the lake bottom, but biomarkers retain key information about their origin [58]. Thus, biomarkers reveal not only the organic matter source but can also be used to evaluate the degree of preservation and diagenesis.

4. Conclusions

The geochemical and biogeochemical analyses of these samples lead us to the following concluding remarks:

- MgO and F are correlated with bentonitic samples and MnO, CaO and Sr with the carbonatic samples, both of these types of samples having an authigenic origin. The rest of the major and trace elements are linked to both illitic and sandy samples, which have a detrital origin.
- It is possible to distinguish elements associated with a detrital origin, more concentrated in illitic and sandy samples, as well as elements of neoformation linked to bentonitic and carbonatic samples. These differences can be observed also within the bentonitic samples, because green clays have a higher detrital character than pink clays.
- Green and pink clays are mainly differentiated by their LILE, REE and other trace elements content, along with elements from the other groups to a lesser extent.
- Biomarker analyses provide interesting information, although they are not discriminant by themselves, due to the apparent lack of relationship with the mineralogical content of the samples. The lack of correlation is probably originated by the postdepositional degradation of the studied biomarkers.
- The correlation values of the mineralogy and biomarkers show that smectite is the only mineral significantly correlated to them. The *n*-alkanes and *n*-alkanoic acids present higher concentrations at the bentonitic samples, especially within pink clays.

Author Contributions: J.G.-R. collected the samples, performed the XRD characterization, interpreted all the data and wrote the original draft of the paper. T.T., Y.S.-P. and J.E.O. performed the biomarker analyses and first interpreted them. M.S. and E.G.-R. conceived the study, supervised its progress and reviewed the original draft of the paper.

Funding: This research was funded by the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad project CGL2016-77005-R. The Spanish Ministerio de Economía y Competitividad is acknowledged for the funding of the predoctoral contract of Javier García-Rivas (BES-2013-065092).

Acknowledgments: We would like to thank the three anonymous reviewers for their careful review of our manuscript and their insightful comments and suggestions.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The founding sponsors had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, and in the decision to publish the results.

References

1. Calvo, J.P.; Alonso Zarza, A.M.; García Del Cura, M.A. Models of Miocene marginal lacustrine sedimentation in response to varied depositional regimes and source areas in the Madrid Basin (Central Spain). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **1989**, *70*, 199–214. [[CrossRef](#)]
2. Bellanca, A.; Calvo, J.P.; Censi, P.; Neri, R.; Pozo, M. Recognition of lake-level changes in Miocene lacustrine units, Madrid Basin, Spain. Evidence from facies analysis, isotope geochemistry and clay mineralogy. *Sediment. Geol.* **1992**, *76*, 135–153. [[CrossRef](#)]
3. Domínguez Díaz, M.C. Mineralogía y Sedimentología del Neógeno del sector Centro-Occidental de la Cuenca del Tajo. Ph.D. Thesis, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain, 1994.
4. García-Romero, E. Estudio mineralógico y Estratigráfico de las Arcillas de las Facies Centrales del Neógeno del Borde sur de la Cuenca del Tajo. Ph.D. Thesis, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain, 1988.
5. García-Romero, E. Génesis de arcillas magnésicas en la Cuenca de Madrid: Interrogantes planteados. *Bol. Geológico Min.* **2004**, *115*, 629–640.
6. Mejías, A.G.; Leguey, S.; Ordóñez, S. Interpretación tectonosedimentaria de la génesis de fibrosos de la arcilla en series detríticas continentales (Cuencas de Madrid y del Duero). España. In *Quinto Congreso Latinoamericano de Geología, Actas, II*; Servicio Geológico Nacional: Santo Domingo, Dominican Republic, 1982; pp. 427–439.
7. Mejías, A.G.; Ordóñez, S.; Calvo, J.P. Nuevas aportaciones al conocimiento geológico de la Cuenca de Madrid. *Rev. Mater. Procesos Geológicos* **1983**, *1*, 163–191.
8. Alberdi Alonso, M.T.; Hoyos Gómez, M.; Junco Aguado, F.; López Martínez, N.; Morales, J.; Sesé, C.; Soria, D. Biostratigraphie et evolution sedimentaire du Neogene continental de l'aire de Madrid. In *Interim Colloquium on Mediterranean Neogene Continental Paleoenvironments and Paleoclimatic Evolution*; R.C.M.N.S.: Montpellier, France, 1983; pp. 15–18.
9. Junco Aguado, F.; Calvo, J.P. Cuenca de Madrid. In *Libro Jubilar de J.M. Ríos. Geología de España*; Comba, J.A., Ed.; IGME: Madrid, Spain, 1983; Volume 1, pp. 534–543.
10. Leguey, S.; Pozo, M.; Medina, J.A. Polygenesis of sepiolite and palygorskite in a fluvio-lacustrine environment in the Neogene Basin of Madrid. *Mineral. Petrogr. Acta* **1985**, *29A*, 287–301.
11. Pozo, M.; Medina, J.A.; Leguey, S. Mineralogénesis de palygorskita en la zona central de la Cuenca de Madrid. *Bol. Soc. Esp. Mineral.* **1985**, *8*, 271–283.
12. Brell, J.M.; Doval, M.; Caramés, M. Clay mineral distribution in the evaporitic Miocene sediments of the Tajo Basin, Spain. *Mineral. Petrogr. Acta* **1985**, *29*, 267–276.
13. Doval, M.; Domínguez Díaz, M.C.; Brell, J.M.; García-Romero, E. Mineralogía y sedimentología de las facies distales del borde norte de la cuenca del Tajo. *Bol. Soc. Esp. Mineral.* **1985**, *8*, 257–269.
14. Doval, M.; García Santiago, P.; Domínguez Díaz, M.C.; Brell, J.M. Mineralogía de las arcillas de las facies evaporíticas de la Cuenca del Tajo. *Trabajos de Geología* **1985**, *15*, 267–274.
15. García-Romero, E.; Brell, J.M.; Doval, M.; Navarro, J.V. Caracterización mineralógica y estratigráfica de las formaciones neógenas del borde sur de la Cuenca del Tajo (Comarca de la Sagra). *Bol. Geológico Min.* **1990**, *101*, 945–956.
16. Pozo, M.; Moreno, A.; Casas, J.; Martín Rubí, J.A. Estudio geoquímico de litofacies con arcillas magnésicas en depósitos lacustres-palustres de la Cuenca de Madrid. *Bol. Soc. Esp. Mineral.* **1996**, *19*, 71–83.
17. Domínguez Díaz, M.C.; Brell, J.M.; Doval, M.; García-Romero, E. Análisis de los minerales de la arcilla y sus procesos genéticos en las formaciones arcillosas de la Cuenca del Tajo. *Estud. Geológicos* **1997**, *53*, 185–196. [[CrossRef](#)]
18. De Santiago Buey, C.; Suárez Barrios, M.; García-Romero, E.; Domínguez Díaz, M.C.; Doval Montoya, M. Electron microscopic study of the illite-smectite transformation in the bentonites from Cerro del Aguila (Toledo, Spain). *Clay Miner.* **1998**, *33*, 501–510. [[CrossRef](#)]

19. De Santiago Buey, C.; Suárez Barrios, M.; García-Romero, E.; Doval Montoya, M. Mg-rich smectite “precursor” phase in the Tagus Basin, Spain. *Clays Clay Miner.* **2000**, *48*, 366–373. [[CrossRef](#)]
20. Martín de Vidales, J.L.; Pozo, M.; Alia, J.M.; García-Navarro, F.; Rull, F. Kerolite-stevensite mixed-layers from the Madrid Basin, central Spain. *Clay Miner.* **1991**, *26*, 329–342. [[CrossRef](#)]
21. Pozo, M.; Casas, J. Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Miner.* **1999**, *34*, 395–418. [[CrossRef](#)]
22. Moreno, A.; Pozo, M.; Martín Rubí, J.A. Geoquímica del yacimiento de arcillas magnéticas de Esquivias (Cuenca de Madrid). *Bol. Geológico Min.* **1995**, *106*, 559–570.
23. Pozo, M.; Medina, J.A.; Casas, J.; Moreno, A. Variabilidad textural, mineralógica y geoquímica de la bentonita de Yuncos (Cuenca de Madrid). *Estud. Geológicos* **1993**, *49*, 295–306. [[CrossRef](#)]
24. Pozo, M.; Moreno, A.; Martín Rubí, J.A. Distribución de Li y F en depósitos de kerolitas y esmectitas magnéticas de la cuenca de Madrid. Implicaciones genéticas. *Bol. Geológico Min.* **1999**, *110*, 197–214.
25. Torres-Ruiz, J.; López-Galindo, A.; González-López, J.M.; Delgado, A. Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits: Genetic considerations based on trace elements and isotopes. *Chem. Geol.* **1994**, *112*, 221–245. [[CrossRef](#)]
26. Clauer, N.; Fallick, A.E.; Galán, E.; Pozo, M.; Taylor, C. Varied crystallization conditions for Neogene sepiolite and associated Mg-clays from Madrid Basin (Spain) traced by oxygen and hydrogen isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *94*, 181–198. [[CrossRef](#)]
27. Pozo, M.; Carretero, M.I.; Galán, E. Approach to the trace element geochemistry of non-marine sepiolite deposits: Influence of the sedimentary environment (Madrid Basin, Spain). *Appl. Clay Sci.* **2016**, *131*, 27–43. [[CrossRef](#)]
28. Rubio Pascual, F.J.; Mediavila López, R.; Portero Urroz, J.; Sanz Montero, M.E.; Rodríguez Aranda, J.P.; Galán de Frutos, L.A.; Vivar, V.; Baltuille Martín, J.M. *Mapa geológico y Memoria de la Hoja nº 605 (Aranjuez). Mapa Geológico de España E. 1:50.000 (MAGNA), Segunda Serie, Primera Edición*; IGME: Madrid, Spain, 2001.
29. Martín Pozas, J.M. Analisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. In *Método de Debye-Scherrer*; Saja, J., Ed.; ICE Universidad de Valladolid: Valladolid, Spain, 1975.
30. Hammer, Ø.; Harper, D.A.T.; Ryan, P.D. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontol. Electron.* **2001**, *4*, 1–9.
31. Eren, M.; Kadir, S. Colour origin of red sandstone beds within the Hüdai Formation (Early Cambrian), Aydıncık (Mersin), southern Turkey. *Turk. J. Earth Sci.* **2013**, *22*, 563–573. [[CrossRef](#)]
32. Eren, M.; Kadir, S.; Kapur, S.; Huggett, J.; Zucca, C. Colour origin of Tortonian red mudstones within the Mersin area, southern Turkey. *Sediment. Geol.* **2015**, *318*, 10–19. [[CrossRef](#)]
33. Middelburg, J.; Vanderweijden, C.; Woittiez, J. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chem. Geol.* **1988**, *68*, 253–273. [[CrossRef](#)]
34. González López, J.M.; Bauluz, B.; Fernández-Nieto, C.; Oliete, A.Y. Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: The Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chem. Geol.* **2005**, *214*, 1–19. [[CrossRef](#)]
35. Wedepohl, K.H. *Handbook of Geochemistry*; Springer: Berlin, Germany, 1978; Volume II, ISBN 978-3-540-09022-9.
36. McLennan, S.M.; Nance, W.B.; Taylor, S.R. Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, *44*, 1833–1839. [[CrossRef](#)]
37. Boynton, W.V. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. In *Developments in Geochemistry*; Henderson, P., Ed.; Elsevier: New York, NY, USA, 1984; Volume 2, pp. 63–114, ISBN 978-0-444-42148-7.
38. Möller, P.; Bau, M. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1993**, *117*, 671–676. [[CrossRef](#)]
39. Jolliffe, I.T. *Principal Component Analysis*; Springer: New York, NY, USA, 1986; ISBN 978-1-4757-1906-2.
40. Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*; Longman: London, UK, 1966; ISBN 978-0-582-44210-8.
41. Mosser, C.; Brillanceau, A.; Besnus, Y. Relationship between sediments and their igneous source rocks using clay mineral multi-element chemistry: The Cenozoic lacustrine Anloua basin (Adamaoua, Cameroon). *Chem. Geol.* **1991**, *90*, 319–342. [[CrossRef](#)]
42. Smith, J.V. *Feldspar Minerals 2: Chemical and Textural Properties*; Springer: Berlin, Germany, 1974.

43. Robinson, C. Lago Grande di Monticchio, southern Italy: A long record of environmental change illustrated by sediment geochemistry. *Chem. Geol.* **1994**, *118*, 235–254. [[CrossRef](#)]
44. Bray, E.E.; Evans, E.D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1961**, *22*, 2–15. [[CrossRef](#)]
45. Eglinton, G.; Hamilton, R.J. Leaf Epicuticular Waxes. *Science* **1967**, *156*, 1322. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Ficken, K.J.; Li, B.; Swain, D.L.; Eglinton, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.* **2000**, *31*, 745–749. [[CrossRef](#)]
47. Silliman, J.E.; Meyers, P.A.; Bourbonniere, R.A. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Org. Geochem.* **1996**, *24*, 463–472. [[CrossRef](#)]
48. Bourbonniere, R.A.; Meyers, P.A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnol. Oceanogr.* **1996**, *41*, 352–359. [[CrossRef](#)]
49. Tenzer, G.E.; Meyers, P.A.; Robbins, J.A.; Eadie, B.J.; Morehead, N.R.; Lansing, M.B. Sedimentary organic matter record of recent environmental changes in the St. Marys River ecosystem, Michigan–Ontario border. *Org. Geochem.* **1999**, *30*, 133–146. [[CrossRef](#)]
50. Hedges, J.I.; Prahl, F.G. Early Diagenesis: Consequences for Applications of Molecular Biomarkers. In *Organic Geochemistry: Principles and Applications*; Engel, M.H., Macko, S.A., Eds.; Springer: Boston, MA, USA, 1993; pp. 237–253, ISBN 978-1-4615-2890-6.
51. Cranwell, P.A.; Eglinton, G.; Robinson, N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II. *Org. Geochem.* **1987**, *11*, 513–527. [[CrossRef](#)]
52. Rielley, G.; Collier, R.J.; Jones, D.M.; Eglinton, G. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.—I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Org. Geochem.* **1991**, *17*, 901–912. [[CrossRef](#)]
53. Nott, C.J.; Xie, S.; Avsejs, L.A.; Maddy, D.; Chambers, F.M.; Evershed, R.P. n-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Org. Geochem.* **2000**, *31*, 231–235. [[CrossRef](#)]
54. Pancost, R.D.; Baas, M.; van Geel, B.; Sinninghe Damsté, J.S. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: An example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Org. Geochem.* **2002**, *33*, 675–690. [[CrossRef](#)]
55. Poynter, J.G.; Farrimond, P.; Robinson, N.; Eglinton, G. Aeolian-Derived Higher Plant Lipids in the Marine Sedimentary Record: Links with Palaeoclimate. In *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*; Leinen, M., Sarnthein, M., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1989; pp. 435–462, ISBN 978-94-009-0995-3.
56. Rommerskirchen, F.; Eglinton, G.; Dupont, L.; Güntner, U.; Wenzel, C.; Rullkötter, J. A north to south transect of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: Relationship between aerosol transport and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records: Holocene transect of SE Atlantic margin. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **2003**, *4*. [[CrossRef](#)]
57. Suárez Barrios, M.; de Santiago Buey, C.; García-Romero, E.; Martín Pozas, J.M. Textural and structural modifications of saponite from Cerro del Aguila by acid treatment. *Clay Miner.* **2001**, *36*, 483–488. [[CrossRef](#)]
58. Meyers, P.A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* **2003**, *34*, 261–289. [[CrossRef](#)]
59. Haddad, R.I.; Martens, C.S.; Farrington, J.W. Quantifying early diagenesis of fatty acids in a rapidly accumulating coastal marine sediment. *Org. Geochem.* **1992**, *19*, 205–216. [[CrossRef](#)]
60. Ho, E.S.; Meyers, P.A. Variability of early diagenesis in lake sediments: Evidence from the sedimentary geolipid record in an isolated tarn. *Chem. Geol.* **1994**, *112*, 309–324. [[CrossRef](#)]
61. Kawamura, K.; Ishiwatari, R.; Ogura, K. Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. *Org. Geochem.* **1987**, *11*, 251–264. [[CrossRef](#)]



6.3. ARTÍCULO 3

Identification and classification of mineralogical associations by VNIR-SWIR spectroscopy in the Tajo basin (Spain)

García-Rivas, J. ^{1,2}, Suárez, M. ¹, García-Romero, E. ^{2,3}, García-Meléndez, E. ⁴

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España.

² Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.

³ Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

⁴ Departamento de Geografía y Geología, Universidad de León, España.

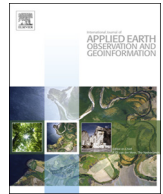
International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, 2018, **72**, 57 – 65.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jag.2018.05.028>

Resumen

41 muestras de suelos fueron recogidas en la Cuenca del Tajo (España), en un área en la cual se explotan arcillas magnésicas con dos objetivos: 1) estudiar su respuesta espectral en el rango Visible, Infrarrojo Cercano (VNIR) – Infrarrojo de Onda Corta (SWIR) (350 – 2500 nm) en términos de composición mineralógica y 2) explorar la posibilidad de utilizar estos datos en trabajos futuros de teledetección, como base de una cartografía geológica a través de imágenes hiperespectrales en este rango de longitudes de onda. Las muestras, pertenecientes a nueve unidades estratigráficas diferentes, fueron caracterizadas a través de Difracción de Rayos-X (XRD) y espectroscopía de reflectancia VNIR – SWIR de laboratorio. Las asociaciones minerales están formadas por mezclas complejas de carbonatos, yeso, cuarzo, feldespatos, illita y esmectita en proporciones variables, dependiendo de la unidad estratigráfica. Las muestras se clasificaron en diferentes grupos y subgrupos de acuerdo a su

respuesta espectral. Los grupos obtenidos permiten extrapolar determinados espectros-tipo a las diferentes asociaciones minerales correspondientes a las unidades estratigráficas muestreadas del área de estudio. Los resultados obtenidos son de gran interés para futuros trabajos a través de técnicas de teledetección que usen imágenes VNIR – SWIR de la zona de estudio. La clasificación de las muestras en grupos, de acuerdo a su respuesta espectral, y su asignación a las diferentes unidades estratigráficas muestreadas, de acuerdo al contenido mineral, permiten realizar una cartografía de detalle, por lo que pueden ayudar a mejorar la cartografía geológica de la zona de estudio, así como detectar depósitos de arcillas magnéticas de interés económico. Por otra parte, esta metodología de trabajo puede ser extrapolable a otras zonas con otras asociaciones minerales.



Identification and classification of mineralogical associations by VNIR-SWIR spectroscopy in the Tajo basin (Spain)

Javier García-Rivas^{a,b,*}, Mercedes Suárez^a, Emilia García-Romero^{b,c}, Eduardo García-Meléndez^d

^a Department of Geology, Faculty of Sciences, University of Salamanca, Plaza de la Merced s/n, 37008, Salamanca, Spain

^b Instituto de s (IGEO), Complutense University of Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avd. José Antonio Novais s/n, 28040, Madrid, Spain

^c Department of Crystallography and Mineralogy, Faculty of Geology, Complutense University of Madrid, Avd. José Antonio Novais s/n, 28040, Madrid, Spain

^d Department of Geography and Geology, Faculty of Environmental Sciences, University of León, Campus de Vegazana s/n, 24071, León, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

VNIR-SWIR spectroscopy

XRD

Mg-rich smectites

Remote sensing

ABSTRACT

41 soil samples were collected at the Tajo Basin (Spain), in an area where Mg-rich clays are benefitted, with the aim of studying their spectral response in the Visible, Near Infrared (VNIR) – Short Wave Infrared (SWIR) range (350–2500 nm) in terms of mineralogical composition and exploring the possibility of using these data as the basis of a geological mapping through hyperspectral imaging in this wavenumber interval in future research. The samples, belonging to nine different stratigraphic units, were characterized by X-Ray diffraction and VNIR – SWIR laboratory reflectance spectroscopy. The mineralogical associations are formed by complex mixtures of carbonates, gypsum, quartz, feldspars, illite, and smectites in variable proportions depending on the stratigraphic unit. The samples were classified into different groups and subgroups according to their spectral response. The resulting groups allow to extrapolate certain type-spectra to different mineralogical associations corresponding to the stratigraphic units sampled within the area of study. This work is of utmost importance for future works through remote-sensing techniques using VNIR – SWIR imaging of the area. The classification of the samples in different groups, according to their spectral response, and their attribution to the different stratigraphic units sampled, according to their mineralogical content, could help improve the geological mapping of the area of study as well as detecting deposits of Mg-rich clays of economic interest.

1. Introduction

The Tajo Basin is an intracratonic basin located in central Iberian Peninsula and formed as a result of the Alpine deformation that is mainly filled by Miocene and Quaternary deposits. Miocene deposits comprise alluvial fans, lacustrine and palustrine sedimentary deposits distributed in a concentric pattern, having an origin in the weathering of the materials from the surrounding mountain ranges (Cordillera Ibérica, Sierra de Altomira, Sistema Central and Montes de Toledo). The detrital facies are located at the margins of the basin, followed by mudflat facies and evaporitic facies at the core. Several authors (Bellanca et al., 1992; Calvo et al., 1989; Domínguez Díaz, 1994; García-Romero, 2004, 1988), among many others, have described the nature, characteristics and distribution of the different facies found in this basin.

This basin is particularly interesting because it is one of the richest in Mg-rich clays worldwide, mainly sepiolite and Mg-smectite. These clays have multiple applications, such as cat litter, drilling muds, catalysts, ab/adsorbents, bleaching and many more (Álvarez et al., 2011;

Eisenhour and Brown, 2009; Kooli and Jones, 1997), conferring them a high economic value. Mg-rich clays are found in the Miocene Intermediate Unit of the basin (Alberdi Alonso et al., 1983; Junco Aguado and Calvo, 1983; Mejías et al., 1983, 1982; Pozo et al., 2016), formed by alluvial and lacustrine facies. Examples of quarries where these clay minerals are benefitted can be found in Vicálvaro (sepiolite), and Cerro del Águila and Esquivias (saponite). Sepiolite deposits are located at arkosic facies, showing sometimes contents of palygorskite (García-Romero et al., 2004; Leguey et al., 1985; Pozo et al., 1985), while smectites are more concentrated in mudflat facies, in the so-called “Green Clays Unit” (Brell et al., 1985; de Santiago Buey et al., 2000, 1998; Domínguez Díaz et al., 1997; Doval et al., 1985; García-Romero, 1988; García-Romero et al., 1990; Pozo et al., 1996), comprising both green and pink levels of saponitic and stevensitic clays.

In this work, samples collected in the Tajo Basin were characterized both by X-Ray Diffraction (XRD) and by Visible, Near Infrared (VNIR) and Short Wave Infrared (SWIR) laboratory reflectance spectroscopy (350–2500 nm). Taking into account that the spectrum of a sample with a mixture of minerals is the sum of the absorption bands of its

* Corresponding author at: Department of Geology, Faculty of Sciences, University of Salamanca, Plaza de la Merced s/n, 37008, Salamanca, Spain.
E-mail address: javiergr_89@usal.es (J. García-Rivas).

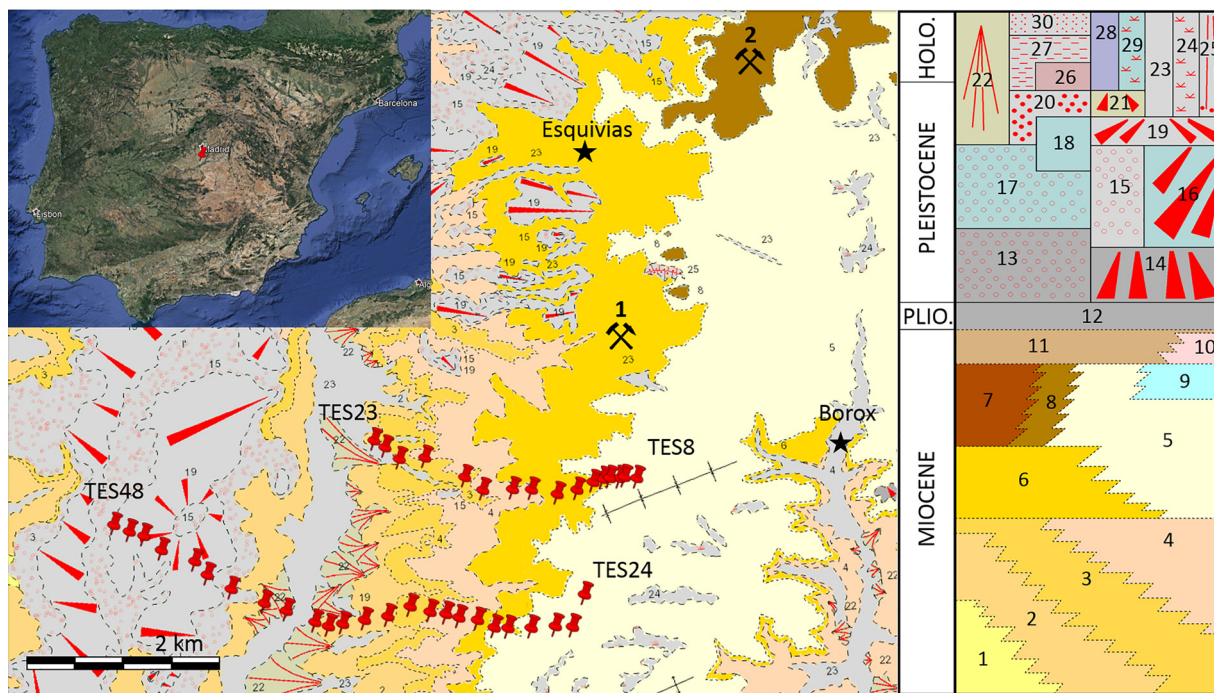


Fig. 1. Geographical localization of the area and geological cartography (Rubio Pascual et al., 2001). (1) Quarry benefitting Mg rich smectite; (2) Quarry benefitting sepiolite.

Table 1
Stratigraphic units where samples were collected.

Unit	Samples
2	TES35, TES36, TES37, TES38
3	TES18, TES19, TES20, TES21, TES34
4	TES16, TES17, TES31, TES32, TES33
5	TES08, TES09, TES10, TES11, TES24, TES25, TES26, TES27, TES28, TES29
6	TES12, TES13, TES14, TES15, TES30
15	TES42, TES48
19	TES43, TES44, TES45, TES46, TES47
22	TES39, TES41
23	TES22, TES23, TES40

components (García-Meléndez et al., 2004; Gupta, 2003; Sabins, 2007), the objective of this work is to establish distinctive spectral features of the mineralogical associations present in the area of study, classifying them into groups, corresponding to the different stratigraphic units. The classification of the samples in groups, determined by their mineralogy and spectral response, could provide an easy criterion for a quick identification of the stratigraphic units through the analysis of spectra obtained by hyperspectral remote sensing. The area of study is characterized by a gentle sloping of the terrain and almost a complete absence of outcrops, making it hard to identify clear boundaries between different units, therefore this classification is of great importance since it could help improve the geological mapping of the area, as well as finding deposits of economic interest, such as Mg-smectites, by using hyperspectral images. On the other hand, the results obtained allow to increase the existent data on sedimentary materials because spectral reflectance techniques have been successfully used in the analysis of metamorphic and igneous rocks, in soil-science studies but, scarcely, in Neogene sedimentary deposits (Ben Dor et al., 2015; Hunt and Ashley, 1979; Hunt and Salisbury, 1976; Lang et al., 1990; Rianza et al., 2000; Shipman and Adams, 1987; Thomson et al., 1999; Viscarra Rossel et al., 2010).

2. Materials and methods

2.1. Sampling

41 soil samples (TES8–TES48) were collected along two different pathways located to the south of the locality of Esquivias (Toledo, Spain) (Fig. 1), following an east–west direction throughout the stratigraphic units outcropping in the area (Table 1). The sampling was carried on by collecting the upper 5–10 cm of the ground on top of all the stratigraphic units located in the immediate proximities of these pathways.

According to the geological map of the area (Rubio Pascual et al., 2001), samples TES8–TES11 and TES24–TES29 were collected at a Miocene unit consisting of primary gypsum, along with carbonates and silts (unit 5). Samples TES12–TES15 and TES30 were also collected at a Miocene unit, but this one consists of micaceous sands, silts and limestones (unit 6). The location of samples TES16, TES17 and TES31–TES33 is in a Miocene unit formed by secondary gypsum and green silts (unit 4). Continuing with samples collected at Miocene units, samples TES18–TES21 and TES34 were collected at a unit formed by red and green silts with gypsum nodules (unit 3). The last Miocene unit sampled, where samples TES35–TES38 were collected, consists of claystones with sandy levels (unit 2). Units of Pleistocene age were sampled, such as in the case of samples TES42 and TES48, which were collected at a unit formed by arkosic sands and sandy silts (unit 15) corresponding to Lower-Middle Pleistocene fluvial terraces, and samples TES43–TES47, collected at a unit formed by red sandy silts (unit 19) corresponding to Upper Pleistocene glacis. The rest of the samples were collected at Pleistocene – Holocene units, such as samples TES22, TES23 and TES40, collected at a unit formed by brown silts, sands and gravel (unit 23) corresponding to creek alluvial deposits, and samples TES39 and TES41, collected at a unit consisting of pinkish silts with small size rock fragments (unit 22) corresponding to Upper Pleistocene – Holocene alluvial fans. This area was chosen due to the presence, a few kilometers to the North, of quarries benefitting Mg rich smectites and sepiolite, found at Medium-Upper Miocene units (unit 6 and 7, respectively).

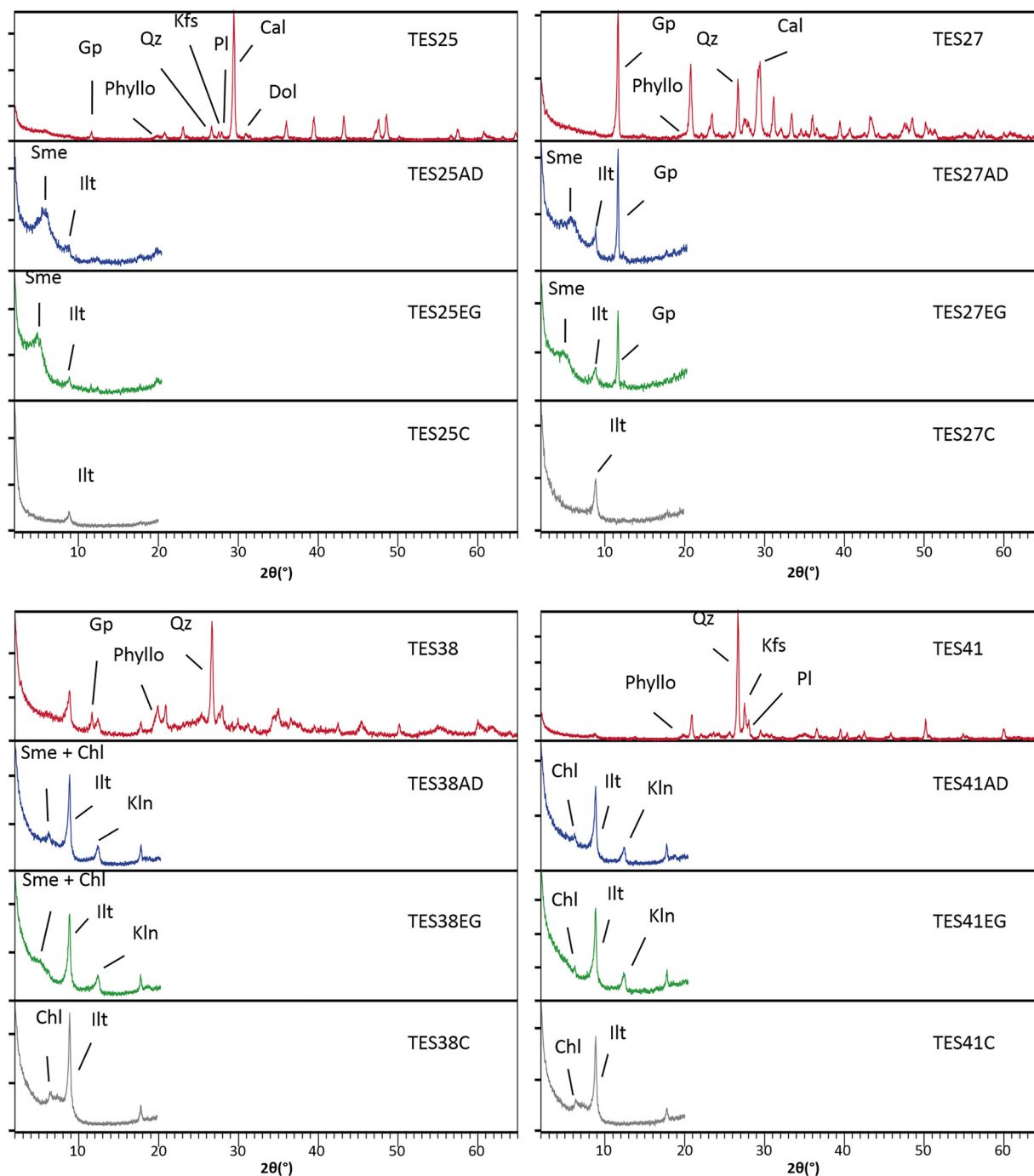


Fig. 2. X-Ray diffractograms of several samples indicating the main reflections which allow the identification of the minerals. (Red): powdered samples; (Blue-AD): air-dried oriented samples; (Green-EG): solvated with ethylene glycol samples; (Grey-C): calcinated samples. Calcite (Cal), chlorite (Chl), dolomite (Dol), gypsum (Gp), illite (Ill), kaolinite (Kln), phyllosilicates (Phyllo), plagioclase (Pl), potassium feldspar (Kfs), smectite (Sme) and quartz (Qz) (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

The pathway located to the north (TES8–TES23) consists mainly of Middle–Upper Miocene units, although as progress was made towards the west, small Quaternary deposits were found corresponding to alluvial units (valley bottom). The southern pathway (TES24–TES48) shows the same distribution, but as the length is approximately twice the one from the northern pathway, progress was made into purely Quaternary deposits corresponding to fluvial terraces, glacia and alluvial fan deposits.

2.2. Analytical methods

Mineralogical characterization of the samples was carried out by X-ray diffraction (XRD) using a SIEMENS D-500 diffractometer with Cu K α and a graphite monochromator, at a scanning speed of 0.05° 2 θ /1s. The XRD studies were carried out in powdered samples (scanned from 2° to 65° 2 θ) and in oriented air-dried samples, after solvation with ethylene glycol and after calcination at 550 °C (scanned from 2° to 20° 2 θ). Semi-quantification was performed through the reflective powers method (Martín Pozas, 1975).

VNIR-SWIR spectra were acquired using an ASD FieldSpec 4

Table 2

Semi-quantification of the mineral content of the samples from X-Ray Diffraction. Calcite (Cal), dolomite (Dol), gypsum (Gp), illite (Ill), kaolinite (Kln), plagioclase (Pl), potassium feldspar (Kfs), smectite (Sme) and quartz (Qz).

	Cal (%)	Dol (%)	Gp (%)	Pl (%)	Kfs (%)	Qz (%)	Ill (%)	Kln (%)	Sme (%)
TES08	54	6		1		3	16	1	19
TES09	59	6		2	2	7	11	1	12
TES10	52		10	3	2	8	17	1	7
TES11	48	1	13	3	3	13	13	1	5
TES12	46		2	2	3	18	18	2	9
TES13	49	2		4	4	14	16	2	9
TES14	29	2		11	5	24	19	2	8
TES15	5	1		22	9	43	11	2	7
TES16	19	1		5	4	22	31	6	12
TES17	1		7		7	10	64	7	4
TES18	2		40		5	10	36	4	3
TES19	1		61	3	1	9	22	2	1
TES20	3		9		4	12	64	5	3
TES21			35	1		12	45	5	2
TES22	4			4	1	22	59	9	1
TES23	2		1	3	2	18	65	6	3
TES24	52		6	1	2	12	13	2	12
TES25	66	2	6	2	2	3	5	1	13
TES26	62	1	7	2	3	7	8	1	9
TES27	10		61	2	6	16	4		1
TES28	75		1	2	1	7	10	1	3
TES29	43			5	5	19	19	2	7
TES30	7	1		20	8	26	30	3	5
TES31	2	1		12	6	40	33	5	1
TES32	24			15	4	22	26	5	4
TES33	2		44		7	12	28	2	5
TES34	5		7	4	2	21	51	4	6
TES35	3			4	6	24	51	9	3
TES36	3			2	2	19	64	9	1
TES37			5	4	2	22	58	6	3
TES38	1		3	3	1	18	62	9	3
TES39	2			4	1	21	61	11	
TES40	16			9	4	21	39	7	4
TES41	3	2		4	14	48	25	3	1
TES42	9			6	5	28	44	6	2
TES43	1	1		5	10	54	25	3	1
TES44	1	2		4	17	65	10	1	
TES45	1	1		4	8	54	26	5	1
TES46	5	2		2	10	60	17	2	2
TES47	1	1		7	9	42	31	5	4
TES48	2	2		3	13	44	26	6	4

Table 3

Mean mineralogical composition of the stratigraphic units sampled. Calcite (Cal), dolomite (Dol), gypsum (Gp), plagioclase (Pl), potassium feldspar (Kfs), quartz (Qz), illite (Ill), kaolinite (Kln), and smectite (Sme).

	Cal (%)	Dol (%)	Gp (%)	Pl (%)	Kfs (%)	Qz (%)	Ill (%)	Kln (%)	Sme (%)
Unit 2	2		2	3	3	21	59	8	3
Unit 3	2		30	2	2	13	44	4	3
Unit 4	10		10	6	6	21	36	5	5
Unit 5	52	2	10	2	3	10	12	1	9
Unit 6	27	1		12	6	25	19	2	8
Unit 15	6	1		5	9	36	35	6	3
Unit 19	2	1		4	11	55	22	3	2
Unit 22	3	1		4	8	35	43	7	1
Unit 23	7			5	2	20	54	7	3

Standard-Res Spectroradiometer in the 350–2500 nm spectral range. The spectral resolution was 3 nm in the 350–1000 nm range and 10 nm in the 1000–2500 nm range. At 1000 nm there is a change between the VNIR and the SWIR1 detectors, and at 1800 nm there is a change between the SWIR1 and SWIR2 detectors, leading to a small jump between the recorded values of reflectance at each detector. Therefore, the limits between detectors are not shown in the experimental data. The spectra were obtained by averaging 25 spectral readings from each sample. Samples were measured in the laboratory using the contact probe of the instrument, both in *field fraction*, without any grain size separation, and in the powdered samples also used for the XRD

characterization.

3. Results

3.1. X-Ray diffraction

The XRD characterization allows the identification of the minerals which form these samples (Fig. 2), being these calcite, dolomite, gypsum, plagioclase, potassium feldspar and quartz, along with phyllosilicates such as illite, kaolinite and smectite, as well as traces of chlorite. In spite of the abundant concentration of Mg-clays in the

Table 4
Established groups and subgroups and the correspondent samples included in them.

Group	Subgroup	Samples
1	a	TES8, TES9, TES12, TES13, TES28, TES29
	b	TES24, TES25, TES26
2	a	TES10, TES11
	b	TES19, TES27
	c	TES18, TES21, TES33
3		TES17, TES20, TES34, TES37
4	a	TES16, TES22, TES23, TES31, TES32, TES35, TES36, TES38, TES39, TES40, TES42, TES45, TES47, TES48
	b	TES41, TES43, TES44, TES46
	c	TES14, TES15, TES30

region, the *d*-spacing value of the 060 reflection usually indicates higher contents of dioctahedral over trioctahedral clay minerals or similar ones.

A semi-quantification was performed through the reflective powers method (Table 2), allowing to observe the variation in the mineral content along the two different paths. According to the previous works (Rubio Pascual et al., 2001) this is the expected mineralogy, with gypsum and carbonates as neofomed minerals by precipitation in the basin, while quartz, feldspars and illite represent the inherited detrital components. In both pathways, the samples located at the eastern end show higher concentrations of neofomed minerals, such as gypsum, calcite, dolomite and smectite. As the samples are located towards the western end, the amount of other minerals, indicating a detrital origin, such as quartz, k-feldspar, plagioclase and illite is higher. This distribution of the mineralogy agrees with the geological mapping of the area, corresponding the samples with neofomed minerals to evaporitic and carbonatic units of the Miocene and the detrital samples to Quaternary alluvial units, respectively. Table 3 shows the averaged mineralogical composition of the stratigraphic units sampled, according to the geographical localization of the samples and the semi-quantification, which corroborates the distribution of the mineralogy previously described.

3.2. VNIR-SWIR spectroscopy

The spectra were obtained both with the *field fraction* and with the same powder used for XRD means. Powdered samples were used to be able of obtaining a direct comparison with the XRD data, while the *field fraction* was analyzed with the purpose of comparing both and detect possible differences, because the ultimate aim of this work is the extrapolation of the interpretation of these spectra to the ones obtained through remote sensing. The spectra using both types of samples showed the same absorption features but the overall reflectance values were significantly higher in the powdered samples as expected. This, summed to the fact that the same powders were used for the mineralogical characterization through XRD techniques, led to focus on the powdered samples instead of the *field fraction* ones, although the conclusions obtained can be applied to the spectra from remote sensing because the position and relative intensities of the absorption bands are the same.

As expected after the mineralogical characterization, the spectra obtained are hard to interpret. This is due to the fact that there are various clay minerals within the mineralogical assemblage with absorption features which overlap in several wavelength ranges due to their similar structures and compositions. The presence of other minerals such as calcite and gypsum adds more complexity to the interpretation, since these minerals also show some absorption features which fall within similar wavelength ranges, both between themselves and between clay minerals. This leads to a complex identification of minor minerals. Therefore, as a first step in the interpretation, a morphological classification of the spectra is established in order to be able

to classify different types of samples.

3.2.1. Spectra classification

Four different groups, with their own subgroups (Table 4), were established according to their common characteristics observed in the spectra: global reflectance, morphology, position and intensity of the different absorption features (Fig. 3).

The main difference between these groups and subgroups was the presence/absence of certain absorption features. There are several common absorption features in all the spectral groups, located at wavelengths of 1413, 1905, 2108 and 2341 nm, some of them appearing as small slopes which are barely appreciable. Groups 1.a and 1.b are characterized by the presence of a very steep absorption feature at 2341 nm, and the criterion used to divide these subgroups was the presence of absorption features at 1746, 1945 and 1990 in the latter. Groups 2.a, 2.b and 2.c are characterized by the presence of several absorption features ranging from 1400 to 1550 nm, as well as the absorption features at 1746, 1945 and 1990 nm, being the steepness of these features the criterion used to separate between these subgroups. Group 3 is marked by the presence of and absorption feature at 1746 nm, the similar intensities of the absorption features at 1905 and 1945 nm, and the lack or small intensities of several absorption bands which were present both in groups 1 and 2. Finally, groups 4.a, 4.b and 4.c are characterized, apart from the common features of all the groups, by absorption features at 2202, 2255 and 2295 nm. Group 4.a is discriminated from group 4.b by a higher steepness of the absorption feature at 2255 nm, while group 4.c is distinguished from the other two due to the high steepness of the absorption band at 2295 nm.

These absorption features are clearly linked to the mineralogy identified through XRD. The presence of several absorption features ranging from 1400 to 1550 nm, as well as the absorption features at 1746 and 1945 nm (Cloutis et al., 2006, 2008; Langevin, 2005) are originated by the presence of gypsum. The presence of carbonates can be observed by the presence of the absorption band at 2341 nm (Clark et al., 1990; Crowley, 1986; Gaffey, 1986; Hunt and Salisbury, 1971; Van der Meer, 1995; Zaini et al., 2014, 2012). Finally, the presence of clay minerals originates the absorption bands which can be observed at 1413, 1905, 2202, 2217, 2255 and 2295 nm (Bishop et al., 2008; Clark et al., 1990; Hunt, 1977; Hunt and Ashley, 1979; Hunt and Salisbury, 1970; Post and Noble, 1993).

Clay minerals show several absorption features which are of upmost importance in the study of this area. The absorption bands at 2202 and 2217 nm correspond to the combination of the OH-stretching mode with the fundamental bending of Al–OH, indicating a dioctahedral character, while the one at 2295 nm corresponds to the combination of the OH-stretching mode with the fundamental bending of Mg–OH, indicating a trioctahedral character (Clark et al., 1990; Hunt, 1977; Hunt and Ashley, 1979; Hunt and Salisbury, 1970).

The comparison between this classification and the mineralogical composition allow to assign a characteristic mineralogical composition for each spectral group. Fig. 4 shows the averaged mineralogical composition of each group. If the assumption of each group has a characteristic mineralogical composition is correct, then once that a spectrum is classified into a group, therefore a mineralogical composition could be assigned, obviously with a certain variability.

As logical, the mineralogical composition of the samples determines their classification. The high content of calcite marks group 1 very clearly, although the content in calcite of group 2.a is also remarkably high. The limits of group 2 are marked by the high contents in gypsum, whose contribution to the spectra is much more important than other minerals such as calcite, which explains the intermediate mineralogical composition between group 2.a and the rest of the subgroups of group 2. Group 3 is marked by a higher content in illite and an amount of gypsum worth of consideration. Finally, group 4 is marked by the absence of gypsum and the high contents in tectosilicates (Qz + Pl + Kfs) in general, although group 4.a shows an important content in illite,

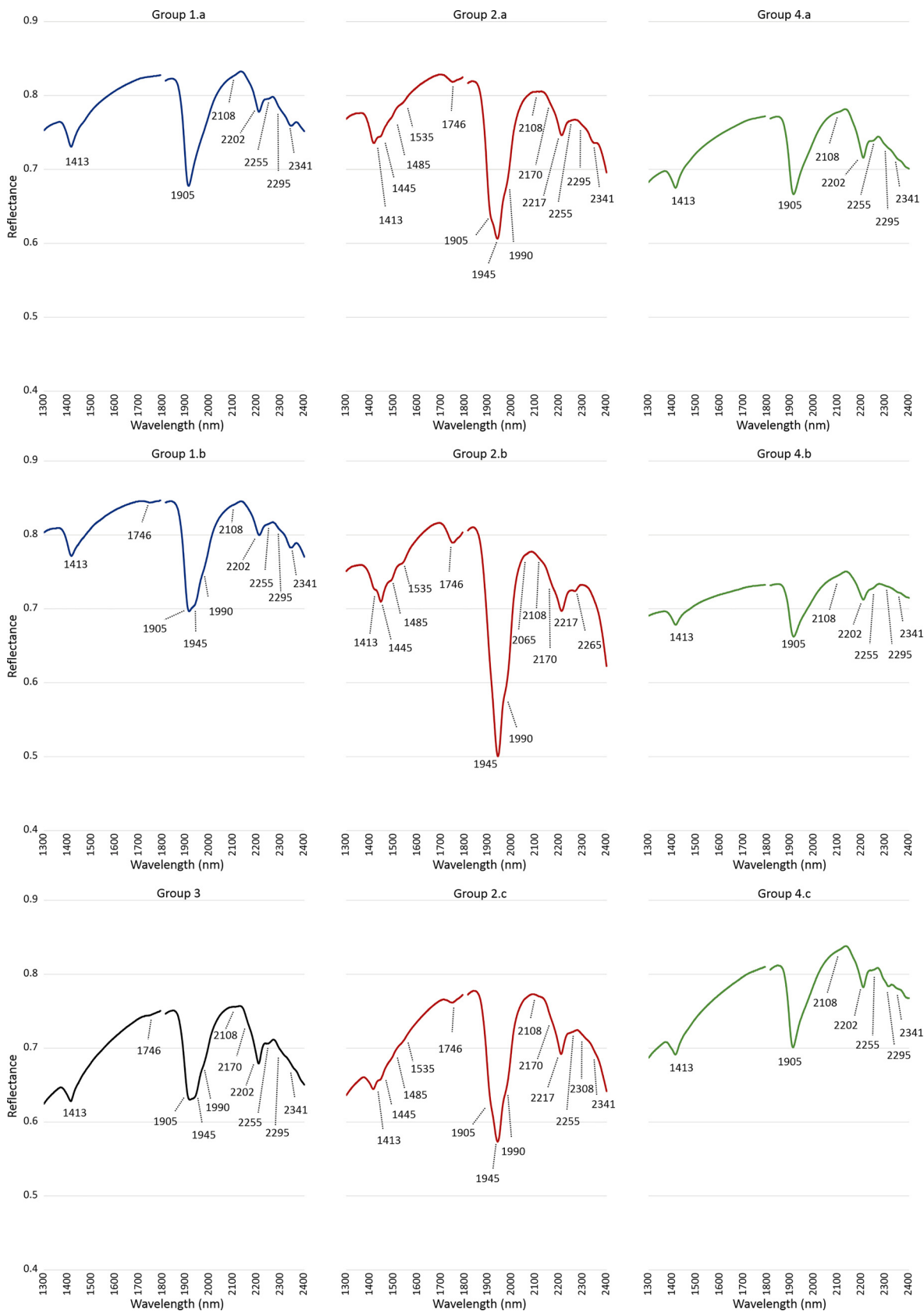


Fig. 3. Averaged VNIR-SWIR spectra of the established groups. Observable absorption bands are marked with their wavelengths.

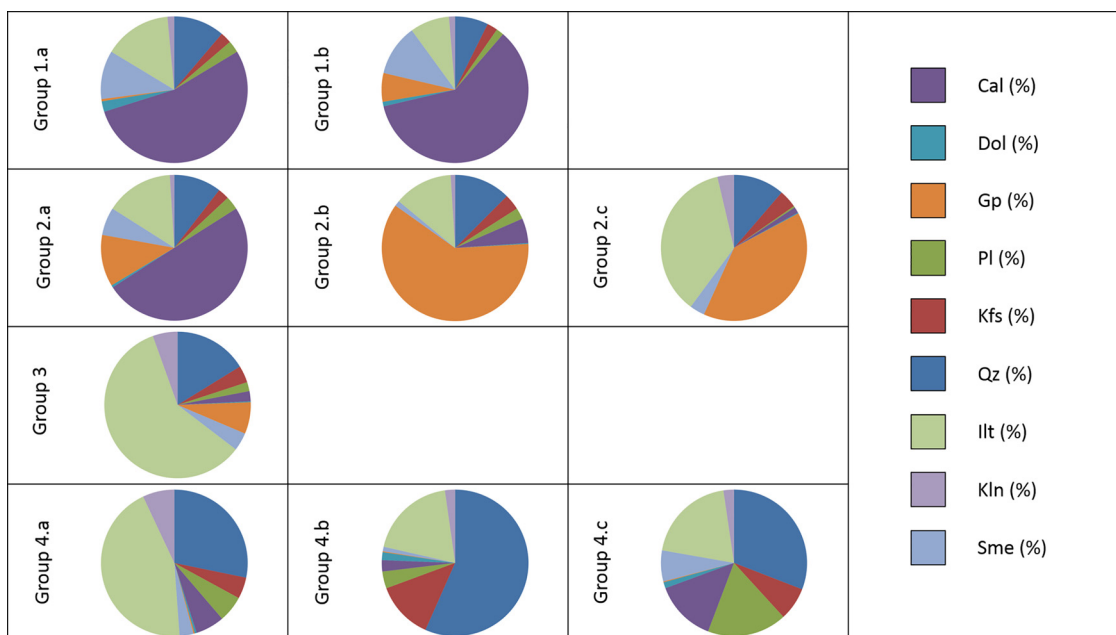


Fig. 4. Averaged mineralogical composition of the established groups.

which represents close to a 45% of the mineral content of the sample. It is important to remark the role that tectosilicates play in the classification of these last groups considering their lack of absorption features in these wavelengths.

Focusing on the possibilities of performing a study through remote sensing images of the area, there are two main capabilities that have been found.

On first hand, several samples collected at different stratigraphic units, according to the geological map, show similar mineral contents, being classified in the same spectral groups. This indicates that the geological mapping of the area could be improved by remote sensing images in terms of lithological mapping by obtaining hyperspectral images and classifying the mineralogy of the areas by direct comparison with the groups previously established. It is particularly interesting due to the high complexity of performing the geological mapping of this kind of areas, where almost no outcrops are found and the gentle sloping terrain does not allow to identify clear boundaries between different units.

If a comparison of the mineralogical characteristics of these groups with their location is done, it is possible to assign a correspondence of these groups with several stratigraphic units referred in the geological map. Samples belonging to groups 1.a, 1.b and 2.a present high content in calcite and relatively small contents of gypsum, therefore being attributed to the stratigraphic unit 5, which is referred to be formed by gypsum, carbonates and claystones. Groups 2.b and 2.c have higher contents of gypsum, while their carbonate content is really small, which leads to the assignment of these groups to unit 3, composed by red and green silts with gypsum nodules. Group 3 is mainly formed by phyllosilicates and small quantities of gypsum and carbonates, being assigned to stratigraphic unit 4, formed by secondary gypsum and green silts. Groups 4.a and 4.b present higher contents of tectosilicates and, considering their location, are assigned to Quaternary units in general, being impossible to make a distinction between the referred ones. Finally, group 4.c is formed by high contents of tectosilicates, along significant contents of carbonates and both plagioclase and potassium feldspar, being assigned to unit 6, formed by micaceous sands, silts and limestones.

Miocene units are clearly identified from each other, with the exception of unit 2, while Quaternary units all fall within the same groups. This is probably linked to the absence of identifiable absorption

bands at these wavelength ranges for tectosilicates, which mostly constitute these samples. It is also important to note that, in most cases, this classification matches the average mineral content of the stratigraphic units referred in Table 3, although the inclusion of samples which were found to belong to different stratigraphic units deviate the mean values.

There is only one sample (TES27) that does not match perfectly the attribution to a certain stratigraphic unit due to its geographical location, although the rest of the samples show a really good agreement. This is comprehensible considering that the study area is characterized by an agricultural land use and it is possible that the surface of the soil is partially removed.

The other possible application of further remote sensing studies in the area is the localization of deposits of trioctahedral smectites of economic interest. Mg-rich smectites (saponite and stevensite) can be identified by searching spectra of group 4.c characteristics. This group is characterized by a clear absorption band located at 2295 nm, indicating a trioctahedral character of the clay minerals within the samples which form this group. The rest of the groups either do not present this absorption feature or it is barely observable, matching the XRD data, where all samples present values of the 060 reflection indicating both a dioctahedral and trioctahedral character, although usually the dioctahedral character is dominant over the trioctahedral one. It is particularly important to point out that even though group 4.c does not have the highest content of phyllosilicates, it is the only one showing an important trioctahedral character of the clay minerals. The most remarkable fact about these samples is that they were collected on the surface of unit 6 or its proximities, the same unit where Mg-rich bentonites are benefitted a few km to the north. The presence of the absorption feature at 2295 in these precise samples arouses suspicions of the presence of economically interesting deposits of these Mg-rich smectites in deeper sedimentary materials.

4. Final remarks

All the data shown in this work indicates that the spectral response of the soils is definitely linked to their mineralogical content. Taking into account that the materials studied are complex mixtures of several minerals, the direct interpretation of the spectra in terms of mineralogical composition is limited to the major minerals. However, the classification of the spectra in groups according to their morphology

(considering global reflectance, positions and intensity of the absorption bands) allow to relate the spectra to certain types of mineralogical associations. The differentiated groups show clear mineralogical limits and the use of the type-spectra, characteristic of each mineralogical association, allows their assignment to determined stratigraphic units. If these type-spectra that correspond to certain units are used in a study using VNIR- SWIR hyperspectral imaging, they could help perform a better geological mapping of the area.

Economically interesting units, containing trioctahedral smectites, can be detected through this technique. Samples showing the characteristic feature of the trioctahedral character of the Mg-rich clay minerals, surprisingly are not the ones with the higher content of smectite in the studied materials, but rather show intermediate to low contents of this mineral.

5. Conclusions

The groups established according to their spectral response are clearly linked to the stratigraphic units samples. This opens a possibility for a precise geological mapping in the future through remote sensing techniques.

- Groups 1.a, 1.b and 2.a are attributed to stratigraphic unit 5.
- Groups 2.b and 2.c are attributed to stratigraphic unit 3.
- Group 3 is attributed to stratigraphic unit 4.
- Group 4.c is attributed to stratigraphic unit 6. This unit is characterized by the presence of quarries benefitting Mg-rich bentonites a few km to the north, which united to the fact that samples belonging to this group are the only ones showing a clear trioctahedral character of the clay minerals, implies the possible presence of economically interesting deposits of these minerals.
- Groups 4.a and 4.b are attributed to Quaternary units.

Acknowledgments

Financial support by the projects CGL2016-77005-R and ESP2017-89045-R of the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad projects. Javier García-Rivas thanks the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad for the BES-2013-065092 grant.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.jag.2018.05.028>.

References

- Alberdi Alonso, M.T., Hoyos Gómez, M., Junco Aguado, F., López Martínez, N., Morales, J., Sesé, C., Soria, D., 1983. Biostratigraphie et evolution sedimentaire du Neogene continental de l'aire de Madrid, in: Interim Colloquium on Mediterranean Neogene Continental Paleoenvironments and Paleoclimatic Evolution, R.C.M.N.S. Presented at the Interim Colloquium on Mediterranean Neogene Continental Paleoenvironments and Paleoclimatic Evolution, R.C.M.N.S., Montpellier, pp. 15–18.
- Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A., Aparicio, P., 2011. Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. *Dev. Clay Sci.* 3, 281–298.
- Bellanca, A., Calvo, J.P., Censi, P., Neri, R., Pozo, M., 1992. Recognition of lake-level changes in Miocene lacustrine units, Madrid Basin, Spain. Evidence from facies analysis, isotope geochemistry and clay mineralogy. *Sediment. Geol.* 76, 135–153. [http://dx.doi.org/10.1016/0037-0738\(92\)90080-B](http://dx.doi.org/10.1016/0037-0738(92)90080-B).
- Ben Dor, E., Ong, C., Lau, I.C., 2015. Reflectance measurements of soils in the laboratory: standards and protocols. *Geoderma* 245–246, 112–124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.01.002>.
- Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., Brown, A.J., 2008. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentinates, chlorites and micas. *Clay Miner.* 43, 35–54. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.03>.
- Brell, J.M., Doval, M., Caramés, M., 1985. Clay mineral distribution in the evaporitic Miocene sediments of the Tajo Basin, Spain. *Mineral. Petrogr. Acta* 29, 267–276.
- Calvo, J.P., Alonso Zarza, A.M., García Del Cura, M.A., 1989. Models of Miocene marginal lacustrine sedimentation in response to varied depositional regimes and source areas in the Madrid Basin (Central Spain). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 70, 199–214. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-0182\(89\)90090-4](http://dx.doi.org/10.1016/0031-0182(89)90090-4).
- Clark, R.N., King, T.V.V., Klejwa, M., Swayze, G.A., Vergo, N., 1990. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *J. Geophys. Res.* 95, 12653–12680. <http://dx.doi.org/10.1029/JB095iB08p12653>.
- Cloutis, E., Hawthorne, F., Mertzman, S., Krenn, K., Craig, M., Marcino, D., Methot, M., Strong, J., Mustard, J., Blaney, D., 2006. Detection and discrimination of sulfate minerals using reflectance spectroscopy. *Icarus* 184, 121–157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2006.04.003>.
- Cloutis, E.A., Craig, M.A., Kruzelecky, R.V., Jamroz, W.R., Scott, A., Hawthorne, F.C., Mertzman, S.A., 2008. Spectral reflectance properties of minerals exposed to simulated Mars surface conditions. *Icarus* 195, 140–168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2007.10.028>.
- Crowley, J.K., 1986. Visible and near-infrared spectra of carbonate rocks: reflectance variations related to petrographic texture and impurities. *J. Geophys. Res.* 91, 5001–5012. <http://dx.doi.org/10.1029/JB091iB05p05001>.
- de Santiago Buey, C., Suárez Barrios, M., García-Romero, E., Domínguez Díaz, M.C., Doval Montoya, M., 1998. Electron microscopic study of the illite-smectite transformation in the bentonites from Cerro del Aguila (Toledo, Spain). *Clay Miner.* 33, 501–510.
- de Santiago Buey, C., Suárez Barrios, M., García-Romero, E., Doval Montoya, M., 2000. Mg-rich smectite “precursor” phase in the Tagus Basin, Spain. *Clays Clay Miner.* 48, 366–373.
- Domínguez Díaz, M.C., 1994. Mineralogía y sedimentología del Neógeno del sector centro-occidental de la Cuenca del Tajo. Ph.D. Thesis. Universidad Complutense de Madrid, Spain.
- Domínguez Díaz, M.C., Brell, J.M., Doval, M., García-Romero, E., 1997. Análisis de los minerales de la arcilla y sus procesos genéticos en las formaciones arcillosas de la Cuenca del Tajo. *Estud. Geológicos* 53, 185–196.
- Doval, M., García Santiago, P., Domínguez Díaz, M.C., Brell, J.M., 1985. Mineralogía de las arcillas de las facies evaporíticas de la Cuenca del Tajo. *Trabajos Geología* 15, 267–275. <http://dx.doi.org/10.17811/tdg.15.1985.267-275>.
- Eisenhour, D.D., Brown, R.K., 2009. Bentonite and its impact on modern life. *Elements* 5, 83–88. <http://dx.doi.org/10.2113/gselements.5.2.83>.
- Gaffey, S.J., 1986. Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35–2.55 microns): calcite, aragonite, and dolomite. *Am. Mineral.* 71, 151–162.
- García-Meléndez, E., Ferrer-Juliá, M., Bermejo, A., Suárez, M., 2004. Relación entre la respuesta espectral (visible – infrarrojo cercano) y la composición mineralógica de materiales sedimentarios del borde occidental de la Cuenca del Duero. *Rev. Soc. Geológica Esp.* 17, 39–47.
- García-Romero, E., 1988. Estudio mineralógico y estratigráfico de las arcillas de las facies centrales del Neógeno del borde sur de la Cuenca del Tajo. Ph.D. Thesis. Universidad Complutense de Madrid, Spain.
- García-Romero, E., 2004. Génesis de arcillas magnésicas en la Cuenca de Madrid: interrogantes planteados. *Bol. Geológico Miner.* 115, 629–640.
- García-Romero, E., Brell, J.M., Doval, M., Navarro, J.V., 1990. Caracterización mineralógica y estratigráfica de las formaciones neógenas del borde sur de la Cuenca del Tajo (Comarca de la Sagra). *Bol. Geológico Miner.* 101, 945–956.
- García-Romero, E., Suárez Barrios, M., Bustillo Revuelta, M.A., 2004. Characteristics of a Mg-palygorskite in Miocene rocks, Madrid Basin (Spain). *Clays Clay Miner.* 52, 484–494. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520409>.
- Gupta, R.P., 2003. *Remote Sensing Geology*. Springer, Berlin, Heidelberg. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-05283-9>.
- Hunt, G.R., 1977. Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics* 42, 501–513. <http://dx.doi.org/10.1190/1.1440721>.
- Hunt, G.R., Ashley, R.P., 1979. Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. *Econ. Geol.* 74, 1613–1629. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.74.7.1613>.
- Hunt, G.R., Salisbury, J.W., 1970. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: I. Silicate minerals. *Mod. Geol.* 1, 283–300.
- Hunt, G.R., Salisbury, J.W., 1971. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: II. Carbonates. *Mod. Geol.* 2, 23–30.
- Hunt, G.R., Salisbury, J.W., 1976. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: XI. Sedimentary rocks. *Mod. Geol.* 5, 211–217.
- Junco Aguado, F., Calvo, J.P., 1983. Cuenca de Madrid. In: Comba, J.A., Libro Jubilar de J.M. Ríos (Eds.), *Geología de España*. IGME, Madrid, pp. 534–543.
- Kooli, F., Jones, W., 1997. Characterization and catalytic properties of a saponite Clay modified by acid activation. *Clay Miner.* 32, 633–643. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1997.032.4.13>.
- Lang, H.R., Bartholomew, M.J., Grove, C.I., Paylor, E.D., 1990. Spectral reflectance characterization (0.4 to 2.5 and 8.0 to 12.0 μm) of phanerozoic strata, wind river basin and Southern Bighorn basin areas, Wyoming. *SEPM J. Sediment. Res.* 60. <http://dx.doi.org/10.1306/212F91D3-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- Langevin, Y., 2005. Sulfates in the North polar region of Mars detected by OMEGA/Mars express. *Science* 307, 1584–1586. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1109091>.
- Leguey, S., Pozo, M., Medina, J.A., 1985. Polygenesis of sepiolite and palygorskite in a fluvio-lacustrine environment in the Neogene Basin of Madrid. *Mineral. Petrogr. Acta* 29A, 287–301.
- Martín Pozas, J.M., 1975. Análisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. In: Saja, J. (Ed.), *Método de debye-Scherrer*. ICE Universidad de Valladolid.
- Mejías, A.G., Leguey, S., Ordóñez, S., 1982. Interpretación tectono-sedimentaria de la génesis de fibrosos de la arcilla en series detriticas continentales (Cuencas de Madrid y del Duero). España, in: Quinto Congreso Latinoamericano de Geología, Actas, II. Presented at the Quinto Congreso Latinoamericano de Geología, Argentina, pp. 427–439.
- Mejías, A.G., Ordóñez, S., Calvo, J.P., 1983. Nuevas aportaciones al conocimiento geológico de la Cuenca de Madrid. *Rev. Mater. Procesos Geológicos* 1, 163–191.

- Post, J.L., Noble, P.N., 1993. The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites. *Clays Clay Miner.* 41 639–639.
- Pozo, M., Medina, J.A., Leguey, S., 1985. Mineralogénesis de paligorskita en la zona central de la Cuenca de Madrid. *Bol. Soc. Esp. Mineral.* 8, 271–283.
- Pozo, M., Moreno, A., Casas, J., Martín Rubí, J.A., 1996. Estudio geoquímico de litofacies con arcillas magnésicas en depósitos lacustres-palustres de la Cuenca de Madrid. *Bol. Soc. Esp. Mineral.* 19, 71–83.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Galán, E., 2016. Approach to the trace element geochemistry of non-marine sepiolite deposits: influence of the sedimentary environment (Madrid Basin, Spain). *Appl. Clay Sci.* 131, 27–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.024>.
- Riaza, A., Mediavilla, R., Santisteban, J.I., 2000. Mapping geological stages of climate-dependent iron and clay weathering alteration on lithologically uniform sedimentary units using thematic mapper imagery (tertiary Duero Basin, Spain). *Int. J. Remote Sens.* 21, 937–950. <http://dx.doi.org/10.1080/014311600210362>.
- Rubio Pascual, F.J., Mediavila López, R., Portero Urroz, J., Sanz Montero, M.E., Rodríguez Aranda, J.P., Galán de Frutos, L.A., Vivar, V., Baltuille Martín, J.M., 2001. Mapa geológico y Memoria de la Hoja no 605 (Aranjuez). Mapa Geológico de España E. 1:50.000 (MAGNA), Segunda Serie, Primera edición. IGME, Madrid.
- Sabins, F.F., 2007. *Remote Sensing: Principles and Applications*. Waveland Press.
- Shipman, H., Adams, J.B., 1987. Detectability of minerals on desert alluvial fans using reflectance spectra. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 92, 10391–10402. <http://dx.doi.org/10.1029/JB092iB10p10391>.
- Thomson, A.J.B., Hauff, P.L., Robitaille, A.J., 1999. Alteration mapping in exploration: application of short-wave infrared (SWIR) spectroscopy. *Soc. Econ. Geol. Newsl.* 39, 16–27.
- Van der Meer, F., 1995. Spectral reflectance of carbonate mineral mixtures and bidirectional reflectance theory: quantitative analysis techniques for application in remote sensing. *Remote Sens. Rev.* 13, 67–94. <http://dx.doi.org/10.1080/02757259509532297>.
- Viscarra Rossel, R.A., Bui, E.N., de Caritat, P., McKenzie, N.J., 2010. Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible–near-infrared reflectance spectra. *J. Geophys. Res.* 115. <http://dx.doi.org/10.1029/2009JF001645>.
- Zaini, N., van der Meer, F., van der Werff, H., 2012. Effect of grain size and mineral mixing on carbonate absorption features in the SWIR and TIR wavelength regions. *Remote Sens.* 4, 987–1003. <http://dx.doi.org/10.3390/rs4040987>.
- Zaini, N., van der Meer, F., van der Werff, H., 2014. Determination of carbonate Rock chemistry using laboratory-based hyperspectral imagery. *Remote Sens.* 6, 4149–4172. <http://dx.doi.org/10.3390/rs6054149>.

6.4. ARTÍCULO 4

Mineralogical characterisation and surface properties of sepiolite from Polatli (Turkey)

Suárez, M.¹, **García-Rivas, J.**¹, García-Romero, E.^{2,3}, Jara, N.¹

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España.

² Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

³ Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.

Applied Clay Science, 2016, **131**, 124 – 130

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.032>

Resumen

La sepiolita es una de los minerales industriales más importantes, principalmente debido a las propiedades de superficie relacionadas con su estructura. La estructura de este mineral, está formada por la alternancia de polisomas de tipo 2:1 que dan lugar a túneles en la parte interior de la fibra y canales en los bordes de la misma. La sepiolita es un mineral que presenta diferencias notablemente altas en lo que respecta a su cristalquímica, cristalinidad y textura, dependiendo de sus condiciones de formación, lo que repercute en que presente características y propiedades muy diferentes. En este trabajo, seis muestras de sepiolita provenientes de la región de Polatli (Turquía) fueron estudiadas, comparando sus características mineralógicas, texturales y sus propiedades de superficie. La composición mineral de las muestras es similar: son muestras muy puras en las que los carbonatos representan las principales impurezas, la dolomita está presente en todas ellas en diferentes proporciones y pequeñas cantidades de calcita, cuarzo y palygorskita son observables en diferentes muestras. Prácticamente todas las reflexiones de la sepiolita presentan diferencias, como la reflexión 110, cuyo espaciado varía

entre 12.31 Å y 12.05 Å, estando estas variaciones relacionadas con la cristaloquímica del mineral. Las impurezas se identifican claramente en los espectros FTIR y ATR, los cuales permiten identificar la presencia de palygorskita, aparte de la de carbonatos debido a la presencia del rasgo de absorción localizado a $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$. Las diferencias entre las propiedades de superficie observadas en este trabajo (superficie específica entre $122\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y $376\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y área de microporos entre $55\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y $168\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) no se pueden relacionar únicamente con el contenido en impurezas, sino que dependen también de la textura y de la presencia de intercrecimientos.



Research paper

Mineralogical characterisation and surface properties of sepiolite from Polatli (Turkey)

M. Suárez^{a,*}, J. García-Rivas^a, E. García-Romero^{b,c}, N. Jara^a^a Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced s/n., E-37008, Salamanca, Spain^b Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología, Universidad Complutense de Madrid, Avd. José Antonio Novais s/n., E-28040, Madrid, Spain^c Instituto de Geociencias (Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Avd. José Antonio Novais, E-28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 August 2015

Received in revised form 23 December 2015

Accepted 30 December 2015

Available online 17 January 2016

Keywords:

Sepiolite

Palygorskite

XRD

FTIR

Specific surface area

Surface properties

ABSTRACT

Sepiolite is one of the most important industrial minerals, due primarily to its surface properties related to its structure. Sepiolite contains alternating 2:1 polysomes that produce tunnels at the inner part of the fibre and channels at the edge of the fibre. Sepiolite is a mineral with notably wide variations in the crystal-chemistry, crystallinity and texture, depending on the formation conditions, which results in highly different characteristics and properties. In this work, six sepiolite samples from the Polatli area (Turkey) are studied, comparing their mineralogical and textural features. The mineralogical composition of the samples is similar: carbonates constitute the main impurities, dolomite appears in all samples studied in different proportions, and small amounts of calcite, quartz and palygorskite have been identified. There is a variation in almost all the reflections of sepiolite, the 110 d-spacing ranges between 12.31 Å and 12.05 Å, this variation is related to the crystal-chemistry of the mineral. The impurities are clearly identified in the IR spectra, in which in addition to the carbonates the presence of the palygorskite polysomes is also detected by the band located at $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$. The differences in the surface properties found in this study (specific surface area between $122\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ and $376\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ and microporous area between $55\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ and $168\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) cannot be related only with the content in impurities, but with the texture and the possible presence of intergrowths.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Sepiolite is one of the frequently studied industrial minerals due to its geological applications (stratigraphic correlations and paleoambient indicator), use in agriculture (as a major element of certain soils and determinant of their properties) and, in particular, its physical and chemical properties and industrial applications (e.g., absorbents in pet litter, water and oil sorption, as the suspending medium as saltwater drilling fluids, paints, and pharmaceuticals) as reported by Álvarez et al. (2011), Murray (1991, 1999), Murray et al. (2011), among others. In the last years, this mineral has become one of the world's most important and useful industrial minerals, as Murray (1999) predicted, and its uses in nanocomposites and organoclay technology, both with natural and modified material, have been widely studied (Ruiz-Hitzky et al. 2011). Sepiolite was even recently tested in vitro against human cancer cell lines (Cervini-Silva et al., 2015), with exposure of cancer human cells to sepiolite causing growth inhibition that varies with the cell line.

The structure of sepiolite, with 2:1 polysomes formed by the periodical inversion of the apical oxygen of the tetrahedral sheet, determines its fibrous morphology and its properties, as is well-known. Recently,

Suárez and García-Romero (2012) proposed the existence of intergrowth between sepiolite and palygorskite polysomes in all possible proportions, resulting in a continuous polysomatic series, to explain the high variability found in the chemical compositions and properties of these minerals. Sepiolite is very easy to identify by using the ordinary techniques; however, as occurs with most clay minerals, there is a high variability in its crystallography and chemical composition (García-Romero and Suárez, 2010), depending on the formation conditions that change the characteristic features of the mineral. For example, using X-Ray Diffraction (XRD), the characteristic main reflection due to the 110 plane ranges between 12.2 Å to 11.9 Å (Sánchez del Río et al. 2011) and can even reach 13 Å for a certain variety (Yeniyol, 2014). The spectroscopic studies, both in the middle- and near-infrared region, also show differences in the number and especially in the position of the absorption bands for sepiolites from different localities (Frost et al., 2001 and Bukas et al., 2013). From the first studies (Ahlrichs et al., 1974), the crystallinity and composition of the samples were claimed to explain the variability. In the thermal analysis, different temperatures are also found for the same processes. There are apparent discrepancies in the experimentally determined dehydration and the folding temperatures (Frost and Ding, 2003), which can be explained not only by the differences in the analytical procedure (Kiyohiro and Otsuka, 1989) but also by the differences in the crystal-chemistry

* Corresponding author.

E-mail address: msuarez@usal.es (M. Suárez).

mineral, among them the polysomatism should be considered (Tsampodimou et al., 2015).

Most applications previously summarised are based on the surface properties because it is known that sepiolite has very high specific surface area (SSA) and microporosity, but again, these properties vary between very wide extremes, depending on the size of the crystals, the crystal-chemistry and the texture of the studied samples. Suárez and García-Romero (2012) reported SSA values from $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $399 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and microporous areas from $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $178 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

In this study, six sepiolite samples from the Polatli area (Turkey) are studied by comparing their mineralogical and textural features. The Anatolian Peninsula (Turkey) is very rich in sepiolite and other magnesian clays (Kadir and Akbulut, 2001 and Akbulut and Kadir, 2003). The sepiolite from Eskişehir is widely known, both for its use to make pipes and decorative objects and as an adsorbent due to its very high specific surface area from $243 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ up to $\sim 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ after Mehmet (2009) and Suárez and García-Romero (2012), respectively. The main area producing sepiolite is Polatli, located at southwest Ankara, in which many quarries are located close to the localities of Yenidoğ, Yarali Cami, and Karahamzali, among others.

As previously summarised, it is possible to state that for clay minerals in general, no two sepiolites are equal; as a result, the aim of this study is to characterise a group of Turkish sepiolites obtained from different deposits regarding their mineralogy and surface properties.

2. Materials and methods

Six samples from the region of Polatli (Turkey) are studied. Table 1 contains the labels used to identify the samples in this work, their descriptions and their provenance and the company that exploits the respective deposit.

Mineralogical characterisation was performed via X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D500 XRD diffractometer equipped with a $\text{Cu-K}\alpha$ radiation source and a graphite monochromator. The samples used were random-powder specimens. The samples were powdered by hand in an agate mortar, and the powders were scanned from $2\text{--}65^\circ$ 2θ at a 0.05° $2\theta/3$ s scan speed to determine the purity of the samples. The X-ray diffraction patterns were analysed using X-pert High Score Plus software.

FTIR spectroscopy was performed at the Centro de Asistencia a la Investigación de Técnicas Geológicas (Universidad Complutense, Madrid). The Fourier-Transform infrared (FTIR) spectra of KBr pellets were recorded in the $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ region using a Nicolet Nexus 670-870 spectrophotometer. The ATR spectra have been obtained in a BRUKER Tensor 27 equipment.

Textural analyses were based on the corresponding nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196°C obtained from a static-volumetric apparatus (Micromeritics ASAP 2010 adsorption analyser). All the samples were pre-treated and analysed in the same way: 0.3 g of the raw sample powdered in a manual mortar were out-gassed for 2 h at room temperature, and then for 4 h at 110°C to reach a pressure of $\leq 2 \mu\text{m Hg}$. The isotherms were obtained following a previously fixed 40-points P/P_0 table, and the reproducibility of the isotherms was checked.

Table 1
List of the sepiolite samples.

Sample	Description	Area (company)
ANA	Beige clay	Polatli (Anatolian Industrial Minerals)
ARC	Beige clay	Polatli (Arcadia Group)
GOR	Yellowish brown clay	Polatli (Tolsa - Gordon Mining)
OZY	Beige clay	Oyukt
TOL	Brown clay	Polatli (Tolsa)
TUR	Clay with dolomite	Turktacia

3. Results and discussion

3.1. Mineralogical characterisation

3.1.1. X-ray diffraction

The mineralogical composition of the samples is very similar, as expected; all of the samples are sepiolite with different impurities. Carbonates constitute the main impurities, dolomite appears in all samples studied in different proportions, and small amounts of calcite are present in the ARC and GOR samples. In addition, minor amounts of quartz and palygorskite were identified. The purest samples are ANA and OZY (Fig. 1); they both present minor amounts of dolomite ($\sim 2\%$), and OZY also contains palygorskite. The presence of small amounts of this other fibrous clays can also be detected in the GOR, TOL and ARC samples according to the shoulder at $\sim 10.6 \text{ \AA}$ that the 110 reflection of sepiolite presents (Figs. 1 and 2). According to Karayaka et al. (2004), sepiolite and palygorskite together with the carbonates (dolomite and calcite) are neofomed minerals, whereas quartz and feldspar are inherited in these deposits.

According to the content in sepiolite (Table 2), the samples can be grouped in three categories: richest in sepiolite (ANA and OZY), richest in carbonates (TOL and TUR) and with intermediate contents in sepiolite (ARC and GOR). Table 3 presents the values of the d-spacing and FWHM of the 110 reflection of sepiolite. As observed, there are differences both in the position and in the width of the peak. These variations are related to the crystallinity and crystallochemistry of the sepiolite (Sánchez del Rio et al., 2011; Suárez and García-Romero, 2011, 2012).

The variations found in 110 d-spacing, ranging from 11.96 \AA to 12.21 \AA , are a consequence of small differences in the unit cell of the sepiolites studied. As shown in Fig. 2, in which the diffraction patterns for the two richest in sepiolite samples are shown, there is a variation in almost all the reflections of sepiolite, especially in those are strongly dependent on the b axis. The variations in 110 d-spacing of sepiolite have also been observed in Sánchez del Rio et al. (2011), Suárez and

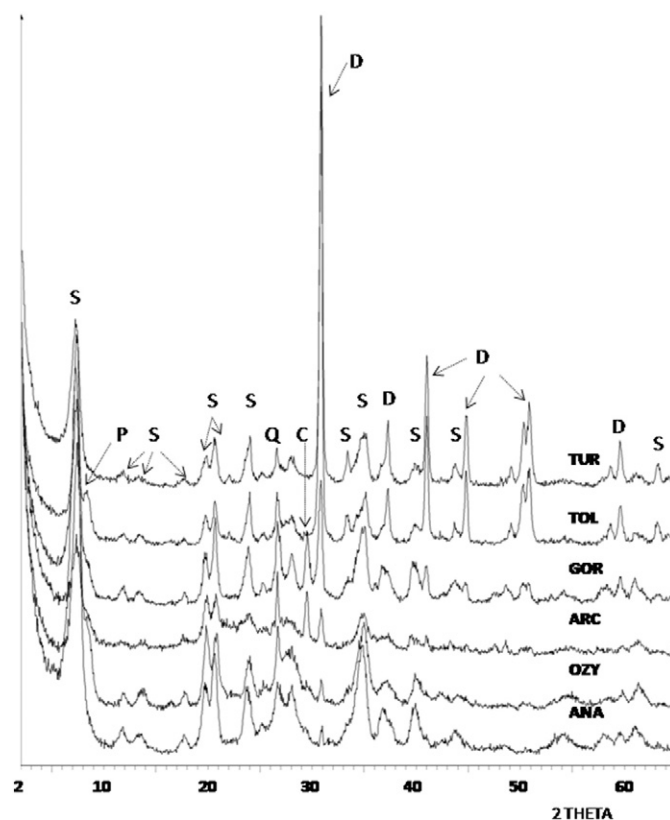


Fig. 1. XRD patterns of the sepiolites studied.

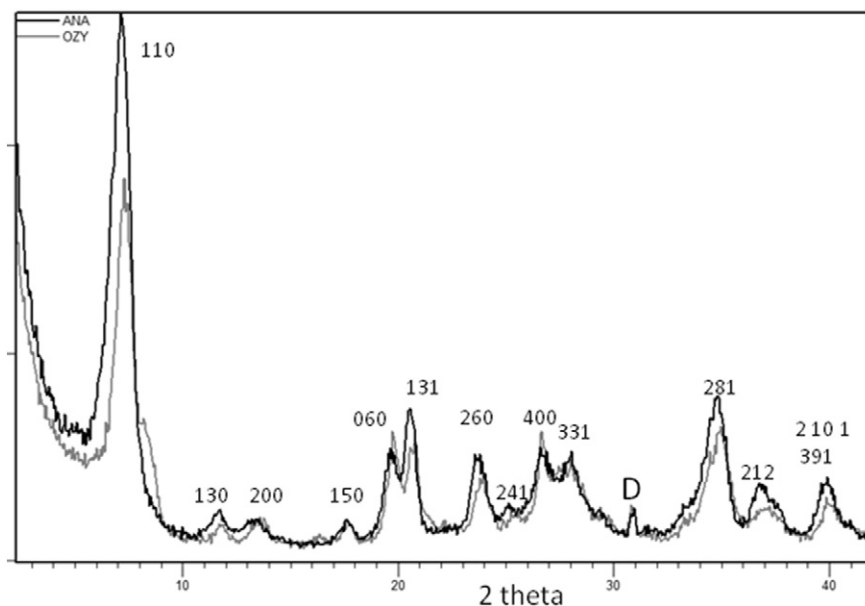


Fig. 2. XRD patterns of the two richest in sepiolite samples (ANA and OZY) overlapped in order to comparing positions of the sepiolite reflections.

García-Romero (2012) and Yenyol (2014); this later author studied two sepiolites from localities to the north of Polatli (Turkey), where sepiolite appears together with other magnesian phyllosilicates and carbonates (dolomite and magnesite). Two distinct forms of sepiolite were distinguished in these samples: a well crystallised sepiolite (110 d-spacing: 12.07 Å–12.3 Å) and a poorly crystallised sepiolite (110 d-spacing: 12.7 Å–13.0 Å).

The lowest values of the 110 d-spacing reported in the literature range from the calculated value at 11.98 Å reported by Brauner and Preisinger (1956) to the observed at 12.01 Å and 11.96 Å reported by Post et al. (2007) and Sánchez del Rio et al. (2011), respectively, in two studies using synchrotron radiation. The peak shifting was found to be related to the variations in the chemical composition due to the intergrowth of palygorskite polysomes (Suárez and García-Romero, 2011, 2013).

Table 3 contains the position of the main reflections of sepiolite that do not overlap with other minerals. As observed, the positions of the sepiolite reflections are different for all the studied samples indicating the existence of strong differences related to their crystal-chemistry that could be related to the existence of intergrowths as in other clay minerals. These intergrowths could be due to the presence of palygorskite polysomes or other types of polysomes as described by Stathopolou et al. (2011) and Krekeler et al. (2005), respectively.

In Fig. 2, the diffraction patterns of the almost pure sepiolites, ANA and OZY, are displayed. Comparison of the two samples highlights that most reflections of the OZY sample appear shifted towards the right, namely towards lower d-spacing, i.e., the unit cell of OZY sepiolite ($a = 13.47$ Å, $b = 26.90$ Å, $c = 5.21$ Å) is slightly smaller than that of the ANA sepiolite ($a = 13.81$ Å, $b = 27.10$ Å, $c = 5.26$ Å). In addition, it is remarkable that the difference in the position depends strongly on the b axis (k index).

Table 2
Mineralogical composition of the samples.

Sample	% Sepiolite (+ paly)	% Dolomite	% Calcite	% Quartz
ANA	98	2	0	0
OZY	95	2	1	2
ARC	86	6	4	4
GOR	77	13	8	2
TOL	57	41	0	2
TUR	62	36	0	2

3.1.2. FTIR spectroscopy

The position of the bands identified in the FTIR spectra of sepiolites studied is similar because they are formed by the same group of minerals, although logically, the intensities of the bands change according to the mineral content. Starting with the poorest sepiolite samples (TOL and TUR), the more intense band in their spectra (Fig. 3) is located at ~ 1445 cm^{-1} (as the mean value); this band is due to the ν_3 asymmetric CO_3^{2-} stretching vibration (Gunasekaran et al., 2006). The relative intensity of this band varies in the spectra according to the content of dolomite detected by XRD. In these two samples richest in dolomite, the narrow bands at 882 and 727 cm^{-1} due to ν_2 asymmetric and ν_4 symmetric CO_3^{2-} deformation, respectively, can also be detected.

The rest of absorption bands are due to sepiolite and, especially for the samples richest in this mineral (ANA and OZY), these bands allow us to divide the spectra into two regions to facilitate their study: the OH-stretching vibration region and the water bending vibration.

In the higher wavenumber region of the samples studied, the following can be observed (Fig. 3): three wide bands centred at 3558, 3417 and 3256 cm^{-1} , a peak of shoulder (depending on the samples) at 3620 cm^{-1} , and, in the ANA sample, a small peak at 3680 cm^{-1} . The most characteristic bands of sepiolite occurs at 3680 cm^{-1} which, in these samples, can only be detected clearly in ANA (the richest in sepiolite sample), due to the low resolution of the spectra in the higher wavenumbers region. This band is due to the stretching vibration of the trioctahedral MgOH bonds (Frost et al., 2001). According to Prost (1973), the band at 3558 cm^{-1} is due to the OH-stretch from coordinated water, and those at 3417 and 3256 cm^{-1} are due to the water OH-stretch vibration. The peak centred at ~ 3620 cm^{-1} appears in the references on IR spectra of sepiolite, as in our samples, with very different intensity: ranging from a clear peak in OZY and TOL samples to small

Table 3
d-Spacing of the sepiolite reflections and value of the FWHM for the 110 reflection.

	110 (FWHM)	130	200	150	060	260	331	281	212
ANA	12.31 (0.787)	7,58	6,62	5,02	4,52	3,75	3,19	2,58	2,44
ARC	12.14 (0.787)	7,61	6,51	5,06	4,46	3,73	3,21	2,57	2,43
GOR	12.13 (0.590)	7,54	6,69	5,01	4,48	3,73	3,19	2,56	2,44
OZY	12.05 (0.688)	7,50	6,48	5,00	4,48	3,72	3,21	2,57	2,42
TOL	12.19 (0.492)	7,52	6,64	5,03	4,50	3,72	3,19	2,55	2,41
TUR	12.22 (0.787)	7,60	6,67	5,04	4,50	3,71	3,19	2,56	2,41

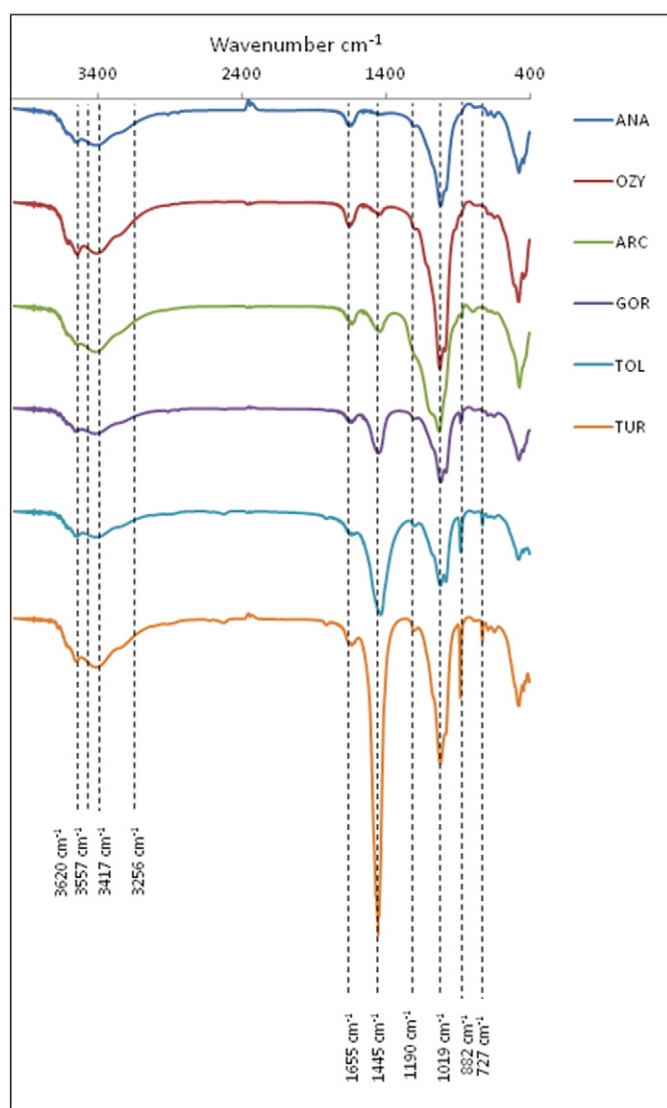


Fig. 3. FTIR spectra of the studied samples.

shoulders, as in the rest of the samples. This peak has been assigned to the stretching vibration of the dioctahedral MgOH bonds by Frost et al. (2001) when studied sepiolites from different localities. Bukas et al. (2013) also assign to dioctahedral Mg–OH groups the band at ~ 3630 , 3625 cm^{-1} . In Fig. 4, the ATR spectra obtained to improve the resolution of this region are shown. As it can be seen the sepiolite characteristic peak at 3680 cm^{-1} appears in all samples and the peak that appears at 3620 cm^{-1} in the IR spectre is now unfolded in two peaks at 3625 cm^{-1} and 3615 cm^{-1} , respectively. The last is due to the presence of palygorskite in the studied samples because is related to the vibration of the dioctahedral AlOH bonds (Mendelovici, 1973; Prost, 1973; Frost et al., 1998, 2001; McKeown et al., 2002; Suárez and García-Romero, 2006; among others).

In the water-bending vibration region, a band centred at 1655 cm^{-1} appears in all studied samples. It is well-known that this effect corresponds to the bending modes of the absorbed and zeolitic water of sepiolite and palygorskite; therefore, this intensity increases with the content in sepiolite in the samples (Fig. 4). In the region of the lowest wavenumbers the characteristic bands of silicate can be observed between 1200 and 400 cm^{-1} , primarily those corresponding to the Si–O bonds in the tetrahedral sheet together with the M–O stretching vibrational bonds. The most interesting peak in this region is located at 1190 cm^{-1} , which is characteristic of the fibrous clay minerals, sepiolite

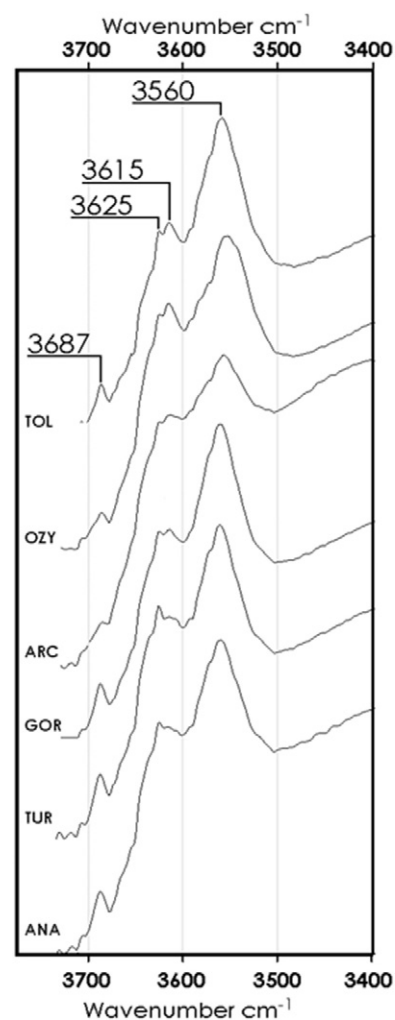


Fig. 4. ATR spectra of the studied samples in the region between $3400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$.

and palygorskite because it is attributed to the Si–O–Si bonds between alternative polysomes, and these minerals are the only ones that present periodical inversion of apical oxygen in the tetrahedral sheet of the phyllosilicate.

3.2. Surface properties

The isotherm of adsorption–desorption of N_2 obtained (Fig. 5) are similar, all of which can be classified as Type II of the IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) classification, which does not present a limiting adsorption at relative pressures close to the unit. All of these samples, including the richest in dolomite, present a high adsorption at the lowest relative pressures, which corresponds to the microporous solids. In addition, in all the samples, a small hysteresis loop appears, indicating the presence of tubular pores because this hysteresis loop, similar for all samples, correspond to the Type A (De Boer and Lippens, 1964).

Table 4 includes the values of the BET surface, the external surface, the microporous area and the microporous volume obtained from the isotherms of N_2 . The samples richest in sepiolite are those that also exhibit the highest SSA values: ANA has $376\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ and OZY has $269\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. There is a difference between these two values related to the difference in both the external and microporous surfaces. ANA is the sample with highest microporosity, its micropore volume reaches $0.069\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ while for OZY is $0.046\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. This difference could be related to the presence of palygorskite in OZY.

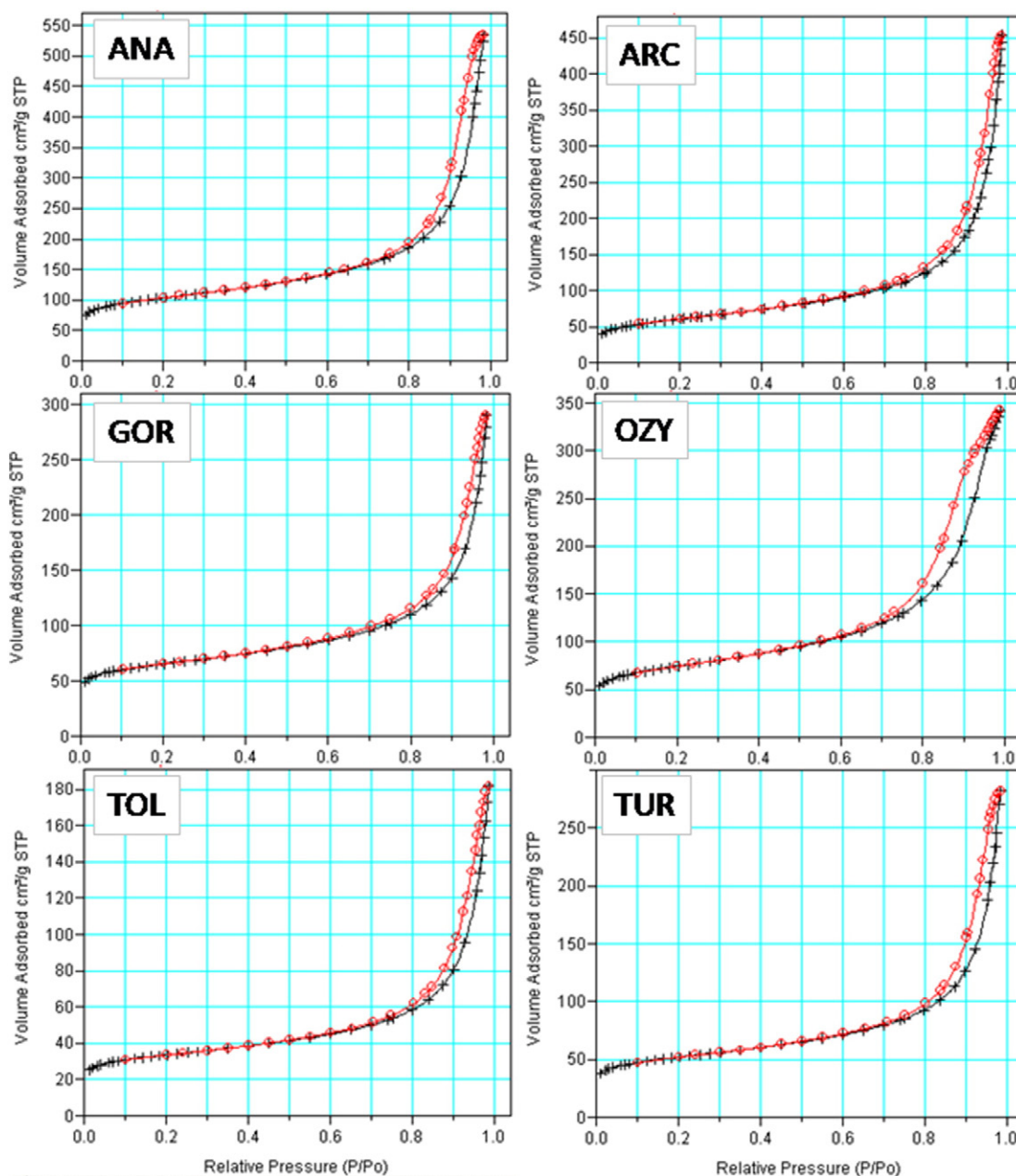


Fig. 5. Adsorption–desorption isotherms of N_2 of the studied samples.

The surface properties of sepiolites from the Polatli region have been studied previously by different authors. The values of SSA for these sepiolites range between $163 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and $269 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; these two extreme values correspond to two different varieties of sepiolites studied by

Table 4

Data from the N_2 adsorption-desorption isotherms. SSA_{BET} : specific surface area from BET equation. SSA_{Ext} : external specific surface area obtained from the t-method. SSA_{MP} : microporous area obtained from the t-method. V_{MP} : volume of microporous obtained from the t-method.

Sample	SSA_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	SSA_{Ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	SSA_{MP} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{MP} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	SSA_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a
ANA	376	208	168	0.069	384
ARC	214	160	55	0.024	249
OZY	269	158	111	0.046	283
GOR	239	117	123	0.050	310
TOL	122	62	60	0.025	214
TUR	188	104	84	0.035	303

^a SSA_{BET} : specific surface calculated considering 100% of sepiolite.

Ünal and Erdogan (1998), which were described as beige and brown, respectively.

The differences in the surface properties found in this study cannot be related only to the content of impurities. If we consider that sepiolite and the small amounts of palygorskite are the only minerals responsible for the SSA, we can extrapolate the SSA measured to a 100% of sepiolite. These data are also presented in Table 4, revealing a great difference among the results obtained. The sepiolites with the best surface properties are ANA and TUR, although TUR present 38% of impurities. The influence of impurities in the final value of the SSA is evident, as logically expected; however, this influence is not the only explanation for the variations in the surface properties of the samples. Comparing the two samples richest in sepiolite, which have similar contents in sepiolite, a great difference is found in the external and microporous areas and in the microporous volume. The dolomite and palygorskite contents in these samples are not sufficient to explain this difference; the influence of other variables related to the texture, crystallinity and crystal-chemistry of the samples must be taken into account.

The total value of the SSA depends on the external surface and the micropores (Campelo et al., 1987; Álvarez et al., 2011; Balci, 1999; Shuali et al., 2011, among others). In sepiolite, the microporosity was attributed to its structural microporosity resulting from the inversion of the silicate layer. This microporosity has an effective diameter of <15 Å (Shuali et al., 2011) and corresponds to the tunnels running parallel to the c axis in the inner of the fibre and to the channels at the surface of the crystal (Yariv and Cross, 2002). More recently (Suárez and García-Romero, 2012), in a comparative study on the surface properties of sepiolite, the microporosity of this mineral is related not only with the structure but also with the texture because “the SSA and the porosity of each sepiolite is the result of the sum of the intracrystalline or structural microporosity and the textural microporosity (interfibre microporosity and mesoporosity)”.

There is a good agreement regarding to the ability of N₂ to enter the tunnels of sepiolite because the molecule is considered to be able to only penetrate partially (Shuali et al., 2011), depending on the fibre length (Suárez and García-Romero, 2012). The presence of crystalline defects, as those described by Krekeler and Guggenheim (2008), could influence the surface properties because it could prevent the entrance of the N₂ into the tunnels or generate micro- and meso-porosity. The omission of several polysomes, probably due to the crystal growth by aggregation, is characteristic of this mineral (García-Romero and Suárez, 2014) and can influence the variability of the surface properties of the mineral. The influence of the sepiolite crystallinity in the sepiolite SSA was shown by Hibino et al. (1995) and Suárez and García-Romero (2012). Both studies concluded that SSA was related to the FWHM of the 110 sepiolite reflection; according to these authors, this result is probably due to the smaller size of the sepiolite crystals in the samples with higher FWHM₁₁₀ value. In these Turkish sepiolites, the value of

FWHM₁₁₀ ranges between 0.492 (TOR) and 0.787 (ANA, ARC and TUR). This parameter presents a good correlation to the SSA (c.c.: 0.73) and has a slightly higher correlation with the external surface (c.c.: 0.77).

Fig. 6 shows the distribution of micro- and meso-porosity obtained by using the BJH method (Barrett et al., 1951) of the samples. As the textural microporosity depends on the arrangement of the fibres, each sample has its own characteristic features, and finally, its characteristic surface properties. Both in the region of the microporosity, under 30 Å of equivalent pore diameter, and in the region of mesopores, there is a clear difference among the samples. Fig. 6-a and b shows the graphs of dV_{pore}/dD_{pore} obtained with the data of adsorption and of $dV_{pore}/d\log D_{pore}$ obtained with the data of desorption, respectively. The pore volume is found to exhibit a maximum at the lowest pore diameter (Fig. 6-a), which is related to the structural micropores. The three beige sepiolites (ANA, ARC, and OZY) are those that have the highest volume of pores of small diameter. The pore volume at this lower diameter of pores increases with the increase of the amount of sepiolite in the sample; however, the form and slope of the curve is different for the six samples, indicating the contribution of textural microporosity related to crystalline defects or aggregation of the individual crystals. Fig. 6-b shows the distribution of pore diameter of mesopores, with the highest pore volumes corresponding to the three beige sepiolites.

4. Final remarks

The sepiolites from the Polatli area studied in this paper present a variable proportion of impurities, mainly dolomite. According to the content in sepiolite, the samples can be grouped in: richest in sepiolite

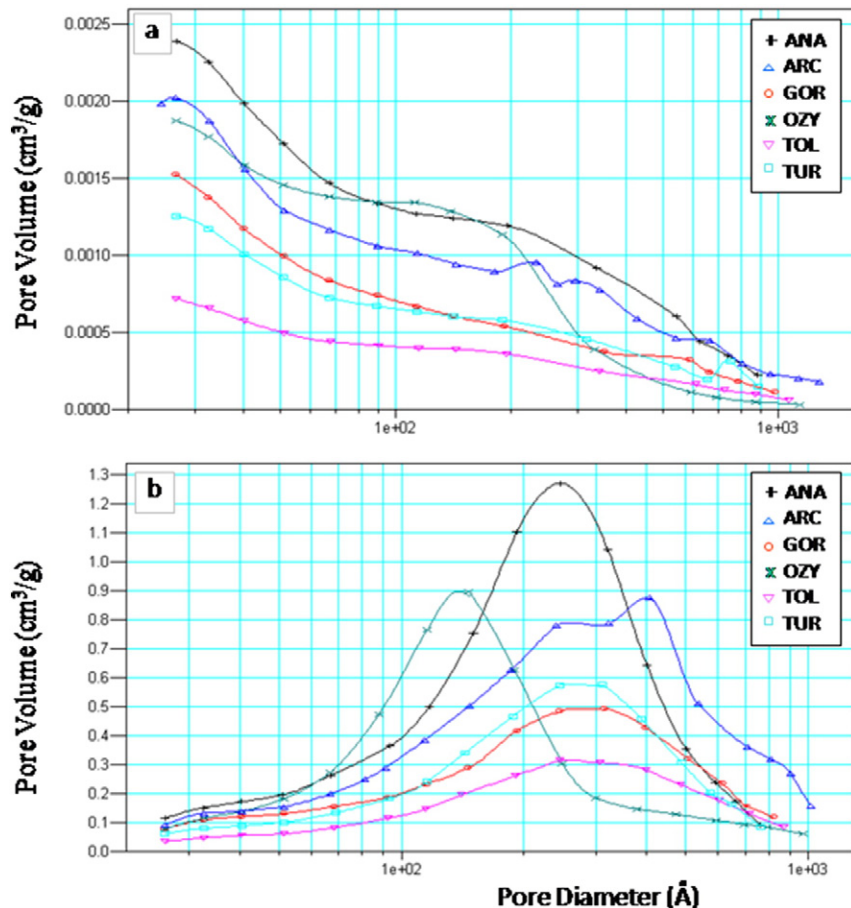


Fig. 6. Distribution of pores. a) Graphs of dV_{pore}/dD_{pore} in adsorption and b) graphs of dV_{pore}/dD_{pore} in desorption.

(ANA and OZY), richest in carbonates (TOL and TUR) and with intermediate contents in sepiolite (ARC and GOR).

The diffraction patterns show differences both in sepiolite peak position as in width indicating differences in the cell parameters related to the crystal-chemical variations that could be due to the presence of intergrowths. The small amount of palygorskite that also appear in the samples can coexist with the sepiolite as impurity or as intergrowths, and to be able to distinguish between these two possibilities a further study, focused on the crystal-chemistry of the sepiolite, is needed.

The differences in the surface properties found in this study, both in specific surface as in microporous area and volume, cannot be related only with the content in impurities but with the texture and the presence of palygorskite.

Acknowledgement

The authors are grateful to Dr. Selahattin Kadir and Taner Irkeç for supplying the samples and to M. Antonia García by obtention of the ATR spectra. The manuscript has been improved thanks to the comments of Dr. Selahattin Kadir, Dr. George Chryssikos and an anonymous reviewer. Financial support by MINECO (CGL2012-35475) is acknowledged. Javier García-Rivas thanks the MINECO grant (BES-2013-065092).

References

- Ahlich, J.L., Serna, C., Serratos, J.M., 1974. Structural hydroxyls in sepiolites. *Clay Clay Miner.* 23, 119–124.
- Akbulut, A., Kadir, S., 2003. The geology and origin of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of the Serinhisar-Acipayam basin, Denizli, SW Turkey. *Clay Clay Miner.* 51, 279–292.
- Álvarez, A., Satarén, J., Esteban-Cubillo, E., Aparicio, P., 2011. Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. In: Galán, E., Singer, A. (Eds.), *Developments in Palygorskite–Sepiolite Research. A New Look at these Nanomaterials* Developments in Clay Science Vol. 3. Elsevier, Amsterdam, pp. 281–298.
- Balci, S., 1999. Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite. *Clay Miner.* 34, 647–655.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.H., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373–380.
- Brauner, K., Preisinger, A., 1956. Struktur und entstehung des sepioliths. *Tschermak Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 6, 120–140.
- Bukas, V.J., Tsampodimou, M., Gionis, V., Chryssikos, G.D., 2013. Synchronous ATR infrared and NIR-spectroscopy investigation of sepiolite upon drying. *Vib. Spectrosc.* 68, 51–60.
- Cervini-Silva, J., Nieto-Camacho, A., Ramírez-Apan, M.T., Gómez-Vidales, V., Palacios, E., Montoya, A., Ronquillo de Jesús, E., 2015. Anti-inflammatory, anti-bacterial, and cytotoxic activity of fibrous clays. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 129 (1), 1–6.
- Campelo, J.M., García, A., Luna, D., Marinas, J.M., 1987. Surface properties of sepiolites from Vallecas-Madrid, Spain, and their catalytic activity in cyclohexene skeletal isomerisation. *Reactivity of Solids* 3, 263–272.
- De Boer, J.H., Lippens, B.C., 1964. Studies on pore systems in catalysts II. The shapes of pores in aluminum oxide systems. *J. Catal.* 3, 38–43.
- Frost, R.L., Cash, G.A., Klopogge, J.T., 1998. “Rocky Mountain leather” sepiolite and attapulgite—an infrared emission spectroscopy study. *Vib. Spectrosc.* 16, 173–184.
- Frost, R.L., Ding, Z., 2003. Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites. *Thermochimica Acta* 397, 119–128.
- Frost, R.L., Locos, O.B., Ruan, H., Klopogge, J.T., 2001. Near-infrared and midinfrared spectroscopy study of sepiolites and palygorskites. *Vib. Spectrosc.* 27, 1–13.
- García-Romero, E., Suárez, M., 2010. On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clay Clay Miner.* 58 (1), 1–20.
- García-Romero, E., Suárez, M., 2014. Sepiolite-palygorskite polysomatic series: oriented aggregation as a crystal growth mechanism in natural environments. *Am. Mineral.* 99, 1653–1661.
- Gunasekaran, S., Anbalagan, G., Pandi, S., 2006. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *J. Raman Spectrosc.* 37, 892–899.
- Hibino, T., Tsunashima, A., Yamazaki, A., Otsuka, R., 1995. Model calculation of sepiolite surface areas. *Clay Clay Miner.* 43, 91–396.
- Kadir, S., Akbulut, A., 2001. Occurrence of sepiolite in the Hirsizdere sedimentary magnetite deposit, Bozkurt-Denizli, SW Turkey. *Carbonates Evaporites* 16, 17–25.
- Karayaka, N., Karakaya, M.C., Termel, A., Küpeli, Ş., Tunoğlu, C., 2004. Mineralogical and chemical characterization of sepiolite occurrences at Karapinar (Konya Basin, Turkey). *Clay Clay Miner.* 52, 495–509.
- Kiyohiro, T., Otsuka, R., 1989. Dehydration mechanism of bound water in sepiolite. *Thermochim. Acta* 147, 127–138.
- Krekeler, M.P.S., Guggenheim, S., 2008. Defects in microstructure in palygorskite-sepiolite minerals: a transmission electron microscopy (TEM) study. *Applied Clay Science* 39, 98–105.
- Krekeler, M.P.S., Hammerly, E., Rakovan, J., Guggenheim, S., 2005. Microscopy studies of the palygorskite-to-smectite transformation. *Clay Clay Miner.* 53, 92–99.
- McKeown, D.A., Post, J.E., Etz, E.S., 2002. Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite. *Clay Clay Miner.* 50–5, 667–680.
- Mehmet, U., 2009. Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 119, 276–283.
- Mendelović, E., 1973. Infrared study of attapulgite and HCl treated attapulgite. *Clay Clay Miner.* 21, 115–119.
- Murray, H.H., 1991. Overview — clay mineral applications. *Appl. Clay Sci.* 5 (5–6), 379–395.
- Murray, H.H., 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner.* 34 (1), 39–49.
- Murray, H.H., Pozo, M., Galán, E., 2011. An introduction to palygorskite and sepiolite deposits—location, geology and uses. In: Galán, E., Singer, A. (Eds.), *Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite. Developments in Palygorskite–Sepiolite Research. Chapter 4* Developments in Clay Science Vol. 3. Elsevier, pp. 85–100.
- Post, J.E., Bish, D.L., Heaney, P.J., 2007. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite. *Am. Mineral.* 92, 91–97.
- Prost, R., 1973. Spectre infrarouge de l'eau présente dans l'attapulgite et la sepiolite. *Bulletin du Groupe Française des Argiles* 25, 53–63.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A., 2011. Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. In: Galán, E., Singer, A. (Eds.), *Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite. Developments in Palygorskite–Sepiolite Research. Chapter 17* Developments in Clay Science Vol. 3. Elsevier, pp. 293–452.
- Sánchez del Río, M., García-Romero, E., Suárez, M., Silva, I., Fuentes-Montero, L., Martínez-Criado, G., 2011. Variability in sepiolite: diffraction studies. *Am. Mineral.* 96 (10), 1443–1454.
- Stathopoulou, E.T., Suárez, M., García-Romero, E., del Río, M., Kacandes, G.H., Gionis, V., Chryssikos, G.D., 2011. Trioctahedral entities in palygorskite: near-infrared evidence for sepiolite-palygorskite polysomatism. *Eur. J. Mineral.* 23, 567–576.
- Shuali, U., Nir, S., Rytwo, G., 2011. Adsorption of surfactants, dyes and cationic herbicides on sepiolite and palygorskite: modifications, applications and modelling. In: Galán, E., Singer, A. (Eds.), *Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite. Developments in Palygorskite–Sepiolite Research. Chapter 15* Developments in Clay Science Vol. 3. Elsevier, pp. 351–374.
- Suárez, M., García-Romero, E., 2006. FTIR spectroscopic study of palygorskite: influence of the composition of the octahedral sheet. *Appl. Clay Sci.* 3, 154–163.
- Suárez, M., García-Romero, E., 2011. Advances in the crystal-chemistry of sepiolite and palygorskite. In: Galán, E., Singer, A. (Eds.), *Developments in Clay Science Vol. 3. Elsevier, Amsterdam*, pp. 33–65.
- Suárez, M., García-Romero, E., 2012. Variability of the surface properties of sepiolite. *Appl. Clay Sci.* 67–68, 72–82.
- Suárez, M., García-Romero, E., 2013. Sepiolite-palygorskite: a continuous polysomatic series. *Clay Clay Miner.* 61 (5), 461–472.
- Tsampodimou, M., Bukas, V.-J., Stathopoulou, E.T., Gionis, V., Chryssikos, G.D., 2015. Near-infrared investigation of folding sepiolite. *Am. Mineral.* 100, 195–202.
- Ünal, H.I., Erdogan, B., 1998. The use of sepiolite for decolorization of sugar juice. *Appl. Clay Sci.* 12, 419–429.
- Yariv, S., Cross, H. (Eds.), 2002. *Organo-clay Complexes and Interactions*. Marcel Dekker, Inc.
- Yeniyoğlu, M., 2014. Characterization of two forms of sepiolite and related Mg-rich clay minerals from Yenidoğan (Sivrihisar, Turkey). *Clay Miner.* 49, 91–108.

6.5. ARTÍCULO 5

Spanish palygorskites: mineralogical, textural and crystal-chemical characterization

Suárez, M.¹, **García-Rivas, J.**^{1,2}, Sánchez-Migallón, J.M.³, García-Romero, E.^{2,4}

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España.

² Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.

³ Instituto de Geología Económica y Aplicada, Universidad de Concepción, Chile.

⁴ Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

European Journal of Mineralogy. In press

DOI: <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2753>

Resumen

En este trabajo se estudian y comparan la mineralogía, cristalquímica, características texturales, y propiedades de superficie de los depósitos españoles de palygorskita, en explotación o explotados en el pasado, junto a muestras procedentes de seis indicios o localidades sin interés económico de este mineral industrial. Estas palygorskitas tienen orígenes geológicos diferentes: 1) sedimentario en grandes cuencas continentales terciarias; 2) alteración hidrotermal de rocas volcánicas en el sudeste de la Península Ibérica, también de edad terciaria; 3) palygorskitas puras formadas en planos de falla. Las impurezas más habituales son cuarzo y carbonatos, tanto calcita como dolomita, pero también se ha identificado la presencia de feldespatos, illita, esmectita y sepiolita. Las fórmulas estructurales obtenidas muestran una gran variabilidad entre las muestras y con respecto a la fórmula teórica de la palygorskita, variando entre palygorskitas magnésicas y alumínicas. La longitud de las fibras más habitual está entre 1 y 10 μm , si bien las palygorskitas de origen

hidrotermal presentan longitudes de fibra mucho mayores, superando las 10 μm . Las fibras más cortas dan lugar a texturas más compactas, mientras que las fibras largas dan lugar a texturas más abiertas. Estas propiedades, así como el grado de compactación, condicionan la porosidad de las muestras, la cual repercute en las propiedades de superficie. Las superficies específicas observadas varían entre $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $263 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, dependiendo del contenido en impurezas, de la textura y de la cristaloquímica, correspondiendo los valores mayores a palygorskitas magnésicas.



Spanish palygorskites: geological setting, mineralogical, textural and crystal-chemical characterization

MERCEDES SUÁREZ^{1,*}, JAVIER GARCÍA-RIVAS^{1,2}, JUAN MORALES SÁNCHEZ-MIGALLÓN³ and EMILIA GARCÍA-ROMERO^{2,4}

¹ Departamento de Geología, University of Salamanca, Plaza de la Merced s/n, 37008 Salamanca, Spain

*Corresponding author, e-mail: msuarez@usal.es

² Instituto de Geociencias (IGEO), Complutense University of Madrid and CSIC, C/ José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, Spain

³ Instituto de Geología Económica Aplicada, University of Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile

⁴ Department of Crystallography and Mineralogy, Complutense University of Madrid, C/ José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, Spain

Abstract: A representative group of palygorskites from the six most important Spanish deposits and six other occurrences were studied comparing their mineralogy, textural features, crystal-chemistry, and surface properties. These palygorskites have different geological origin: (1) sedimentary in large Tertiary continental basins, (2) hydrothermally altered volcanic rocks in the southern Spanish Peninsula, also Tertiary in age; and (3) fault-hosted pure palygorskites. The most common impurities are quartz and carbonates, both calcite and dolomite, but also feldspar, illite, smectite, and sepiolite have been identified. The structural formulae obtained show great variability between samples, as well as with respect to the theoretical formula for palygorskite, as they range from magnesian to aluminous palygorskites. The most common fibre length ranges between 1 and 10 μm but the palygorskites of hydrothermal origin are much longer, with lengths over 10 μm . The shorter fibres give rise to tightened textures, while longer fibres usually generate more open textures. These properties, along with the degree of compaction, condition the porosity of the sample, which in turn influences its surface properties. The specific surface areas obtained range between 30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and 263 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, depending on the impurities content and on the texture and crystal-chemistry; the highest values correspond to Mg-rich palygorskite.

Key-words: palygorskite; hydrothermal palygorskite; clay minerals; Tertiary Spanish basins; mineral assemblage; structural formula; texture; surface properties; SEM; adsorption of N_2 .

1. Introduction

Palygorskite is an important industrial mineral used in numerous industrial and commercial products that are mostly dependent on the physical and chemical sorptive, rheological and molecular sieve properties of the mineral (Alvarez, 1984; Jones & Galán, 1988; Murray, 2000; Alvarez *et al.*, 2011; López-Galindo *et al.*, 2011; Murray *et al.*, 2011). Their uses are specifically related to their surface properties as a consequence of their structural and microtextural features. Palygorskite, a modulated phyllosilicate, has modulated components in octahedral sheets. As sepiolite, it can be described as 2:1 type ribbons, or polysomes, running parallel to the *c* axis. The polysomes are connected by oxygen atoms. The oxygen planes are continuous, but the periodic inversion of the apical oxygen every two tetrahedral chains limits the lateral dimensions of the octahedral sheet. Palygorskite and sepiolite are minerals that have particular structural and textural features in which the presence of structural cavities

(tunnels and channels), silanol groups on the external surface, and different types of water molecules determine their surface properties and ability to interact with many compounds, leading to the formation of nanostructured materials (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2011).

Ideal palygorskite has an intermediate tri-dioctahedral character (80% of the octahedral positions are occupied). Its ideal structural formula, based on the model of Bradley (1940), is $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Al}_2\text{Mg}_2\Box)(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4$ for a half unit cell. However, a broad compositional variation has been found (García-Romero & Suárez, 2010) and a continuous polysomatic series has been reported between sepiolite and palygorskite, with no compositional gap (Suárez & García-Romero, 2011). An earlier classification of palygorskites distinguished three types (Suárez *et al.*, 2007). Type I: ideal palygorskite, which has an octahedral composition near Bradley's structural formula, with similar Al and Mg contents and negligible substitutions. Type II: the most common palygorskite, which has a less than ideal octahedral Al content and a higher Mg content,

but the number of octahedral cations per half unit cell (*i.e.* per formula unit, pfu) remains close to 4 (*i.e.* one vacant octahedral position). Although Al may be partially substituted by Fe (III) and/or Mg, this specific type of palygorskite has a dioctahedral character. Type III: Mg-palygorskite, which is a trioctahedral variety. The number of octahedral cations is higher than 4 (*i.e.* there is less than one vacant octahedral position). A further type was introduced by García-Romero & Suárez (2010), Type IV: Al-palygorskite is a palygorskite having $Al/Mg > 1$ and defined by a total number of octahedral cations per half unit cell < 4 , with $Mg < 2$, and consequently $(Al + Fe^{3+}) > Mg$. Recently, Suárez & García-Romero (2011, 2013) proposed the existence of intergrowth between palygorskite and sepiolite polysomes in all possible proportions, leading to a continuous polysomatic series, thus explaining the high variability found in the chemical composition and properties of these minerals. The previously described palygorskite types are therefore related to the proportion of sepiolite polysomes in palygorskite, because the amount of Mg in the palygorskite empirical formula is actually related to the sepiolite polysome content. The existence of a continuous polysomatic series between sepiolite and palygorskite is related to their growth by aggregation (García-Romero & Suárez, 2014).

Palygorskite, like sepiolite, is an authigenic mineral formed by the neoformation or transformation of precursor minerals (Galán & Pozo, 2011). Palygorskite is common in lacustrine and soil environments (Paquet, 1970; Singer, 1979, 1984; Mackenzie *et al.*, 1984; Shadfan & Dixon, 1984; Suárez *et al.*, 1994) in arid or semi-arid climatic conditions, when the interstitial and overlying fluids are alkaline ($8 < pH < 9$) with high Si and Mg activities (Singer & Norrish, 1974; Watts, 1976, 1980; Callen, 1977; Hutton & Dixon, 1981; Estéoule-Choux, 1984; Jones & Galán, 1988; Birsoy, 2002). Usually, it is associated with carbonates, evaporites and chert and with other Mg-rich clays, such as saponite, kerolite and stevensite. Palygorskite is also described in calcretes as minor diagenetic constituent (Eren *et al.*, 2008; Kaplan *et al.*, 2013; Kadir *et al.*, 2014). The best condition for its formation appears to be in lacustrine-palustrine environments, as repeatedly reported (Millot, 1970; Trauth, 1977; Singer, 1979; Galán & Castillo, 1984; Jones, 1986; Jones & Galán, 1988; Webster & Jones, 1994; Calvo *et al.*, 1999; Galán & Pozo, 2011; Akbulut & Kadir, 2003). In addition, palygorskite can originate by direct precipitation from solutions (Singer, 1979, 1984; Singer & Norrish, 1974) or from a smectite precursor (Sautereau & Decarreau, 1973; Decarreau *et al.*, 1975; Yaalon & Wieder, 1976; Couture, 1977; Trauth, 1977; Weaver & Beck, 1977; El Prince *et al.*, 1979; Galán & Ferrero, 1982; Velde, 1985; Tazaki *et al.*, 1986, 1987; Suárez *et al.*, 1994; Jamoussi *et al.*, 2003).

Previous studies have presented evidence for significant structural and compositional differences among palygorskites from different localities and genetic conditions. As the surface properties of palygorskite are a consequence of their structural and microtextural features, the aim of this

study is to characterize a group of Spanish palygorskites from different deposits, comparing their mineralogy, textural, and surface properties. This group of palygorskites may be considered a good example of the variability affecting the crystal-chemistry and properties of this mineral.

2. Materials and methods

A representative group of palygorskites from the six most important Spanish deposits as well as six other occurrences was studied, comparing their mineralogical and textural features. The samples are labelled with the first letters of the closest named locality to the deposit (Fig. 1). They have different geological origins, mainly sedimentary, but also hydrothermal. The studied deposits occur in (1) large Tertiary continental basins: the Duero Basin (samples BER, NAV and PED), Guadalquivir Basin (LEB), and Tajo Basin (ESQ, TAB and TEM); (2) a small basin in the Monfragüe National Park, Caceres Province (TOR); (3) hydrothermally altered volcanic rocks in the southern Spanish Peninsula (BUH and TRA), also Tertiary in age; and (4) as fault-hosted pure palygorskite (NIJ and SEG). Several samples from each deposit were studied; the data reported correspond to representative samples. Figures S1 and S2 (freely available as Supplementary Material linked to this article at <https://pubs.geoscienceworld.org/eurjmin/>) show the current appearance of the deposits, which, except for Bercimuel (BER) and Tembleque (TEM), are no longer exploited.

Mineralogical characterization was conducted by X-ray powder diffraction of the whole-rock sample and of the $< 2 \mu m$ fraction obtained by decantation and studied as oriented aggregates under ambient conditions, after solvation with ethylene glycol and heating to $550^\circ C$. A Siemens D-500 XRD diffractometer with $CuK\alpha$ radiation and graphite monochromator was employed, from 2° to 65° by steps of 0.025° and 3 s/step counting time for the whole rock, and from 2° to 40° for the oriented aggregates, by steps of 0.05° and 1 s/step. A semi-quantitative estimate of the mineral proportions (by weight) was made using the Reflection Power Method and the reflection powers given by Martín Pozas (1968).

Particle morphology and textural relationships were established by using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The SEM observations were performed using a JEOL JSM-6330F field-emission microscope, operating at 10 kV and equipped with a Link System energy dispersive X-ray (EDX) microanalyser. Prior to SEM examination, freshly fractured surfaces of representative samples were air dried and coated with Au under vacuum.

The chemical composition was obtained using analytical electron microscopy (AEM) with TEM, in samples of great purity, with two different microscopes, a JEOL 2000 FX instrument at an acceleration voltage of 200 kV and a JEOL 3000 FX field-emission microscope at 300 kV. Both microscopes incorporate an OXFORD ISIS EDX spectrometer

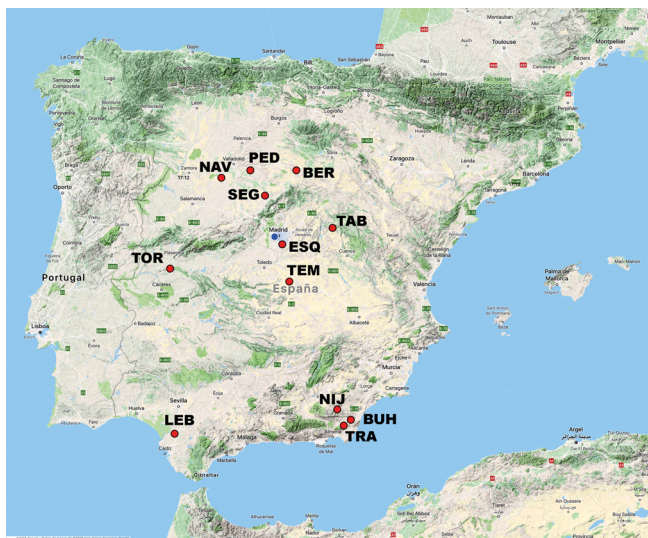


Fig. 1. Location map of the studied deposits in the Iberian Peninsula.

(136 eV resolution at 5.39 keV), equipped with its own software for quantitative analysis. The TEM samples were prepared by depositing a drop of diluted suspension on a microscopic grid with collodion and coated with Au.

Textural analyses were performed from the nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196°C , obtained from a static-volumetric apparatus (Micromeritics ASAP 2010 adsorption analyser). All samples were pre-treated and analysed in the same way: 0.3 g of the raw sample powdered in a manual mortar were out-gassed for 10 h at room temperature, and then for 4 h at 110°C to reach a lesser pressure of $\leq 2 \mu\text{m Hg}$. The isotherms were obtained following a previously fixed 40-point P/P₀ table, and the reproducibility of the isotherms was checked.

3. Results and discussion

3.1. Geology and mineralogy

The samples studied come from deposits that are spatially distributed across Spain (Fig. 1).

BER, Bercimuel (Segovia). This deposit is located in the central part of the Iberian Peninsula, on the southeastern border of the Duero Basin, in an intracratonic depression running south-east north-west within the Duero Neogene Basin. The deposit lies in Neogene sediments, in the distal facies of alluvial fans that fill the small Tertiary basin of the Riaza River. It outcrops near the village of Bercimuel, on a hill, presenting a high lateral continuity and thickness that varies between 4 and 15 m; only the first 6–8 m are rich in palygorskite. The deposit is bound at the bottom by a calcareous crust and at the top by an erosive terrace of the Riaza River. Evidence of pedogenetic processes are abundant at the palygorskite level.

This deposit originally corresponded to the confluence zone of two alluvial fan systems that come from the Sierra de Honrubia and Somosierra (Fernandez Macarro *et al.*,

1988). The palygorskite has its origin in post-sedimentary processes (Suárez *et al.*, 1989) that are related to the partial dissolution and transformation of illite-smectite precursors, as shown by TEM (Suárez *et al.*, 1994, 1995).

The deposit is currently mined by the MYTA Company; a general view of the quarry and location of the five study samples is shown in Fig. S1a. Palygorskite is the main mineral at the bottom of the exploited level and decreases progressively towards the top of the deposit (Fig. 2a) at the same time that the inherited minerals, quartz and mica/illite, increase, so that only the first ~6 m are rich in palygorskite (60–80%). Small amounts of calcite, feldspar, smectites, chlorite and interstratified minerals also appear (Suárez *et al.*, 1995). The samples BER1 to BER5, from bottom to top, illustrate this gradual variation in mineral content. A sample from the bottom, rich in palygorskite (~80%), was selected for further study.

LEB, Lebrija (Sevilla). The deposit is located in the southwestern Iberian Peninsula at the boundary between the provinces of Cadiz and Sevilla. It is part of the Guadalquivir Basin, a large structural unit that is mainly filled by Tertiary and Quaternary marine and continental sediments. Palygorskite and sepiolite are found in the Pliocene continental sediments, in a lacustrine environment of perimarine origin. The deposit and its origin are described in detail in Galán & Ferrero (1982). Two units are distinguished: the lowest has a maximum thickness of 30 m and is mainly composed of marls that contain sepiolite and palygorskite as well as some clayey interbedded layers rich in sepiolite. The upper unit, named “the palygorskite bed” due to its high contents of that mineral, has a thickness ≤ 15 m. The palygorskite layers range from 0.30 m to 3 m in thickness and are interbedded with limestone and marl. The origin of palygorskite is hypothesized to be a neoformation and transformation of previous minerals, which could be controlled by periodic climate changes (Galán & Ferrero, 1982).

Five samples from the Lebrija deposit, corresponding to the top of the upper unit, were studied in this work; they show the vertical and lateral variations of the outcropping materials (Fig. S1b). As shown in Fig. 2b, calcite (15–50%) is the main impurity that appears with palygorskite. The palygorskite contents range from ~45 to 80% in the studied samples. There are small amounts of quartz and dolomite, and sepiolite appears in small proportions in sample LEB-5, corresponding to an intermediate term of the sepiolite–palygorskite series according to Suárez & García-Romero (2011, 2013). The sample richest in palygorskite (LEB-3) was selected for crystal-chemical and textural studies.

NAV, Nava del Rey (Valladolid). The deposit also occurs in the Duero Basin and was exploited until the late 1970s. There have been no comprehensive studies of this deposit, and the only reference to it is in Pineda *et al.* (2007). Palygorskite appears in a calcareous-crust unit that developed over a conglomeratic level and is dated as Lower Miocene, and these carbonate crusts are edaphic developments on sediments of fluvial origin. The deposit is situated on a hill-top formed by a conglomerate,

215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272

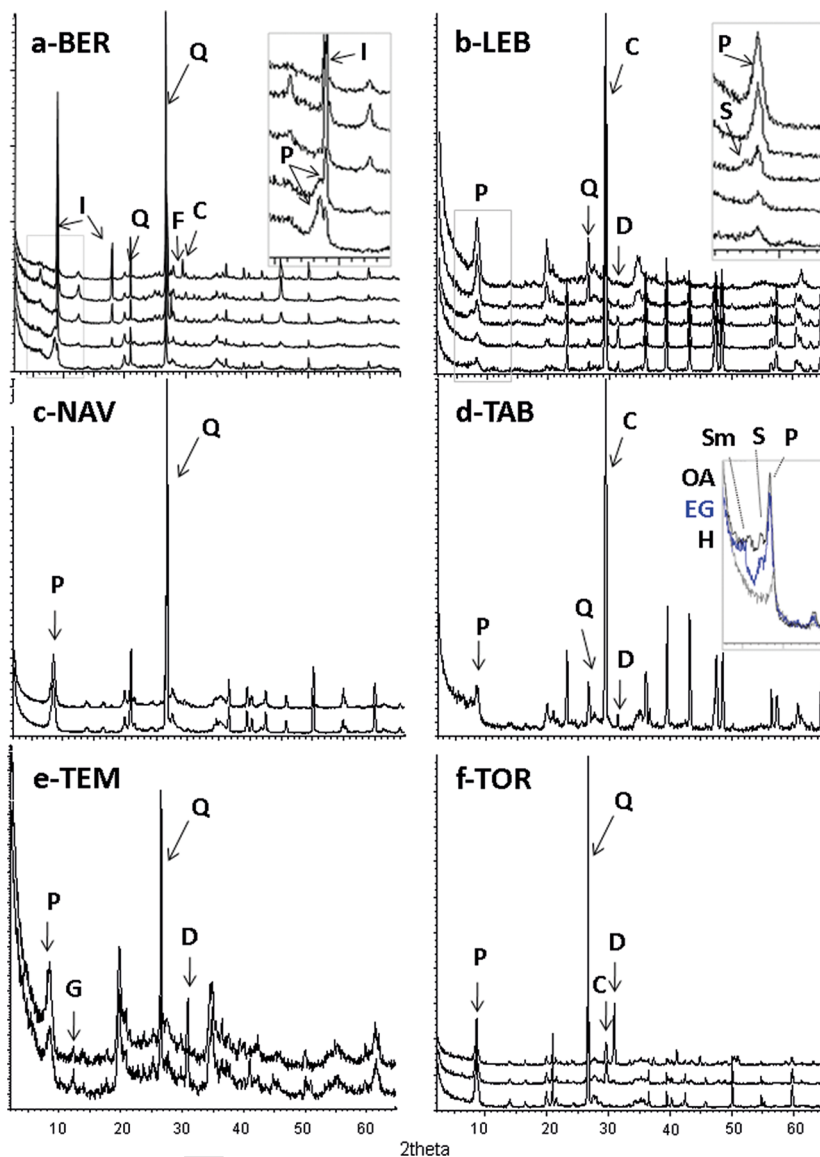


Fig. 2. X-ray diffraction patterns. P, palygorskite; I, illite; Q, quartz; F, feldspar; C, calcite; D, dolomite; S, sepiolite; G, gypsum; OA, oriented aggregate; EG, oriented aggregate solvated with ethylene glycol; H, oriented aggregate heated at 550 °C. a) Lebrija; b) Bercimuel; c) Nava del Rey; d) Tabladillo; e) Tembleque and f) Torrejón.

resulting in a residual relief; it has a maximum thickness of 5 m (Fig. S1c). The conglomerate bears centimetric clasts of quartz and quartzite, mainly in a white, very hard carbonate-free matrix-cement. Although Pineda *et al.* (2007) describe the layer as a carbonate crust, there is no carbonate (calcite or dolomite) in the studied samples, but instead a type of palycrete, as described by Rodas *et al.* (1994) and Stahr *et al.* (2000). According to Rodas *et al.* (1994) the origin of palygorskite in these materials is related to the movement of alkaline phreatic waters. X-ray diffractograms of two representative samples are shown in Fig. 2c; both samples are nearly identical, with ~75% palygorskite and 25% quartz.

TAB, Tabladillo (Guadalajara). The deposit is located in the Tajo Basin on its eastern border. After

Benayas *et al.* (1960), palygorskite occurs in the Alcarria formation, which is dated as Oligocene–Miocene. The Oligocene in this formation is constituted of a complex in which some palygorskite levels are intercalated, along with sepiolite. In the Miocene deposits, two units are distinguished; the lower is dated as Burdigalian–Vindobonian, and the upper is dated as Pontian. Palygorskite-sepiolite appear in the lower unit, related to gypsiferous marls (Martín Pozas *et al.*, 1981). These authors studied six samples corresponding to clayey layers between 0.4 and 2 m thick, with a palygorskite content ranging from 30 to 65%. Palygorskite appears together with sepiolite (10–20%), smectite, calcite and quartz and is related to neoformation processes.

287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301

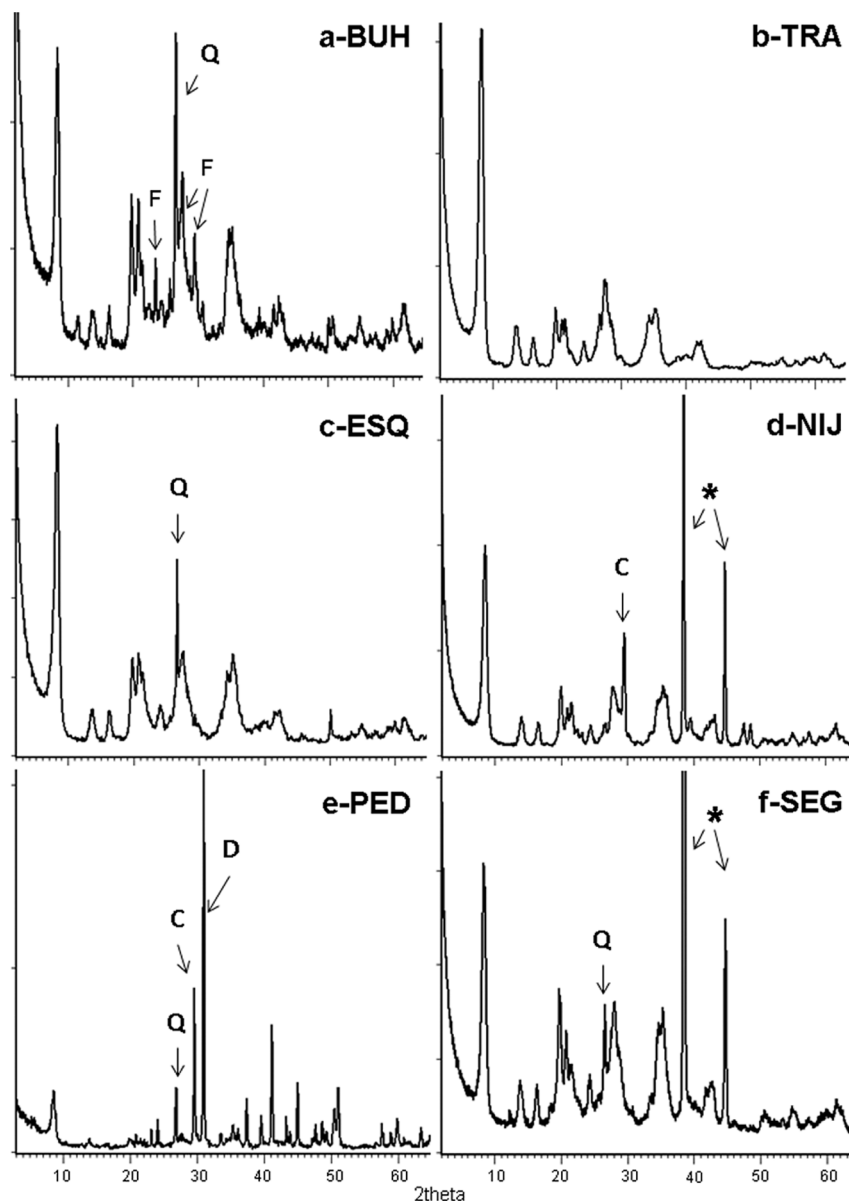


Fig. 3. X-ray diffraction patterns. Q, quartz; F, feldspar; C, calcite; D, dolomite. * Al holder. A) Buho; B) Trancos; c) Esquivias; d) Nijar; e) Pedrajas de San Esteban and f) Segovia.

Currently, the deposit is nearly inaccessible because the quarry and all of the outcropping material have been covered with removed materials (Fig. S1d and e), so it is not possible to observe the spatial relationships among the material. Only one sample could be collected from the outcrop, and the identified minerals are in good agreement with those identified by Martín Pozas *et al.* (1981); therefore, the sample could be considered to be representative of the deposit. In the corresponding diffraction pattern (Fig. S1d), calcite is the main impurity to palygorskite, together with quartz, dolomite, sepiolite and smectite. Palygorskite + sepiolite constitute ~65% of the sample.

TEM, Tembleque (Toledo). This deposit is the property of the Clariant Company. It is located in southeastern TajoBasin. Palygorskite is found in the Miocene “Red

clays with levels of gypsum” unit, in which intercalations of gypsum in reddish clays are more abundant towards the top of the unit. To our knowledge, there are no previous references of this deposit.

The Clariant Company exploits a clayey reddish level that is rich in palygorskite with evidence of pedogenetic processes (Fig. S2a and b). These clays contain dispersed centimetric crystals of secondary gypsum. The palygorskite outcrops appear at the top of a small hill in a partially eroded layer that is ~6 m in maximum thickness. The palygorskite content ranges between 75 and 85%. Quartz is the main impurity (15–10%) together with small amounts of gypsum (<5%) and dolomite (<10%) at the bottom of the layer (Fig. 2e). A sample from the top of the outcrop that is slightly richer in palygorskite (~85%) was selected for further study.

317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330

TOR, Torrejón el Rubio (Cáceres). This deposit is located in the western Iberian Peninsula, in the Tertiary basin of Torrejón, which is separated from the Tajo basin by a significant quartzite relief (the Miravete, Corchuelas and Extranjera Sierras). Three units are distinguished: the basement, a detrital-clayey bed and the “raña,” which consists of clayey slates that vary from brownish to pinkish. The detrital-clayey bed is formed by an alternation of sand and gravel with clays and carbonates. Finally, the “raña” is a reddish fanglomerate with quartzite pebbles originating from alluvial fans and piedmont alluvial plains that expanded just before the development of the current rivers (Martínez Lope *et al.*, 1995). Palygorskite appears in the basement as well as the detrital-clayey bed, and its origin is linked to the alteration of the Cambrian slates from the basement (Galán & Castillo, 1984). The palygorskite bed has a maximum thickness of 8 m, but the average thickness is 3 m. The highest concentration (75 to 85%) is in the centre of the basin (Murray *et al.*, 2011). The impurities consist of quartz, calcite, dolomite, chlorite, montmorillonite, kaolinite and mica (Galán *et al.*, 1975). Its formation occurred by direct precipitation from Si-, Al- and Mg-rich solutions, from the alteration of the basement chlorite-rich slates (Galán & Castillo, 1984; Murray *et al.*, 2011). The three samples studied here correspond to a horizontal sampling at the top of the palygorskite layer (Fig. 3c). The mineral content of the three samples present some variations regarding the carbonate content: calcite appears in two samples (5–10%) and dolomite only appears in sample TOR-3 (15%). Quartz is present in the three samples, between 25 and 30%. The palygorskite content ranges between 55 and 75% (Fig. 2f); the purest sample was used to characterize the crystal-chemistry and textural properties.

In addition to these main deposits, other occurrences were also studied.

BUH, Buho and TRA, Los Trancos (Almería). Both occurrences are located in Cabo de Gata (Almería), in the southeastern Iberian Peninsula. These palygorskite occurrences are associated with the important deposits of bentonites of this region (Leone *et al.*, 1983), formed by the hydrothermal alteration of cineritic materials (García-Romero, 2012). As shown in Fig. 3a, the sample from Buho contains small amounts of quartz and feldspar (microcline), while those from Los Trancos are pure (Fig. 3b); Fig. S2b shows the appearance of the Buho occurrence.

ESQ, Esquivias (Toledo). This small deposit is located in the centre of the Iberian Peninsula. Occurrence of palygorskite in this area has been reported repeatedly (Leguey *et al.*, 1985; Pozo *et al.*, 1985; García-Romero, 1988; Bustillo & García-Romero, 2003; García-Romero *et al.*, 2004; García-Romero & Suárez, 2010), in the lacustrine and distal alluvial fans deposits of the Intermediate Unit (Miocene) of the Madrid Basin, part of the Tajo Basin. To the northeast of the town of Esquivias, thin argillaceous beds are interlayered with calcareous/palustrine limestones. Palygorskite occurs together with calcite and other minerals, mainly sepiolite,

smectites and opal (Bustillo & García-Romero, 2003). The origin of this palygorskite is from direct precipitation of interstitial waters present in the calcareous/palustrine limestones. The sample studied here corresponds to the top of the deposit, where palygorskite appears to be almost pure, as shown in Fig. S2e, with only small amounts of quartz (<5%; Fig. 3c). Palygorskite from this layer has been previously studied by García-Romero & Suárez (2010) and Stathopoulou *et al.* (2011).

NIJ, Serrata de Nijar (Almería). After García-Romero *et al.* (2006), this palygorskite occurrence of the southeastern Iberian Peninsula is a fault-hosted palygorskite. The palygorskite fibres grow along fault planes in outcrops of a large fault zone in SE Spain (Carboneras Fault Zone) by a hydrothermal process occurring along the Serrata de Nijar and surrounding areas (Fig. S2f). This palygorskite is almost pure, with only small amounts of calcite (~2%; Fig. 3d).

PED, Pedrajas de San Esteban (Duero Basin, Valladolid, Spain). Layers rich in palygorskite appear at the top of the sedimentary series, just under the unit known as Paramo Limestone, and are associated with both calcareous and dolomitic marls (Fig. S2g and h). The material studied here is representative of these palygorskite-rich marly layers, in an outcrop close to the locality of Pedrajas de San Esteban. The marls are Upper Miocene in age and result from sedimentation in high-salinity seasonal ponds under semiarid climatic conditions, as demonstrated by the presence of gypsum pseudomorphs. Palygorskite occurs together with calcite, dolomite and minor amounts of quartz (Fig. 3d). These layers contain frequent mixtures of sepiolite and palygorskite and are intermediate in terms of the sepiolite–palygorskite series (Suárez & García-Romero, 2011, 2013). The representative sample selected is composed of palygorskite (~70%) with carbonates, both calcite and dolomite, and minor quartz.

SEG, Segovia (Segovia). The sample studied was collected south of the city of Segovia, to the southeast of the Duero Basin, and is associated with plutonic rock where palygorskite is filling fracture planes. Crusts of palygorskite were collected along the trench of a high-speed railway (Fig. S2i). It is an almost pure palygorskite with only trace quartz (Fig. 3f).

3.2. Texture

All the samples studied contain palygorskite as the main mineral and, in some cases, the only mineral present, as indicated by X-ray diffraction patterns (Figs. 2 and 3). The most common impurities are quartz, calcite and other clay minerals: illite, smectite and sepiolite.

All the studied palygorskites have the same characteristic fibrous aspect under the SEM. Images representative of the studied deposits are shown in Figs. 4, 5 and 6, where it is possible to observe the signature of each deposit. Images in Figs. 4 and 5 are at the same magnification and show a remarkable difference in the length and curl of the fibres. García-Romero & Suárez (2013) proposed a morphological classification of sepiolite and palygorskite

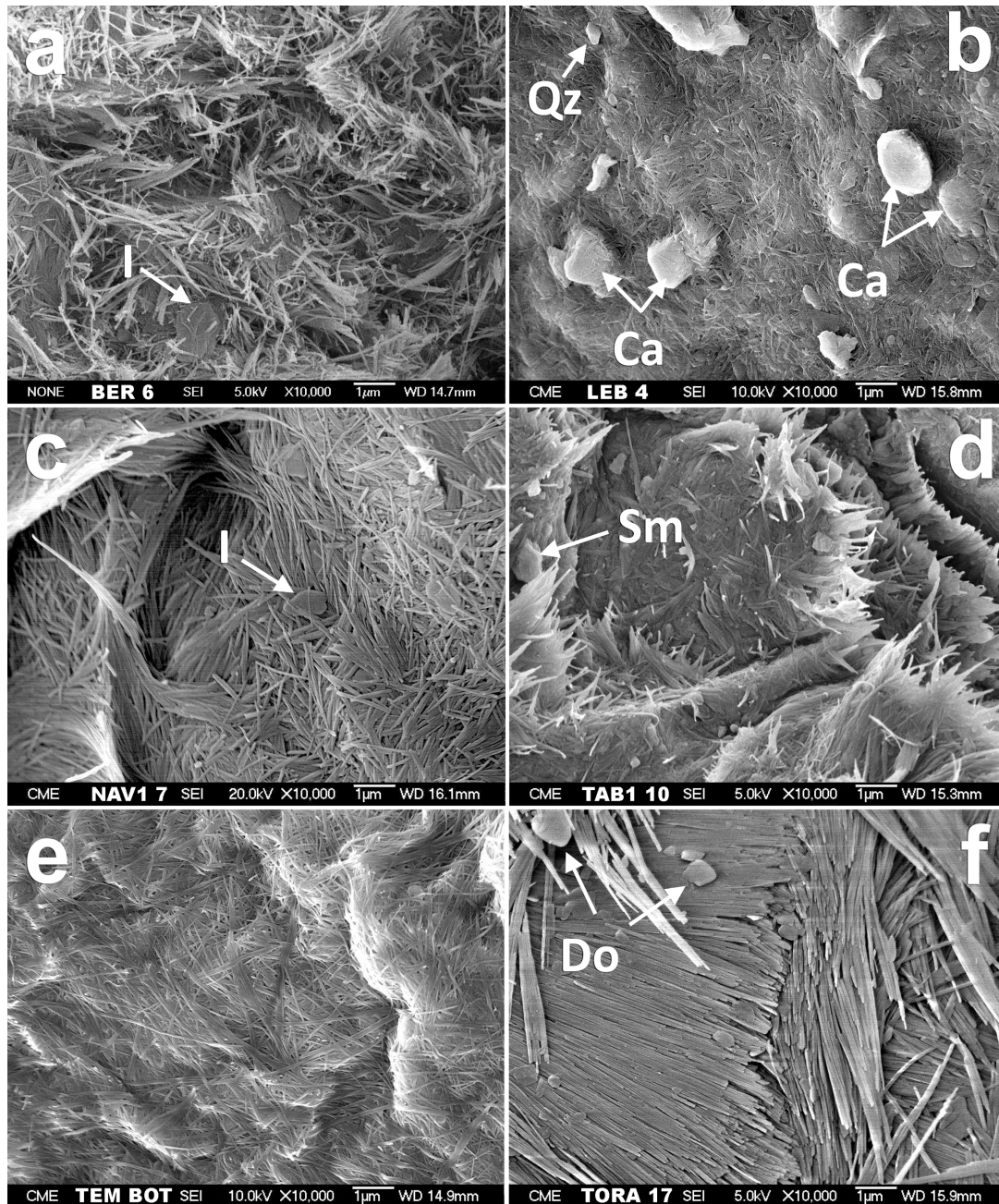


Fig. 4. SEM micrograph showing general views. a) Bercimuel; b) Lebrija; c) Nava del Rey; d) Tabladillo; e) Tembleque and f) Torrejón el Rubio. I, illite; Qz; quartz; Ca, calcite; Sm, smectite; Do, dolomite.

fibres according to length, length/width relation, and curliness. They concluded that there is a continuous variation in fibre length with no apparent gap from less than 1 μm to centimetres (macroscopic fibres).

The most common palygorskite fibre length in the deposits studied here ranges between 1 and 10 μm (Figs. 4, 5 and 6, and Table 1), *i.e.* group 2–intermediate, according to the classification of García-Romero & Suárez (2013). All samples except those from Lebrija (LEB), Buho (BUH), Níjar (NIJ), Segovia (SEG) and Los Trancos (TRA) belong to this group of “intermediate fibres”. Shorter fibres, with a length under 1 μm , are found in the Lebrija (LEB) and Buho

(BUH) deposits, which are classified as group 1. Samples collected from Níjar (NIJ), Segovia (SEG) and Los Trancos (TRA), whose origin is linked to hydrothermal events, have much longer fibres, with lengths over 10 μm , but not quite macroscopic. In addition to the different lengths, the fibres also have different bending or curliness. The shortest (group 1) are straight. Samples that belong to group 2 (intermediate fibres: between 1 and 10 μm) are generally straight, as in the, Nava del Rey (NA), Tembleque (TEM), or Esquivias (ESQ) deposits, but may be slightly curved, as in the Bercimuel (BER), Tabladillo (TAB) or Pedrajas de San Esteban (PED) deposits. The longest fibres are curved (Níjar (NIR), Segovia

456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467

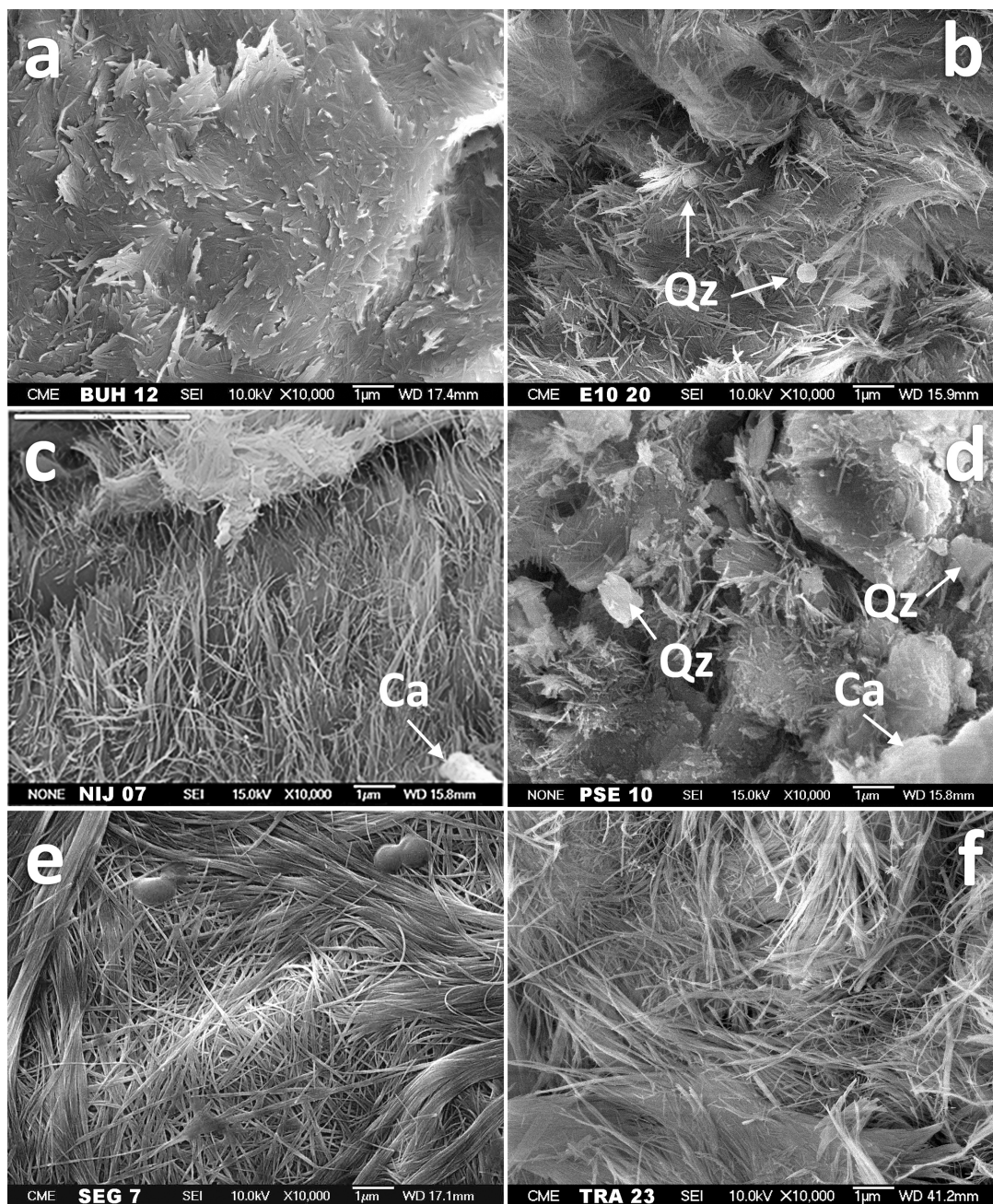


Fig. 5. SEM micrograph showing general views. a) Buho, b) Esquivias, c) Nijar, d) Pedrajas de San Esteban, e) Segovia, and f) Trancos. Qz, quartz; Ca, calcite.

(SEG) and Los Trancos (TRA)). Only one of the deposits (Torrejon El Rubio (TOR)) has extremely rigid fibres, and none of the studied samples is curly.

In addition, the shorter fibres give rise to tight textures, as in LEB, TAB, TEM, BUH, while longer fibres usually generate more open textures, as in SEG, NIJ and TRA.

Some impurities observed by SEM-FEG may give interesting clues about their genetic relationship. These impurities may not be homogeneously distributed. They are usually concentrated in some areas in the samples, and their concentrations may be so low that they are undetected by XRD. Figure 6a and b shows palygorskite fibres

(samples from ESQ and LEB) grown among carbonate crystals in a close genetic relationship. By contrast, Fig. 6c and d shows detrital quartz among the palygorskite fibres, and detrital micas occur in BER sample (Fig. 6e).

3.3. Palygorskite crystal-chemistry

The chemical compositions obtained by point analysis using AEM allow us to calculate the structural formulae of these palygorskites (Table 2 and Table S1 in supplementary materials). The results obtained show great variability between samples, as well as with respect to the ideal formula.

480
481
482
483

484

485
486
487
488
489

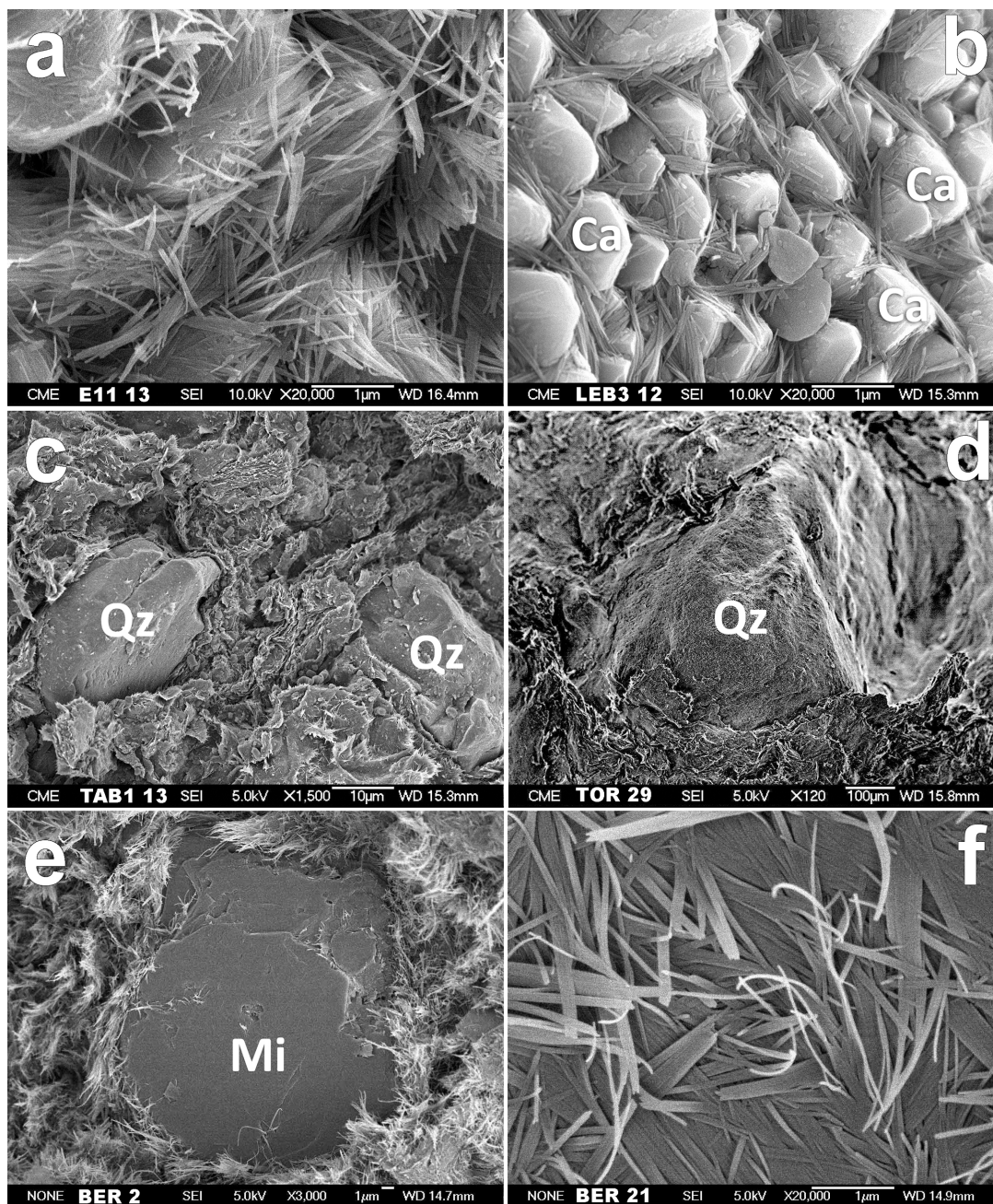


Fig. 6. SEM micrograph. a and b) Palygorskite fibres (samples from ESQ and LEB) grown among carbonate crystals in a close genetic relationship. c and d) Detrital quartz among the palygorskite fibres; e) detrital mica in the BER sample; f) Palygorskite fibres in the BER sample. Ca, calcite; Qz, quartz; Mi, mica.

490 The sample from Nijar (NIJ) is closest in composition to ideal
491 palygorskite. All samples, except TRA, show some
492 tetrahedral substitution of Al for Si ($Si < 8$ pfu).
493

494 Regarding the contents of the octahedral layer, the
495 samples are separated in two clearly different groups:
496 ESQ, TRA, TAB, TOR and PED show a stronger
497 trioctahedral character (sum of octahedral cations > 4 pfu)
498 due to their higher Mg content. These samples are of Type
499 III or *magnesian palygorskites* (according to Suárez &

499 García-Romero, 2011) and therefore correspond to
500 intermediate terms of the sepiolite–palygorskite poly-
501 somatic series. Samples LEB, TEM, BUH, BER, NIJ, SEG
502 and NAV have less than 4 octahedral cations pfu and are
503 subdivided into two additional groups: those classified as
504 Type II, or *ordinary palygorskites*, as previously
505 mentioned, and others classified as Type IV, or *aluminous*
506 *palygorskites* (LEB, BUH, and TEM), according to Suárez
507 & García-Romero (2011).

499
500
501
502
503
504
505
506
507

Table 1. Locations, label, and textural characteristic of the studied palygorskites.

	Location	Label	% palygorskite	Impurities	Fibre length (μm)	Curl
Deposits	Bercimuel (Segovia)	BER	60–80	Q-III-Sm-<Fd	1–10	Curved to straight
	Lebrija (Sevilla)	LEB	45–80	Q-Ca-Sp-Do	<1	Straight
	Nava del Rey (Valladolid)	NAV	75	Q	1–10	Straight
	Tabladillo (Guadalajara)	TAB	30–65	Q-Ca-Sm-Sp	1–10	Curved
	Tembleque (Toledo)	TEM	75–85	Q-Do-<Gy	1–10	Straight
	Torrejón el Rubio (Cáceres)	TOR	75–85	Q-Do-<Ca	1–10	Rigid
Occurrences	Buho (Almería)	BUH	95	Q-Fd	<1	Straight
	Esquivias (Toledo)	ESQ	95	<Q	1–10	Straight
	Níjar (Almería)	NIJ	98	<Ca	$\gg 10$	Curved
	Pedrajas de San Esteban (Valladolid)	PED	70	Ca-Do-<Q	1–10	Curved to straight
	Segovia	SEG	98	<Q	$\gg 10$	Curved
	Los Trancos (Almería)	TRA	100	–	$\gg 10$	Curved

Table 2. Structural formulae obtained from the mean chemical compositions and fitted to 21 negative charges (point analyses and mean chemical compositions from Table S1 in Supplementary Materials).

Sample	Si	$^{\text{IV}}\text{Al}$	$^{\text{VI}}\text{Al}$	Fe^{3+}	Mg	Σ_{oct}	Ca	K	Na
BER	7.88	0.12	1.61	0.40	1.98	3.99	0.05	0.04	0.00
BUH	7.77	0.23	1.87	0.32	1.72	3.91	0.07	0.10	0.00
ESQ	7.93	0.07	1.13	0.19	2.87	4.19	0.05	0.07	0.19
LEB	7.44	0.56	1.59	0.60	1.49	3.68	0.11	0.27	0.00
NAV	7.99	0.01	1.43	0.22	2.25	3.90	0.26	0.02	0.00
NIJ	8.02	–	1.79	0.17	2.02	3.98	0.01	0.01	0.18
PED	7.88	0.12	1.17	0.25	2.83	4.25	0.07	0.05	0.06
SEG	7.91	0.09	2.02	0.05	1.82	3.89	0.07	0.01	0.10
TAB	8.03	–	1.46	0.27	2.40	4.13	0.05	0.12	0.00
TEM	7.43	0.57	1.97	0.49	1.41	3.87	0.11	0.15	0.02
TOR	7.34	0.66	1.30	0.40	2.61	4.31	0.02	0.16	0.12
TRA	8.02	–	1.24	0.15	2.83	4.22	0.05	0.02	0.00

According to Suárez *et al.* (2007), the difference in ionic radius between the octahedral cations produces variations in the d -spacing of some families of lattice planes, such that the content of the octahedral layer can be calculated by using XRD data and the following formulae:

$$^{\text{VI}}\text{Al} = 49.1617 - 7.4401d_{200} \quad (1)$$

$$\text{OV} = 24.0047 - 3.6065d_{200} \quad (2)$$

where OV is the number of vacant octahedral positions. The contents of octahedral Al calculated using formula (1) and those obtained through AEM are compared in Fig. 7. As shown, except for sample PED, there is a very good agreement between both ranges of data.

3.4. Surface properties

Taking into account that the main industrial applications of palygorskite are based on its surface properties, we have studied these features on a representative sample of each deposit. The BET method (Brunauer *et al.*, 1938) using N_2 at 77 K as adsorbate was applied and the specific surface area (SSA), the micropore area, and external area were determined. The results obtained from the analysis of the isotherms of N_2 are given in Table 3. All the isotherms

obtained correspond to type II, according to the IUPAC classification (Thommes *et al.*, 2015), because they do not have limit adsorption at relative pressures close to 1, and they have hysteresis loop of type H3-H4. This indicates that these samples have pores in all ranges of porosity: micro, meso and macropores.

The BET surfaces obtained are very different and range between $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $263 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the PED and ESQ samples, respectively. It is evident that the presence of variable amounts of impurities within the samples influences the final SSA, depending on the content and nature of these impurities. For example, the three samples with higher impurity content (PED, TAB, and NAV) have lower SSA. However, the intrinsic characteristic of palygorskite also greatly influences the final SSA value; as observed in Table 3, there is a large difference in SSA values obtained for samples with similar palygorskite contents. For instance, samples NAV and TOR contain $\sim 75\%$ palygorskite and have SSAs of 40 and $105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively. In the same way, pure or almost pure samples ($>95\%$ of palygorskite), such as BUH, ESQ, NIJ, SEG, and TRA, have SSA values that range between $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $263 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. This variability in SSA was also found in previous studies.

The lowest values of SSA reported for palygorskite are $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (from Jebel Rheouis, Rusmin *et al.*, 2016) and $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (from Hudson, Islem *et al.*, 2016); in these two

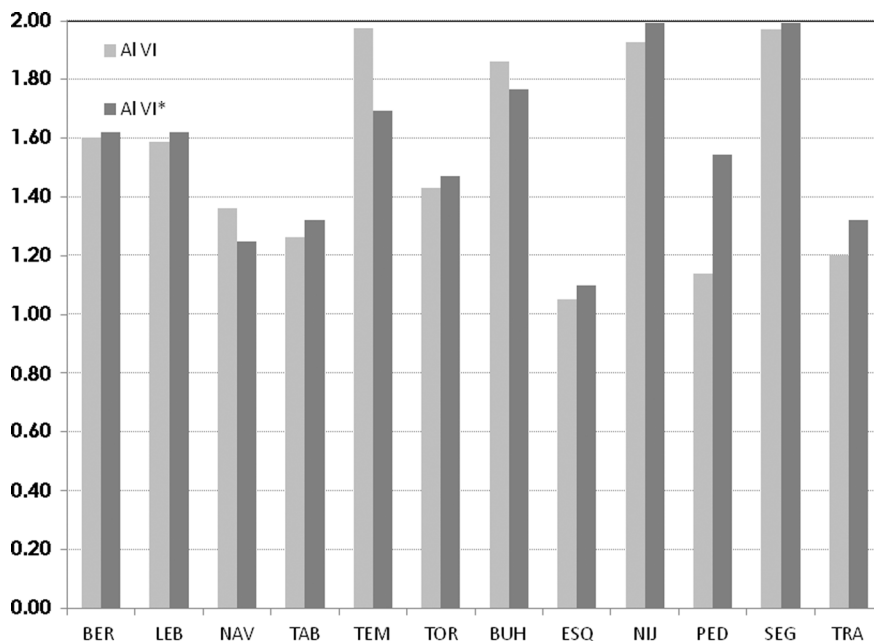


Fig. 7. Number of octahedral Al pfu (*i.e.* per half unit-cell) calculated from AEM data (Al VI) and from XRD data according to formula (1) in text (Al VI*).

cases the palygorskite occurs with dolomite as main impurity. The highest SSA, $268 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, was reported by Rusek *et al.* (2009) for a Russian palygorskite from an unknown locality. Most palygorskites have SSA between 100 and $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. There are many factors that influence the SSA value. The samples can have different impurities, most frequently quartz, feldspar, and carbonates (calcite and dolomite), that do not contribute to the SSA, but also sepiolite and smectites which also can have good surface properties. The texture can also highly influence the surface properties, as shown for sepiolite in a comparative study (Suárez & García-Romero, 2012). In addition to these intrinsic characteristics (impurities and texture) that can differ even for samples from a same deposit, the pre-treatment of the samples (grinding, outgassing, *etc.*) also influences the SSA. For instance, SSA values of palygorskite from Hudson (Australia) vary between $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Rusmin *et al.*, 2016, and Liu *et al.*, 2016, respectively), while palygorskite from Jiangsu (China) vary between $138 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $216 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Shi *et al.*, 2016, and Xu *et al.*, 2011, respectively). Palygorskite from Torrejón (Spain), studied in the present work, has been reported with $146 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Galan, 1996) and $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Lindgreen *et al.*, 2008). The influence of the pre-treatments was shown by Liu *et al.* (2012) who found values between $153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $215 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ depending on the grinding time. In this work all samples have been pre-treated in the same way and therefore the results obtained are comparable and have to be attributed to the mineralogy and texture of the samples.

Consistently with SSA, the micropores surface also varies for palygorskites from different localities; in all samples studied here the microporosity area is lower than

the external area, except for TOR. The highest values of the microporosity, $94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, have been reported for a palygorskite from Anhui, China (Liu *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2015), respectively, both from China. In our samples (Table 3), the highest values of micropores surface correspond to the Mg-palygorskites ESQ ($110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and TRA ($94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The presence of sepiolite polysomes in these samples, an intermediate composition in the polysomatic series (Suárez & García-Romero, 2011, 2013), implies the existence of a certain amount of wider intracrystalline channels, with highest accessibility to the N_2 molecules, and therefore higher structural microporosity. Besides, the microporosity of palygorskite (as well as sepiolite) is not only related to the presence of structural tunnels and channels, but also to the microtexture, as bundles of almost parallel fibres (like TOR and BER samples in Figs. 4e and 6f) have inter-fibre micropores (Suárez & García-Romero, 2012).

4. Final remarks

From the comparative study of the six most important Spanish deposits of palygorskite and six other occurrences it is possible to conclude that:

- they were formed in different geological environments: sedimentary (sedimentation in large Tertiary continental basins), hydrothermal (hydrothermal alteration of volcanic rocks) and also as fault-hosted;
- palygorskite occurs with quartz and carbonates as the main impurities, but feldspars, illite, sepiolite and smectite are also frequent;

589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621

Table 3. Textural data obtained from the N₂ isotherms.

	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{ext} (m ² g ⁻¹)	S _{mic} (m ² g ⁻¹)
BER	168	92	76
BUH	117	97	20
ESQ	263	153	110
LEB	150	123	27
NAV	40	34	6
NIJ	125	78	47
PED	30	26	4
SEG	173	120	53
TAB	52	39	13
TEM	177	149	29
TOR	105	51	54
TRA	251	143	94

623 – the deposits show a great crystal-chemical variability
624 between samples but also with respect to the paly-
625 gorskite ideal formula (ranging from magnesian to
626 aluminous palygorskites), even for deposits of similar
627 geological origin;
628 – texturally, most palygorskites have fibre sizes between 1
630 and 10 μm but those whose origin is linked to
631 hydrothermal events (hydrothermal ambiente or fault-
632 hosted) are much longer, with lengths over 10 μm;
634 – the specific surface areas also greatly vary (range
635 between 30 m² g⁻¹ and 263 m² g⁻¹). The surface
636 properties depend, as logical, on the impurities but
637 they also depend on the texture and crystal-chemistry;
638 – the highest specific surface values correspond to the Mg-
640 rich palygorskite. This is related to the presence of
641 sepiolite polysomes intergrown with palygorskite, since
642 sepiolite channels are wider than palygorskite channels
643 and contribute to a higher microporosity;
644 – considering that the deposits have numerous local
646 heterogeneities depending on the collection site, each
647 sample has its unique features (length, curliness, degree
648 of aggregation and compaction, porosity), which are a
649 consequence of the particular genetic conditions.
650 Consequently, these textural differences provide varia-
651 tions in the physicochemical properties.

652
653 **Acknowledgement:** The authors are very grateful to
654 Selahattin Kadir and an anonymous reviewer for their
655 helpful comments. Financial support for this work was
656 provided by MINECO (CGL2016-77005-R). Javier García-
657 Rivas thanks the MINECO grant (BES-2013-065092).

658 References

659 Akbulut, A. & Kadir, S. (2003): The geology and origin of sepiolite,
660 palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of
661 the Serinhisar-Acıpayam basin, Denizli, SW Turkey. *Clays Clay*
662 *Miner.*, **51**, 279–292.
663 Alvarez, A., (1984): Sepiolite properties and uses. *in*: “Palygor-
664 skite–Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses”. Develop-
665 ments in Sedimentology, A. Singer & E. Galán, eds., Elsevier,
666 New York, 253–287.

Alvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A., Aparicio, P. (2011):
667 Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. *in*:
668 “Developments in Palygorskite-Sepiolite research”. Developments
669 in Clay Science, **3**, E. Galán & A. Singer, eds., Elsevier, New York,
670 281–298.
671 Benayas, J., Pérez Mateos, J., Riba, O. (1960): Asociaciones de
672 minerales detríticos en los sedimentos de la Cuenca del Tajo.
673 *Anales Edaf. Agrobiol.*, **11**, 633–670.
674 Birsoy, R., (2002): Formation of sepiolite-palygorskite and related
675 minerals from solution. *Clays Clay Miner.*, **50**, 736–745.
676 Bradley, W.F. (1940): Structure of attapulgite. *Am. Mineral.*, **25**,
677 405–410.
678 Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938): Adsorption of
679 Gases in Multimolecular Layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**,
680 309–319.
681 Bustillo, M.A. & García-Romero, E. (2003): Arcillas fibrosas
682 anómalas en encostramientos y sedimentos superficiales:
683 características y génesis (Esquivias, Cuenca de Madrid). *Bol.*
684 *Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **42**, 289–297.
685 Callen, R.A. (1977): Late Cainozoic environments of part
686 of northeastern South Australia. *J. Geol. Soc. Aust.*, **100**,
687 151–169.
688 Calvo, J.P., Blanc-Valleron, M.M., Rodríguez-Aranda, J.P., Rouchy,
689 J.M., Sanz, M.E. (1999): Authigenic clay minerals in
690 continental evaporitic environments. *Spec. Publ. Int. Ass.*
691 *Sediment.*, **27**, 129–151.
692 Couture, R.A. (1977): Composition and origin of palygorskite-rich
693 and montmorillonite-rich zeolite containing sediments from the
694 Pacific Ocean. *Chem. Geol.*, **19**, 113–130.
695 Decarreau, A., Sautureau, J.P., Steinberg, M. (1975): Genèse des
696 minéraux argileux du Bartonien moyen du Bassin de Paris. *Bull.*
697 *Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **98**, 142–151.
698 El Prince, A.M., Mashhady, A.S., Aba-Husayn, M.M. (1979): The
699 occurrence of pedogenic palygorskite (attapulgite) in Saudi
700 Arabia. *Soil Sci.*, **128**, 211–218.
701 Eren, E., Kadir, S., Hatipoglu, Z., Gül, M. (2008): Quaternary
702 calcrete development in the Mersin area, southern Turkey.
703 *Turkish J. Earth Sci.*, **17**, 763–784.
704 Estéoule-Choux, J. (1984): Palygorskite in the Tertiary deposits of
705 the Armorican Massif. *in*: “Palygorskite-Sepiolite: Occurrences,
706 Genesis and Uses”. Developments in Sedimentology, A. Singer,
707 E. Galán, eds., Elsevier, New York, 75–82.
708 Fernandez Macarro, B., Armenteros, L., Blanco, J.A. (1988):
709 Procesos de alteración y paleosuelos ligados a la sedimentación
710 miocena del noreste de Segovia, Depresión del Duero. *Acta*
711 *Geol. Hispánica*, **23**, 269–281.
712 Galan, E. (1996): Properties and applications of palygorskite-
713 sepiolite clays. *Clay Miner.*, **31**, 443–453.
714 Galán, E. & Castillo, A. (1984): Sepiolite-palygorskite in Spanish
715 Tertiary basins: genetical patterns in continental environments.
716 *in*: “Palygorskite–Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses”.
717 Developments in Sedimentology, A. Singer, E. Galán, eds.,
718 Elsevier, New York, 87–124.
719 Galán, E. & Ferrero, A. (1982): Palygorskite-sepiolite clays of
720 Lebrija, Southern Spain. *Clays Clay Miner.*, **30**, 191–199.
721 Galán, E. & Pozo, M. (2011): Palygorskite and Sepiolite Deposits in
722 Continental Environments. Description, Genetic Patterns and
723 Sedimentary Settings. *in*: “Developments in Palygorskite–
724 Sepiolite research”. Developments in Clay Science, **3**, E. Galán
725 & A. Singer, eds., Elsevier, New York, 125–173.
726

- Galán, E., Brell, J.M., La Iglesia, A., Robertson, R.H.S. (1975): The Cáceres Palygorskite Deposits, Spain. *in* "1975 International Clay Conference, Mexico". *Applied Publ.*, 91–94.
- García-Romero, E. (1988): Estudio mineralógico y estratigráfico de las arcillas de las facies centrales del Neógeno del borde sur de la Cuenca del Tajo. PhD, Editorial de la Universidad Complutense, Madrid, 441 p.
- (2012): Bentonitas del sureste de la Península Ibérica. Field trip guide. Workshop. Sociedad Española de Arcillas, 48 p.
- García-Romero, E. & Suárez, M. (2010): On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clays Clay Miner.*, **58**, 1–20.
- , — (2013): Sepiolite-palygorskite: Textural study and genetic considerations. *Appl. Clay Sci.*, **86**, 129–144.
- , — (2014): Sepiolite-palygorskite polysomatic series: Oriented aggregation as a crystal growth mechanism in natural environments. *Am. Mineral.*, **99**, 1653–1661.
- García-Romero, E., Suárez, M., Bustillo, M.A. (2004): Characteristics of a Palygorskite in Miocene rocks Madrid Basin (Spain). *Clays Clay Miner.*, **52**, 484–494.
- García-Romero, E., Suárez, M., Oyarzun, R., López-García, J.A., Regueiro, M. (2006): Fault-hosted palygorskite from the Serrata de Nijar deformation zone (SE Spain). *Clays Clay Miner.*, **54**, 324–332.
- Hutton, J.T. & Dixon, J.C. (1981): The chemistry and mineralogy of some South Australian calcretes and associated soft carbonates and their dolomitization. *J. Geol. Soc. Aust.*, **28**, 71–80.
- Islem, C., Kamel, J., Emna, F., Farkher, J., Adel, M. (2016): Use of Tunisian raw clay to remove dye from aqueous solution. *Arab. J. Geosci.*, **9**, 564.
- Jamoussi, F., Ben Aboud, A., López-Galindo, A. (2003): Palygorskite genesis through silicate transformation in Tunisian continental Eocene deposits. *Clay Miner.*, **38**, 187–200.
- Jones, B.F. (1986): Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, **1578**, 291–300.
- Jones, B.F. & Galán, E. (1988): Sepiolite and palygorskite. *in*: "Hydrous Phyllosilicates", *Reviews in Mineralogy*, **19**, Bailey S. W., ed., Mineralogical Society of America, Washington, 631–674.
- Kadir, S., Eren, M., Kūlah, T., Önalgil, N., Cesur, M., Gürel, A. (2014): Genesis of Late Miocene-Pliocene lacustrine palygorskite and calcretes from Kirsehir, Central Anatolia, Turkey. *Clay Miner.*, **49**, 473–494.
- Kaplan, M.Y., Eren, M., Kadir, S., Kapur, S. (2013): Mineralogical, geochemical and isotopic characteristics of Quaternary calcretes in the Adana region, Southern Turkey: Implications on their origin. *Catena*, **101**, 164–177.
- Leguey, S., Pozo, M., Medina, J.A. (1985): Polygenesis of sepiolite and palygorskite in a fluvio-lacustrine environment in the Neogene basin of Madrid. *Acta Petrol. Mineral.*, **29A**, 287–301.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecchi, G., Pochini, A., Linares, J. (1983): Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: a stable isotope study. *Clay Miner.*, **18**, 227–238.
- Lindgreen, H., Geiker, M., Krøyer, H., Springer, N., Skibsted, J. (2008): Microstructure engineering of Portland cement pastes and mortars through addition of ultrafine layer silicates. *Cem. Concr. Comp.*, **30**, 686–699.
- Liu, Y., Wang, W., Wang, A. (2012): Effect of dry grinding on the microstructure of palygorskite and adsorption efficiency for methylene blue. *Powder Technol.*, **225**, 124–129.
- Liu, E., Sarkar, B., Wang, L., Naidu, R. (2016): Copper-complexed clay/poly-acrylic acid composites: Extremely efficient adsorbents of ammonia gas. *Appl. Clay Sci.*, **121–122**, 154–161.
- López-Galindo, A., Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P. (2011): Pharmaceutical and cosmetic uses of fibrous clays. *in*: "Developments in Palygorskite–Sepiolite research". *Developments in Clay Science*, **13**, E. Galán & A. Singer, eds., Elsevier, New York, 290–324.
- Mackenzie, R.C., Wilson, M.J., Mashhdy, A.S. (1984): Origin of palygorskite in some soils of the Arabian Peninsula. *in*: "Palygorskite–Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses". *Developments in Sedimentology*, A. Singer, E. Galán, eds., Elsevier, New York, 177–186.
- Martín Pozas, J.M. (1968): Análisis cuantitativo por difracción de Rayos-X de filosilicatos de la arcilla. Ph.D, Universidad de Granada, Granada.
- Martín Pozas, J.M., Sánchez Camazano, M., Martín Vivaldi, J.L. (1981): La palygorskita de Tabladillo (Guadalajara). *Bol. Geol. Min.*, **92**, 395–402.
- Martínez Lope, M.J., García González, M.T., Molina, E. (1995): Relationships between Geomorphology and Palaeoweatherings on the Hercynian basement in central Spain. A mineralogical and geochemical approach. *Rev. Soc. Geol. España*, **8**, 127–136.
- Millot, G. (1970): *Geology of Clays*. Springer Verlag, Chapman & Hall, London, 429 p.
- Murray, H.H. (2000): Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Appl. Clay Sci.*, **17**, 207–221.
- Murray, H.H., Pozo M., Galán, E. (2011): An Introduction to Palygorskite and Sepiolite Deposits. Location, Geology and Uses. *in*: "Developments in Palygorskite–Sepiolite research". *Developments in Clay Science*, **3**, E. Galán and A. Singer, eds., Elsevier, New York, 85–100.
- Paquet, H. (1970): Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons contrastées. *Mem. Serv. Cart. Geol. Als. Lorr.*, **30**, 206 p.
- Pineda, A., Camarera, Y., Salazar, A. (2007): Memoria de la Hoja nº 427 (Medina del Campo). Mapa Geológico de España E. 1: 50.000 (MAGNA), Segunda Serie, Primera edición. IGME, 75 p.
- Pozo, M., Medina, A., Leguey, S. (1985): Mineralogénesis de palygorskita en la zona central de la Cuenca de Madrid. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, **8**, 271–283.
- Rodas, M., Luque, F.J., Mas, R., Garzón, M.G. (1994): Calcretes, palycretes and silcrettes in the Paleogene detrital sediments of The Duero and Tajo Basins, Central Spain. *Clay Miner.*, **29**, 273–285.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A. (2011): Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. *in*: "Developments in Palygorskite–Sepiolite research". *Developments in Clay Science*, **3**, E. Galán & A. Singer, eds., Elsevier, New York, 293–452.
- Rusek, P., Hubicki Z, Wójcik, G., Debczak, A. (2009): Application of the FT-IR/PAS and DRS methods for studying heavy metal ions sorption on the inorganic sorbents. *Acta Phys. Pol. A.*, **116**, 407–409.
- Rusmin, R., Sarkar, B., Biswas, B., Churchman, J., Liu, Y., Naidu, R. (2016): Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Appl. Clay Sci.*, **134**, 95–102.

- 846 Sautereau, M. & Decarreau, A. (1973): Genèse des minéraux
847 argileux. Géochimie des éléments majeurs, du chrome et du
848 vanadium dans le Bartonien moyen du Bassin de Paris. Thèse
849 3ème cycle, Univ. Paris-sud, Orsay, 79 p.
- 850 Shadfan, H. & Dixon, J.B. (1984): Occurrence of palygorskite in the
851 soils and rocks of the Jordan Valley. *in*: “Palygorskite-Sepiolite:
852 Occurrences, Genesis and Uses”. Developments in Sedimen-
853 tology, A. Singer, E. Galán, eds., Elsevier, New York, 187–198.
- 854 Shi, Y., Yang, Z., Wang, B., An, H., Chen, Z., Cui, H. (2016):
855 Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline
856 hydrochloride using a palygorskite-supported Cu₂O-TiO₂
857 composite. *Appl. Clay Sci.*, **119**, 311–320.
- 858 Singer, A. (1979): Palygorskite in sediments: detrital, diagenetic or
859 neoformed-A critical review. *Geol. Rund.*, **68**, 996–1008.
- 860 Singer, A. (1984): Pedogenic palygorskite in the arid environment.
861 *in*: “Palygorskite–Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses”.
862 Developments in Sedimentology, A. Singer, E. Galán, eds.,
863 Elsevier, New York, 169–177.
- 864 Singer, A. & Norrish, K. (1974): Pedogenic palygorskite
865 occurrences in Australia. *Am. Miner.*, **59**, 508–517.
- 866 Stathopoulou, E.T., Suárez, M., García-Romero, E., Sanchez del
867 Río, M., Kacandes, G.H., Giois, V., Chryssikos, G.D. (2011):
868 Trioctahedral entities in palygorskite: near-infrared evidence
869 for sepiolite-palygorskite polysomatism. *Eur. J. Mineral.*, **23**,
870 567–576.
- 871 Stahr, K., Kühn, K., Trommler, K.-H., Papenfuß, M., Singer, A.
872 (2000): Palygorskite-cemented crusts (palycretes) in Southern
873 Portugal. *Aust. J. Soil Res.*, **38**, 169–188.
- 874 Suárez, M. & García-Romero, E. (2011): Advances in the crystal
875 chemistry of sepiolite and palygorskite. *in*: “Developments in
876 Palygorskite-Sepiolite research”. Developments in Clay Sci-
877 ence, **13**, E. Galán and A. Singer, eds., Elsevier, New York. 33–
878 55.
- 879 Suárez, M. & García-Romero, E. (2012): Variability of the surface
880 properties of sepiolite. *Appl. Clay Sci.*, **67–68**, 72–82.
- 881 —, — (2013): Sepiolite-palygorskite: a continuous polysomatic
882 series. *Clays Clay Miner.*, **61**, 461–472.
- 883 Suárez, M., Armenteros, I., Navarrete, J., Martín Pozas, J.M. (1989):
884 El yacimiento de palygorskita de Bercimuel (Segovia, Spain).
885 Génesis y propiedades tecnológicas. *Stv. Geol. Salmant.*, **26**, 27–
886 46.
- 887 Suárez, M., Elsass, F., Robert, M., Martín Pozas, J.M. (1994):
888 Evidence of a precursor in the neoformation of palygorskite:
889 New data by analytical electron microscopy. *Clay Miner.*, **29**,
890 255–264.
- 891 Suárez, M., Flores, L., Martín Pozas, J.M. (1995): Mineralogical
892 data for palygorskite from Bercimuel (Segovia, Spain). *Clay*
893 *Miner.*, **30**, 161–266.
- Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez del Río, M., Martinetto, P.,
Dooryhée, E. (2007): The effect of trioctahedral cations
on the dimensions of the palygorskite cell. *Clay Miner.*, **42**,
287–297.
- Tazaki, K., Fyfe, W.S., Heath, G.R. (1986): Palygorskite formed on
montmorillonite in North Pacific deep-sea sediments. *Appl.*
Clay Sci., **6**, 197–216.
- Tazaki, K., Fyfe, W.S., Tsuji, M., Katayama, K. (1987): TEM
Observations of the smectite-to palygorskite transition in deep
Pacific sediments. *Appl. Clay Sci.*, **2**, 233–240.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-
Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015): Physisorption
of gases, with special reference to the evaluation of surface area
and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure App.*
Chem., **87**, 1051–167.
- Trauth, N. (1977): Argiles évaporitiques dans la sédimentation
carbonatée et épicontinentale tertiaire: Bassin de Paris,
Mormoiron et Salenelles (France), Ibel Ghassoul (Maroc).
Sciences Géologiques. Mémoires, **49**, 195 p.
- Velde, B. (1985): Clay minerals: a physico-chemical explanation of
their occurrences. *in*: “Developments in Sedimentology”, **40**,
Elsevier, New York, 187–198.
- Wang, W., Wang, F., Kang, Y., Wang, A. (2015): Nanoscale dispersion
crystal bundles of palygorskite by associated modification with
phytic acid and high-pressure homogenization for enhanced
colloidal properties. *Powder Technol.*, **269**, 85–92.
- Watts, N.L. (1976): Paleopedogenic palygorskite from the basal Permo-
Triassic of northwest Scotland. *Am. Mineral.*, **61**, 299–302.
- (1980): Quaternary pedogenic palygorskite from the Kalahari
(South Africa): mineralogy, genesis and diagenesis. *Sedimen-*
tology, **27**, 661–686.
- Weaver, C.E. & Beck, K.C. (1977): Miocene of the S.E. United
States: a model for chemical sedimentation in a peri-marine
environment. *Sediment. Geol.*, **17**, 1–234.
- Webster, D.M. & Jones, B.F. (1994): Paleoenvironmental implica-
tions of lacustrine clay minerals from the Double Lakes
Formation, Southern High Plains, Texas. *in*: “Sedimentology
and Geochemistry of Modern and Ancient Saline Lakes”,
Renault, R.W., Last, W.M., eds., SEPM Special Publication,
Tulsa, **50**, 159–168.
- Xu, J., Zhang, J., Wang, Q., Wang, A. (2011): Disaggregation of
palygorskite crystal bundles via high-pressure homogeneiza-
tion. *Appl. Clay Sci.*, **54**, 118–123.
- Yaalon, D.H. & Wieder, M. (1976): Pedogenic palygorskite in some
arid brown (calciorthid) soils of Israel. *Clay Miner.*, **11**, 73–80.

Received 30 January 2017

Modified version received 17 April 2017

Accepted 20 February 2018

7. ANEXOS

Elemento	Zr µg/g	Nb µg/g	Hf µg/g	Ta µg/g	Tl µg/g	Th µg/g	U µg/g
Límite Detección	1	0.2	0.1	0.01	0.05	0.05	0.01
ESB 1	60	9.8	1.4	1.26	0.68	10	11.6
ESB 2	81	13.5	2.1	1.72	0.73	13	12.8
ESB 3	84	14.4	2.3	1.79	0.77	13.6	11.9
ESB 4	74	6.6	2	0.94	0.47	7.99	17.1
ESB 5	49	4.1	1.3	0.49	0.21	4.07	21.2
ESB 6	90	12.5	2.3	1.46	0.74	13.7	23.5
ESB 7	19	3	0.6	0.31	0.18	2.91	16.1
ESB 8	93	13.8	2.3	1.61	0.91	13.9	21.4
ESB 9	24	3.1	0.6	0.33	0.27	3.36	26.9
ESB 10	87	20.6	2.5	2.52	1.18	20.2	25
ESB 11	185	24.2	5.1	2.97	1.14	24.8	12.8
ESB 12	105	23.5	3.1	2.6	1.17	21.3	16.9
ESB 13	6	1.1	0.2	0.06	0.13	0.53	2.08
ESB 14	190	28.1	4.6	3.16	1.04	24.8	14.9
ESB 15	262	8.4	6.8	1.13	1.09	18.5	4
ESB 16	1115	11.6	26.6	1.59	1.07	68.5	11.8
ESB 17	392	26.6	9.8	3.03	1.15	35.9	16.6
ESB 18	406	9.4	9.9	1.19	1.03	21.2	5.56
ESB 19	65	9.7	2.3	1.1	0.64	10	28.3
ESB 20	24	3.6	0.8	0.38	0.23	3.62	31.3
ESB 21	96	25.3	2.9	3.03	1.42	23.1	25.6
ESB 22	265	25.8	6.9	3.12	1.99	27	19.2
ESB 23	377	10.2	9.3	1.39	1.36	25.6	6.66
ESB 24	454	17.2	11.4	2.1	1.18	29.6	8.98
ESB 25	120	3.2	3.4	0.38	0.33	8.3	28.6
ESB 26	102	22.8	3.2	2.69	1.08	20.6	10.4
ESB 27	203	24.6	5.3	2.89	1.22	22.9	8.42
ESB 28	456	8.9	10.1	1.21	0.99	26.8	5.42
RESB3	62	7.1	2	0.89	0.21	7.54	13.5
RESB6	50	3.6	1.5	0.55	0.22	5.2	15.8
RESB11	41	3.5	1.3	0.51	0.16	4.33	13.4

Elemento	Sc µg/g	V µg/g	Cr µg/g	Co µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g
Límite Detección	1	5	20	1	20	10	30
ESB 1	8	76	40	6	< 20	10	60
ESB 2	10	84	50	8	< 20	10	80
ESB 3	11	72	50	8	< 20	10	70
ESB 4	6	80	40	7	< 20	10	50
ESB 5	3	64	30	3	< 20	< 10	30
ESB 6	11	104	60	8	< 20	30	100
ESB 7	3	25	30	< 1	< 20	10	< 30
ESB 8	14	118	60	10	20	30	110
ESB 9	3	27	30	4	< 20	10	< 30
ESB 10	16	89	60	12	< 20	30	120
ESB 11	17	79	60	15	< 20	30	110
ESB 12	18	96	70	20	20	20	140
ESB 13	< 1	< 5	20	< 1	< 20	< 10	< 30
ESB 14	19	72	70	12	< 20	20	110
ESB 15	6	29	40	5	< 20	< 10	50
ESB 16	9	41	50	6	< 20	10	60
ESB 17	18	69	70	10	< 20	20	90
ESB 18	7	32	50	5	< 20	< 10	50
ESB 19	9	72	50	9	20	20	80
ESB 20	3	28	30	1	< 20	10	30
ESB 21	20	75	70	13	< 20	30	140
ESB 22	18	87	70	14	< 20	30	120
ESB 23	8	39	50	8	< 20	10	60
ESB 24	13	51	50	10	< 20	< 10	80
ESB 25	2	28	30	< 1	< 20	20	< 30
ESB 26	17	114	70	13	< 20	30	110
ESB 27	18	106	70	13	20	10	120
ESB 28	8	39	40	5	< 20	< 10	50
RESB3	6	74	40	4	< 20	< 10	40
RESB6	4	76	40	6	< 20	< 10	30
RESB11	3	65	40	6	< 20	< 10	< 30

Elemento	Rb µg/g	Sr µg/g	Cs µg/g	Ba µg/g	Pb µg/g
Límite Detección	1	2	0.1	3	5
ESB 1	113	264	8.6	190	6
ESB 2	144	276	11.2	243	7
ESB 3	141	261	11.2	180	14
ESB 4	78	298	6.1	95	20
ESB 5	43	245	3.2	131	6
ESB 6	152	339	12.3	234	40
ESB 7	32	493	2.5	470	7
ESB 8	167	332	13.8	243	34
ESB 9	36	524	2.9	66	11
ESB 10	205	278	16.8	242	29
ESB 11	219	181	17.6	323	24
ESB 12	223	217	18.3	314	27
ESB 13	4	1622	0.3	19	< 5
ESB 14	232	569	18.6	335	20
ESB 15	206	264	9.9	484	25
ESB 16	195	326	10.9	427	22
ESB 17	221	206	17	345	10
ESB 18	180	187	9.5	430	21
ESB 19	114	431	9.2	181	29
ESB 20	37	651	3.1	78	8
ESB 21	232	202	20	294	22
ESB 22	228	190	18.2	355	28
ESB 23	207	157	11.4	455	33
ESB 24	197	168	13.5	448	19
ESB 25	50	778	2.6	132	18
ESB 26	220	256	18	278	30
ESB 27	234	241	18.7	340	24
ESB 28	189	151	9.8	505	22
RESB3	74	240	5.8	144	7
RESB6	47	229	3.6	61	12
RESB11	41	275	3.2	52	19

Elemento	La µg/g	Ce µg/g	Pr µg/g	Nd µg/g	Sm µg/g	Eu µg/g	Gd µg/g	Tb µg/g	Dy µg/g	Ho µg/g	Er µg/g	Tm µg/g	Yb µg/g	Lu µg/g
Límite Detección	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.002
ESB 1	23	50.2	5.77	21.7	4.55	0.639	3.73	0.6	3.25	0.59	1.54	0.217	1.34	0.194
ESB 2	29.8	64.3	7.31	27.8	6.01	0.833	4.97	0.84	4.49	0.81	2.16	0.297	1.98	0.275
ESB 3	29.5	63.7	7.34	27.6	6.04	0.757	5.01	0.8	4.35	0.8	2.18	0.307	1.92	0.281
ESB 4	18.3	39.3	4.52	16.7	3.59	0.475	2.72	0.43	2.5	0.47	1.21	0.184	1.2	0.185
ESB 5	9.65	20.4	2.47	9.11	2.06	0.276	1.87	0.3	1.91	0.39	1.06	0.168	1.08	0.155
ESB 6	28.9	59.2	7.22	27.4	6.09	0.861	4.61	0.74	4.14	0.76	2.05	0.288	1.94	0.279
ESB 7	12	25.5	2.72	10.4	2.23	0.373	2.05	0.33	1.88	0.36	0.95	0.14	0.83	0.125
ESB 8	26.6	49.2	6.52	24.4	5.16	0.741	3.96	0.62	3.44	0.61	1.66	0.243	1.48	0.232
ESB 9	15.4	39.5	3.61	14.1	3.25	0.504	3.01	0.5	2.99	0.56	1.56	0.219	1.42	0.202
ESB 10	37.9	71.8	9.66	35.4	7.54	1.01	5.85	0.96	5.13	0.9	2.39	0.342	2.27	0.327
ESB 11	55.1	119	13.6	51.2	11.1	1.44	9.13	1.46	8.49	1.54	4.28	0.608	3.98	0.577
ESB 12	47.6	104	11.8	44.2	9.26	1.27	7.84	1.24	6.67	1.24	3.25	0.471	3.03	0.419
ESB 13	3.52	7.28	0.68	2.71	0.79	0.163	1.03	0.2	1.32	0.29	0.84	0.123	0.71	0.107
ESB 14	42.8	86	10.9	41.5	9	1.15	7.55	1.22	7.08	1.34	3.76	0.559	3.59	0.534
ESB 15	39.1	77	8.76	31.6	6.15	0.854	4.57	0.73	4.13	0.79	2.38	0.355	2.39	0.382
ESB 16	136	280	32.5	116	20.9	1.29	15.1	2.26	12.7	2.46	7.35	1.11	7.84	1.22
ESB 17	43.9	83.1	12	49.5	11.4	1.37	9.31	1.47	8.18	1.5	4.28	0.633	4.31	0.656
ESB 18	42.5	90.1	10.7	40.2	8.28	1	6.95	1.17	6.74	1.31	3.95	0.606	3.86	0.602
ESB 19	23.9	50.7	5.95	22.1	4.92	0.722	4.16	0.65	3.62	0.63	1.69	0.261	1.58	0.232
ESB 20	14	27.9	2.87	11.8	2.61	0.414	2.5	0.43	2.49	0.52	1.47	0.206	1.27	0.191
ESB 21	54.6	128	14.9	57	12.8	1.68	10	1.6	9.01	1.55	4.19	0.575	3.86	0.538
ESB 22	56	124	14.4	53.9	11.7	1.36	9.47	1.51	8.53	1.56	4.29	0.654	4.11	0.626
ESB 23	54	114	13.1	48.9	9.96	1.03	8.56	1.31	7.6	1.51	4.13	0.624	4.14	0.64
ESB 24	59.4	124	14.4	54.7	11.2	1.2	9.35	1.53	8.97	1.7	4.84	0.732	5.06	0.757
ESB 25	21.3	44.4	4.9	18.6	3.92	0.479	3.36	0.57	3.46	0.66	1.84	0.283	1.8	0.268
ESB 26	45.5	96.1	11.4	42.9	9.23	1.25	7.85	1.28	7.2	1.35	3.68	0.525	3.38	0.487
ESB 27	49.6	105	12.4	45.9	10	1.23	8.06	1.37	7.52	1.42	3.96	0.584	3.91	0.564
ESB 28	52.4	108	12.7	47.3	9.67	0.96	7.69	1.22	7.24	1.42	4.12	0.637	4.38	0.694
RESB3	16.8	36.1	4.16	15.3	3.34	0.452	2.62	0.43	2.29	0.42	1.18	0.171	1.1	0.168
RESB6	11.1	24	2.71	10.2	2.1	0.286	1.63	0.28	1.63	0.3	0.79	0.118	0.74	0.122
RESB11	9.73	21.4	2.39	9.42	1.79	0.247	1.54	0.25	1.4	0.26	0.76	0.111	0.72	0.119

Elemento	Be μg/g	Ga μg/g	Ge μg/g	As μg/g	Y μg/g	Mo μg/g	Ag μg/g	In μg/g	Sn μg/g	Sb μg/g	W μg/g	Bi μg/g
Límite Detección	1	1	0.5	5	0.5	2	0.5	0.1	1	0.2	0.5	0.1
ESB 1	3	15	1.1	27	16.3	< 2	< 0.5	< 0.1	7	1.1	5.3	0.3
ESB 2	4	19	1.6	26	23.1	< 2	0.5	0.1	8	1	7.4	0.3
ESB 3	4	19	1.4	25	22.5	< 2	0.5	0.1	9	1	7.9	0.5
ESB 4	2	11	0.9	16	12.9	2	< 0.5	< 0.1	4	1	4.1	< 0.1
ESB 5	1	6	0.6	8	10.7	< 2	< 0.5	< 0.1	2	1	2.2	< 0.1
ESB 6	4	22	1.3	29	21.4	3	0.5	0.1	9	2	6	0.4
ESB 7	1	5	< 0.5	11	11.1	< 2	< 0.5	< 0.1	2	1.3	1.9	< 0.1
ESB 8	5	24	1.4	23	17.3	3	0.6	0.2	10	1.9	6.8	0.3
ESB 9	1	6	< 0.5	35	16.3	14	< 0.5	< 0.1	2	1.1	2.4	< 0.1
ESB 10	6	30	1.8	158	25.4	66	0.5	0.2	13	2.4	9.9	1
ESB 11	7	30	2	19	44.3	5	0.7	0.2	14	0.9	7.4	1
ESB 12	6	32	1.9	27	34.9	17	0.5	0.2	14	1.1	7.9	0.9
ESB 13	< 1	< 1	< 0.5	< 5	9.5	< 2	< 0.5	< 0.1	< 1	0.6	0.9	< 0.1
ESB 14	6	32	2.2	10	39.4	8	0.7	0.2	15	0.7	7.6	1
ESB 15	4	20	1.9	28	24	< 2	0.8	< 0.1	6	0.7	2.2	0.3
ESB 16	5	22	2.1	11	73.4	3	2.9	0.1	8	0.6	3.1	0.4
ESB 17	6	31	2.1	13	41.6	6	1.3	0.2	15	0.8	7.9	0.7
ESB 18	5	19	1.8	21	40.8	2	1.2	< 0.1	6	0.7	3.1	0.3
ESB 19	4	18	1	98	18.7	48	< 0.5	< 0.1	6	1.9	4.8	0.5
ESB 20	2	6	< 0.5	40	19.4	56	< 0.5	< 0.1	2	0.9	1.8	< 0.1
ESB 21	8	34	2.2	17	42.7	43	< 0.5	0.2	16	0.8	7.7	0.5
ESB 22	6	30	2.4	70	46	16	0.9	0.2	15	1.1	6.6	1
ESB 23	5	20	2	26	44.7	2	1.2	< 0.1	7	0.7	2.1	0.3
ESB 24	6	24	2.2	15	51.9	< 2	1.3	0.1	10	0.7	4.7	0.8
ESB 25	2	6	0.7	26	21.1	3	0.6	< 0.1	2	1	1.8	< 0.1
ESB 26	7	31	2.3	92	39.1	4	0.6	0.2	14	1.8	7.8	1.1
ESB 27	7	31	2.3	28	41.6	< 2	0.8	0.2	15	1.5	7	1
ESB 28	4	19	2.1	< 5	43.7	< 2	1.3	< 0.1	6	0.6	2.4	0.3
RESB3	3	11	0.9	11	12.5	< 2	< 0.5	< 0.1	4	0.8	5.1	< 0.1
RESB6	2	7	0.8	15	8.5	4	< 0.5	< 0.1	3	0.9	3	< 0.1
RESB11	1	6	0.6	9	7.7	2	< 0.5	< 0.1	2	0.7	3.2	< 0.1

Alcanos	c15 µg/g	c16 µg/g	c17 µg/g	c18 µg/g	c19 µg/g	c20 µg/g	c21 µg/g	c22 µg/g	c23 µg/g	c24 µg/g	c25 µg/g	c26 µg/g
ESB1	0.00	0.00	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.09	0.08	0.17	0.09
ESB2	0.00	0.01	0.02	0.05	0.07	0.10	0.17	0.18	0.20	0.17	0.36	0.14
ESB3	0.00	0.00	0.11	0.15	0.20	0.27	0.38	0.37	0.46	0.34	0.70	0.42
ESB4	0.00	0.00	0.07	0.10	0.13	0.22	0.53	0.58	1.14	0.82	2.45	1.48
ESB5	0.00	0.02	0.04	0.07	0.09	0.17	0.30	0.34	0.60	0.48	1.86	0.77
ESB6	0.00	0.00	0.06	0.08	0.11	0.13	0.29	0.19	0.29	0.19	0.39	0.20
ESB7	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.07	0.05	0.11	0.10	0.28	0.15
ESB8	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.06	0.05	0.13	0.10	0.29	0.15
ESB9	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.06	0.03	0.15	0.06
ESB10	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.08	0.04
ESB11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05	0.01
ESB12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.07	0.02
ESB13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
ESB14	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01
ESB15	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01
ESB16	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.05	0.03
ESB17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01
ESB18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
ESB19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.15	0.02
ESB20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.07	0.02
ESB21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.01	0.01	0.05	0.01
ESB22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01
ESB23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.01
ESB24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
ESB25	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01
ESB26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.09	0.04
ESB27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
ESB28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.07	0.01
RESB3	0.00	0.00	0.27	0.00	0.61	0.78	1.24	1.40	2.16	1.84	4.93	2.21
RESB6	0.00	0.00	0.39	0.00	0.77	0.93	1.57	1.72	3.03	1.92	7.35	3.00
RESB11	0.00	0.00	0.25	0.00	0.43	0.57	0.92	1.04	1.46	0.97	3.87	1.60

Alcanos	c27 µg/g	c28 µg/g	c29 µg/g	c30 µg/g	c31 µg/g	c32 µg/g	c33 µg/g	c34 µg/g	c35 µg/g	c36 µg/g	Suma µg/g
ESB1	0.20	0.08	0.19	0.04	0.19	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	1.44
ESB2	0.31	0.11	0.28	0.05	0.21	0.00	0.04	0.21	0.00	0.04	2.73
ESB3	0.96	0.26	0.75	0.15	0.43	0.02	0.06	0.43	0.02	0.06	6.54
ESB4	5.42	1.50	6.88	0.98	6.90	0.34	1.57	6.90	0.34	1.57	39.93
ESB5	2.81	0.55	1.69	0.21	1.16	0.05	0.26	1.16	0.05	0.26	12.93
ESB6	0.47	0.17	0.37	0.11	0.27	0.03	0.06	0.27	0.03	0.06	3.79
ESB7	0.46	0.16	0.38	0.11	0.34	0.04	0.10	0.02	0.01	0.00	2.46
ESB8	0.47	0.18	0.39	0.13	0.41	0.03	0.12	0.00	0.00	0.00	2.57
ESB9	0.20	0.06	0.19	0.06	0.23	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	1.26
ESB10	0.10	0.05	0.15	0.03	0.21	0.02	0.08	0.00	0.00	0.00	0.80
ESB11	0.03	0.02	0.06	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25
ESB12	0.07	0.03	0.08	0.02	0.07	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.42
ESB13	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.09
ESB14	0.02	0.01	0.03	0.01	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.17
ESB15	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.20
ESB16	0.05	0.08	0.15	0.21	0.28	0.25	0.19	0.14	0.07	0.05	1.58
ESB17	0.04	0.02	0.07	0.02	0.08	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.32
ESB18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
ESB19	0.05	0.02	0.04	0.02	0.06	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.46
ESB20	0.07	0.02	0.07	0.02	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.39
ESB21	0.25	0.31	0.84	0.01	0.48	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	2.21
ESB22	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.16
ESB23	0.01	0.01	0.04	0.03	0.06	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.32
ESB24	0.03	0.02	0.05	0.02	0.06	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.26
ESB25	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
ESB26	0.11	0.06	0.18	0.04	0.20	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.82
ESB27	0.02	0.01	0.04	0.01	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19
ESB28	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
RESB3	7.39	2.03	10.99	1.31	8.60	0.53	1.73	0.00	0.00	0.00	48.01
RESB6	12.75	3.32	18.45	3.20	17.31	0.93	3.07	0.00	0.00	0.00	79.72
RESB11	6.00	1.56	6.68	0.94	7.31	0.28	1.34	0.00	0.00	0.00	35.25

Ácidos alcanoicos	c12 µg/g	c13 µg/g	c14 µg/g	c15 µg/g	c16 µg/g	c17 µg/g	c18 µg/g	c19 µg/g	c20 µg/g	c21 µg/g	c22 µg/g	c23 µg/g
ESB1	0.00	0.00	0.05	0.04	0.73	0.07	0.40	0.05	0.11	0.09	0.31	0.17
ESB2	0.04	0.01	0.05	0.04	0.67	0.08	0.35	0.08	0.12	0.10	0.24	0.15
ESB3	0.44	0.01	0.10	0.27	1.24	0.24	0.70	0.28	0.44	0.48	1.50	1.01
ESB4	0.15	0.03	0.11	0.08	1.31	0.11	0.76	0.28	0.56	0.59	1.50	1.49
ESB5	0.07	0.01	0.06	0.04	0.72	0.06	0.39	0.10	0.22	0.24	0.77	0.65
ESB6	0.38	0.01	0.07	0.07	0.93	0.21	0.63	0.38	0.41	0.38	0.77	0.48
ESB7	0.00	0.00	0.04	0.04	0.51	0.02	0.18	0.05	0.08	0.08	0.19	0.14
ESB8	0.00	0.00	0.08	0.06	0.88	0.04	0.35	0.02	0.07	0.08	0.35	0.26
ESB9	0.00	0.00	0.05	0.03	0.54	0.02	0.28	0.01	0.03	0.02	0.08	0.03
ESB10	0.00	0.00	0.10	0.06	0.87	0.03	0.30	0.01	0.03	0.01	0.10	0.06
ESB11	0.00	0.00	0.03	0.02	0.46	0.02	0.15	0.00	0.01	0.01	0.05	0.02
ESB12	0.00	0.00	0.07	0.05	0.49	0.02	0.15	0.01	0.02	0.01	0.06	0.03
ESB13	0.00	0.00	0.01	0.04	0.09	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
ESB14	0.00	0.00	0.04	0.03	0.36	0.01	0.11	0.00	0.01	0.00	0.06	0.02
ESB15	0.00	0.00	0.01	0.01	0.14	0.01	0.05	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01
ESB16	0.00	0.00	0.01	0.01	0.16	0.01	0.08	0.00	0.03	0.00	0.03	0.01
ESB17	0.00	0.00	0.02	0.01	0.25	0.01	0.10	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01
ESB18	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
ESB19	0.00	0.00	0.06	0.04	0.78	0.03	0.30	0.01	0.03	0.02	0.13	0.03
ESB20	0.00	0.00	0.05	0.04	1.30	0.05	0.37	0.01	0.04	0.02	0.18	0.04
ESB21	0.00	0.00	0.12	0.07	1.15	0.04	0.38	0.00	0.03	0.01	0.12	0.04
ESB22	0.00	0.00	0.05	0.05	0.63	0.02	0.23	0.00	0.03	0.01	0.08	0.01
ESB23	0.00	0.00	0.02	0.01	0.20	0.01	0.08	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00
ESB24	0.00	0.00	0.13	0.08	1.20	0.04	0.37	0.00	0.04	0.01	0.12	0.03
ESB25	0.00	0.00	0.02	0.01	0.18	0.01	0.06	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01
ESB26	0.00	0.00	0.13	0.07	1.28	0.05	0.46	0.01	0.06	0.04	0.32	0.14
ESB27	0.00	0.00	0.13	0.08	1.10	0.04	0.36	0.01	0.03	0.01	0.11	0.03
ESB28	0.00	0.00	0.01	0.00	0.11	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
RESB3	0.00	0.00	0.31	0.41	2.45	0.52	1.67	0.86	1.32	1.40	3.22	3.29
RESB6	0.00	0.00	0.32	0.34	3.14	0.50	2.08	1.13	1.91	2.13	6.34	5.88
RESB11	0.00	0.00	0.22	0.25	2.07	0.53	1.46	0.74	1.24	1.20	2.87	2.10

Ácidos alcanoicos	c24 µg/g	c25 µg/g	c26 µg/g	c27 µg/g	c28 µg/g	c29 µg/g	c30 µg/g	c31 µg/g	c32 µg/g	c33 µg/g	Suma µg/g
ESB1	0.30	0.29	0.28	0.13	0.28	0.05	0.08	0.01	0.01	0.00	3.46
ESB2	0.24	0.17	0.17	0.10	0.15	0.04	0.06	0.01	0.02	0.00	2.86
ESB3	1.69	1.48	1.47	0.66	1.31	0.23	0.41	0.05	0.09	0.10	14.19
ESB4	3.72	3.83	5.91	4.12	9.80	2.87	5.29	1.05	1.85	0.16	45.58
ESB5	1.38	1.55	2.08	1.14	2.96	0.45	0.86	0.13	0.22	0.02	14.15
ESB6	0.70	0.77	0.64	0.27	0.59	0.11	0.18	0.05	0.06	0.02	8.11
ESB7	0.25	0.20	0.35	0.12	0.36	0.05	0.09	0.02	0.02	0.00	2.78
ESB8	0.54	0.79	1.03	0.50	1.54	0.26	0.49	0.10	0.14	0.03	7.60
ESB9	0.05	0.07	0.08	0.03	0.12	0.02	0.05	0.01	0.01	0.00	1.51
ESB10	0.21	0.22	0.31	0.12	0.36	0.07	0.15	0.02	0.04	0.00	3.07
ESB11	0.04	0.09	0.07	0.02	0.08	0.01	0.04	0.00	0.01	0.00	1.13
ESB12	0.10	0.09	0.15	0.05	0.14	0.03	0.05	0.01	0.01	0.00	1.52
ESB13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18
ESB14	0.04	0.04	0.05	0.02	0.05	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.87
ESB15	0.03	0.04	0.07	0.01	0.06	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.52
ESB16	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.46
ESB17	0.03	0.01	0.06	0.01	0.06	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.67
ESB18	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
ESB19	0.07	0.15	0.13	0.05	0.19	0.02	0.05	0.01	0.02	0.00	2.13
ESB20	0.09	0.13	0.12	0.04	0.16	0.02	0.04	0.00	0.01	0.00	2.74
ESB21	0.10	0.15	0.12	0.05	0.11	0.02	0.04	0.00	0.01	0.00	2.59
ESB22	0.04	0.03	0.06	0.02	0.05	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	1.33
ESB23	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.44
ESB24	0.08	0.18	0.06	0.02	0.08	0.01	0.04	0.00	0.01	0.00	2.50
ESB25	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.43
ESB26	0.39	0.65	0.58	0.22	0.64	0.13	0.31	0.05	0.10	0.00	5.62
ESB27	0.09	0.09	0.13	0.04	0.11	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	2.38
ESB28	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.26
RESB3	6.47	4.46	6.37	3.70	6.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	43.02
RESB6	11.91	7.24	11.16	6.50	13.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	73.84
RESB11	3.19	1.72	2.38	1.08	2.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	23.34

Muestra	Coordenadas UTM (Zona 30)		Muestra	Coordenadas UTM (Zona 30)	
TES8	434771.26 m E	4435814.50 m N	TES29	433133.28 m E	4434393.50 m N
TES9	434639.29 m E	4435838.54 m N	TES30	432961.26 m E	4434484.86 m N
TES10	434586.40 m E	4435831.50 m N	TES31	432766.28 m E	4434526.51 m N
TES11	434482.28 m E	4435842.37 m N	TES32	432631.28 m E	4434574.51 m N
TES12	434406.19 m E	4435838.50 m N	TES33	432464.28 m E	4434610.51 m N
TES13	434301.29 m E	4435814.64 m N	TES34	432256.28 m E	4434684.51 m N
TES14	434122.28 m E	4435748.50 m N	TES35	432011.28 m E	4434601.51 m N
TES15	433907.28 m E	4435720.50 m N	TES36	431763.27 m E	4434586.51 m N
TES16	433635.28 m E	4435793.50 m N	TES37	431526.89 m E	4434565.09 m N
TES17	433432.28 m E	4435816.50 m N	TES38	431374.72 m E	4434553.08 m N
TES18	433111.28 m E	4435835.51 m N	TES39	431232.27 m E	4434608.51 m N
TES19	432926.90 m E	4435990.93 m N	TES40	430934.27 m E	4434751.52 m N
TES20	432510.05 m E	4436237.27 m N	TES41	430704.27 m E	4434851.52 m N
TES21	432233.28 m E	4436248.52 m N	TES42	430367.27 m E	4435030.52 m N
TES22	432085.28 m E	4436387.51 m N	TES43	430119.27 m E	4435199.52 m N
TES23	431971.28 m E	4436473.51 m N	TES44	429993.27 m E	4435354.52 m N
TES24	434108.28 m E	4434649.50 m N	TES45	429639.27 m E	4435503.52 m N
TES25	433954.28 m E	4434330.50 m N	TES46	429455.27 m E	4435669.52 m N
TES26	433775.28 m E	4434352.50 m N	TES47	429302.27 m E	4435729.53 m N
TES27	433520.28 m E	4434356.50 m N	TES48	429137.27 m E	4435814.53 m N
TES28	433276.28 m E	4434374.50 m N			