

PRESENCIA, DISTRIBUCION Y EVOLUCION DE PALIGORSKITA EN SUELOS SOBRE SEDIMENTOS TERCIARIOS DE LA CUENCA DEL DUERO

M. A. Vicente y M. Sánchez Camazano

Centro de Edafología y Biología Aplicada. C.S.I.C., Apdo. 257. Salamanca.

ABSTRACT. — Palygorskite distribution and evolution in the clay fraction of nine soil profiles developed from Tertiary sediments of the Duero Basin, have been studied. The mineral encountered in clay fraction, studied adopting XRD, DTA and TEM techniques, are illite as predominant component, low quantities of kaolinite, medium or low amounts of smectite and palygorskite. Palygorskite contents were observed to be higher in the subsoil than the top soil and, in Ap horizons, it lacks or is observed only in very small quantities. The amount of smectite increases when palygorskite content decreases, but in some of the Ap horizons, the amount of smectite also decreases by destruction process and or washing of it to accumulation horizons.

RESUMEN. — Se estudia la distribución y evolución de paligorskita en la fracción arcilla de nueve perfiles de suelos desarrollados sobre sedimentos y rocas sedimentarias en el terciario de la cuenca del Duero. La fracción arcilla, estudiada empleando las técnicas de difracción de rayos-X, ATD y MET, está compuesta de illita como mineral dominante, acompañada de pequeñas proporciones de caolinita y medias o bajas de esmectita. La paligorskita, más abundante en los horizontes subsuperficiales, disminuye al ascender en los perfiles, disminución que suele ir acompañada por un aumento en la propor-

ción de esmectita. En los horizontes antrópicos desaparece o sufre una fuerte disminución el contenido en paligorskita y en algunos disminuye notablemente el contenido en esmectita debido a un proceso de destrucción y/o lavado de la misma hacia horizontes de acumulación.

Introducción

La paligorskita en suelos puede ser heredada del material originario sobre el que éstos se han desarrollado o tener origen edafogenético, bien formada a partir de otros silicatos o precipitada directamente de la solución del suelo (neoformada).

La primitiva idea de que este mineral era muy raro en suelos y que para su existencia, siempre heredado, debían darse unas condiciones muy especiales, dada su gran inestabilidad, cambió en la década de los setenta con la aparición de una gran cantidad de trabajos que daban fe de su presencia, en algunos casos mayoritaria, en la fracción arcilla de suelos de zonas áridas: Zelazny y Calhoun (1977), informan de una serie de trabajos en los que se da cuenta de su presencia en Australia, Desierto de Siria, Nuevo Méjico, Egipto, Irak, Israel, Florida y en suelos del Area Mediterránea. Trabajos

posteriores han continuado informando de la presencia y génesis de paligorskita en suelos de distintas zonas (Elprince et al., 1979; Mashhady et al., 1980; Bigham, 1980; Dixon et al., 1980; Dan et al., 1981; Lee et al., 1983; Hodge T. et al., 1983).

El origen edafogénico está ampliamente probado en muchos casos. Singer (1984), indica tres casos en los que hay constancia del mismo: Suelos con alto grado de evaporación que produce ascensión capilar en el perfil de aguas salinas o alcalinas, y con $\text{pH} > 7,5$. Suelos que presentan un cambio textural brusco, en los que la paligorskita aparece en forma de cutanes o agregados en la zona de transición textural; finalmente asociada a rasgos edafogénicos, como costras calizas y caliches.

La estabilidad de la paligorskita en los suelos viene condicionada por el pH y las actividades de silice y magnesio en la solución (Singer and Norris, 1974). Para Elprince et al. (1979), dicha estabilidad y la de la esmectita están relacionadas, de forma que cuando una se está formando la otra se está disolviendo, lo que concuerda con Mackenzie et al. (1984), que indican la proximidad del campo de existencia de ambos silicatos, campos que en parte se solapan, aunque la paligorskita tiende a ser más silicea y los valores de la razón $\text{R}_2\text{O}_3/\text{RO}$ están menos definidos que en el caso de la esmectita.

La frecuencia con que la paligorskita aparece en calizas terciarias y del cretácico superior, así como en sedimentos lacustres y suelos derivados o con influencia de los mismos, ha sido puesta de manifiesto por Shadfan and Dixon (1984). En la cuenca del Duero ha sido reseñada en areniscas y conglomerados terciarios de la provincia de Segovia (Leguey et al., 1984), en areniscas terciarias de la cuenca del Tormes, en Salamanca (Vicente, 1983; Vicente et al., 1985), como mineral heredado en suelos sobre sedimentos calizos (Sánchez Camazano y García Rodríguez, 1971) y de origen edafogénico en suelos de la comarca de Cerrato, Palencia (Sánchez Camazano et al., 1984).

En el presente trabajo se informa de la presencia, distribución y evolución de pali-

gorskita en la fracción arcilla de una serie de suelos desarrollados sobre sedimentos terciarios, según las características de los mismos.

Materiales y métodos de trabajo

Se han estudiado nueve perfiles de suelos desarrollados sobre sedimentos terciarios, uno en el mioceno sobre materiales detríticos, cuatro en el oligoceno sobre areniscas, y cuatro en el coceno sobre areniscas y conglomerados (Mapa geológico de España 1/50.000, I.G. M.e., 1981-82).

En la Tabla I se incluyen el tipo de suelo a que pertenece cada perfil, geología, contenido en carbonatos, pH y análisis granulométrico y la capacidad de cambio de cationes de la fracción arcilla. La descripción y datos analíticos completos de los perfiles aparecen en: Perfiles I, II, III, V y VII, Gallardo et al., 1985; Perfil IV en la publicación «Estudio edáfico de la provincia de Valladolid», 1984; Perfiles VII y IX, «Memoria de la III Reunión de Suelos» celebrada en Salamanca en 1974.

La fracción $< 2\mu\text{m}$ de los distintos horizontes de los suelos estudiados se ha extraído de la tierra fina (fracción $< 2\text{mm}$) por sedimentación. Para la identificación de los minerales presentes se determinó la capacidad de cambio de cationes por saturación de la arcilla con ión amonio, desplazando y valorando el mismo posteriormente, y se emplearon las técnicas de difracción de rayos-X, análisis térmico diferencial y microscopía electrónica de transmisión. Para el estudio por rayos-X se obtuvieron diagramas de muestras de polvo desorientado y diagramas orientados de la arcilla Mg, realizando en cada caso las pruebas de hinchamiento con glicerol y térmicas, convenientes para identificar las distintas especies presentes (Robert, 1975). Para la estimación semicuantitativa de los componentes mayoritarios de la fracción arcilla se utilizaron los resultados obtenidos con las distintas técnicas empleadas, en los difractogramas de rayos-X, teniendo en cuenta los datos de poder reflectante de cada mineral (Jhons et al., 1954).

Tabla I
Datos analíticos de los suelos y capacidad de cambio de cationes de la fracción arcilla.

Perfil	Localidad	Geología Roca madre	Tipo de suelo	Horizonte	pH	Carbonatos	Análisis granulométrico				Arcilla C.C.C. meq/100 g
							Arena gruesa %	Arena fina %	Limo %	Arcilla %	
I	Cervillego de la Cruz	Mioceno Arenisca	Acrisol órtico	Ap	5.2	-	53	19	16	12	-
				Bt	6.1	-	35	14	13	38	-
				2BCg	7.5	1.2	47	16	15	22	-
				2Cg	6.6	-	67	11	11	11	-
II	Villabuena del Puente	Mioceno Arenisca	Cambisol dis- tricto	Ap	5.7	-	49	18	7	16	53.52
				Bw	6.0	-	54	18	11	17	57.10
				BC	6.5	-	56	19	10	15	55.91
				Ck	7.7	6.5	50	28	10	12	53.12
III	Atarxos	Eoceno Arcillas	Luvisol cálcico	Ap	6.2	-	45	17	14	24	55.91
				Bt	7.1	-	22	7	12	59	39.99
				BCk	7.7	11.0	25	7	11	57	30.84
					8.1	24.0	32	10	14	43	22.08
IV	Siete Iglesias De Trabancos	Mioceno Materias arcillosas y calcáreas	Luvisol órtico	Ap	6.2	-	58	28	4	10	-
				Bt	6.9	-	37	15	6	42	-
				C1	7.6	T	44	14	7	34	-
V	Cantalpino	Eoceno Arenisca	Acrisol gleyco	Ap	5.0	-	40	24	21	15	44.76
				Btg	5.1	-	25	7	13	55	57.50
				2HGg	6.1	-	29	13	21	37	67.44
				2Cg	6.7	-	33	22	38	25	55.51
VI	Fuente la Peña	Eoceno Arenisca	Luvisol cálcico	Ap	6.9	-	33	29	13	24	60.68
				Bt	7.1	-	37	21	12	30	62.27
				2BCk	7.5	0.7	37	23	17	23	55.51
				2Ck	7.8	16.4	40	22	18	20	20.49
VII	Órveda de Toro	Eoceno Areniscas y conglomerados	Luvisol órtico	Ap	6.9	-	39	47	5	10	25.00
				A/Bw	6.9	-	26	57	6	12	48.65
				Bt	6.6	-	22	45	5	27	65.71
				B/g1	6.9	-	10	59	10	21	64.74
VIII	Villorueta	Eoceno Areniscas y conglomerados	Luvisol órtico	Ap	6.8	T	18	61	10	12	-
				Bt1	7.8	T	11	45	12	32	-
				Btk	8.4	1.7	5	53	12	30	-
				Bk	8.5	10.4	5	49	15	31	-
IX	Aldanueva de Figueroa	Eoceno Areniscas cuarcíticas	Luvisol órtico	Ap	5.8	-	63	19	8	11	44.78
				Bt	5.6	-	53	10	6	31	58.34
				Bg1	5.1	-	50	12	8	29	63.00
				Bg2	5.1	-	63	11	9	17	62.61
				C	5.1	-	68	14	8	10	58.73

Resultados y discusión

En la Tabla II se recoge la composición mineralógica aproximada de las arcillas extraídas de los distintos horizontes de los suelos estudiados.

Los valores de las capacidades de cambio (Tabla I) son medios o altos, oscilando entre 22.08 y 67.44 meq/100 g., más elevados en los casos en los que los contenidos de esmectita son más altos, mostrando el

perfil III, con bajos o nulos contenidos en esmectita, los valores más bajos de este parámetro.

En los difractogramas de rayos-X aparece en todos los casos un pico bien definido en la zona de 10 Å seguido de otros a 4.99, 3.33 Å etc., correspondientes a micas más o menos ilitizadas, otro de pequeña intensidad próximo a 7 Å correspondiente a caolinita y con mayor o menor intensidad según los casos en la zona de 12-

Tabla II
Composición mineralógica aproximada de la fracción menor de dos micras

Perfil	Horizonte	Illita	Caolinita	Esmectita	Paligorskita
	Ap	++++	++	++	-
	Bt	+++	+	+++	++
	2BCg	++++	+	++	++
	2Cg	++++	-	+++	T
	Ap	++++	-	+++	T
	Bw	+++	+	+++	+
	BC	+++	+	+++	+
	Ck	+++	+	++	++
	Ap	++++	-		T
	Bt	+++	+		+++
III	Bck	+++	+	T	++++
	Ck	+++	-	T	++++
	Ap	++++	++	T	++
IV	Bt	++++	+	-	+++
	C1	+++	+	-	++++
	Ap	++++	++	++	-
	Btg	++	T	+++	+++
	2BCg	+++	+	+++	+
	2Cg	++	T	+++	+++
	Ap	++++	T	++++	-
	Bt	+++	+	+++	+
VI	2bCk	+++	T	++	+++
	2Ck	+++	T	-	++++
	Ap	++++	+	++	-
	A/Bw	++++	+	++	+
VII	Bt	+++	+	+++	+
	B/C1	+++	-	+++	++
	C	+++	-	++	+++
	Ap	+++++	+	++	-
	Bt1	++++	+	+++	-
VIII	Btk	+++	+	+++	+
	Bk	++	+	+++	++
	Ap	++++	++	++	-
	Bt	++++	+	+++	-
IX	Bg1	+++	+	+++	+
	Bg2	+++	+	+++	+
	C	+++	+	++	++

+ < 10%; 10 < ++ < 25%; 25 < +++ < 50%; 50 < ++++ < 75%; 75 < +++++;

14 Å, que expande con glicerol a 17-18 Å, debido a esmectita. En los horizontes subsuperficiales, y con menor intensidad en los superficiales, aparece una reflexión a 10,2-10,4 Å, que en algunos de los superficiales se reduce a un hombro en el pico a 10 Å de la illita, así como otros a 6,3, 5,4 y 4,2 Å, todos ellos pertenecientes a paligorskita (Fig. 1 y 2).

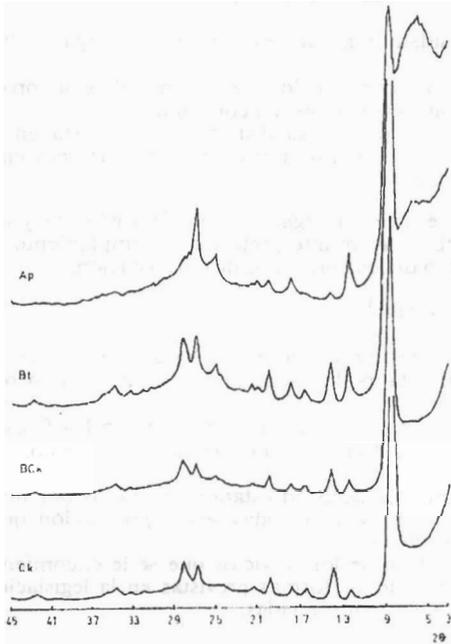


Figura 1. Difractogramas de rayos-x de muestras de arcilla magnésica de los distintos horizontes del perfil III.

En los registros de análisis térmico diferencial se aprecia un amplio efecto endotérmico a baja temperatura (100-200 °C), más o menos acusado en función del contenido en esmectita y paligorskita, seguido de otro en la zona de 500-600 °C debido principalmente a la deshidroxilación de las illitas. En la zona correspondiente a temperaturas de 260-320 °C se detecta un efecto endotérmico en las muestras que contienen paligorskita, con intensidad que aumenta sensiblemente con el contenido de la misma (Fig. 3). El efecto endotérmico a 500-600 °C se desplaza a temperaturas más bajas en las muestras ricas en paligorskita y

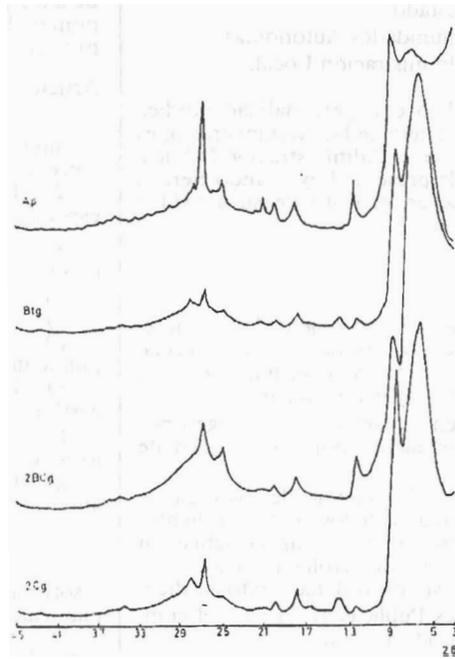


Figura 2. Difractogramas de rayos-X de muestras de arcilla magnésica de los distintos horizontes del perfil V.

llega a desdoblarse en los casos en los que la fracción arcilla presenta un contenido muy alto en este silicato (Fig. 3, curvas BCK y Ck).

Los estudios realizados por MET en los suelos desarrollados sobre sedimentos mio-cénicos y oligocénicos, ponen de manifiesto la presencia de fibras cortas y con los extremos redondeados (Fig. 4). Las fibras que aparecen en la fracción arcilla de los

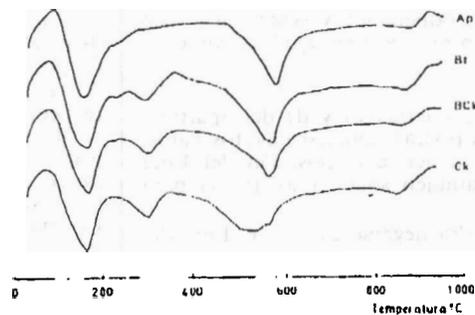


Figura 3. Curvas de análisis térmico diferencial de la fracción arcilla de los distintos horizontes del perfil III.

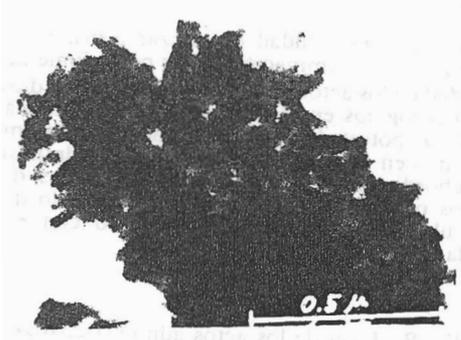


Figura 4. Microfotografía realizada con MET en la fracción arcilla del horizonte Cl del perfil IV.

suelos desarrollados sobre materiales eocénicos, son más largas y gruesas y con los extremos bien definidos (Fig. 5).

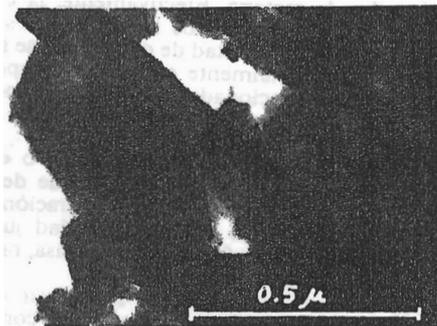
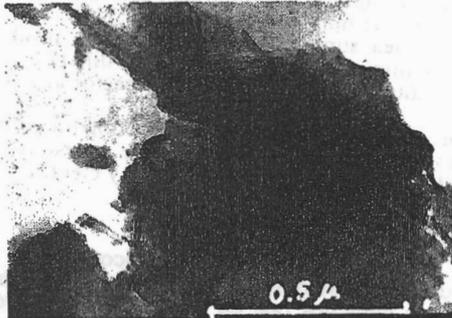


Figura 5. Microfotografías realizadas con MET en la fracción arcilla del horizonte 2Ck del perfil VI.

Como puede apreciarse en la Tabla II, en la composición de la fracción inferior a dos micras, domina la illita acompañada de una pequeña proporción de caolinita y cantidades variables de esmectita y paligorskita. Los contenidos en illita y caolinita, componen -

tes heredados, son constantes en los distintos horizontes de cada uno de los perfiles. Los pequeños aumentos que se aprecian en superficie son relativos, debidos a las fuertes disminuciones de esmectita y/o paligorskita. La paligorskita, también heredada del material originario, es más abundante en los horizontes profundos y disminuye a medida que se asciende en los perfiles. En cuanto a la esmectita, es en parte heredada y en parte se forma en el suelo a expensas de la paligorskita. El campo de estabilidad de estos dos silicatos está muy próximo y el equilibrio puede desplazarse en uno y otro sentido según las condiciones (Elprince et al., 1979). La presencia de paligorskita en sedimentos terciarios de la cuenca del Duero y su formación, ha sido indicada por Vicente (1983), y Sánchez et al. (1986). Este último explica el proceso de formación de paligorskita en el borde SO. de la cuenca del Duero como un fenómeno asociado al flujo regional de las aguas subterráneas.

Los cuatro primeros perfiles desarrollados sobre sedimentos oligocénicos y miocénicos, tres sobre areniscas y uno sobre materiales detríticos y calcáreos, siguen la tónica general en cuanto a contenidos en illita y caolinita. El perfil I presenta como particularidad una discontinuidad, que aunque no muy marcada, se manifiesta en la granulometría y los contenidos en esmectita y paligorskita de los distintos horizontes. En Ap desaparece la paligorskita, tónica general en los horizontes antrópicos, y el contenido en esmectita es ligeramente inferior al de Bt, donde probablemente ha habido acumulación de fracciones finas, en las que se concentra este filosilicato, dado el mayor contenido en fracción arcilla de este horizonte. En cuanto a los horizontes gley, en 2Cg, la paligorskita ha desaparecido casi totalmente y el ligero aumento de esmectita puede ser debido a que en estas condiciones fisicoquímicas el equilibrio se desplace hacia la formación de este filosilicato.

En el perfil II el contenido en paligorskita disminuye, al pasar del horizonte C a los superiores, teniendo lugar un aumento equivalente de esmectita. En el III, de pH sensiblemente más alto, y con abundantes carbonatos en los horizontes profundos, la

paligorskita se mantiene hasta el horizonte Bt. Solamente en Ap desaparece, apareciendo una cantidad apreciable de esmectita. En el IV la paligorskita se mantiene incluso en el horizonte antrópico y la esmectita sólo aparece en éste y como trazas.

Los cinco siguientes pertenecientes a suelos desarrollados en el paleógeno, cuatro en el eoceno y uno en el oligoceno, presentan características similares: Abundante illita, muy poca caolinita y cantidades de esmectita y paligorskita variables. En el perfil V hay una discontinuidad y fuerte gleización en horizontes profundos, que incide sensiblemente en la distribución de paligorskita en el mismo. Abundante en 2Cg, disminuye sensiblemente en el horizonte inmediatamente superior, aumenta de nuevo en Btg y desaparece totalmente en el horizonte antrópico. El VI, con abundantes carbonatos en profundidad, es muy rico en paligorskita en el horizonte C, silicato que disminuye a medida que se asciende en el perfil. La esmectita, que no existen en el horizonte C, aparece a medida que se destruye la paligorskita, alcanzando su máximo contenido en superficie. En el VII la paligorskita, aunque menos abundante, tiene una distribución análoga en el perfil, disminuyendo a medida que se asciende en el mismo. La esmectita presenta su máximo contenido bajo el horizonte de alteración, donde se aprecia acumulación de fracción arcilla. El VIII tiene un horizonte Bk con carbonatos, rico en esmectita que se mantiene en todo el perfil. La paligorskita, sólo existe en pequeña proporción en los horizontes carbonatados. En el IX, el contenido en esmectita se mantiene asimismo a lo largo del perfil, presentando un ligero aumento en los horizontes de acumulación, y la paligorskita, presente en pequeña proporción en los profundos, desaparece en los superficiales.

La observación de los datos obtenidos comprueba la persistencia de paligorskita en suelos de bajo pH y sin carbonatos (perfiles V y IX), la formación de esmectita en el suelo a expensas de la paligorskita (perfiles III y VI) y cómo la labilidad de este silicato lo hace especialmente sensible a la variación de las condiciones físicas o fisicoquímicas del suelo, pudiendo actuar su

distribución en el perfil como indicador de las discontinuidades texturales que dan lugar a variaciones en el ambiente fisicoquímico (perfil V).

Es de notar además, que en los suelos desarrollados sobre materiales más actuales, miocénicos y oligocénicos (perfiles I a IV), la paligorskita aparece incluso en superficie, aunque sea como trazas, excepto en el perfil I de pH ácido, lo que no ocurre en los perfiles desarrollados sobre materiales eocénicos.

Bibliografía

- Bigham, J. M., Jaynes, W. T. and Allen B. L. (1980). *Pedogenic degradation of sepiolite and palygorskite on the Texas High Plains*. Soil. Sci. Soc. Am. J., 44. 159-167.
- Dan, J. Gerson, R., Koyumdjisky, H. and Yaalon, D. H. (1981). *Aridic Soils of Israel*. ARO, Bet Dagan, Special Publication n.º 190. 353 pp.
- Dixón, J. B., Viani, B. E. and Lee, S. Y. (1980). *The study of the physical, chemical and mineralogical properties of certain soil areas in the Kingdom of Saudi Arabia*. Final Report. 175-178.
- Elprince, M., Mashhady, A. S. and Aba-Husayn, M. M. (1979). *The occurrence of pedogenic palygorskite (attapulgitite) in Saudi Arabia*. Soil Sci., 128. 211-218.
- Estudio edáfico de la provincia de Valladolid. (1985). Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca. Europa. Artes Gráficas S.A. Salamanca. 205 pp.
- Gallardo, J.F., Sánchez Camazano, M., Moyano, A. y Vicente, M. A. (1986). *Fertilidad de los suelos cultivados de la cuenca media del Duero*. Anu. Cent. Edafol. Biol. Apl. Salamanca (en prensa).
- Hodge, T., Turchenek, L. W. and Oades, J. M. (1984). *Occurrence of palygorskite in ground-water rendzines (petrocalcic calcaquolls) in south-east south Australia*. In «Palygorskite-Sepiolite occurrences, genesis and uses». Ed. A. Singer and E. Galán. Elsevier. Amsterdam. 199-210.

- Jhons, W. D., Grim, R. E. and Bradley, W. F. (1954). *Quantitative estimation of clay minerals by diffraction methods*. J. Sediment. Petrol., 24: 242-251.
- Lee, S. Y., Dixon, J. B. and Aba-Husayn, M. M. (1983). *Mineralogy of Saudi Arabian Soils: Eastern Region*. Soil Sci. Soc. Am. J., 47: 321-326.
- Leguey, S. and Martín de Vidales, J. (1984). *Diagenetic palygorskite in marginal continental detrital deposits located in the south of the tertiary Duero Basin (Segovia, Spain)*. In «Palygorskite-Sepiolite occurrences, genesis and uses». Ed. A. Singer and E. Galán. Elsevier. Amsterdam. 148-157.
- Mackenzie, R. C., Wilson, M. J. and Mashhady, A. S. (1984). *Origin of palygorskite in some soils of the Arabian Peninsula*. In «Palygorskite-Sepiolite occurrences, genesis and uses». Ed. A. Singer and E. Galán. Elsevier. Amsterdam. 177-186.
- Mashhady, A. S., Reda, M., Wilson, M. J. and Mackenzie, R. C. (1980). *Clay and silt mineralogy of some soils from Oasim, Saudi Arabia*. J. Soil Sci., 31: 101-115.
- Memoria de la III Reunión de Suelos. (1974). Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca (mecanografiada). 150 pp.
- Robert, M. (1975). *Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X*. Ac. Agron., 26 (4): 363-399.
- Sánchez Camazano, M. y García Rodríguez A. (1971). *Atapulgita y sepiolita en suelos sobre sedimentos calizos de Salamanca, España*. An. edafol. Agrobiol., 30: 357-373.
- Sánchez Camazano, M., García Rodríguez, A. y Forteza Bonnín, J. (1984). *Sepiolita y palygorskita en suelos de la comarca de Cerrato (Palencia)*. en «I Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo», Tomo II. 945-958.
- Sánchez San Román, F. J. y Blanco Sánchez, J. A. (1986). *Neoformación de palygorskita asociada al flujo regional de las aguas subterráneas del borde SO. de la Cuenca del Duero*. Estudios Geológicos, 42: 321-330.
- Shadfan, H. and Dixon, J. B. (1984). *Occurrence of palygorskite in the soils and rocks of the Jordan Valley*. In «Palygorskite-Sepiolite occurrences, genesis and uses». Ed. A. Singer and E. Galán. Elsevier. Amsterdam. 187-198.
- Singer, A. and Norrish, K. (1974). *Pedogenic palygorskite occurrences in Australia*. Am. Miner., 59: 508-517.
- Singer, A. (1984). *Pedogenic Palygorskite in the arid environment* in «Palygorskite-Sepiolite occurrences, genesis and uses». Ed. A. Singer and E. Galán. Elsevier. Amsterdam. 169-175.
- Vicente, M. A. (1983). *Clay Mineralogy as the key factor in weathering of «arenisca dorada» (golden sandstone) of Salamanca, Spain*. Clay Miner. 18: 215-217.
- Vicente, M. A. and Vicente-Hernández, J. (1985). *The origin of palygorskite in Villamayor Sandstone, Salamanca, Spain*. Miner. et Petrogr. Acta 29 A: 197-203.
- Zelazny, L. W. and Calhoun, F. G. (1977). *Palygorskite sepiolite, talc, pyrophyllite and zeolites*. In «Minerals in Soil environments». Ed. J.B. Dixon and S.B. Weed, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 435-470 pp.